



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS**

ESTUDIO DE PRECONCENTRACIÓN DE Cd(II) EN MEMBRANAS POLIMÉRICAS DE INCLUSIÓN CON EL AGENTE EXTRACTANTE KELEX-100 EMPLEANDO COMO TÉCNICA DE CUANTIFICACIÓN ACOPLADA ESPECTROSCOPIA INFRARROJA.

**TESIS**

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

**MAESTRO EN CIENCIAS**

PRESENTA

Q.F.B. RENÉ GONZÁLEZ ALBARRÁN

TUTOR

Dr. EDUARDO RODRÍGUEZ DE SAN MIGUEL GUERRERO  
FACULTAD DE QUÍMICA

FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM

MÉXICO, D.F. DICIEMBRE 2015



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

**JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE**

**Dr. Joaquín Palacios Alquisira**

**VOCAL**

**Dra. María del Pilar Cañizares Macías**

**VOCAL**

**Dra. Patricia Guadarrama Acosta**

**VOCAL**

**Dra. Rosa María Gómez Espinoza**

**SECRETARIO**

**Dra. Ana Lilia Ocampo Flores**

**LUGAR DONDE SE DESARROLLÓ EL TRABAJO:**

Laboratorio 113, Departamento de Química Analítica, División de Estudios de Posgrado, Edificio B, Facultad de Química, UNAM, C.U.

**TUTOR**

Dr. Eduardo Rodríguez de San Miguel Guerrero

**SUSTENTANTE**

Q.F.B. René González Albarrán

**Parte de los resultados de este trabajo se presentaron en:**

QUIMIUNAM 2015. Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas. UNAM

## **AGRADECIMIENTOS**

Agradezco a las siguientes instituciones y personas que hicieron posible la realización de este trabajo:

- Universidad Nacional Autónoma de México.
- Posgrado en Ciencias Químicas-UNAM.
- Al Dr. Eduardo Rodríguez de San Miguel Guerrero.
- Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada durante los estudios de maestría, número de becario 295623.
- Asimismo por el apoyo económico para el proyecto CONACYT 2011CB167148.
- Al jurado asignado para la revisión de esta tesis.
- A la M. en C. Nadia Marcela Munguía Acevedo por su apoyo técnico.



# TABLA DE CONTENIDO

TABLA DE FIGURAS .....	v
ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS.....	ix
INTRODUCCIÓN.....	1
CAPÍTULO 1 ANTECEDENTES.....	1
1.1 Cadmio. ....	1
1.2 Presencia de cadmio en el ambiente. ....	1
1.3 Métodos de cuantificación de cadmio.....	2
1.3.1 Espectrometría de absorción atómica de flama.....	2
1.3.2 Espectrometría de absorción atómica de horno de grafito.....	3
1.3.3 Espectrometría de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente.....	4
1.3.4 Espectrometría de masas de plasma acoplado inductivamente.....	4
1.4 Métodos de preconcentración de cadmio.....	5
1.4.1 Deposición electroquímica.....	5
1.4.2 Precipitación y coprecipitación.....	5
1.4.3 Extracción de punto de nube.....	5
1.4.4 Extracción líquido-líquido.....	6
1.4.5 Extracción en fase sólida.....	6
1.4.5.1 Extracción con sorbentes naturales.....	7
1.4.5.2 Extracción con sorbentes sintéticos.....	8
1.4.6 Extracción con membranas.....	8
1.5 Membranas.....	8
1.5.1 Clasificación de las membranas.....	8
1.5.2 Membranas poliméricas de inclusión.....	9
1.5.3 Soporte polimérico: CTA.....	9
1.5.4 Plastificante: NPOE.....	10
1.5.5 Extractante: Kelex-100.....	11
1.6 Fundamentos quimiométricos.....	11
1.6.1 Espectroscopía infrarroja.....	12
1.6.2 Espectroscopía ultravioleta visible.....	13

1.6.3	Análisis multicomponente.....	13
1.6.4	Construcción de modelos de calibración multivariable.....	14
1.6.4.1	Pretratamiento de los datos.....	15
1.6.5	Clasificación de los métodos de calibración.....	15
1.6.5.1	Regresión lineal múltiple.....	16
1.6.5.1.1	Mínimos cuadrados parciales clásicos.....	16
1.6.5.1.2	Método de mínimos cuadrados inversos.....	17
1.6.5.2	Métodos lineales para el tratamiento de datos de primer orden basados en la reducción de variables.....	18
1.6.5.2.1	Modelo de regresión en componentes principales.....	18
1.6.5.2.2	Modelo de mínimos cuadrados parciales.....	19
1.6.5.2.3	Evaluación y optimización del modelo de calibración.....	21
1.6.6	Softwares para análisis quimométrico.....	21
	HIPÓTESIS.....	22
	OBJETIVOS.....	22
	CAPÍTULO 2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	23
2.1	Reactivos.....	23
2.2	Equipos e instrumentos.....	23
2.3	Desarrollo del experimento.....	23
2.3.1	Preparación de la membrana.....	24
2.3.2	Montaje del sistema: experimentos de extracción sólido-líquido.....	24
2.3.3	Cuantificación del metal.....	24
2.4	Construcción del método quimométrico para la cuantificación del metal.....	24
2.4.1	Obtención de datos.....	25
2.4.1.1	Obtención de espectros por espectrometría ultravioleta/visible.....	25
2.4.1.2	Obtención de espectros por espectroscopía infrarroja.....	26
2.4.2	Construcción del método para cuantificación del metal.....	26
2.4.2.1	Método de calibración Ultravioleta/Visible.....	27
2.4.2.2	Método de calibración infrarrojo lejano.....	27
2.4.2.3	Método de calibración infrarrojo cercano.....	27
2.4.3	Validación del método.....	27
2.4.4	Aplicación del método.....	27
	CAPÍTULO 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	28

3.1 Optimización de las condiciones de extracción .....	28
3.1.1 Composición de la membrana.....	28
3.1.2 Tiempo de equilibrio .....	28
3.1.3 Influencia del pH en la extracción de cadmio.....	29
3.1.4 Extracción del metal a distintas concentraciones. ....	31
3.1.5 Isoterma de sorción .....	33
3.2 Influencia de la concentración inicial en el cociente de distribución del metal. ....	35
3.3 Influencia de la concentración inicial en el porcentaje de extracción del metal. ....	36
3.4 Factor de preconcentración. ....	37
3.5 Determinación de la relación [metal]:[extractante]. ....	38
3.6 Cuantificación del metal con espectroscopía ultravioleta-visible.....	40
3.7 Análisis multivariable de los datos de IR para la cuantificación del metal.....	43
3.7.1 Modelo de calibración con espectros en el IR lejano.....	43
3.7.1.1 Evaluación del modelo. ....	46
3.7.2 Modelo de calibración con espectros en el IR medio. ....	48
3.7.2.1 Evaluación del modelo. ....	50
3.8 Coeficiente de concordancia y prueba F de los modelos.....	51
3.9 Aplicación de los modelos a matrices reales.....	53
BIBLIOGRAFÍA. ....	58
ANEXOS.....	62



# TABLA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Espectrofotómetro de absorción atómica de flama, diseño de doble haz. ....	3
<b>Figura 2.</b> Sección transversal de un horno de grafito. ....	3
<b>Figura 3.</b> Comparación de los intervalos aproximados (en mg/L), de los límites de detección de distintas técnicas analíticas. ....	4
<b>Figura 4.</b> Estructura química del CTA. ....	10
<b>Figura 5.</b> Estructura química de distintos plastificantes empleados en PIMs. ....	10
<b>Figura 6.</b> Estructuras químicas del Kelex-100. ....	11
<b>Figura 7.</b> Interpretación geométrica de un PCA. ....	19
<b>Figura 8.</b> Etapas necesarias para la construcción de un método de calibración. ....	25
<b>Figura 9.</b> Perfil de extracción de cadmio. ....	29
<b>Figura 10.</b> Gráfica del porcentaje de Cd(II) extraído en función del pH. ....	30
<b>Figura 11.</b> Diagrama de fracción de especies de Cd(II) en solución acuosa. ....	30
<b>Figura 12.</b> Perfiles de cadmio en solución a distintas concentraciones iniciales de metal. pH 8, t=60 min. ....	31
<b>Figura 13.</b> Perfiles de cadmio en membrana a distintas concentraciones iniciales de metal. pH 8, t=60 min. ....	32
<b>Figura 14.</b> Isoterma de adsorción de Cd(II). $q_e$ (mmol/g) en función de $C_e$ (mmol/mL). ....	33
<b>Figura 15.</b> Forma linealizada de la isoterma de adsorción de Cd(II); $C_e/q_e$ (g/mL) en función de $C_e$ (mmol/mL). ....	33
<b>Figura 16.</b> Forma linealizada de la isoterma de adsorción de Cd(II); $C_e/q_e$ en función de $C_e$ . a) Distribución de los puntos en la región de concentraciones altas: $1.63 \times 10^{-6}$ a $5.16 \times 10^{-5}$ . b) Distribución de los puntos en la región de concentraciones bajas: $9.33 \times 10^{-7}$ a $1.11 \times 10^{-6}$ . ....	34
<b>Figura 17.</b> Forma linealizada de la isoterma de adsorción de Cd(II); $C_e/q_e$ en función de $C_e$ . ....	35
<b>Figura 18.</b> Gráfico de la variación del cociente de distribución del Cd(II) en función de la concentración inicial del metal. ....	36
<b>Figura 19.</b> Gráfico de la variación del porcentaje de extracción, %E, de Cd(II), en función de la concentración inicial del metal. ....	37
<b>Figura 20.</b> Gráfico del factor de preconcentración, E, de Cd(II); Concentración de Cd(II) en membrana (mmol/cm <sup>3</sup> ) en función de la concentración inicial de Cd(II) en solución (mmol/cm <sup>3</sup> ). ....	38
<b>Figura 21.</b> Variación del log del coeficiente de distribución, D, de Cd(II) en función del log de la concentración total de extractante; log [Kelex-100]. ....	40
<b>Figura 22.</b> Apariencia de una PIM: a) antes de la extracción de cadmio b) después de la extracción de cadmio. ....	40
<b>Figura 23.</b> Espectros UV-Vis de membranas sometidas a extracción de Cd(II) con distintas concentraciones iniciales del metal. Rango de longitud de onda: 500-383nm. ....	41
<b>Figura 24.</b> Absorbancia de membranas en función de la concentración de Cd(II) inicial. ....	42
<b>Figura 25.</b> Representación del comportamiento de los componentes principales que explica el 80.77% de la variación de los espectros para el PC1. ....	43

<b>Figura 27.</b> Gráfica del modelo de calibración de los espectros de infrarrojo lejano. Valores predichos en función de valores especificados.....	45
<b>Figura 26.</b> Gráfica que representa el comportamiento del porcentaje de varianza en función del número de componentes del modelo.....	44
<b>Figura 28.</b> Comportamiento de los residuales en función del leverage.....	46
<b>Figura 29.</b> Variación del error estándar de predicción (SEP) en función del número de componentes principales (PCs). .....	47
<b>Figura 30.</b> Comportamiento de los estándares del set de calibración. Valores predichos en función de los valores especificados.....	48
<b>Figura 31.</b> Representación del comportamiento de los componentes principales que explica el 57.54% de la variación de los espectros para el PC1.....	48
<b>Figura 32.</b> Gráfica que representa el comportamiento del porcentaje de varianza en función del número de componentes del modelo.....	49
<b>Figura 33.</b> Gráfica del modelo de calibración de los espectros de infrarrojo medio. Valores predichos en función de valores especificados.....	49
<b>Figura 34.</b> Comportamiento de los residuales en función del leverage.....	50
<b>Figura 35.</b> Variación del error estándar de predicción (SEP) en función del número de componentes principales (PCs). .....	50
<b>Figura 36.</b> Comportamiento de los estándares del set de calibración. Valores predichos en función de los valores especificados.....	51

# ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

El siguiente listado contiene las abreviaturas de los términos utilizados a lo largo del trabajo. Dado que la mayoría son provenientes del inglés, estos mantendrán el término original. Sin embargo, también se incluyen dichos términos en español.

2-APBH	2-acetil piridina benzoilhidrazona
%E	Porcentaje de extracción
CAP	Celulose acetate propionate (Propionato de acetato de celulosa)
CLS	Classical least squares (Mínimos cuadrados clásicos)
CPT	Cloud point temperatura (Temperatura de punto de nube)
CTA	Celulose triacetate (Triacetato de celulosa)
CTB	Celulose tributirrate (Tributirato de celulosa)
D	Cociente de distribución
E	Factor de preconcentración
ESA	Electrochemical stripping analysis (Análisis electroquímico por redisolución)
ETAAS	Electrothermal atomic absorption spectrometry (espectrometría de absorción por calentamiento electrotérmico)
FAAS	Flame atomic absorption spectrometry (Espectrometría de absorción atómica de flama)
FTIR	Fourier transform infrared spectroscopy (Espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier)
GFAAS	Graphite flame atomic absorption spectrometry (Espectrometría de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente)
GRAM	Generalized rank annihilation method (Método de aniquilación rango generalizado)
ICP-AES	Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (Espectrometría de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente)
ICP-MS	Inductively coupled plasma mass spectrometry (Espectrometría de masas de plasma acoplado inductivamente)
ILS	Inverse least squares (Mínimos cuadrados inversos)
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry Unión internacional de química pura y aplicada
Kelex-100	7-(4-etil-1-metiloctil)-8-hidroxiquinolina
$K_{ext}$	Constante de extracción
MLR	Multiple linear regression (Regresión lineal múltiple)
NAA	Neutron activation analysis (Análisis por activación de neutrones)
NAP	Net analyte preprocessing (Preprocesamiento neto del analito)
NPLS	Multi-way partial least squares (Mínimos cuadrados parciales de múltiples vías)
NPOE	2-nitro-fenil-octil-éter
OSC	Orthogonal signal correction

	(Corrección de la señal ortogonal)
PARAFAC	Parallel factor analysis (Análisis de factores paralelos)
PC	Principal component (Componente principal)
PCA	Principal component analysis (Análisis de componentes principales)
PCR	Principal component regression (Regresión en componentes principales)
PIMs	Polymer inclusión membranes (Membranas poliméricas de inclusión)
PLS	Partial least squares (Mínimos cuadrados parciales)
PVC	Polyvinyl chloride (Cloruro de polivinilo)
RMN	Resonancia magnética nuclear
SWATLD	Self-weighted alternating trilinear decomposition (Descomposición autoponderada trilineal alterna)
TLLS	Mínimos cuadrados trilineal
UV-Vis	Espectroscopía ultravioleta visible
WHO	World Health Organization (Organización mundial de la salud)

# INTRODUCCIÓN

Como resultado a la intensa actividad antropogénica actual, la contaminación ambiental se ha convertido en un problema prioritario por atender y controlar, la prueba es que un gran número de compuestos orgánicos e inorgánicos son liberados al ambiente como desechos. En consecuencia suelos, aire y agua resultan contaminados (1). Entre los desechos inorgánicos se encuentran los metales, siendo de particular interés el cadmio; considerado altamente peligroso por representar un riesgo tanto para el ambiente como para la salud humana.

El cadmio es empleado principalmente en la galvanoplastia de otros metales para protegerlos de la corrosión, la formación de aleaciones con bajo punto de fusión, soldaduras, la fabricación de estabilizadores para plásticos y en pigmentos(2). Sin embargo, una exposición prolongada a este metal puede conllevar a la acumulación del mismo en diversos órganos(3) como: hígado, riñones, pulmones, entre otros, causando efectos adversos, agudos o crónicos; la Agencia Internacional de Investigación en Cáncer(4) lo ha clasificado como un carcinogénico de clase I, dentro de esta clase están los compuestos que se ha confirmado, con base en pruebas científicas, pueden causar cáncer en humanos.

En los sistemas acuáticos el cadmio es más móvil que otros metales pesados (por ejemplo, plomo)(2) por lo que puede pasar directamente de un sistema acuático a la cadena alimenticia. Por su parte, la Organización Mundial de la Salud ha establecido que la concentración máxima permitida de cadmio en agua para consumo humano es de  $3\mu\text{g/L}$ (5). Por su toxicidad, la determinación de cadmio en sistemas acuáticos resulta de gran interés debido a los efectos adversos que puede causar en humanos incluso a niveles muy bajos.

En la actualidad, existen diversos métodos analíticos que permiten determinar la cantidad de cadmio en muestras de agua, como por ejemplo: la espectrometría de absorción atómica de flama (FAAS), espectrometría de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP-AES), análisis por activación de neutrones (NAA) y el análisis electroquímico por redisolución (ESA). La aplicación de estas técnicas depende en gran medida de sus límites de detección, sensibilidad, reproducibilidad, rapidez y simplicidad del método.

Alternativamente a las técnicas analíticas convencionales para la determinación de metales, se encuentran los métodos de calibración multivariada, que constituyen un conjunto de métodos matemáticos y estadísticos que al ser aplicados al análisis y procesamiento de datos, principalmente de tipo espectroscópico, permiten la construcción de modelos predictivos para la determinación de ciertos analitos de interés. Dicho conjunto de métodos de calibración forman parte de una rama denominada quimiometría. Los métodos quimiométricos presentan ventajas tales como: fácil aplicación, son rápidos, no destructivos, y permiten analizar distintos tipos de datos y a partir de los mismos hacer distintos tipos de predicción (6, 7).

Entre los distintos métodos de calibración multivariable (CLS, ILS, PCR), los mínimos cuadrados parciales (PLS, por sus siglas en inglés), son la técnica de análisis multivariable más

empleada, debido al desempeño de los modelos de calibración que logra construir, por la disponibilidad de software y por la facilidad de su implementación. Adicionalmente, tienen como ventaja la capacidad de analizar datos espectrales completos y sus modelos de calibración son capaces de analizar únicamente al analito de interés sin tomar en cuenta la concentración de los otros componentes, las determinaciones son rápidas y no ocurre destrucción de la muestra.

Una etapa previa a la cuantificación del metal, y no obstante, fundamental, es la separación y preconcentración del analito. Ambos procesos resultan importantes ya que en muchas muestras la concentración del analito suele ser muy baja, y por otro lado es deseable evitar interferencias por parte de la matriz. En este contexto, se han propuesto varios métodos para preconcentración y separación de los metales de acuerdo a la naturaleza de las muestras(4). Los métodos de separación a base de membranas han tenido un desarrollo considerable debido a sus características(8) tales como son: su selectividad, facilidad y bajo costo de operación. Una membrana puede ser definida como una barrera que separa dos fases, y que restringe selectivamente el transporte de otras especies químicas (9). Entre los distintos tipos de membranas, las membranas poliméricas de inclusión (PIMs) presentan alta estabilidad y permiten la extracción eficiente y selectiva de metales.

En este trabajo se propone el uso de membranas poliméricas de inclusión (PIMs) para la extracción de cadmio a partir de soluciones acuosas y su cuantificación por espectroscopía infrarroja.

Para realizar la cuantificación del metal directamente sobre la membrana, se aplicó un método quimiométrico, en específico, la técnica de mínimos cuadrados parciales (PLS). El método de calibración multivariable se construyó a partir de la información espectral contenida en las membranas. Las técnicas que aportaron dicha información espectral fueron: la espectroscopía infrarroja; cuyas zonas estudiadas fueron la región lejana ( $710\text{-}370\text{cm}^{-1}$ ) y media ( $2900\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ ), y la espectroscopía ultravioleta-visible ( $500\text{-}380\text{nm}$ ). Posteriormente, se evaluó la capacidad predictiva de los modelos de calibración obtenidos mediante un conjunto de muestras de validación y se probaron también, en tres matrices reales: agua tomada de llave en Ciudad Universitaria, agua embotellada comercial y agua de embarcadero de Cuemanco. La técnica de referencia utilizada fue la espectrometría de absorción atómica de flama.

# CAPÍTULO 1 ANTECEDENTES

En el presente capítulo se describen algunas generalidades sobre el cadmio; las técnicas analíticas convencionales para su determinación, los métodos de preconcentración y los materiales más comúnmente empleados; entre ellos las membranas poliméricas de inclusión, y una descripción acerca de fundamentos quimiométricos.

## 1.1 Cadmio.

El cadmio es un elemento de transición con número atómico 48; ubicado en el grupo 12 de la tabla periódica. Es un metal de apariencia blanca azulada, dúctil, maleable y relativamente poco abundante en la naturaleza, alrededor de 0.16 mg/Kg en la corteza terrestre. El cadmio fue descubierto en 1817 en Alemania por F. Stromeyer. Alrededor de 1850 comenzó a utilizarse como pigmento de pinturas; un ejemplo son los colores amarillos de las pinturas de Vincent Van Gogh. Su aplicación industrial comenzó a finales del siglo XIX(10). En la actualidad se le considera un contaminante de las menas de zinc y se emplea principalmente en baterías níquel-cadmio, aleaciones, estabilizadores para PVC y pigmentos(11).

## 1.2 Presencia de cadmio en el ambiente.

La liberación de cadmio al ambiente ocurre por fuentes naturales y en mayor medida por actividades antropogénicas. Las mayores fuentes de liberación de cadmio a sistemas acuáticos son la fundición de metales no ferrosos y fabricación de productos químicos(12). Como consecuencia de ello, se han reportado niveles de cadmio mayores a 5 mg/Kg en sedimentos de ríos y lagos, y alrededor de 0.03 mg/Kg en sedimentos marinos. La contaminación de agua potable por cadmio puede ocurrir por la presencia del metal en tubos galvanizados de zinc, por soldaduras que contienen cadmio, calentadores de agua y grifos. La concentración de cadmio en agua no contaminada es usualmente menor a 1 µg/L, y el límite establecido para agua potable es de 3 µg/L (13, 14).

Los iones y compuestos de cadmio son relativamente solubles en agua y tienden a estar más disponibles y bioacumularse fácilmente en muchos organismos. En organismos acuáticos el cadmio tiende a absorberse fácilmente en su forma de ion  $Cd^{2+}$ . En el caso de los peces su bioacumulación produce hipocalcemia, por ejemplo. Otros efectos reportados son la afectación en el crecimiento y reproducción de diversos invertebrados acuáticos(12).

En humanos la exposición a cadmio resulta del consumo de tabaco, por exposición ocupacional, consumo de alimentos, agua e inhalación de aire contaminado por el metal. El cadmio afecta procesos enzimáticos donde intervienen iones tales como el zinc y el cobre. Su acumulación ocurre en diversos órganos; principalmente en riñones, causando daño en los túbulos renales. Una exposición crónica puede dar origen a problemas reproductivos y a diversos tipos de cáncer: renal, hepático y esquelético, ya que este puede acumularse en los tejidos durante muchos años debido a su baja velocidad de excreción y larga vida media(4)

(10-30 años). Por sus efectos adversos, el cadmio es clasificado como un metal tóxico que debe ser monitoreado en distintas matrices ambientales, pues su presencia en humanos tiene una influencia negativa sobre la salud(2).

### **1.3 Métodos de cuantificación de cadmio.**

Los métodos más empleados en la determinación de cadmio son(10, 15): Espectrometría de absorción atómica de flama (FAAS), espectrometría de absorción atómica de horno de grafito (GFAAS), espectrometría de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) y espectrometría de masas de plasma acoplado inductivamente. (ICP-MS)

#### **1.3.1 Espectrometría de absorción atómica de flama.**

La espectrometría de absorción atómica es una técnica analítica que permite la determinación cuantitativa de metales y metaloides por la conversión de una muestra en vapor atómico para la posterior medición de su absorción a una longitud de onda específica. Esta técnica es la más empleada para la determinación de varios elementos a nivel de trazas en prácticamente todo tipo de muestras(15): biológicas, ambientales, industriales, etc. Las ventajas que caracterizan a esta técnica son su sensibilidad y la relativa determinación del analito prácticamente sin interferentes.

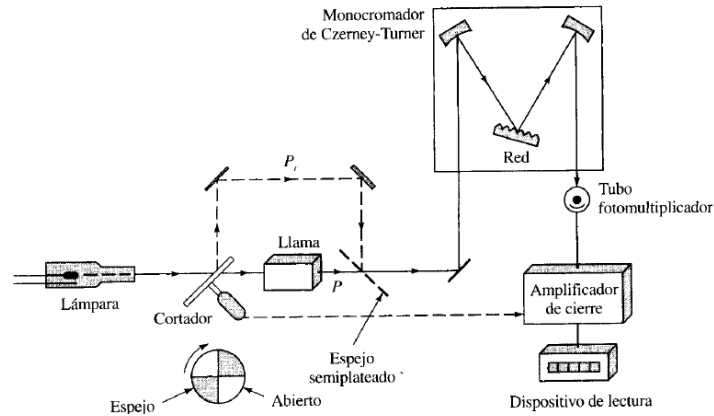
La espectrometría de absorción atómica así como otras técnicas analíticas requieren que el analito se encuentre en fase gaseosa. Un analito presente en solución ingresa a una cámara, llamada cámara de la muestra, donde éste es desolvatado y tras un proceso llamado atomización, el analito pasa a la fase gaseosa, lo cual da origen a átomos libres. En el proceso siguiente, estos átomos libres son detectados porque absorben parte de la radiación proveniente de una fuente primaria a una longitud de onda característica del elemento. El objetivo de esta técnica es establecer una relación entre la señal de absorción y la concentración del analito en la muestra(15), relación basada en la ley de Lambert-Beer.

$$\log \frac{I_0}{I} = \alpha cl$$

Donde  $I$  es la intensidad de la luz a una longitud de onda,  $\lambda$ , que pasa a través de la muestra a lo largo de una distancia  $l$ ,  $I_0$  es la intensidad que incide sobre la muestra,  $c$  la concentración y  $\alpha$  la absorptividad a una longitud de onda específica.

En la Figura 1(16), se muestran los componentes de un instrumento de absorción atómica de doble haz. El haz proveniente de una fuente primaria es dividido mediante un cortador reflejante, una mitad del haz pasa a través de la flama y la otra pasa fuera de ella. Los dos haces generados se juntan al impactar sobre un espejo semiplatado y posteriormente llegan a un monocromador. Un tubo fotomultiplicador actúa como detector, cuya señal de salida alimenta un amplificador (sincronizado con el movimiento del cortador), con el objeto de amplificar la relación entre las señales de referencia y de la muestra. Finalmente, la señal pasa al dispositivo de lectura(16).



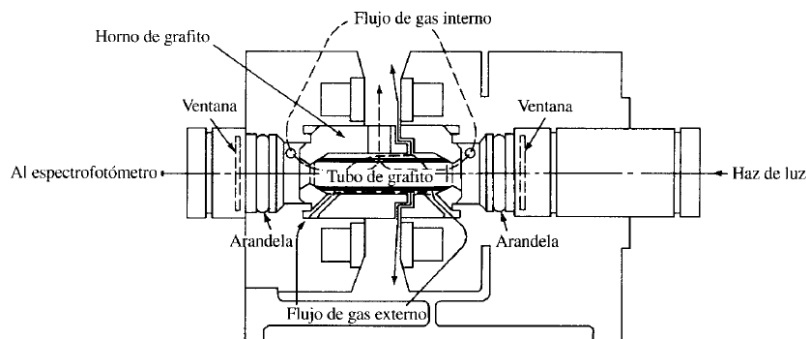


**Figura 1.** Espectrofotómetro de absorción atómica de flama, diseño de doble haz.

La determinación de cadmio mediante FAAS presenta las siguientes ventajas: bajo costo, facilidad de operación y alto rendimiento. Además, la determinación de cadmio se encuentra prácticamente libre de interferentes, pudiendo ser fácilmente atomizado por una flama aire-acetileno(10, 17).

### 1.3.2 Espectrometría de absorción atómica de horno de grafito.

En espectrometría de absorción atómica existen dos tipos de celdas para la generación de átomos(15) (zona donde la muestra en fase líquida da origen a los átomos libres, pasando previamente por una fase gaseosa): celda de flama; descrita anteriormente y la celda de calentamiento electrotérmico. Esta técnica se denomina espectrometría de absorción por calentamiento electrotérmico (ETAAS) u horno de grafito (GFAAS), cuyo principio de operación es el mismo que FAAS, sin embargo la atomización del analito se realiza mediante un atomizador electrotérmico. Esta técnica presenta mayores límites de detección que FAAS(18), ya que logra detectar concentraciones en niveles de  $\mu\text{g/L}$  y utiliza volúmenes de muestra muy bajos (microlitros). No obstante, ETAAS es más lenta y requiere mayor habilidad para su operación.



**Figura 2.** Sección transversal de un horno de grafito.

En los atomizadores electrotérmicos; Figura 2(16), la muestra es depositada en un tubo de grafito. Enseguida ésta es evaporada a baja temperatura para ser posteriormente calcinada a una temperatura mayor. Tras la calcinación la temperatura se eleva a unos 2000 o 3000 °C,

ocasionando la atomización de la muestra, esto último ocurre en tan sólo unos cuantos milisegundos. Finalmente, se mide la absorción de la muestra atomizada.

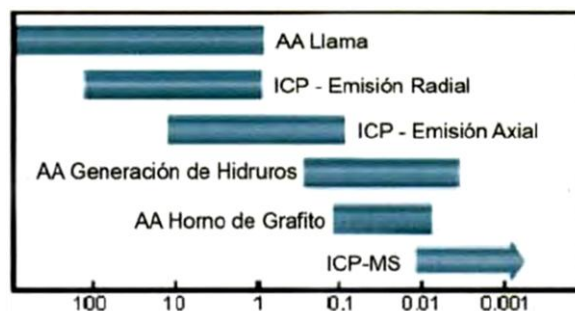
La determinación de cadmio a través de ETAAS fue complicada durante mucho tiempo, ya que éste es un elemento con alta volatilidad. No obstante, dicha limitación disminuyó al emplear velocidades de calentamiento mayores y por el uso de modificadores como Pd-Mg; los cuales estabilizan al cadmio permitiendo su determinación sin causar efectos de matriz(10, 17).

### 1.3.3 Espectrometría de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente.

El plasma de acoplamiento inductivo (ICP) es una fuente de ionización, que junto a un espectrofotómetro de emisión óptico (OES) constituye el equipo ICP-OES. En esta técnica la muestra líquida es introducida de modo continuo a un sistema de nebulización para formar un aerosol, este último es transportado por un gas inerte a la antorcha del plasma, acoplado inductivamente por radiofrecuencia. En el plasma, debido a las altas temperaturas generadas los analitos son atomizados e ionizados generándose los espectros de emisión atómicos de líneas características. Los espectros son dispersados por la red de difracción y el detector sensible a la luz se encarga de medir las intensidades de las líneas(19). Finalmente la información es procesada en el sistema informático. Con esta técnica analítica es posible analizar prácticamente todos los elementos de la tabla periódica tanto en muestras líquidas como sólidas. Los componentes de estos instrumentos incluyen: una fuente de excitación, un espectrómetro, un detector y un procesador de datos.

### 1.3.4 Espectrometría de masas de plasma acoplado inductivamente.

Esta técnica analítica se caracteriza por alcanzar límites de detección mucho más bajos que las técnicas analíticas anteriores. Con ICP-MS es posible detectar concentraciones que van desde pg/L hasta µg/L. En la Figura 3, se comparan los intervalos aproximados de los límites de detección para las distintas técnicas analíticas.



**Figura 3.** Comparación de los intervalos aproximados (en mg/L), de los límites de detección de distintas técnicas analíticas.

La técnica de ICP-MS combina un (ICP) como fuente de ionización con un espectrómetro de masas. El ICP convierte los átomos de los elementos de la muestra en iones, los cuales son separados y detectados por el espectrómetro de masas. La muestra se introduce en un plasma de argón en forma de aerosol, el plasma seca el aerosol, disocia las moléculas y posteriormente remueve electrones de los componentes, formando de este modo iones

individuales que serán separados en el espectrómetro de masas. Una vez que los iones abandonan el espectrómetro de masas, estos llegan al detector para registrar la señal (18).

Una desventaja del ICP-MS es la baja tolerancia a la composición de las muestras; FAAS e ICP-OES presentan mayor tolerancia. Algunas matrices pueden, por tanto, dificultar la determinación de iones metálicos, ya que estos equipos constan de componentes de dimensiones muy pequeñas que pueden ser fácilmente obstruidos.

#### **1.4 Métodos de preconcentración de cadmio.**

Debido a las diferencias de sensibilidad entre métodos, la determinación de cadmio puede presentar dificultades cuando se encuentra en niveles de concentración muy bajos. Incluso los componentes de la matriz pueden afectar la determinación correcta del metal(5), por lo cual en ocasiones es necesario emplear un método de separación y preconcentración previamente al análisis.

##### **1.4.1 Deposición electroquímica.**

Es un método electroanalítico que permite la determinación de elementos a nivel de trazas, que consiste en la separación de los cationes metálicos de la matriz en la cual se encuentran contenidos para depositarse sobre un electrodo, como consecuencia de la reducción u oxidación de las especies en solución. La disolución del metal desde el electrodo es la fuente de la señal analítica. Bulska et al. han reportado un factor de enriquecimiento de 26 para cadmio en aguas naturales(10). Sin embargo, pese a las ventajas que ofrece este método de preconcentración, existen algunos inconvenientes como la laboriosa operación del sistema, la presencia de compuestos activos en superficie y sales inertes en la muestra, generación de hidrógeno al estudiar muestras ácidas a potenciales negativos y, por otro lado, la presencia de oxígeno influye en el desempeño de las mediciones, (20).

##### **1.4.2 Precipitación y coprecipitación.**

Consiste en la generación de compuestos insolubles de cadmio a partir de matrices complejas. Generalmente los procedimientos se llevan a cabo adicionando a las muestras NaOH y NH<sub>3</sub> para formar complejos insolubles, y la posterior disolución del precipitado. Esta técnica puede ser utilizada cuando el cadmio se encuentra en concentraciones muy bajas µg/L o ng/L(10). Sin embargo, es posible que el junto con el precipitado haya otras especies presentes, ya que los reactivos se encuentran en exceso.

La coprecipitación es la precipitación simultánea de un componente, normalmente soluble, con un compuesto a partir de la misma solución. Este método consta de las siguientes etapas: primero un elemento traza reacciona con un compuesto orgánico o inorgánico y forma una fase sólida. Posteriormente otro metal, inicialmente soluble, forma un quelato con la fase sólida. Finalmente las partículas sólidas se separan del medio acuoso y se re-disuelven en ácidos o en un solvente orgánico(21).

##### **1.4.3 Extracción de punto de nube.**

Este método se basa en las propiedades de sistemas micelares no iónicos y sistemas surfactantes. Cuando se modifican las condiciones experimentales de un sistema, tales como

presión o temperatura, el sistema originalmente compuesto por una sola fase se separa en dos fases isotrópicas. La temperatura a la cual ocurre este fenómeno se le conoce como temperatura de punto de nube (CPT). El valor de la CTP depende de la estructura y concentración del surfactante, de la presencia de aditivos tales como sales, alcoholes, polímeros, compuestos orgánicos e inorgánicos, u otros surfactantes que pueden incrementar o disminuir la CTP (22). Las micelas formadas a partir de las moléculas del surfactante actúan como solventes orgánicos en extracción líquido-líquido; el analito se reparte entre las fases micelar y acuosa debido a los grupos hidrófobos contenidos al interior de la micela(10). Esta técnica comenzó a ser estudiada por Watanabe et al. a principios de 1980 y ha demostrado ser un método efectivo de separación y preconcentración(22). A. Sanz-Mendel, et al.(23) reportan un factor de preconcentración de cadmio de 29, a partir de muestras de agua y Chen et al. (24) reportan un factor de preconcentración de 57.7.

#### **1.4.4 Extracción líquido-líquido.**

La extracción líquido-líquido se define como el proceso de transferencia de una sustancia disuelta en una fase líquida a otra fase líquida inmiscible o parcialmente miscible (25). El método de extracción líquido-líquido tiene muchas aplicaciones para la determinación de elementos a muy bajos niveles de concentración en matrices complejas, ya sean biológicas o ambientales. Este procedimiento consiste en la relativa solubilidad del elemento en dos fases no miscibles entre ellas. Una característica de este método es que la remoción del analito de la fase acuosa debe ocurrir de manera cuantitativa y una segunda característica es que las especies interferentes deben permanecer en la fase acuosa. La eficiencia de este proceso dependerá de la afinidad del analito por el solvente, la relación entre fases y el número de extracciones(10). Una de las principales desventajas de este método son los grandes volúmenes de solventes empleados, así como los volúmenes de desechos generados(26).

#### **1.4.5 Extracción en fase sólida.**

La extracción en fase sólida es un método de preparación que concentra y purifica al analito presente en una solución por la sorción de este sobre un sólido denominado sorbente que se encuentra contenido en una columna. Tras la sorción, el analito es eluido haciendo pasar un líquido o un gas(26). Este método permite la preconcentración de cadmio en muestras como agua, alimentos, fármacos, rocas, suelos y sedimentos. Las ventajas principales que presenta este tipo de sistemas es su facilidad de operación y los altos factores de preconcentración(10). Existen numerosos sorbentes empleados para la preconcentración de cadmio, los cuales se clasifican en dos tipos: sorbentes naturales y sorbentes sintéticos. Los mecanismos de extracción dependen de la naturaleza del sorbente, que pueden incluir: sorción, quelación e intercambio iónico(27).

Una forma de realizar la comparación cuantitativa de distintos sistemas sorbentes es mediante isotermas de adsorción, las cuales describen cómo los contaminantes interaccionan con los materiales adsorbentes en el equilibrio, por lo que resultan indispensables en la optimización de los mecanismos de adsorción, para el estudio de las propiedades de superficie y la capacidad de los adsorbentes(28).

Una isoterma es una curva que describe el fenómeno que rige la retención o movilidad de una sustancia de un medio líquido a una fase sólida a temperatura constante. Si esta última se mantiene constante, el grado de adsorción puede estudiarse en función de la concentración. Los modelos más utilizados son los de Langmuir y Freundlich(29).

La isoterma de Langmuir asume que la adsorción del analito permite la formación de una monocapa sobre sitios localizados que tienen la misma probabilidad de ser ocupados sin tomar en cuenta las interacciones ni el impedimento estérico entre las moléculas adsorbidas, incluso para sitios adyacentes. La ecuación que describe esta curva se expresa como sigue:

$$q_e = \frac{q_{max}K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

Donde,  $C_e$ ; es la concentración al equilibrio del soluto,  $q_e$ ; la cantidad de soluto adsorbido al equilibrio,  $q_{max}$ ; capacidad de sorción máxima correspondiente a la monocapa,  $K_L$ ; constante de Langmuir. La ecuación se puede linealizar mediante la expresión:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{max}} + \frac{1}{q_{max}K_L}$$

Las constantes  $q_{max}$  y  $K_L$  pueden ser evaluadas a partir de la ordenada al origen y la pendiente que resultan de graficar  $C_e/q_e$  como función de  $C_e$ . Otro parámetro que puede ser obtenido es el factor de separación,  $R_L$ , cuyos valores indican el ajuste a la isoterma:  $R_L > 1$ ; adsorción no favorecida,  $R_L = 1$ ; lineal,  $0 < R_L < 1$ ; favorable,  $R_L = 0$ ; irreversible(28).

Otro equilibrio de adsorción es el propuesto por la isoterma de Freundlich. El equilibrio de adsorción ocurre sobre una superficie heterogénea, es reversible y no restringida a la formación de una monocapa. La ecuación, es una ecuación empírica que expresada como:

$$q_e = K_F C_e^{1/n}$$

Donde,  $K_F$ ; es la constante de Freundlich,  $1/n$ ; el factor de heterogeneidad,  $C_e$ ; concentración al equilibrio del soluto,  $q_e$ ; cantidad de soluto adsorbido al equilibrio. La ecuación en su forma lineal se obtiene a partir de:

$$\log q_e = \frac{1}{n} \log C_e + \log K_F$$

Al graficar  $\log q_e$  como función del  $\log C_e$ , es posible obtener los valores de  $K_F$  y  $1/n$ .

#### **1.4.5.1 Extracción con sorbentes naturales.**

Debido a su capacidad de absorción, gran abundancia, variedad de materiales, y bajo costo, es posible hacer uso de sorbentes naturales, ya sean orgánicos o inorgánicos, como método para la extracción de cadmio. Algunos sorbentes comúnmente empleados son: el almidón, lignina, quitina/quitosán, biomasa muerta, zeolitas y células microbianas(10, 30). Sin embargo, las principales desventajas de este tipo de sorbentes son la poca selectividad, consecuencia del gran número de fuerzas electrostáticas entre los sitios activos del material y los analitos, y la

composición poco uniforme debida a la presencia de grupos funcionales diversos. Sin embargo, no en todos los casos la baja selectividad de estos materiales representa un inconveniente. Por ejemplo, en el tratamiento de aguas residuales el objetivo es la remoción de la mayor cantidad de metales tóxicos presentes. Sin embargo, para procesos de preconcentración ocurre lo contrario, es decir, se requiere selectividad del analito para un mejor desempeño del método.

#### **1.4.5.2 Extracción con sorbentes sintéticos.**

Para la preconcentración en fase sólida de iones metálicos, existen numerosos materiales sintéticos que han sido ampliamente utilizados como sorbentes(27): polímeros, alúmina, grafeno, nanopartículas, nanotubos de carbono, resinas, sólo por mencionar algunos. Los sorbentes pueden incorporar agentes complejantes mediante alguna de las dos vías siguientes: 1) químicamente; el complejante se une al sorbente a través de grupos funcionales presentes en este último. 2) la incorporación física; ocurre impregnando la matriz sólida con una solución que contiene al agente complejante(10).

#### **1.4.6 Extracción con membranas.**

Adicionalmente a los métodos convencionales para la separación de metales ya descritos anteriormente, es posible realizar dicho proceso mediante el uso de membranas sintéticas. Las membranas son materiales que permiten la separación y preconcentración de especies cargadas o neutras(31), con la característica particular de que este tipo de tecnología minimiza la cantidad de fase orgánica y de solventes empleados para la extracción del analito. Por otro lado, la aplicación de membranas en el proceso es simple, dado que la separación y preconcentración ocurren en un mismo paso.

### **1.5 Membranas.**

Establecer una definición concreta y precisa de una membrana que a la vez describa todas sus características resulta complicado, sin embargo, una definición general la describe como una barrera selectiva que separa dos fases, a través de la cual se permite o limita el ingreso de especies químicas(32).

#### **1.5.1 Clasificación de las membranas.**

Las membranas se clasifican de distintos modos, una clasificación general las agrupa en reactivas y no reactivas; dicha clasificación resulta de la existencia o no, de reacciones químicas durante la separación. Las membranas no reactivas se subdividen a su vez en porosas y no porosas, mientras que las membranas reactivas se subdividen en membranas de intercambio iónico y membranas líquidas(32).

Las membranas líquidas están compuestas por dos líquidos completamente miscibles, conocidos como fase donadora y fase aceptora, tales fases se encuentran separadas por una tercera fase; un líquido inmiscible conocido como fase de membrana líquida. Generalmente las fases donadora y aceptora son soluciones acuosas, mientras que la membrana líquida es un solvente orgánico, aunque también es posible encontrar dichas fases en sentido inverso.

### **1.5.2 Membranas poliméricas de inclusión.**

Dada la necesidad de recuperación de diversos iones metálicos (valiosos o tóxicos) y la extracción de numerosos compuestos orgánicos de interés dentro de las áreas de hidrometalurgia, biotecnología y tratamiento de aguas industriales; desde hace algunos años comenzaron a realizarse esfuerzos por mejorar la estabilidad de las membranas líquidas, lo cual derivó en el desarrollo de las membranas poliméricas de inclusión, PIMs(33, 34).

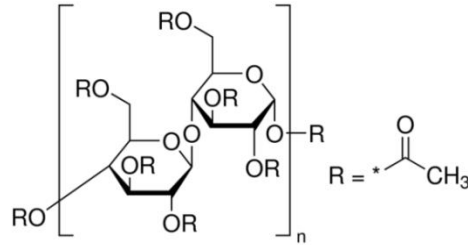
Las membranas poliméricas de inclusión son una tecnología que se ha propuesto como una posible alternativa a las extracciones convencionales con solventes para la extracción o recuperación de iones metálicos. El concepto de membrana polimérica líquida ha sido empleado desde hace aproximadamente 50 años, pero, fue a partir de años recientes que estas comenzaron a ser denominadas como membranas poliméricas de inclusión PIMs(34). Sin embargo, este tipo de membranas también han sido conocidas con otros nombres: gelificadas líquidas, poliméricas plastificadas, de acarreador de sitios fijos, o membranas poliméricas solventes.

Las PIMs, son un tipo de membranas formadas por un agente extractante, un plastificante y un polímero base(33). El extractante es un reactivo complejante o intercambiador iónico, responsable de enlazar a las especies de interés (analito) a la interface de la membrana y de su transporte a través de ella; éste se encuentra inmovilizado dentro de las cadenas de un polímero termoplástico, usualmente llamado polímero base. El polímero base provee de fuerza a la membrana, mientras que el plastificante proporciona elasticidad y flexibilidad(34).

### **1.5.3 Soporte polimérico: CTA.**

El soporte polimérico tiene un papel importante para la membrana ya que le proporciona fuerza mecánica. Los polímeros que conforman el esqueleto de una PIM son termoplásticos y consisten de hebras poliméricas lineales; dado que entre ellas no existe entrecruzamiento, las hebras se separan al ser disueltas en un solvente orgánico adecuado. La fuerza mecánica de una membrana es resultado de fuerzas intermoleculares y de un proceso de enredamiento. Las primeras determinan la flexibilidad de la membrana; muchas fuerzas intermoleculares dan origen a una membrana rígida. Por otro lado, el proceso de enredamiento va ocurriendo a medida que el solvente se evapora como consecuencia de una difusión aleatoria de las hebras flexibles del polímero(33).

Los compuestos más empleados como soportes poliméricos son el cloruro de polivinilo (PVC) y el triacetato de celulosa (CTA), ya que ambos permiten la preparación de películas delgadas mediante un procedimiento relativamente sencillo, basado en la solubilidad de los componentes en un solvente orgánico, que permite el mezclado y formación de las mismas. El triacetato de celulosa, Figura 4(35), es el producto resultante de la acetilación de la celulosa; los grupos hidroxilo se convierten en grupos acetilo. El CTA es un polímero más soluble en compuestos orgánicos que la celulosa por lo que tiene mayores aplicaciones industriales(36).

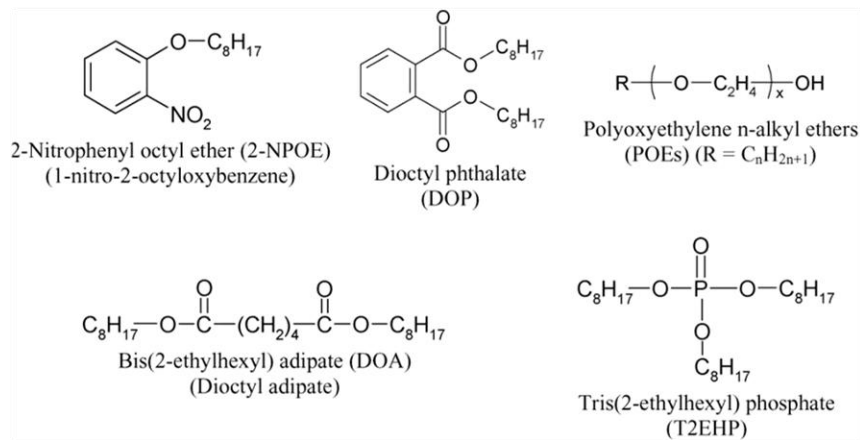


**Figura 4.** Estructura química del CTA.

A pesar de que se han estudiado otros derivados de la celulosa como el propionato acetato de celulosa (CAP) o el tributirato de celulosa (CTB), pocos polímeros han sido estudiados para su uso en PIMs(33).

#### 1.5.4 Plastificante: NPOE.

Los plastificantes son generalmente moléculas orgánicas que contienen una estructura hidrófoba alquílica, con uno o varios grupos polares. Por un lado, la presencia de regiones hidrófobas influye en la compatibilidad del plastificante con los otros componentes de la membrana, mientras que los grupos polares los neutralizan. Dentro de la membrana, las moléculas individuales logran mantenerse unidas a causa de una combinación de varios tipos de fuerzas atractivas, entre ellas, las fuerzas de Van der Waals; abundantes pero débiles. Por otra parte, se encuentran las interacciones polares; mucho más fuertes pero sólo ocurren en centros polares de la molécula, sin embargo, la presencia de este tipo de fuerzas da origen a una película rígida, en consecuencia, el flujo dentro de la matriz polimérica es desfavorable. Para superar este inconveniente se emplean agentes plastificantes; moléculas que al aumentar la flexibilidad de la membrana favorecen el flujo del material, ya que estos actúan penetrando a través de las moléculas del polímero neutralizando los grupos polares presentes, o incrementando la distancia entre las moléculas; lo cual reduce la intensidad de las fuerzas intermoleculares.



**Figura 5.** Estructura química de distintos plastificantes empleados en PIMs.

Entre los plastificantes disponibles, el 2-nitro-fenil-octil-éter (NPOE) ha sido ampliamente usado para estudios con PIMs, sin embargo, existen muchos otros plastificantes, en su





fisicoquímica. El desarrollo de instrumentos capaces de generar repuestas multivariadas y el desarrollo de las computadoras, fueron los dos avances tecnológicos elementales para el surgimiento de la quimiometría(40).

### **1.6.1 Espectroscopía infrarroja.**

La espectroscopía infrarroja es una técnica analítica que se fundamenta en los distintos tipos de movimientos vibracionales de átomos en moléculas:

- Vibraciones de tensión; simétricas y antisimétricas.
- Vibraciones de flexión; tijereteo, balanceo, torsión y aleteo.
- Cualquier combinación de ellas e incluso los sobretonos.

Esta técnica recibe su nombre a partir de que las frecuencias de las vibraciones ocurren en la región infrarroja del espectro, la cual comprende el intervalo de 12800 a 10  $\text{cm}^{-1}$ (41). Para que una molécula absorba radiación en la zona del infrarrojo, esta debe sufrir un cambio neto en su momento dipolar como consecuencia de su movimiento de vibración o de rotación. Sólo bajo estas circunstancias el campo magnético alterno de la radiación puede interactuar con la molécula y provocar cambios en la amplitud de alguno de sus movimientos(16). Cada molécula tiene un patrón de absorción (espectro de infrarrojo) característico. Aunque la región que comprende el infrarrojo se extiende desde 12800 a 10  $\text{cm}^{-1}$  este se divide en tres zonas(41, 42):

- Infrarrojo cercano (12800-400  $\text{cm}^{-1}$ ): donde se producen las absorciones debidas a sobretonos y combinaciones de bandas fundamentales.
- Infrarrojo medio (4000-400  $\text{cm}^{-1}$ ): donde tienen lugar las vibraciones fundamentales.
- Infrarrojo lejano (400-10  $\text{cm}^{-1}$ ): donde se producen las vibraciones debidas cambios rotacionales.

En un principio se consideró que esta técnica tenía únicamente la capacidad de analizar componentes puros y moléculas pequeñas. Sin embargo, en la actualidad, la técnica cuenta con una serie de instrumentos y desarrollos tecnológicos que permiten realizar el análisis de muestras cada vez más complejas. Entre los desarrollos más significativos se encuentran(43):

- Transformada de Fourier
- Sistemas de detección de alta sensibilidad
- Láseres de alta tecnología
- Computadoras con procesadores rápidos
- Tecnología de fibra óptica
- Procesamiento de datos y quimiometría

A partir de las distintas mejoras tecnológicas en los equipos, ha sido posible realizar análisis de infrarrojo de tipo cuantitativo para diversos tipos de muestras, que van desde líquidos a sólidos e incluso gases, y algunas de las aplicaciones comprenden: análisis de alimentos, fármacos, productos derivados del petróleo, pinturas, etc. Para poder llevar a cabo este tipo de

análisis existen además métodos matemáticos de tipo univariado o multivariado, siendo estos últimos los más empleados(44).

### **1.6.2 Espectroscopía ultravioleta visible.**

La espectroscopía ultravioleta visible (UV-Vis) es una técnica analítica que se fundamenta en la interacción de radiación electromagnética de las regiones ultravioleta y visible con la materia. La región de radiación electromagnética que comprende esta técnica va desde 190 a 800 nm; la región UV comprende desde 190-400 nm y la región visible de 400-800 nm.

Una molécula absorbe radiación ultravioleta o visible cuando su frecuencia se encuentra con la energía correcta para causar que los electrones se muevan a un nivel energético mayor. Esta técnica se fundamenta en la ley de Lambert-Beer y su aplicación más común es la determinación de la concentración de especies en solución. Otra aplicación es la detección de grupos funcionales, dado que la radiación ultravioleta-visible contiene suficiente energía para excitar a los electrones de valencia involucrados en los enlaces(15).

Comparados con técnicas tales como la espectroscopía infrarroja, cuyos espectros contienen numerosas bandas estrechas, los espectros de UV-visible generalmente presentan pocas bandas de absorción; por tanto la información cualitativa que provee esta técnica es más limitada(45).

La absorción en el UV-visible por parte de compuestos orgánicos resulta de la presencia de enlaces  $\pi$  en su estructura; a este tipo de compuestos se les conoce como cromóforos. Cuando un grupo cromóforo se encuentra presente en un hidrocarburo que originalmente no absorbe en el espectro UV-Vis, se origina un compuesto capaz de absorber energía entre 185 y 1000 nm. Los metales de transición tienen niveles de energía electrónica que causa absorción de 400-700 nm(45). Sin embargo, los espectros UV-Vis no permiten la identificación absoluta de un compuesto desconocido, por lo que resulta necesario realizar una comparación con un espectro de referencia.

El análisis multicomponente mediante espectroscopía UV-Vis se ha realizado desde hace algunos años, en un principio sin éxito, dado que los resultados obtenidos solían ser incorrectos pues los espectros no contenían suficiente información(45, 46). No obstante, con la aparición de instrumentos modernos y desarrollo de nuevas técnicas de ajuste de curvas, se obtuvieron datos más precisos y resultados más exactos, por lo cual en los últimos años el análisis multivariado de UV-vis ha adquirido mayor importancia.

### **1.6.3 Análisis multicomponente.**

Algunos conceptos de importancia para tratar el análisis multicomponente o multivariable son(42):

- **Componente:** Cualquier especie química presente en la muestra.
- **Interferente:** Se refiere a los componentes presentes en la muestra que no resultan de interés; se les llama así dado que su contribución al espectro puede interferir con la contribución del analito, o analitos de interés.

- Propiedad: Se entiende por *propiedad*, cualquier variable cuyo valor intenta ser predicho a través de un método multivariable, por ejemplo, concentración, pureza, propiedad física, propiedad química, concentración, actividad biológica, estructura, temperatura, edad, etc.

El interés por determinar la concentración de uno o varios analitos de manera simultánea en presencia de uno o más interferentes a partir de grandes cantidades de datos ha generado la necesidad de aplicar métodos multivariados por la capacidad que tienen de procesar grandes cantidades de datos. No obstante, es preciso aclarar para este tipo de técnicas, obtener un conjunto de datos no equivale a poseer una serie de información, incluso contar con un gran número de datos puede dar lugar a confusiones especialmente cuando se aplican técnicas de análisis de datos convencionales. Por lo cual resulta importante asegurar la obtención adecuada de información a partir de un conjunto de datos. Dicha tarea puede ser un trabajo sencillo cuando se analiza una sola variable, sin embargo, un análisis real implica, generalmente, más de una variable en el sistema. Las técnicas de análisis multivariado permiten por tanto el estudio simultáneo de un gran número de variables(47). Antes de comenzar a describir los métodos matemáticos empleados para el análisis multivariable, conviene describir los pasos involucrados en la construcción del modelo de calibración.

#### **1.6.4 Construcción de modelos de calibración multivariable.**

La calibración multivariable tiene por objeto establecer un modelo que tenga la capacidad de predecir el valor de una propiedad en estudio (concentración, por ejemplo). Para que el modelo sea robusto debe seguir las siguientes etapas durante su construcción(48):

- 1) *Selección de un set de calibración*– A partir del set de calibración (training set) se define la propiedad a determinar. Las muestras del set deben contener todos los componentes que se espera estén presentes en la muestra. Adicionalmente, se debe contar con un número de muestras que sea representativo de todo el intervalo de concentraciones en estudio.
- 2) *Determinación de la concentración o propiedades para el set de calibración*– Las propiedades químicas, físicas (o ambas) de las muestras del set de calibración deben ser previamente medidas de manera exacta y precisa por el método de referencia, pues a partir de dichos valores se calibrará al método.
- 3) *Colección de los espectros*– Para la construcción de un método de calibración es necesario contar con tres grupos de datos cuya colección debe realizarse cuidadosamente y siempre bajo las mismas condiciones, de lo contrario se introduce variación no contemplada para la construcción del método y por tanto se introduce error. El primer grupo es conocido como conjunto de calibración (training set) que consta de muestras de concentración conocida que funcionarán como estándares. El segundo se conoce como conjunto de calibración (validation set) cuyo objetivo es probar el desempeño del modelo, y el tercer grupo se compone de un conjunto de muestras de predicción; muestras que contienen cantidades desconocidas del analito.
- 4) *Construcción del modelo matemático*– Para realizar el cálculo del modelo matemático (modelo de calibración) se requiere de un pretratamiento de datos así como de

algoritmos de calibración (MLR, PCR, PLS etc.). Adicionalmente, se requiere de una serie de técnicas estadísticas para evaluar y optimizar el modelo.

- 5) *Validación del modelo de calibración*– La validación consiste en probar la eficiencia del método de calibración como modelo de predicción aplicado al análisis de una propiedad de interés. El proceso consiste en la predicción o análisis de un set de muestras de prueba (validation set). Los valores predichos para set de muestras es posteriormente comparado estadísticamente con el método de referencia.
- 6) *Aplicación del modelo para el análisis de muestras desconocidas*– Si una vez construido y evaluado el método de calibración este realiza la predicción de la propiedad de interés, un nivel estadísticamente aceptable de precisión y exactitud, entonces se ha obtenido un modelo matemático adecuado para estimar la concentración, o propiedad, del componente en muestras desconocidas.
- 7) *Análisis de rutina y monitoreo*– Una vez establecida la eficiencia del modelo, éste será monitoreado para corroborar que mantiene su precisión y exactitud. Simultáneamente debe ser monitoreado el desempeño del aparato para detectar algún posible deterioro en el desempeño o modelo de calibración.

#### **1.6.4.1 Pretratamiento de los datos.**

La señal del analito generalmente está acompañada por perturbaciones o efectos no deseados, denominados como ruido. Existen numerosos tratamientos matemáticos que permiten mejorar la calidad de los datos al incrementar la relación señal/ruido. Algunos métodos son:

- a) *Promediado de los espectros*: El ruido instrumental es aleatorio por lo que al promediar  $n$  señales analíticas obtenidas a partir de una misma muestra se incrementa la relación señal/ruido en un factor  $n^{1/2}$ .
- b) *Suavizado espectral*: En ocasiones el promediado de los espectros puede no ser suficiente para disminuir el ruido. Para tal efecto pueden aplicarse algoritmos que lo minimicen o lo eliminen, por ejemplo el algoritmo del filtro Savitsky-Goley; que consiste en una regresión polinomial, cuyo resultado es un función similar pero suavizada.
- c) *Derivadas*: Disminuyen las variaciones de línea base. La primera derivada elimina los términos constantes a todas las longitudes de onda, es decir, desplazamientos de la línea base. La segunda derivada elimina los términos que varían linealmente con la longitud de onda. La desventaja de este pretratamiento es la disminución de la relación señal/ruido, por lo que se debe aplicarse con cuidado.

#### **1.6.5 Clasificación de los métodos de calibración.**

Los métodos de calibración pueden ser clasificados de diversas maneras, una de ellas es la propuesta por Booksh y Kowalski(49). Los autores clasifican los métodos de calibración desde el punto de vista matemático (con base en álgebra tensorial), en función del orden de los datos disponibles por muestra. De este modo los datos se clasifican como: datos de orden cero, primer orden, segundo orden y tercer orden(7).

Clasificación	Orden de los datos	Métodos
Univariable	Orden cero	Regresión lineal
Multivariable	Primer orden	PLS, PCR, NAP, OSC
	Orden superior	Unfold-PCR Unfold-PLS
	Segundo orden	PARAFAC, GRAM, BLLS, SWALTD, NPLS
	Tercer orden	PARAFAC, TLLS, NPLS

Cuando un instrumento mide una propiedad a una muestra y produce una sola respuesta, se obtiene un escalar, o un tensor de orden cero. Los datos de primer orden se representan a través de un vector, por ejemplo: espectros de absorción o emisión atómica (infrarrojo, UV-Visible, espectrofluorometría), RMN, escaneos electroquímicos (voltamperogramas, cronoamperogramas). Estos últimos pertenecen al dominio multivariable, por tanto, deben ser procesados por métodos de calibración multivariable de primer orden. La idea central de estos métodos es el uso de algoritmos para extraer una porción de la señal total que puede ser utilizada para predecir la concentración de un componente particular de la muestra. Cuando dos instrumentos de primer orden están acoplados (por ejemplo MS-MS), el orden de los datos crece de primer a segundo orden. Los datos se clasificarán como de orden mayor, cuando los datos de segundo orden son registrados en función del tiempo, por ejemplo(7).

#### 1.6.5.1 Regresión lineal múltiple.

El análisis multivariable de datos se clasifica principalmente en: regresión multivariada y métodos de calibración multivariada. La primera se aplica a la solución de problemas para muestras con uno o pocos componentes, mientras que la última se aplica a muestras con múltiples componentes entre los cuales pueden existir interacciones(39). Los métodos estadísticos multivariables más aplicados para el análisis cuantitativo por infrarrojo han sido: los mínimos cuadrados clásicos (CLS), los mínimos cuadrados inversos (ILS), la regresión en componentes principales (PCR) y los mínimos cuadrados parciales (PLS). Estos métodos siguen la ley de Beer, es decir, asumen que existe una relación lineal entre la absorbancia y la concentración de los componentes(46).

Cada método tiene un paso de calibración que estima la relación entre la absorbancia de los espectros y la concentración de los componentes a partir de un set de referencia. Dicho paso es seguido de la predicción, en la cual los resultados de calibración son utilizados para estimar la concentración del componente presente en una muestra desconocida.

##### 1.6.5.1.1 Mínimos cuadrados parciales clásicos.

Este método asume, de acuerdo con la ley de Beer, que existe una relación de proporcionalidad entre la absorbancia a cada frecuencia y la concentración de cada componente. En notación matricial, el modelo de la ley de Beer para  $m$  estándares de calibración que contienen  $l$  componentes con espectros medidos a  $n$  absorbancias está dada por:

$$A = CK + E_A$$

Donde  $\mathbf{A}$  es una matriz  $m \times n$  de los espectros de calibración,  $\mathbf{C}$  es una matriz  $m \times l$  de la concentración de los componentes,  $\mathbf{K}$  es la matriz  $l \times n$  del coeficiente de absortividad y  $\mathbf{E}_A$  la matriz  $m \times n$  de error de los espectros.  $\mathbf{K}$  representa la matriz del espectro de los componentes puros a la concentración y longitud del camino unitarios. La solución a la ecuación de calibración, por medio del algoritmo de CLS, es:

$$\hat{\mathbf{K}} = (\mathbf{C}'\mathbf{C})^{-1}\mathbf{C}'\mathbf{A}$$

Donde  $\hat{\mathbf{K}}$  indica el estimado de  $\mathbf{K}$  con la suma minimizada de los mínimos cuadrados. Durante la predicción, la solución de los mínimos cuadrados para el vector de la concentración del componente desconocido,  $\mathbf{c}$ , es:

$$\hat{\mathbf{c}} = (\hat{\mathbf{K}}\hat{\mathbf{K}}')^{-1}\hat{\mathbf{K}}\mathbf{a}$$

Donde  $\mathbf{a}$  es el espectro de la muestra desconocida. Los CLS pueden ser considerados como un método de análisis de factores dado que la matriz  $\mathbf{A}$  se representa como el producto de dos matrices más pequeñas,  $\mathbf{C}$  y  $\mathbf{K}$ . Los componentes puros de los espectros (columnas de  $\mathbf{K}$ ) son los factores llamados loadings (llamados también loadings vectors) y las concentraciones químicas (elementos en  $\mathbf{C}$ ) son los factores (o scores). Dado que este es un método que trabaja con todo el espectro, la precisión mejora cuando se compara con otros métodos que emplean un menor número de frecuencias. Sin embargo, la mayor desventaja de CLS es que deben conocerse e incluirse en la calibración todos los interferentes que intervienen en la región espectral de interés(46).

#### 1.6.5.1.2 Método de mínimos cuadrados inversos.

El método de mínimos cuadrados inversos (ILS) asume, contrario a CLS, que la concentración es función de la absorbancia. El modelo de la ley de Beer para  $m$  estándares con  $n$  absorbancia está dada por:

$$\mathbf{C} = \mathbf{A}\mathbf{P} + \mathbf{E}_c$$

Donde  $\mathbf{C}$  es la matriz de concentración y  $\mathbf{A}$  la matriz de los espectros de calibración,  $\mathbf{P}$  es la matriz  $n \times l$  de los coeficientes de calibración,  $\mathbf{E}_c$  es la matriz de los residuales no explicados por el modelo. Este modelo asume que los errores están en la concentración, este método minimiza los cuadrados de los errores en concentración durante la calibración. Si se asume que los elementos en las diferentes columnas de  $\mathbf{E}_c$  son independientes, para cada analito individual se puede realizar el mismo análisis considerando el modelo reducido de un componente.

$$\mathbf{c} = \mathbf{A}\mathbf{p} + \mathbf{e}_c$$

Donde  $\mathbf{c}$  es el vector  $m \times 1$  de concentraciones del analito de interés en las  $m$  muestras de calibración,  $\mathbf{p}$  es el vector  $n \times 1$  de los coeficientes de calibración, y  $\mathbf{e}_c$  el vector  $m \times 1$  de los residuales de la concentración de explicados por el modelo.

Durante la calibración, la solución de mínimos cuadrados para  $\mathbf{p}$  es:

$$\hat{\mathbf{p}} = (\mathbf{A}'\mathbf{A})^{-1} \mathbf{A}'\mathbf{c}$$

Durante la predicción, la solución para la concentración del analito en la muestra desconocida es:

$$\hat{c} = \mathbf{a}'\hat{\mathbf{p}}$$

Este método de calibración tiene la ventaja de que no es necesario conocer la contribución de absorbancia de todos los componentes de la mezcla, sino sólo la de los analitos en los cuales se tiene interés(49). Sin embargo, los componentes no incluidos en la cuantificación deben estar presentes en todas las muestras y son modelados implícitamente.

Una desventaja del método ILS el número de muestras debe ser mayor que el número de variables(49), por lo que su aplicación debe ser restringida a un pequeño número de frecuencias. Al incrementar las variables se puede observar problemas de colinearidad (por ejemplo relaciones lineales entre absorbancia a múltiples frecuencias), que se vuelven significativos cuando el número de frecuencias es muy largo. La precisión disminuye al incluir un gran número de frecuencias en el análisis(46).

#### **1.6.5.2 Métodos lineales para el tratamiento de datos de primer orden basados en la reducción de variables.**

A continuación se describen dos métodos matemáticos, regresión en componentes principales (PCR) y mínimos cuadrados parciales (PLS). Ambos considerados métodos de descomposición espectral(48). Los métodos de reducción de variables no suelen aplicarse directamente a los datos originales, sino que previamente, estos son centrados y autoescalados, es decir, los datos son normalizados para una obtención más adecuada del modelo de calibración.

$$\frac{X_{ik} - \bar{X}_k}{S_k}$$

Donde,  $X_{ik}$  es el elemento de la matriz en la fila de la muestra  $i$  y en la columna de la variable  $k$ ,  $\bar{X}_k$  el promedio de la columna  $k$ ,  $S_k$  es la desviación estándar de la columna  $k$ .

##### **1.6.5.2.1 Modelo de regresión en componentes principales.**

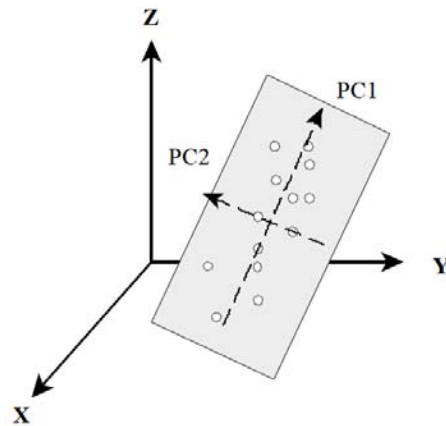
Este método consta de dos etapas. En la primera se efectúa una reducción de las variables mediante el análisis de componentes principales (PCA) y en la segunda etapa se realiza la regresión sobre la matriz de la propiedad a estimar(46).

En la primera etapa, un número elevado de variables, más o menos correlacionadas son transformadas en un número inferior de variables ortogonales (no correlacionadas) que contienen la información principal del sistema al mismo tiempo que elimina el ruido(49). Se parte de una matriz  $\mathbf{X}$ ,  $m \times k$  donde  $m$  son las muestras y  $k$  las variables.

Geoméricamente, el PCA es un cambio en la dirección y dimensionalidad de los ejes(49), Figura 7, con la finalidad de encontrar direcciones ortogonales que expliquen la máxima variabilidad de las muestras. Una vez encontrado, utiliza estos nuevos ejes llamados



componentes principales (PCs) para representarlas. Para poder definir estos nuevos ejes se utilizan *loadings*; cosenos de los ángulos que forman con los ejes antiguos y los *scores*; coordenadas de las muestras en estos nuevos ejes.



**Figura 7.** Interpretación geométrica de un PCA.

Matemáticamente, la matriz de datos  $\mathbf{X}$  se descompone en el producto de dos matrices:

$$\mathbf{X} = \mathbf{TP}^T + \mathbf{E}_X$$

Donde,  $\mathbf{T}$  es la matriz de *scores*,  $\mathbf{P}$  la matriz de *loadings* y  $\mathbf{E}_X$  la matriz de residuales no explicados por el modelo. Cada uno de los diferentes componentes principales calculados no contienen la misma información; los primeros contienen la información más relevante de los datos, mientras que los últimos representan el ruido. Lo anterior permite una reducción del número de variables.

En la segunda etapa, etapa de regresión de los componentes principales (PCR), se utilizan los PCs encontrados mediante PCA y se realiza una ILS de la propiedad a determinar sobre los scores, en lugar de realizarla sobre los datos originales(49) para el cálculo de la propiedad.

#### 1.6.5.2.2 Modelo de mínimos cuadrados parciales.

Al igual que PCR, el método de mínimos cuadrados parciales (PLS) es un método de análisis de factores que comparten las ventajas de CLS y del mismo modo que ILS es capaz de realizar el análisis de análisis de un componente a la vez, mientras que elimina el problema de las frecuencias de ILS(46).

A diferencia del método de PCR, que calcula exclusivamente la información de concentración, el modelaje a través del método de PLS asigna la misma importancia a los datos de concentración  $\mathbf{C}$  así como a los datos experimentales  $\mathbf{X}$ ; absorbancias etc. Los componentes se obtienen utilizando los datos de concentración  $\mathbf{C}$  y la información experimental simultáneamente  $\mathbf{X}$ , obteniéndose unas variables auxiliares llamadas factores o componentes parecidos a los componentes hallados con PCs(49).

Generalmente, los métodos de mínimos cuadrados buscan maximizar el valor de  $X^2$ , o el cuadrado de los datos experimentales modelados. PLS busca la variable que maximiza el producto  $\mathbf{XC}$ , o el producto de los datos con las concentraciones modeladas, usualmente llamada covarianza. En términos físicos PLS asume que existen errores en ambas fuentes de información y que ambas tienen la misma importancia. En contraste con el PLS, MLR y PCR asumen que existe únicamente error en los datos medidos y no en las concentraciones(50).

Durante la etapa de calibración, PLS utiliza los datos contenidos en la matriz de las concentraciones ( $\mathbf{C}$ ) así como de los espectros ( $\mathbf{X}$ ); estos son presentados como dos ecuaciones que se descomponen simultáneamente en una suma de  $\mathbf{A}$  factores, sin embargo, antes de realizar la descomposición en factores, las matrices  $\mathbf{X}$  y  $\mathbf{C}$  se normalizan.

$$\mathbf{X} = \mathbf{TP}^T + \mathbf{E} = \sum_{i=1}^a \mathbf{t}_i \mathbf{p}_i^T + \mathbf{E}_X$$

$$\mathbf{C} = \mathbf{UQ}^T + \mathbf{F} = \sum_{i=1}^a \mathbf{u}_i \mathbf{q}_i^T + \mathbf{E}_C$$

Donde  $\mathbf{T}$  es la matriz de scores,  $\mathbf{P}$  la matriz de loadings y  $\mathbf{E}_X$  la matriz de residuales para la matriz de datos (matriz  $\mathbf{X}$ );  $\mathbf{U}$  es la matriz de scores,  $\mathbf{Q}$  la matriz de loadings y  $\mathbf{E}_C$  la matriz de residuales para la matriz de concentraciones (matriz  $\mathbf{C}$ ). Si se tienen  $m$  muestras,  $a$  factores,  $k$  variables y  $p$  analitos, la dimensionalidad de las matrices es la siguiente:  $\mathbf{T}$  y  $\mathbf{U}$ ;  $m \times a$ ,  $\mathbf{P}^T$ ;  $a \times k$ ,  $\mathbf{Q}^T$ ;  $a \times p$ . En este caso los loadings no coinciden exactamente con la dirección de máxima variabilidad de las muestras como ocurre en PCA, ya que estos están corregidos para obtener la máxima capacidad predictiva de la matriz  $\mathbf{Y}$ .

La descomposición de ambas matrices no ocurre de manera independiente, sino que se realiza de forma simultánea, estableciéndose una relación interna entre los scores de los bloques  $\mathbf{X}$  y  $\mathbf{Y}$  de forma que para cada componente  $a$ , se cumpla que

$$\hat{\mathbf{u}}_a = \mathbf{b}_a \mathbf{t}_a$$

Donde el símbolo  $\hat{\phantom{x}}$  indica que se trata de un valor calculado y  $\mathbf{b}_a$  es el coeficiente de regresión para cada uno de los componentes. A partir de ello  $\mathbf{Y}$  se calcula utilizando la relación interna  $\hat{\mathbf{u}}_a$

$$\mathbf{Y} = \mathbf{TBQ}^T + \mathbf{E}_Y$$

Donde  $\mathbf{B}$  es la matriz de los regresores de  $\mathbf{b}_a$ , de dimensiones  $a \times a$ , y  $\mathbf{F}$  la matriz de los residuales de  $\mathbf{Y}$ .

Una vez establecido el modelo de calibración es posible realizar la predicción de la propiedad modelada para un nuevo conjunto de muestras, de acuerdo con

$$\mathbf{y}_i^T = \hat{\mathbf{b}}_0^T + \mathbf{x}_i^T \hat{\mathbf{B}}$$

Donde  $\mathbf{x}_i$  es el vector que define la señal analítica de la muestra,  $\mathbf{y}_i$  el vector de las concentraciones y  $\hat{\mathbf{b}}_0^T$  un vector que permite realizar la predicción de una muestra sin necesidad de descomponerla en matrices de scores y loadings.

En la PLS existen dos tipos de calibración y predicción, cuando se realizan para un solo componente el algoritmo se conoce como PLS<sub>1</sub>. Si la calibración y predicción se realiza para dos o más componentes simultáneamente, el algoritmo se conoce como PLS<sub>2</sub>. Para el análisis de muestras reales se ha encontrado que PLS<sub>1</sub> tiene mejores propiedades predictivas. En adición, al aplicar el algoritmo PLS<sub>2</sub> la interpretación de información química contenida en los componentes suele ser más complicada ya que estos se encuentran mezclados(46).

#### **1.6.5.2.3 Evaluación y optimización del modelo de calibración.**

La evaluación y optimización de los modelos de calibración multivariable se llevan cabo aplicando un conjunto de estadísticos, válidos únicamente para los datos del set de calibración, es decir, no son apropiados para estimar el desempeño del modelo de calibración cuando se pretende estimar el valor de muestras desconocidas. Por tanto, estos no deben ser confundidos con los estadísticos empleados para validar el modelo, los cuales son calculados a partir del análisis de un set de validación independiente(48).

#### **1.6.6 Softwares para análisis quimiométrico.**

Los softwares disponibles para realizar análisis quimiométrico son variados así como su costo y básicamente todos funcionan siguiendo las mismas bases de álgebra matricial, sin embargo, las principales diferencias radican en los algoritmos que siguen para detectar los factores principales, y por tanto, para construir los métodos de calibración, los tipos de análisis adicionales que son capaces de realizar; entre los que se encuentran distintos tipos de funciones y estadísticos, por lo que su elección dependerá principalmente de la aplicación. A continuación se enlistan algunos softwares disponibles(51, 52):

- Chemometrics ToolboxMATLAB: Cuenta con más de 70 funciones especializadas.
- Multi-Quant y Multi-Qual: Cuentan con dos tipos de algoritmos para la detección de longitudes de onda.
- Infometrix Pirouette: Fácil de usar por la interface que maneja.
- Infometrix Pirouette Lite: Útil si la aplicación de la quimiometría se limita a sólo al análisis exploratorio de los datos. Permite el modelado de clasificación o regresión de los datos pero no ambos.
- Unscrambler X Process Pulse II. Principalmente para usos de tipo industrial.
- PLSplus/IQ.
- Sirius.
- Chemometrics Online: Herramienta educativa disponible en línea, presenta los métodos de análisis de datos.

# HIPÓTESIS

El empleo de un método de extracción con membranas poliméricas de inclusión acoplado a espectroscopía de infrarrojo lejano como medio de preconcentración y determinación simultánea y selectiva de cadmio(II) utilizando calibración multivariable, permitirá por primera vez la cuantificación directa del analito mediante este método en muestras acuosas con relevancia en áreas de salud pública, toxicología y ambiente.

# OBJETIVOS

## Objetivo general

Evaluar un método selectivo de preconcentración y cuantificación de Cd(II) en soluciones acuosas mediante el empleo de membranas poliméricas de inclusión usando Kelex-100 como extractante y espectroscopía de infrarrojo lejano.

## Objetivos específicos

- Establecer las proporciones de polímero base, plastificante y extractante que permitan obtener la composición adecuada de la membrana para realizar la extracción cuantitativa de cadmio.
- Establecer las condiciones experimentales para realizar las extracciones de cadmio acuoso: pH, tiempo de extracción, intervalo de concentraciones iniciales del metal y posteriormente realizar la cuantificación del metal en solución y membrana mediante la técnica de referencia, espectrometría de absorción atómica.
- Construir el método de calibración a partir de los espectros de infrarrojo lejano de un conjunto de membranas que contienen distintas concentraciones de cadmio.
- Realizar la validación del método construido partir de un conjunto de validación y establecer el modelo de calibración más adecuado para la cuantificación de cadmio en membranas.
- Aplicar el modelo para la cuantificación del metal en tres matrices reales: agua embotellada comercial, agua de llave de Ciudad Universitaria y agua de embarcadero de Cuemanco.

# CAPÍTULO 2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En el presente capítulo se describen los procedimientos, condiciones y las etapas seguidas en los distintos experimentos requeridos para la preconcentración de cadmio en membranas poliméricas de inclusión, así como los requerimientos experimentales para la construcción de los métodos de calibración.

## 2.1 Reactivos.

En la preparación de las membranas se utilizó Kelex-100 (Sherex Chemical Co. Inc. Dublin, OH, USA) como agente extractante, Triacetato de celulosa (Fluka Analytical) como soporte polimérico y 2-Nitrofenil octil éter ( $\geq 99.0\%$  Fluka Analytical) como plastificante. Para los experimentos de extracción sólido-líquido se empleó una solución de nitrato de cadmio tetrahidratado ( $\geq 99.0\%$  Fluka) y para la cuantificación por absorción atómica se realizaron diluciones del estándar de cadmio (1000 mg/L Sigma-Aldrich). Se emplearon Tris(hidroximetil)aminometano (99.8% Aldrich), 4-morfolina etensulfónico (99.5% Sigma), acetato de sodio (99% Aldrich Chem. Co), ácido acético (99.7%, Sigma-Aldrich), ácido clorhídrico (37% Sigma-Aldrich Chem. Co) para estudiar el efecto del pH en la extracción de cadmio. Sulfato de sodio (99.99% Aldrich Chem. Co.), cloruro de sodio (99.6% J.T. Baker), nitrito de sodio (97% Aldrich Chem. Co), cianuro de potasio (97% Aldrich Chem. Co), nitrato de potasio (99% Aldrich Chem. Co) carbonato de potasio ( $\geq 99.0\%$  Meyer) y ácidos húmicos (Fluka) se emplearon para el estudio de la influencia de aniones y presencia de ácidos húmicos en la extracción de cadmio.

## 2.2 Equipos e instrumentos.

Para los experimentos de extracción sólido-líquido se empleó un agitador Wrist Action™ modelo 75 con 10 velocidades. Para el análisis del metal se usó un espectrómetro de absorción atómica Perkin Elmer modelo 3100, como técnica de referencia. Para la obtención de los espectros de UV-Vis se utilizó un espectrometro UV-Vis Perkin Elmer modelo Lambda 2. Para la obtención de los espectros de IR se utilizó un espectrómetro FTIR Perkin Elmer modelo Spectrum GX. El procesamiento de los datos se realizó con el software *Spectrum Quant* ±. El ajuste del pH de las soluciones se realizó con un medidor de pH Metrohm modelo 620.

## 2.3 Desarrollo del experimento.

Los experimentos constan de las siguientes etapas:

- Preparación de la membrana.
- Extracciones sólido-líquido.
- Cuantificación por absorción atómica.
- Adquisición de datos: obtención de espectros en UV-Vis e infrarrojo.
- Construcción del modelo de calibración, validación y análisis de matrices reales.

### 2.3.1 Preparación de la membrana.

La preparación de las membranas poliméricas de inclusión se lleva a cabo disolviendo cantidades específicas de CTA en diclorometano, junto con NPOE y Kelex-100. Para facilitar el mezclado de los componentes se llevan a agitación durante una hora. Al término del proceso se vierte la mezcla en cajas petri y se espera hasta evaporación del solvente. Las membranas resultantes se desprenden de la caja petri tras lo cual se pesan y se les mide el diámetro y grosor, esto último, con ayuda de un micrómetro Fowler IP54.

Peso promedio (mg)	Grosor promedio ( $\mu\text{m}$ )	Diámetro promedio (cm)
112.3 ( $\pm 0.0056$ )	46 ( $\pm 11$ )	4.89 ( $\pm 0.0322$ )

### 2.3.2 Montaje del sistema: experimentos de extracción sólido-líquido.

Una vez obtenidas las membranas, éstas son colocadas en tubos de polipropileno para centrífuga de 50 mL, que contienen un volumen de 30 mL de soluciones de Cd(II) en distintas concentraciones. Posteriormente se inicia la agitación en el agitador Wrist Action™, tomando alícuotas de 400  $\mu\text{L}$  a determinados tiempos (cada 20 minutos durante la primera hora, y transcurrido esta, cada hora) a lo largo del experimento de extracción. Al término de este, se retiran las membranas del tubo y la fase acuosa (alícuotas extraídas) se lleva a un volumen de 2 mL para su posterior análisis.

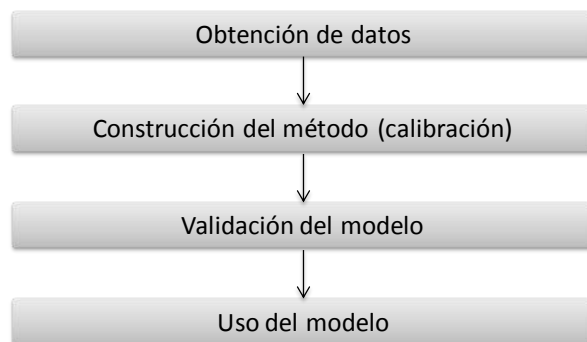
### 2.3.3 Cuantificación del metal.

La cuantificación de cadmio se llevó a cabo empleando la técnica EAA-F conforme las especificaciones del fabricante(18):

Metal	$\lambda$ (nm)	Rendija (nm)	Flama
Cd(II)	228.8	7	Aire-acetileno

### 2.4 Construcción del método quimiométrico para la cuantificación del metal.

Entre los objetivos principales de este trabajo se encontraba la construcción de un método de calibración multivariable a partir de los espectros de infrarrojo lejano (FIR) de membranas, sin embargo, también resultó de interés analizar la zona media del infrarrojo (MID-IR), así como la región del ultravioleta/visible, es decir, a través de dos técnicas analíticas distintas se propuso la construcción de tres métodos de calibración independientes para la cuantificación de cadmio(II). Las etapas que se siguieron para el desarrollo de los métodos de calibración se representan en el esquema de la figura 8.



**Figura 8.** Etapas necesarias para la construcción de un método de calibración.

Antes de describir cada etapa, es importante mencionar que para construir los modelos de calibración, se requiere de dos conjuntos independientes de datos: un conjunto conocido como conjunto de entrenamiento (training set) y el segundo denominado conjunto de validación (validation set). Es a partir del primer conjunto que se construye el método, mientras que el segundo permite realizar la evaluación del mismo. El procedimiento es similar a una curva de calibración clásica; es decir, las membranas del training set funcionan como estándares, por lo cual es necesario que para ambos conjuntos (training y validation set) se disponga de los valores de concentración del metal, determinados previamente mediante la técnica de referencia.

Cada método (UV/Vis, FIR y MID-IR) se construyó con 15 puntos, es decir, 15 concentraciones distintas, que comprenden un intervalo de  $[\text{Cd(II)}]_0 = 6.94 \times 10^{-7}$  a  $3.84 \times 10^{-4}$  M y cada concentración del conjunto se trabajó por duplicado. Es importante hacer notar que los valores de concentración utilizados corresponden a las concentraciones de metal inicial en solución y no del metal en membrana. También debe señalarse que se emplearon las mismas membranas para cada conjunto de entrenamiento de los métodos construidos. La validación de los métodos se describe en el punto 2.4.3.

#### **2.4.1 Obtención de datos**

Esta etapa consiste en realizar la adquisición de la información necesaria para construir los métodos de calibración, por lo cual, se obtuvieron los espectros FIR, MID-IR y UV-Vis de las membranas utilizadas para la extracción de cadmio, con sus correspondientes valores de concentración del metal inicial, previamente determinados por absorción atómica.

##### **2.4.1.1 Obtención de espectros por espectrometría ultravioleta/visible.**

Para superar la dificultad de trabajar con un sólido y no con una solución como es usual, las membranas, son colocadas entre dos tapas de caja petri para evitar su movimiento. Tras lo anterior, se tiene especial cuidado en que la membrana (fijada por las tapas) quede perpendicular con respecto al haz para disminuir las variaciones del paso óptico. Una vez colocada la membrana en su posición se realiza un barrido que comprende un intervalo de longitudes de onda de 500 a 380 nm. La obtención de cada espectro se realiza por triplicado para cada membrana del conjunto de entrenamiento, es decir, 6 espectros por cada valor de concentración. Una vez obtenidos los espectros, se obtiene el espectro promedio. Estos

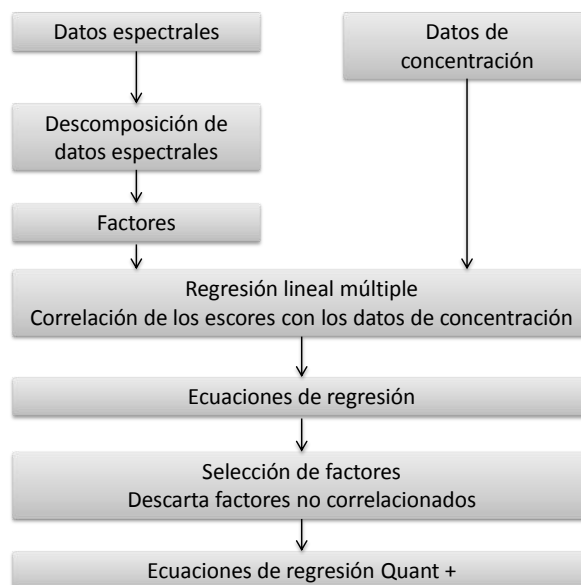
últimos se emplean para la construcción del método y los datos son analizados con el software *Spectrum Quant +*.

#### 2.4.1.2 Obtención de espectros por espectroscopía infrarroja.

Para realizar la cuantificación de cadmio por espectroscopía infrarroja se obtienen los espectros de las membranas en la región lejana y media del infrarrojo. A cada muestra (15 puntos por duplicado) se aplican 50 barridos para obtener los espectros IR de la región lejana, en un intervalo de 720-370  $\text{cm}^{-1}$ . La adquisición de los espectros de cada membrana se realiza por triplicado. Para la región media del IR se aplican 40 barridos a cada membrana; en el rango 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ . Cada espectro se obtiene por duplicado. Una vez obtenidos los espectros de la región lejana y media se obtienen los espectros promedio de cada punto, estos últimos se emplean para la construcción del método y los datos son analizados con el software *Spectrum Quant +*.

#### 2.4.2 Construcción del método para cuantificación del metal.

Con los espectros obtenidos a través de las técnicas de espectrometría ultravioleta/visible y espectroscopía infrarroja media y lejana, se procede a realizar la construcción de los métodos. La información espectral contenida en las membranas y los valores de concentración determinados a través de absorción atómica es la información que se incluye para la construcción de los métodos. Dentro de esta etapa deben especificarse los parámetros necesarios para la calibración: condiciones espectrales, opciones de preproceso (intervalo espectral, suavización, corrección de línea base, etc.) y el algoritmo cuantitativo a utilizar. Una forma resumida para describir lo que ocurre a los datos una vez ingresados al software es lo que se muestra en el siguiente esquema:



La técnica de descomposición de datos PLS reduce cada espectro a un pequeño número de factores que representen las fuentes de variación en la curva de calibración. Posteriormente, mediante MLR se establecen correlaciones entre los escores y las concentraciones en los



estándares de calibración, como resultado se obtienen ecuaciones de regresión basadas en los factores. Tales ecuaciones más adelante son optimizadas y se eliminan los factores que tienen poca relación. La iteración continúa hasta que todos los componentes principales muestran una correlación importante, es decir, aquellos que son estadísticamente significativos.

#### **2.4.2.1 Método de calibración Ultravioleta/Visible.**

Las condiciones espectrales utilizadas para la construcción del método con espectros de ultravioleta/visible consisten en lo siguiente: rango espectral 500-380 nm, aplicación de primera derivada con 5 puntos y número de factores; 100.

#### **2.4.2.2 Método de calibración infrarrojo lejano.**

Las condiciones espectrales utilizadas para la construcción del método con espectros de infrarrojo lejano, consisten en lo siguiente: rango espectral 710-370  $\text{cm}^{-1}$  y aplicación de primera derivada con 5 puntos, número de factores; 100.

#### **2.4.2.3 Método de calibración infrarrojo cercano.**

Las condiciones espectrales utilizadas para la construcción del método con espectros de infrarrojo lejano, consisten en lo siguiente: rango espectral 2900-400  $\text{cm}^{-1}$  y aplicación de primera derivada con 5 puntos, número de factores; 100.

#### **2.4.3 Validación del método.**

Esta etapa consiste en la evaluación del modelo obtenido, mediante el uso de un conjunto de muestras conocido como conjunto de validación.

Para la validación de los métodos de calibración con espectros de infrarrojo (FIR y MID-IR), el conjunto de validación comprende 5 muestras independientes cuyas concentraciones de cadmio(II) en membrana van de  $5.07 \times 10^{-5}$  a  $3.56 \times 10^{-4}$  M. Para el método de UV/Vis no se incluyeron muestras de validación. Los valores calculados por los distintos métodos se comparan estadísticamente con los valores de referencia.

#### **2.4.4 Aplicación del método.**

Una vez obtenidos los modelos de calibración, estos fueron probados en muestras reales: agua de embarcadero de Cuemanco, agua de llave de Ciudad Universitaria y agua de embotellada comercial. Se analizaron tres concentraciones (teóricas) distintas:  $3 \times 10^{-4}$ ,  $1 \times 10^{-4}$  y  $6 \times 10^{-5}$  M. Cada concentración se trabajó por triplicado. Posteriormente se realizó una comparación estadística entre los distintos modelos de calibración obtenidos, para determinar qué modelo era el más adecuado, y la comparación estadística entre los valores calculados por los métodos y el método de referencia.

# CAPÍTULO 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En este capítulo se realiza una descripción y discusión de los resultados obtenidos a lo largo del trabajo. En principio se describen los experimentos seguidos para el establecimiento de las condiciones de reacción, posteriormente se presentan parámetros como el porcentaje de extracción, el cociente de distribución, el factor de preconcentración, el modelo de adsorción seguido por el sistema, el modelo de extracción y finalmente la descripción de los métodos de calibración, su validación y su aplicación a muestras reales.

## 3.1 Optimización de las condiciones de extracción

### 3.1.1 Composición de la membrana

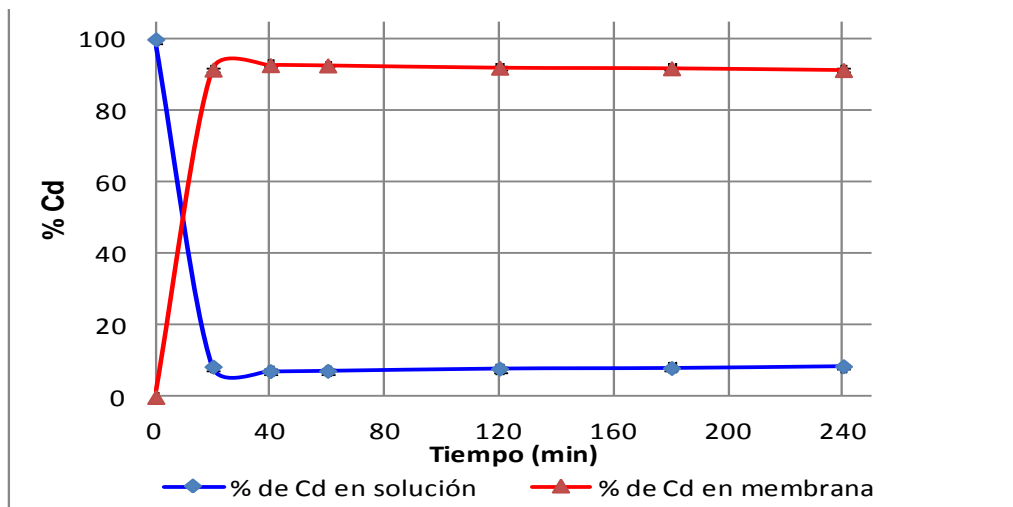
Los experimentos iniciales se trabajaron con una membrana de composición reportada por Aguilar, J. (38). Con dicha membrana se realizaron los primeros experimentos de extracción a un pH de 8, durante 4 horas y se determinó que para una concentración inicial de cadmio de  $1 \times 10^{-4}$  M, se extraía el 97.16% ( $\pm 0.429$ ). La cuantificación del metal presente en solución se realizó con ayuda de la técnica espectrometría de absorción atómica. Dado el alto porcentaje de cadmio que lograba extraerse del medio, se decidió mantener dicha composición de membrana para todos los experimentos posteriores. La composición de las membranas se muestra en la Tabla 3.1.

**Tabla 3.1** Composición de las membranas en (% m/m).

Componente	Cantidad (% m/m)
CTA (soporte polimérico)	23.37 ( $\pm 0.198$ )
NPOE (plastificante)	54.49 ( $\pm 0.0.156$ )
Kelex-100 (extractante)	21.14 ( $\pm 0.454$ )

### 3.1.2 Tiempo de equilibrio

Como primer paso para el estudio de la preconcentración de cadmio con PIMs se determinó el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio en la reacción de extracción, durante el experimento se trabajó con una solución de  $[Cd(II)]_0 = 1 \times 10^{-4}$  M y se tomaron alícuotas a los 0, 20, 40, 60, 120, 180 y 240 minutos. La concentración del metal a cada intervalo de tiempo fue determinada mediante espectrometría de absorción atómica.

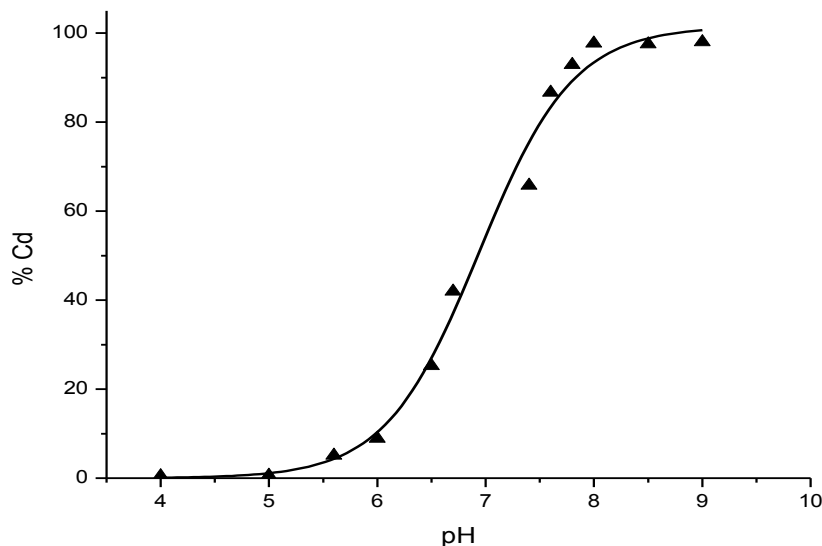


**Figura 9.** Perfil de extracción de cadmio.

Al graficar la fracción de cadmio presente en la fase acuosa como función del tiempo, gráfica de la Figura 9, se observa que la concentración de metal en el medio disminuye hasta mantener un valor constante, mientras que la concentración de cadmio en membrana se incrementa a medida que transcurre el tiempo. También se observa que, a los 40 minutos de iniciado el experimento, la concentración de cadmio se mantiene constante, indicando que se ha llegado al equilibrio. A partir de lo anterior, se fijó como duración para los experimentos posteriores un tiempo de extracción de 60 minutos; con el objeto de asegurar que una alta fracción de cadmio se encontrara en la membrana. Por otro lado, ya que concentración de metal en membrana a partir de  $t \geq 40$  min comenzaba a mantenerse constante, la variabilidad entre las réplicas de cada experimento debía disminuir. Por lo anterior, se prescindió del estudio del intervalo que comprendía los primeros 20 minutos de experimento.

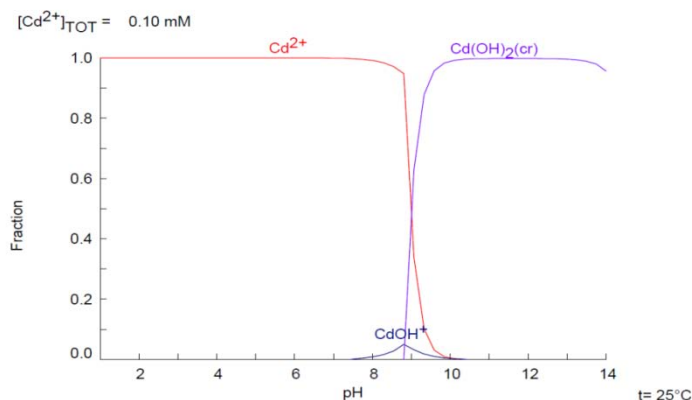
### 3.1.3 Influencia del pH en la extracción de cadmio

Una vez conocido el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio de la reacción, se estudió cómo influía la variación de pH sobre la extracción del metal, para lo cual se realizaron extracciones de cadmio,  $[Cd(II)]_0 = 1 \times 10^{-4}$  M, en un rango de pH de 4 a 9. Como puede observarse en la Figura 10, el porcentaje de cadmio extraído se incrementa a medida que aumenta el pH. A partir de  $pH \geq 8$  el porcentaje de cadmio extraído es mayor a 90% ( $97.73 \pm 0.187$ ).



**Figura 10.** Gráfica del porcentaje de Cd(II) extraído en función del pH.

Tras el experimento, se fijó como condición que las extracciones posteriores se realizarían a un pH=8, pues con base en el diagrama de fracción de especies, Figura 11, se observa que la especie predominante a dicho valor de pH es la especie libre  $\text{Cd}^{2+}$ , y que, al incrementar la basicidad del medio (valores de pH próximos a 9), comienzan a formarse las especies  $\text{CdOH}^+$  y la especie insoluble  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ ; lo cual representaría una fuente de error en las determinaciones subsecuentes.



**Figura 11.** Diagrama de fracción de especies de Cd(II) en solución acuosa.

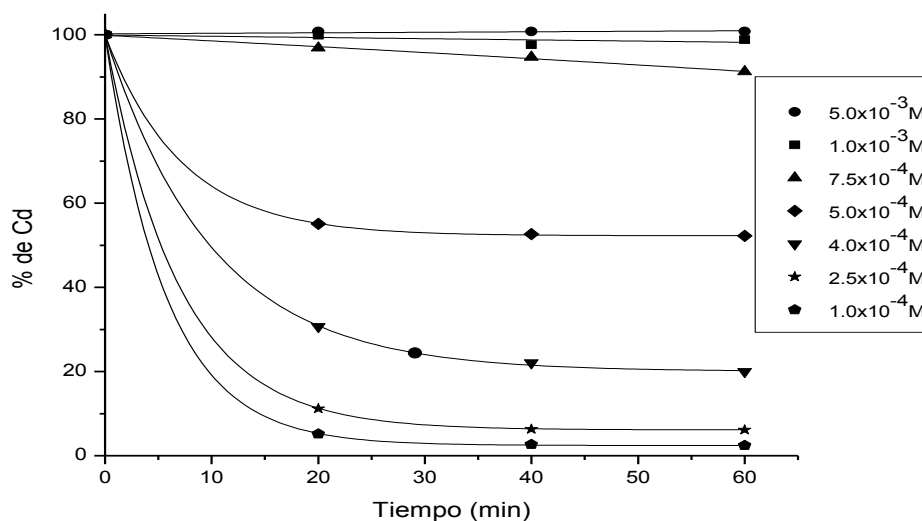
Por otro lado, aunque a valores de  $\text{pH} \leq 8$  la mayor parte del cadmio se encuentra también como la especie libre  $\text{Cd}^{2+}$ , el porcentaje extraído del metal es bajo (Figura 10), especialmente en el intervalo de pH 4-7, esto puede explicarse tomando en cuenta la naturaleza ácida del extractante (53); es decir, por principio de Le Châtelier la liberación de protones por parte del Kelex-100, en dicho intervalo se dificulta, en consecuencia el porcentaje de extracción del metal será mínima, y sólo se ve favorecida a medida que la concentración de protones en el medio decrece.

### 3.1.4 Extracción del metal a distintas concentraciones.

Una vez establecidas las condiciones experimentales de extracción (composición de membrana, tiempo de agitación y pH), se evaluó el efecto que ejercía la concentración inicial de cadmio en solución sobre la extracción; para ello se trabajó con las siguientes concentraciones,  $[Cd(II)]_0 = 5 \times 10^{-3}$ ,  $1 \times 10^{-3}$ ,  $7.5 \times 10^{-4}$ ,  $5 \times 10^{-4}$ ,  $4 \times 10^{-4}$ ,  $2.5 \times 10^{-4}$ ,  $1 \times 10^{-4}$  M. En la Figura 12, se representan los perfiles de cadmio remanente en solución a distintos tiempos. En principio, se observa que para las concentraciones más altas ( $7.5 \times 10^{-4}$ ,  $1 \times 10^{-3}$ ,  $5 \times 10^{-3}$ ); se extraía menos del 10% del cadmio inicial, mientras que para concentraciones cercanas a  $5 \times 10^{-4}$  M se ha alcanzado el 50% aproximadamente, de este modo el porcentaje extraído comienza a incrementar a medida que la concentración inicial del metal en el medio disminuye; por ejemplo, a concentraciones cercanas a  $1 \times 10^{-4}$  M, el porcentaje es 97.57%, Tabla 3.2.

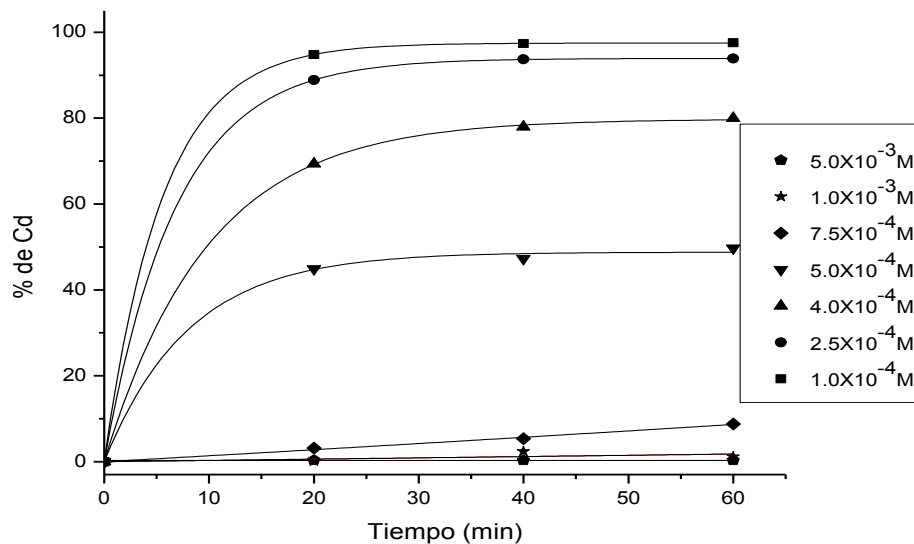
**Tabla 3.2** Porcentaje de cadmio extraído a distintas concentraciones iniciales.

Tiempo (min)	Concentración de Cd													
	5x10 <sup>-3</sup> M		10 <sup>-3</sup> M		7.5x10 <sup>-4</sup> M		5x10 <sup>-4</sup> M		4x10 <sup>-4</sup> M		2.5x10 <sup>-4</sup> M		1x10 <sup>-4</sup> M	
	% de Cd en solución	% de Cd extraído	% de Cd en solución	% de Cd extraído	% de Cd en solución	% de Cd extraído	% de Cd en solución	% de Cd extraído	% de Cd en solución	% de Cd extraído	% de Cd en solución	% de Cd extraído	% de Cd en solución	% de Cd extraído
0	100	0	100	0	100	0	100	0	100	0	100	0	100	0
20	99.87	0.13	100.81	0.364	96.85	3.15	55.09	44.91	30.67	69.33	11.13	88.87	5.19	94.81
40	97.62	2.38	100.79	0.2862	94.66	5.34	52.67	47.33	22.06	77.94	6.3	93.7	2.662	97.34
60	98.84	1.16	100.81	0.3234	91.2	8.8	52.26	49.74	20.03	79.97	6.13	93.87	2.43	97.57



**Figura 12.** Perfiles de cadmio en solución a distintas concentraciones iniciales de metal. pH 8,  $t=60$  min.

La cantidad de cadmio en membrana se obtuvo mediante la diferencia entre el cadmio inicial y el cadmio remanente en el medio a los 60 minutos de extracción. Con dichos valores se construyeron los perfiles de cadmio en membrana mostrados en la Figura 13, en la cual se observa cómo la cantidad de metal extraído disminuye a medida que la concentración de cadmio inicial es mayor.



**Figura 13.** Perfiles de cadmio en membrana a distintas concentraciones iniciales de metal. pH 8, t=60 min.

A partir de los perfiles mostrados en la figura 12, resulta interesante observar que, al evaluar concentraciones de cadmio superiores a  $1 \times 10^{-3}$  M, prácticamente el metal no es extraído del medio. Si bien, se sabe que existe una cantidad de metal tal que, al ser extraída se producirá una saturación en la membrana, por lo que esta no podrá extraer más metal. Lo anterior debe implicar que, al evaluar concentraciones mayores la concentración de saturación, la cantidad extraída siempre sea constante (pues será la máxima cantidad que ingresará a la membrana), sin embargo, esto no se observó, es decir, cuando el cadmio inicial rebasaba una cierta concentración ( $1 \times 10^{-3}$  M), las membranas dejaban de extraer al metal. Este comportamiento ha sido reportado en otros trabajos para adsorción de cadmio u otros metales (54, 55). M. H. Nasir et al.(55) sugiere que la saturación del material depende de la concentración inicial del metal. A bajas concentraciones de metal, los sitios de adsorción pueden ser ocupados más rápidamente por este, dada su alta disponibilidad. Sin embargo, a concentraciones más altas, el metal debe difundir a la superficie del material por un proceso de difusión intraparticular y los iones hidrolizados difundirán más lentamente. En consecuencia a concentraciones mayores de metal en el medio, la cinética de extracción se hace más lenta.

Tras los primeros experimentos, en los que se estudiaron el efecto de la concentración inicial del metal, tiempo de extracción y pH, se concluye que

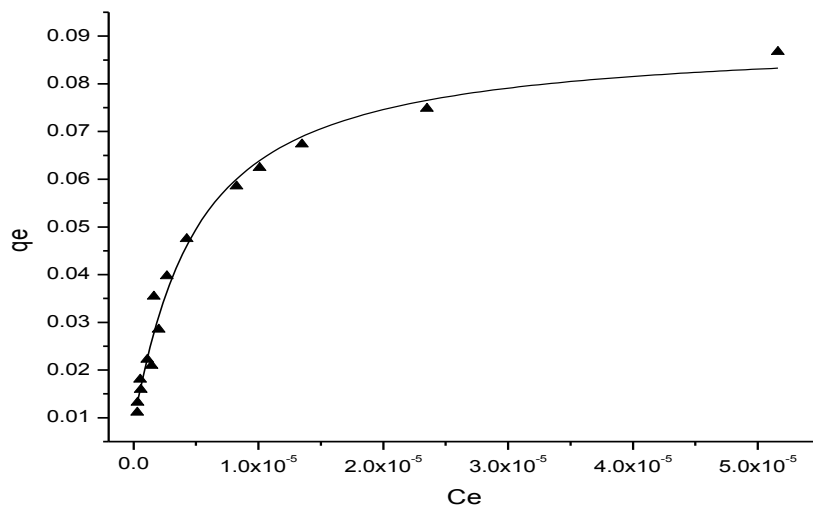
$$\%E_{Cd(II)} = f([Cd(II)]_{t=0}, t, pH, T)$$

Es decir que, el porcentaje de extracción de Cd(II) es función de la concentración  $Cd_{ac}$ , del tiempo de extracción, pH y de la temperatura. Sin embargo, este último factor no fue estudiado y se asume que fue constante a lo largo de cada experimento.

Para experimentos posteriores se evaluaron concentraciones intermedias de cadmio, entre  $5 \times 10^{-4}$  y  $1 \times 10^{-4}$  M o menores a esta última.

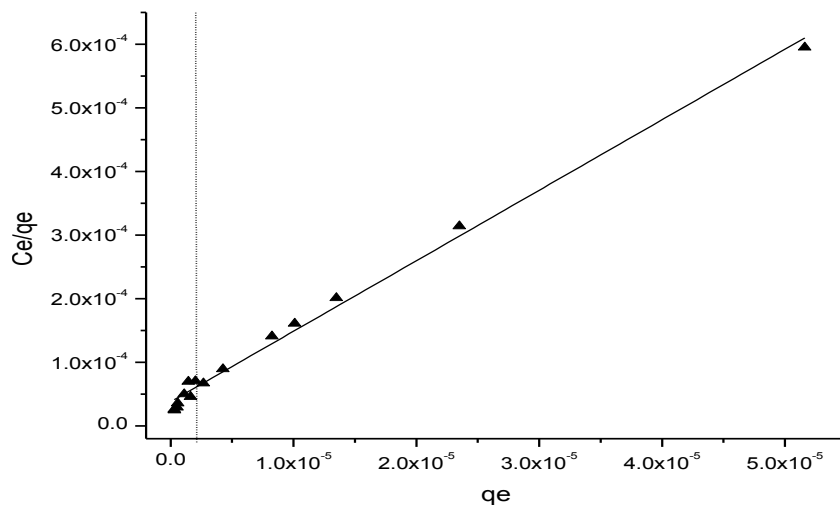
### 3.1.5 Isotherma de sorción

Para determinar el modelo de adsorción adecuado que describa al sistema Cd(II)/membrana, se graficó la concentración de Cd(II) en membrana;  $q_e$ , respecto a la concentración en solución de Cd(II) al equilibrio;  $C_e$ , obteniendo con ello el siguiente perfil, Figura 14. Las concentraciones que se trabajaron se ubican en un intervalo de concentraciones de  $6.94 \times 10^{-7}$  a  $3.82 \times 10^{-4}$  M.



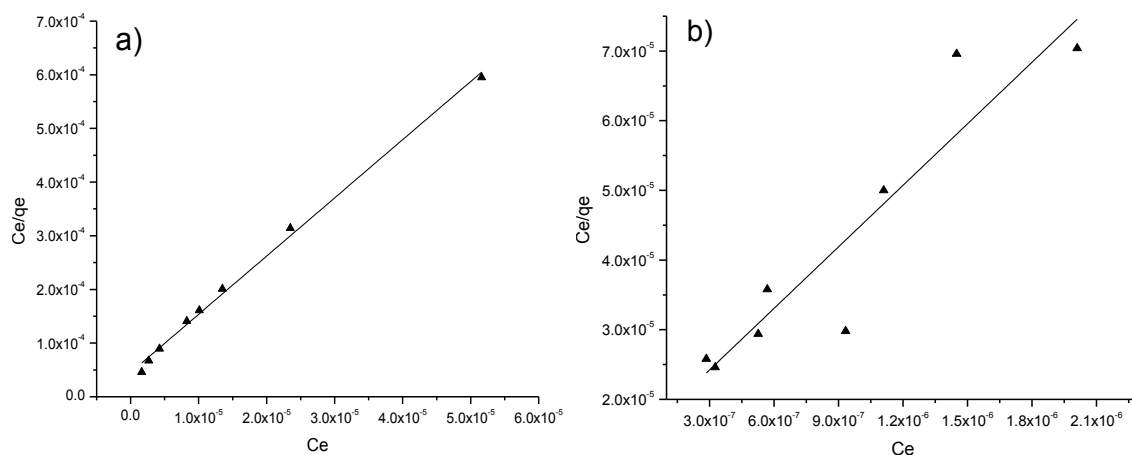
**Figura 14.** Isotherma de adsorción de Cd(II).  $q_e$  (mmol/g) en función de  $C_e$  (mmol/mL).

El perfil del gráfico muestra un comportamiento del tipo Langmuir. Para interpretar más en detalle la gráfica, se trabajó con la forma linealizada de la función  $C_e/q_e$  como función de  $C_e$ , Figura 15, la cual tiene un coeficiente de correlación  $R^2=0.9933$ , lo cual indica que los datos ajustan a un modelo de adsorción de monocapa con sitios homogéneos.



**Figura 15.** Forma linealizada de la isoterma de adsorción de Cd(II);  $C_e/q_e$  (g/mL) en función de  $C_e$  (mmol/mL).

A primera vista parece que la totalidad de los datos ajustan a la recta, sin embargo, es importante mencionar que en la región que comprende las concentraciones más bajas [ $1.11 \times 10^{-6}$  a  $9.33 \times 10^{-7}$  (mmol/mL)], los datos no ajustan totalmente a la recta, ya que existe gran dispersión de los datos; lo cual contrasta con lo observado en la región de las concentraciones más altas [ $1.63 \times 10^{-6}$  a  $5.16 \times 10^{-5}$  (mmol/mL)]. En la figura 15, esto se indica mediante una línea divisoria y se aprecia con mayor detalle en las figuras 16a y 16b.



**Figura 16.** Forma linealizada de la isoterma de adsorción de Cd(II);  $C_e/q_e$  en función de  $C_e$ .  
**a)** Distribución de los puntos en la región de concentraciones altas:  $1.63 \times 10^{-6}$  a  $5.16 \times 10^{-5}$ .  
**b)** Distribución de los puntos en la región de concentraciones bajas:  $9.33 \times 10^{-7}$  a  $1.11 \times 10^{-6}$ .

A partir de la figura 16a y 16b, se observa que el total de los datos, dentro del intervalo de concentraciones estudiadas, no ajustan completamente a un comportamiento lineal, es decir, a medida que el valor de  $C_e$  decrece se produce una mayor dispersión de los datos, siendo esto indicativo de que el modelo de monocapa no ajusta adecuadamente en dicho intervalo de concentraciones ( $1.11 \times 10^{-6}$  a  $9.33 \times 10^{-7}$ ), lo que se observa a partir del valor del coeficiente de correlación  $R^2=0.8421$ . Contrariamente, el intervalo que comprende las concentraciones ( $1.63 \times 10^{-6}$  a  $5.16 \times 10^{-5}$ ), muestra un mejor ajuste de los datos, Figura 16b. Para tal intervalo se obtiene un coeficiente de correlación  $R^2=0.9959$ . Con base en ello, es posible asumir que los datos ajustan a un modelo de adsorción de monocapa con sitios homogéneos.

A partir de ambos gráficos, Figura 16a y 16b, se determinaron las constantes de Langmuir, la capacidad de adsorción máxima de la monocapa, y los factores de separación (este últimos se presentan en la sección de anexos), cuyos valores respectivos fueron:

**TABLA 3.3** Parámetros obtenidos a partir de las ecuaciones de regresión de la forma linealizada de la isoterma de adsorción.

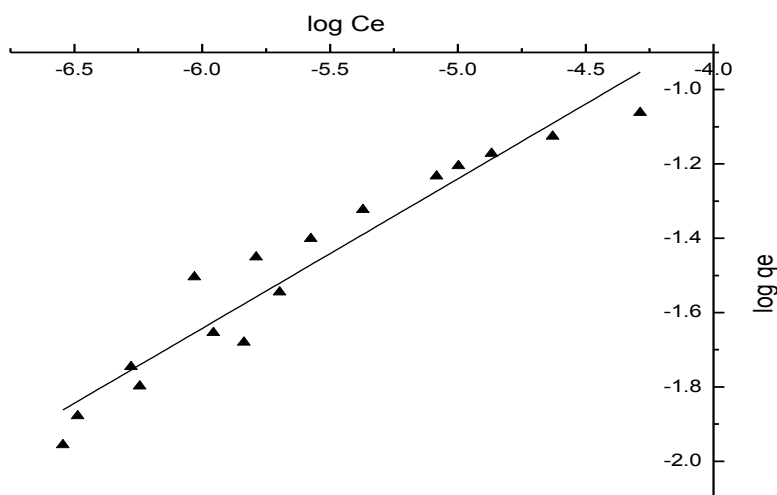
Parámetro	Intervalo de concentraciones, $C_e$ .	
	$C_e=(1.11 \times 10^{-6}$ a $9.33 \times 10^{-7})$	$C_e=(1.63 \times 10^{-6}$ a $5.16 \times 10^{-5})$
$K_L$	17.028	2.133
$q_{max}$	0.034	0.092

Las unidades correspondientes a de  $K_L$  son L/mg y para  $q_{max}$ , mmol/g.



A partir de la Tabla 3.3, se observa que la capacidad máxima adsorción calculada,  $q_{max}$ , disminuye a medida que la concentración de cadmio en solución al equilibrio,  $C_e$ , es menor, esto se debe a que en dicho intervalo el proceso de adsorción no depende de la concentración del metal(56), de ahí que exista una gran dispersión de los datos en tal intervalo.

Una vez calculados los valores del coeficiente de separación para ambos intervalos de concentración (Anexo A), se observa que los valores  $R_L$  comprenden valores entre cero y uno,  $0 < R_L < 1$ , lo cual es indicativo de que la adsorción del metal ocurre es favorable(57) y que los datos ajustan a una isoterma de tipo Langmuir. Sin embargo, a concentraciones bajas de  $C_e$ , los valores de  $R_L$  tienden a cero, lo cual es indicativo de que en dicho intervalo de concentración, el cadmio tiende a adsorberse de modo irreversible(28).



**Figura 17.** Forma linealizada de la isoterma de adsorción de Cd(II);  $C_e/q_e$  en función de  $C_e$ .

Por otro lado, al ajustar los datos al modelo de Freundlich en su forma lineal, Figura 17, se obtuvo un coeficiente de correlación  $R^2=0.9288$ , por lo cual se asume que los datos no ajustan adecuadamente a este modelo de adsorción, como ocurre con el modelo de Langmuir.

De acuerdo con lo reportado existen sorbentes, una gran mayoría de tipo natural, para la adsorción de cadmio en solución acuosa como son hongos, bacterias y levaduras. T. Fan et al. (58) reporta un valor de  $q_{max}=0.545$  mmol/g con *P. simplicissimum*, valor mayor a lo calculado. Otros como P. Chakravarty et al.(54) reportan  $q_{max}= 0.0948$  mmol/g con *Areca catechu*, valores similares al calculado y algunos otros materiales tienen menor capacidad, como los reportados por R. Singh et al. (59),  $q_{max}= 9.43 \times 10^{-4}$  mmol/g con *Trichoderma viridae*. Aunque la capacidad de adsorción máxima de la monocapa de cada material varía en un rango amplio, la comparación se complica tras observar las diversas condiciones experimentales (temperatura, pH) bajo las que se realizan los experimentos.

### 3.2 Influencia de la concentración inicial en el cociente de distribución del metal.

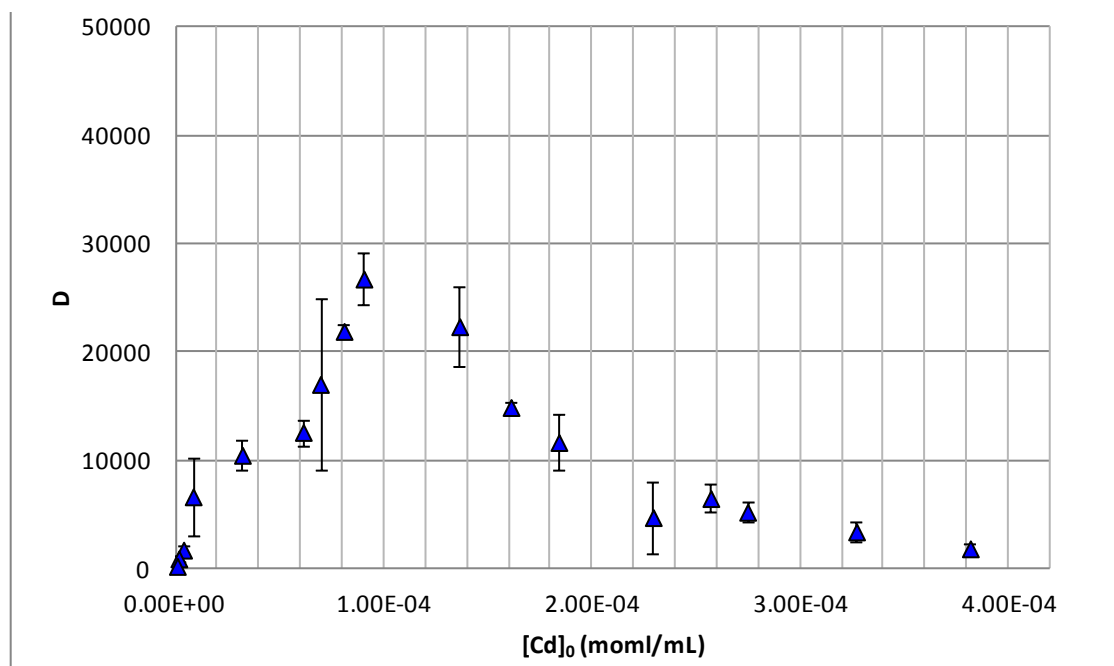
Frecuentemente el metal por extraer está involucrado en reacciones y equilibrios químicos ya sea en fase acuosa, la fase orgánica o en ambas fases. Las especies que intervienen en dichos equilibrios pueden tener distintas afinidades por las fases acuosa y orgánica. En dicho caso el

reparto del metal depende de la composición química del sistema. Desde el punto de vista analítico es importante determinar la eficiencia de la extracción, la cual depende del cociente entre las concentraciones analíticas totales del metal en cada una de las fases.

La IUPAC define al cociente de distribución como,  $D$ , como la relación entre la concentración analítica total del soluto  $M$ ,  $[Cd(II)]_{org}$ , en la fase orgánica; independientemente de la forma en la cual esté presente en la fase, y su concentración analítica total  $[Cd(II)]_{ac}$ , en la fase acuosa, cuyas unidades respectivas son: mmol/g y mmol/mL.

$$D = \frac{[Cd(II)]_{org}}{[Cd(II)]_{ac}}$$

El cociente de distribución  $D$ , indica cuántas veces más está concentrado el metal en la membrana respecto a la fase acuosa en condiciones de equilibrio. En la gráfica de la Figura 18 se muestra el comportamiento de  $D$  en función de la concentración inicial de cadmio. Las concentraciones estudiadas fueron  $6.94 \times 10^{-7}$  a  $3.84 \times 10^{-4}$  M. Se observa que a partir de  $3.2 \times 10^{-5}$  a  $1.84 \times 10^{-4}$  M la relación  $[Cd(II)]_{org} : [Cd(II)]_{ac}$  es mayor a 10,000, lo que indica la alta afinidad del metal por la membrana respecto a la fase acuosa. Esta afinidad alcanza su máximo a concentraciones de  $9.03 \times 10^{-5}$  M, ya que al incrementarse la concentración de cadmio en el medio  $D$  comienza a decrecer, la disminución en la afinidad del metal por la membrana afecta la extracción del metal, tal como se observó en los perfiles de la Figura 13 (55).



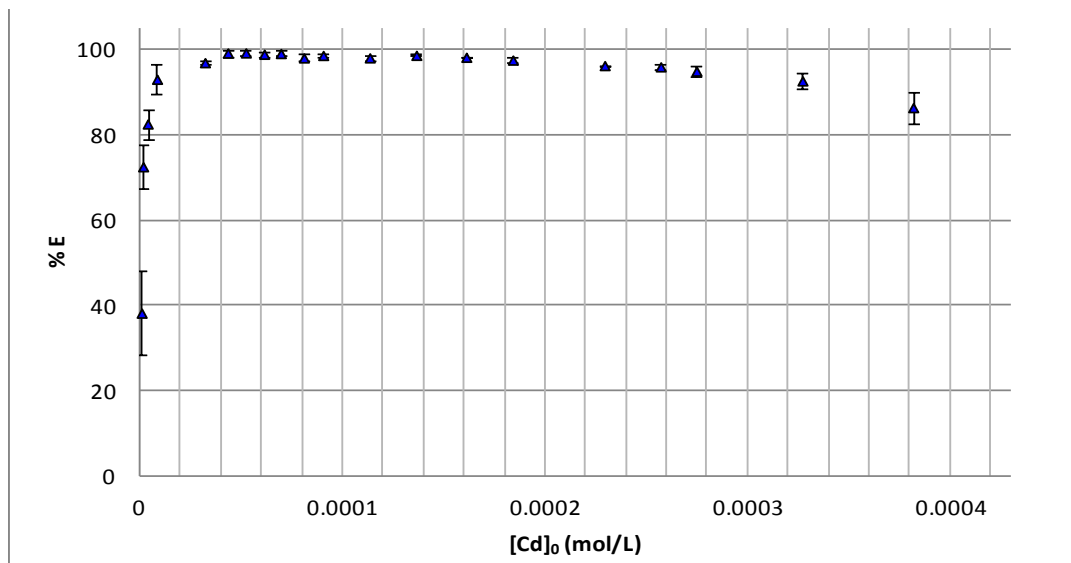
**Figura 18.** Gráfico de la variación del cociente de distribución del Cd(II) en función de la concentración inicial del metal.

### 3.3 Influencia de la concentración inicial en el porcentaje de extracción del metal.

El porcentaje de extracción, %E, de cadmio depende de la cantidad de especie que ha sido transferida de la fase acuosa a la fase orgánica, este porcentaje resulta de la relación:

$$\%E = \frac{\text{mmoles de cadmio en membrana}_{\text{al equilibrio}}}{\text{mmoles de cadmio en solución}_{\text{inicial}}} \times 100$$

En la Figura 19 se observa cómo varía la cantidad, en porcentaje, de metal que ha ingresado a la membrana como función de la concentración inicial de cadmio presente en la solución. El intervalo de concentraciones de cadmio estudiado fue de  $6.94 \times 10^{-7}$  a  $3.84 \times 10^{-4}$  M. En la región de concentración más baja ( $6.94 \times 10^{-7}$  M) el %E la extracción no es eficaz, pues se extrae solamente el 38.8% ( $\pm 9.9\%$ ). A medida que se incrementa la concentración de cadmio inicial, el porcentaje extraído aumenta hasta alcanzar un valor constante: 98.56% ( $\pm 0.73\%$ ) que es independiente de la concentración de cadmio inicial ( $3.20 \times 10^{-5}$  a  $1.84 \times 10^{-4}$  M). Esto último es posible, ya que, aunque D comienza a disminuir no lo hace de manera tan drástica, es decir, los valores de dicho cociente (mayores a 10,000) indican la alta afinidad que existe entre el metal y la membrana. Sin embargo, a concentraciones mayores de cadmio, %E comienza a decrecer (tendencia que continua incluso a concentraciones mayores a las mostradas en el gráfico). Como se ha mencionado anteriormente, es posible que esto ocurra por la variación en la cinética de extracción del metal causa de la difusión intraparticular y la lenta difusión de los iones hidrolizados.



**Figura 19.** Gráfico de la variación del porcentaje de extracción, %E, de Cd(II), en función de la concentración inicial del metal.

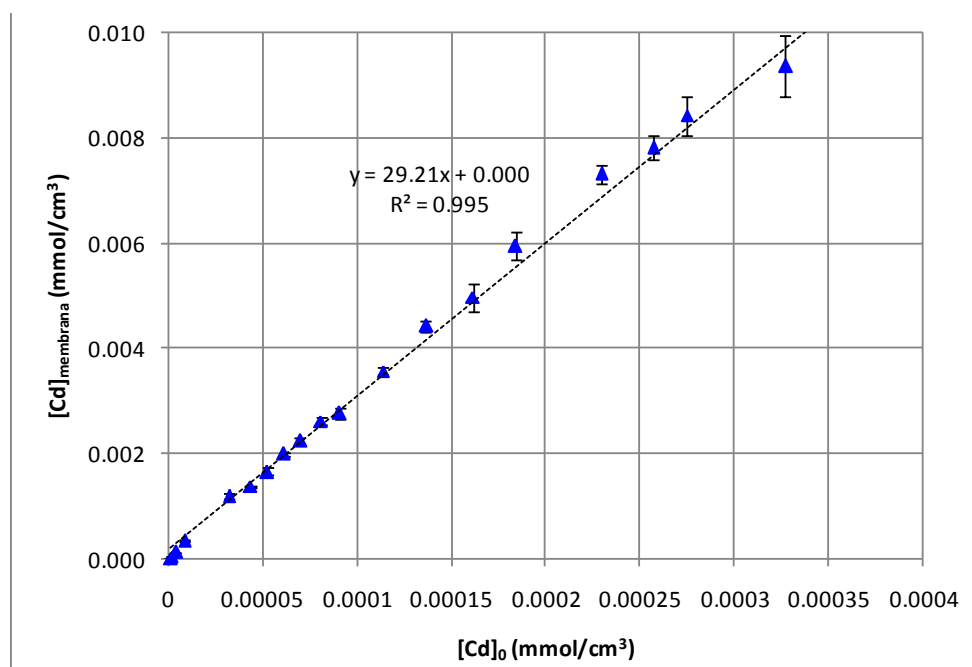
### 3.4 Factor de preconcentración.

El factor de preconcentración, E, permite definir cuánto metal puede ingresar a la membrana bajo la composición estudiada. Este factor se define del siguiente modo:

$$E = \frac{[Cd(II)]_{\text{membrana}}}{[Cd(II)]_{\text{inicial}}}$$

A diferencia del coeficiente de distribución, D, el factor de preconcentración, E, es una medida de la eficiencia que tiene la membrana para extraer al metal presente en el medio. El intervalo de concentraciones estudiado fue de  $6.94 \times 10^{-7}$  a  $3.84 \times 10^{-4}$  M, y se obtuvo la gráfica mostrada

en la Figura 20, en la cual se aprecia una relación lineal entre la concentración de cadmio en membrana y el incremento de la concentración de cadmio inicial en el medio. El valor de la pendiente hace referencia al factor de preconcentración, cuyo valor para este proceso es  $E \approx 29$ . Lo anterior indica que el cadmio se encuentra 29 veces más concentrado dentro de la membrana que en el medio; esta relación se mantiene independientemente de la concentración del metal en el medio acuoso. Al comparar el valor de  $E$  obtenido con lo reportado en la literatura, se observa que el factor de preconcentración de cadmio a partir de muestras de agua, varía de acuerdo con el material y agente extractante utilizado. Por ejemplo, Granado Castro, et al(60). reporta un factor de preconcentración,  $E=17.9$ , empleando membranas líquidas que contenían como extractante 2-APHB en tolueno; siendo este factor de preconcentración menor alcanzado por las PIMs utilizadas. Otros factores de preconcentración, son sin embargo, mucho más altos, como el reportado por Peng, J et al.(61), quien trabajó con membranas de fibra hueca utilizando como acarreador ditizona disuelta en 1-octanol y ácido oléico, alcanzando un factor de preconcentración,  $E=387$ . Los factores de preconcentración, varían de acuerdo al material, extractante y condiciones utilizadas, sin embargo, permite realizar la comparación de cuánto metal puede ingresar a la membrana bajo la composición estudiada.

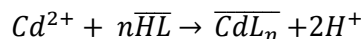


**Figura 20.** Gráfico del factor de preconcentración,  $E$ , de  $Cd(II)$ ; Concentración de  $Cd(II)$  en membrana ( $mmol/cm^3$ ) en función de la concentración inicial de  $Cd(II)$  en solución ( $mmol/cm^3$ ).

### 3.5 Determinación de la relación [metal]:[extractante].

Para determinar el número de moléculas de extractante unidas al  $Cd^{2+}$ , se realizaron experimentos de extracción sólido-líquido, en los cuales se varió la concentración de Kelex-100 en la membrana, manteniendo constantes la concentración de CTA y NPOE. Los siguientes valores fueron las variaciones en masa de Kelex-100 con las cuales se trabajó: 2, 3, 4, 5,8, 11, 13, 15 mg, cuyas variaciones en por ciento equivalen a 1.91, 2.8, 3.58, 4.6, 7.1, 9.27, 10.86 y 12.27%, respectivamente.

La formación de complejo entre el  $Cd^{2+}$  y Kelex-100, de acuerdo con Aguilar, et al.(38) ocurre a través de la siguiente reacción:



Donde  $\overline{HL}$  representa al extractante y  $\overline{CdL_n}$  representa a la especie extraída en la fase orgánica y  $n$  el número de moléculas del extractante. La constante de extracción,  $K_{ext}$ , para la reacción se encuentra dada por:

$$K_{ext} = \frac{[\overline{CdL_n}][H^+]^2}{[Cd^{2+}][\overline{HL}]^n}$$

Considerando que las especies predominantes del cadmio en las fases orgánica y acuosa son  $\overline{CdL_n}$  y  $Cd^{2+}$  respectivamente, la ecuación puede escribirse de la siguiente forma:

$$K_{ext} = \frac{[\overline{Cd(II)}][H^+]^2}{[Cd(II)][\overline{HL}]^n}$$

Como el balance de masa para el extractante se establece que:

$$C_{Kelex-100} = [\overline{HL}] + n[\overline{CdL_n}]$$

Entonces el segundo término de la ecuación,  $\overline{CdL_n}$ , puede ser despreciado, pues aunque se asume una extracción cuantitativa del metal, la relación [metal] : [extractante] utilizada implica que la concentración del metal es el reactivo limitante, por tanto,  $C_{Kelex-100} \approx \overline{HL}$ . Por otro lado, el cociente de distribución del Cd(II) se define del siguiente modo:

$$D = \frac{[\overline{Cd(II)}]}{[Cd(II)]}$$

Donde  $[\overline{Cd(II)}]$  y  $[Cd(II)]$  representan la concentración total del metal en el equilibrio en las fases orgánica y acuosa, respectivamente. Por lo que la  $K_{ext}$  puede expresarse como:

$$K_{ext} = \frac{D[H^+]^2}{[\overline{HL}]^n}$$

Despejando D de la ecuación, se tiene:

$$D = \frac{K_{ext}[\overline{HL}]^n}{[H^+]^2}$$

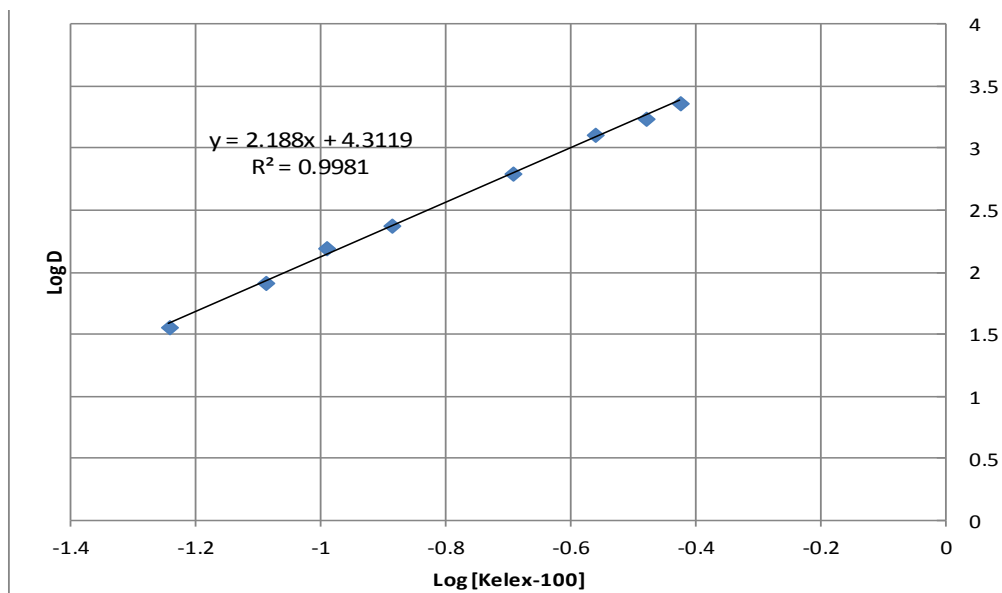
Al aplicar logaritmos a ambos lados de la ecuación:

$$\log D = \log K_{ext} + n \log [\overline{HL}] - 2 \log [H^+]$$

O lo que es igual;

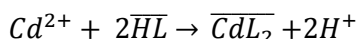
$$\log D = \log K_{ext} + 2pH + n \log [\overline{HL}]$$

Al graficar el  $\log D$  en función del  $\log[\text{Kelex-100}]$  libre, se obtiene una línea recta, tal como se muestra en la Figura 21, con ordenada al origen igual a  $K_{ext} + 2pH$  y una pendiente  $n$  el número de moléculas de Kelex-100 que complejan al  $\text{Cd}^{2+}$  en la reacción de extracción.



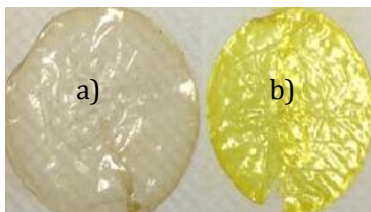
**Figura 21.** Variación del log del coeficiente de distribución,  $D$ , de  $\text{Cd(II)}$  en función del log de la concentración total de extractante;  $\log [\text{Kelex-100}]$ .

A  $\text{pH}=8$ ,  $\log K_{ext} = -11.69$  y la pendiente para la extracción de cadmio corresponde a un valor de  $n=2.188$ , dichos resultados son congruentes con lo reportado por Aguilar, et al.(38), a partir de lo cual se establece que el modelo de extracción es el siguiente:



### 3.6 Cuantificación del metal con espectroscopía ultravioleta-visible.

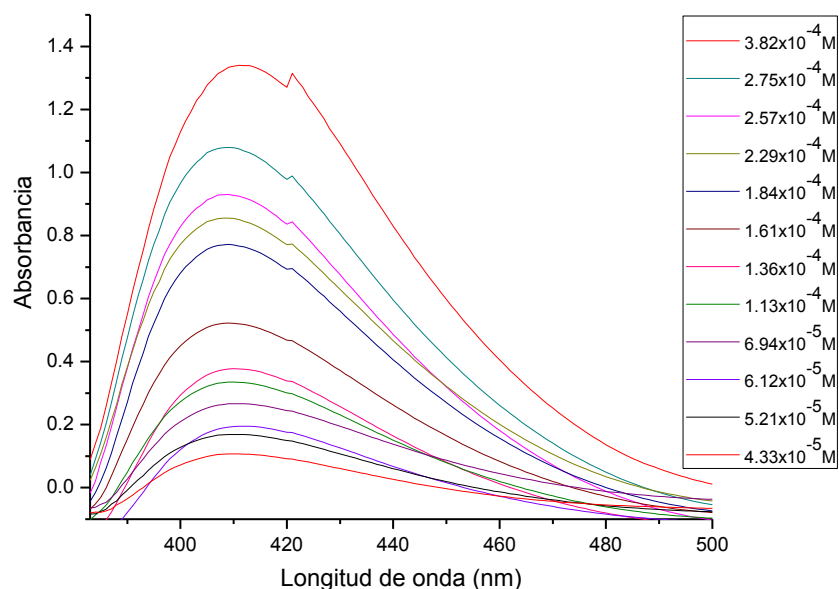
Como resultado de la formación del complejo metal-extractante durante la extracción, las membranas adquirieron una coloración; pasando de una apariencia traslúcida a una coloración amarilla (Figura 22), por tal característica se consideró la posibilidad de determinar la cantidad de  $\text{Cd}^{2+}$  complejoado al Kelex-100 midiendo la absorbancia del complejo en función de la concentración inicial de la solución, a través de espectroscopía ultravioleta-visible.



**Figura 22.** Apariencia de una PIM: a) antes de la extracción de cadmio b) después de la extracción de cadmio.

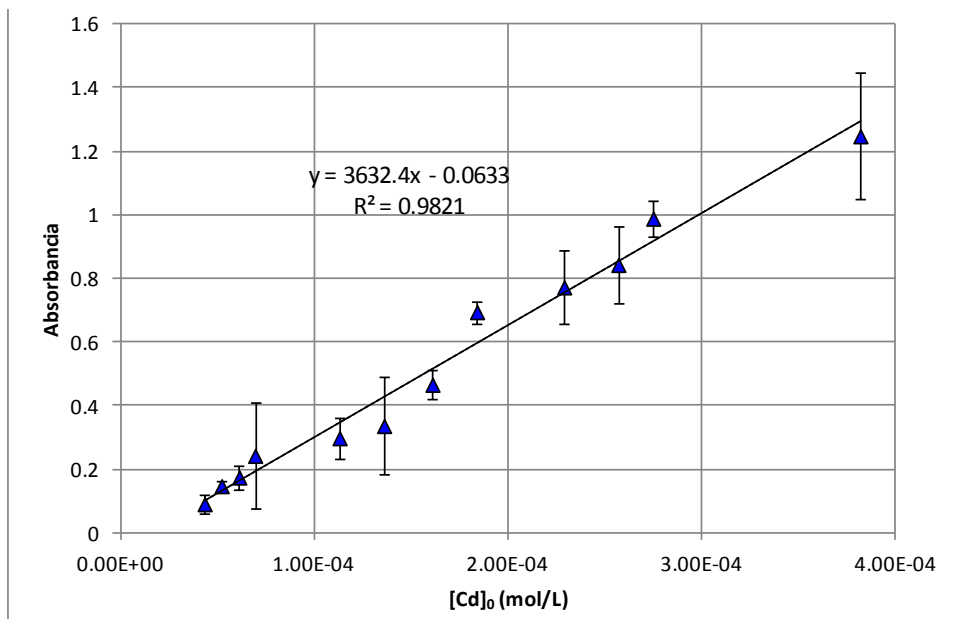
En Figura 23 se comparan algunos espectros de membranas sumergidas en soluciones de cadmio a distintas concentraciones. Es posible observar que la intensidad en la absorbancia

(producida por el complejo metal-extractante) de cada espectro varía de acuerdo con la concentración inicial de cadmio en el medio. Tras estas observaciones se construyó la curva de calibración para la posterior cuantificación del metal.



**Figura 23.** Espectros UV-Vis de membranas sometidas a extracción de Cd(II) con distintas concentraciones iniciales del metal. Rango de longitud de onda: 500-383nm.

Para trabajar los espectros, se fijó una longitud de onda,  $\lambda = 421\text{nm}$ , como referencia para emplear los correspondientes valores de absorbancia y construir la curva de calibración. Cada concentración se trabajó por triplicado y las concentraciones utilizadas para construir la curva fueron:  $4.33 \times 10^{-5}$ ,  $5.21 \times 10^{-5}$ ,  $6.12 \times 10^{-5}$ ,  $6.94 \times 10^{-5}$ ,  $1.13 \times 10^{-4}$ ,  $1.36 \times 10^{-4}$ ,  $1.61 \times 10^{-4}$ ,  $1.84 \times 10^{-4}$ ,  $2.29 \times 10^{-4}$ ,  $2.57 \times 10^{-4}$ ,  $2.75 \times 10^{-4}$ ,  $3.82 \times 10^{-4}\text{M}$ . Cabe mencionar que para la construcción de la gráfica se trabajó con algunas concentraciones mayores a  $3.82 \times 10^{-4}\text{M}$ , sin embargo, la absorbancia del complejo metal-extractante contenido en las membranas decrecía, pues de acuerdo con la Figura 19, el porcentaje de extracción, %E, comienza a decrecer a medida que la concentración inicial de cadmio en el medio es mayor y como consecuencia se produce un decrecimiento en la señal de absorbancia producida por el complejo, dado que reaccionan cantidades cada vez menores de  $\text{Cd}^{2+}$ .



**Figura 24.** Absorbancia de membranas en función de la concentración de Cd(II) inicial.

A partir de la curva obtenida, Figura 24, que correlaciona absorbancia de las membranas y la concentración inicial del metal, se realizó la cuantificación de cadmio en algunas muestras con cadmio a diferentes concentraciones, cada concentración se trabajó por triplicado. En la Tabla 3.4 se muestran los resultados de dichas cuantificaciones:

**Tabla 3.4** Comparación de los valores de concentración medidos por la curva UV-Vis y absorción atómica.

Membrana	Concentración real (FAAS)	Absorbancia ( $\lambda=421\text{nm}$ )	Concentración calculada (UV-Vis)
1	$3.64 \times 10^{-4}$	1.3764	$3.61 \times 10^{-4}$ ( $\pm 2.08 \times 10^{-5}$ )
2	$8.67 \times 10^{-5}$	0.53	$1.29 \times 10^{-4}$ ( $\pm 1.41 \times 10^{-5}$ )
3	$5.13 \times 10^{-5}$	0.324	$7.17 \times 10^{-5}$ ( $\pm 1.45 \times 10^{-5}$ )

A los resultados obtenidos se les realizó una prueba *t* pareada para determinar si entre la concentración medida a través de absorción atómica y los valores calculados a partir de la curva de calibración existía una diferencia estadísticamente significativa. Para un  $\alpha=95\%$  se obtuvo un valor de  $P=0.267$ . Cuando  $P>0.05$ , se concluye que no hay prueba que sugiera la existencia de una diferencia estadísticamente significativa entre ambos grupos de datos.

Para la construcción del modelo de calibración con los espectros de ultravioleta visible se presentaron algunas complicaciones en el pretratamiento espectral dificultando la construcción del mismo, puesto que los valores calculados por el modelo resultaban en predicciones deficientes.

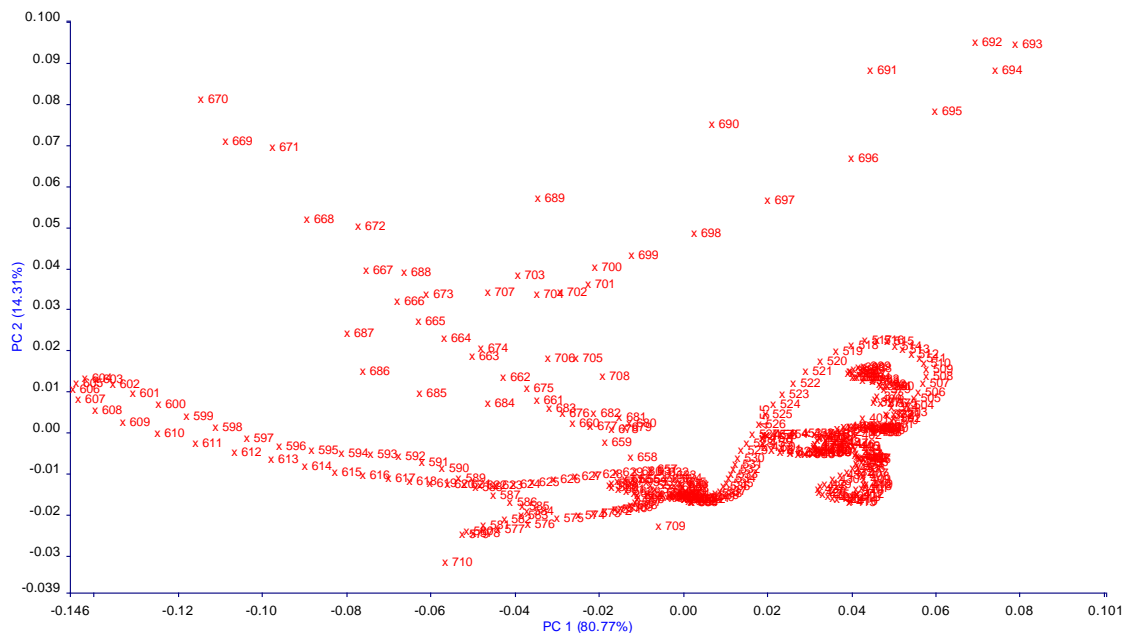


### 3.7 Análisis multivariable de los datos de IR para la cuantificación del metal.

A partir de los espectros de la región lejana del infrarrojo (FIR) e infrarrojo medio (MID-IR) se construyeron dos modelos de calibración por PLS, para lo cual se emplearon como estándares 15 membranas con distintas concentraciones de Cd; en un rango de  $4.33 \times 10^{-5}$  a  $3.82 \times 10^{-4}$  M. La propiedad de interés fue la concentración de cadmio en solución. A continuación se describe la construcción, validación y aplicación a muestras reales de ambos modelos.

#### 3.7.1 Modelo de calibración con espectros en el IR lejano.

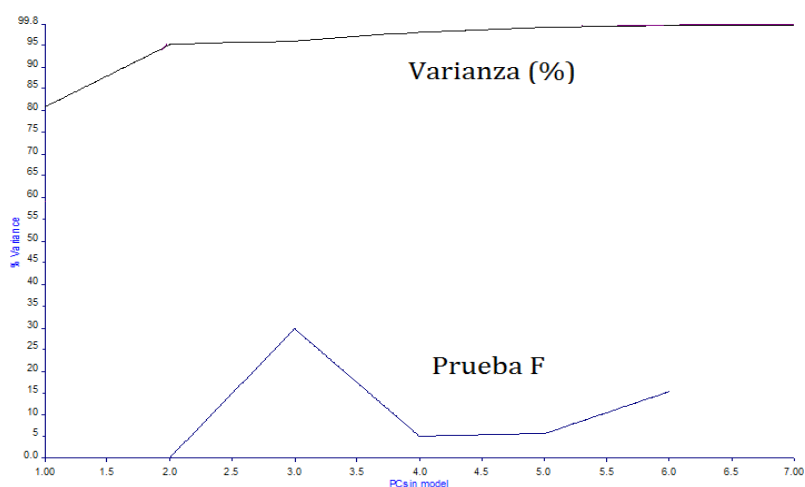
Para la construcción del modelo no se aplicó ningún pretratamiento espectral a los datos de IR lejano y se trabajó en un rango de número de onda de 710 a 370  $\text{cm}^{-1}$ , ya que de acuerdo con la Figura 25 que grafica los PC2 en función de los PC1, bajo estas condiciones espectrales es posible explicar el 80.77% de la variación de los espectros tan sólo para el primer componente (PC1), lo cual resulta indispensable para la construcción del modelo; es decir, el PC1 siempre debe explicar la mayor variación entre datos.



**Figura 25.** Representación del comportamiento de los componentes principales que explica el 80.77% de la variación de los espectros para el PC1.

Por otro lado se observa que las zonas de mayor influencia son a números de onda alrededor de 600, 670 y 690  $\text{cm}^{-1}$ . La región lejana del infrarrojo es una zona que aporta información sobre las vibraciones de moléculas que contienen átomos pesados(62), sin embargo, la asignación de las bandas correspondientes resulta más complicada, dada la información reportada. Pese a que los primeros PCs son importantes e intentan explicar la máxima variabilidad entre los datos, PLS es un método de máxima varianza, por lo que busca un número de PCs adecuados.

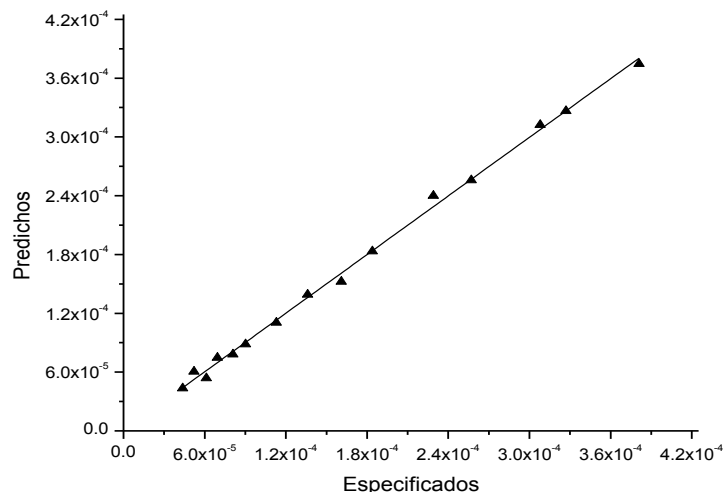
En la Figura 26 es posible apreciar dos curvas; la curva superior grafica el porcentaje de varianza de los datos en función del número de PCs. Esta curva se explica del siguiente modo, en el plano comprendido por los factores y scores se realiza una regresión que pasa a través de todos los puntos de dicho plano, intentando explicar la máxima varianza posible de los datos, detectando con ello a los componentes principales (PCs). Es decir, cada PC explicara cierto porcentaje de la varianza. El primero explicará la varianza total mientras que los posteriores la varianza residual, hasta encontrar un número adecuado de PCs. Para el caso de la figura 26, se observa que para explicar el 99.73% de varianza son adecuados 6 componentes principales. Si bien, un número mayor de PCs podría explicar casi el 100% de la varianza entre los datos, ello daría lugar a un sobreajuste, lo cual incrementaría el error en las predicciones, es decir, el modelo sería sensible a cualquier tipo de variación, por ejemplo fluctuaciones del equipo o composición de la membrana.



**Figura 26.** Gráfica que representa el comportamiento del porcentaje de varianza en función del número de componentes del modelo.

Por otro lado, en la misma Figura 26, se observa otra curva en la parte inferior, esta corresponde al estadístico F, el cual aplica el programa internamente para verificar que los PCs obtenidos en cada ocasión (entiéndase que los PCs se obtienen consecutivamente), son estadísticamente significativos, además de que su varianza debe ser baja. Como se aprecia en misma Figura 26, la curva de la prueba F se detiene a un valor de PCs=6, mientras que la curva de la varianza continúa, lo cual significa que el software ha detectando más PCs para explicar la varianza, sin embargo, al rebasar 6 PCs estos ya no son estadísticamente significativos.

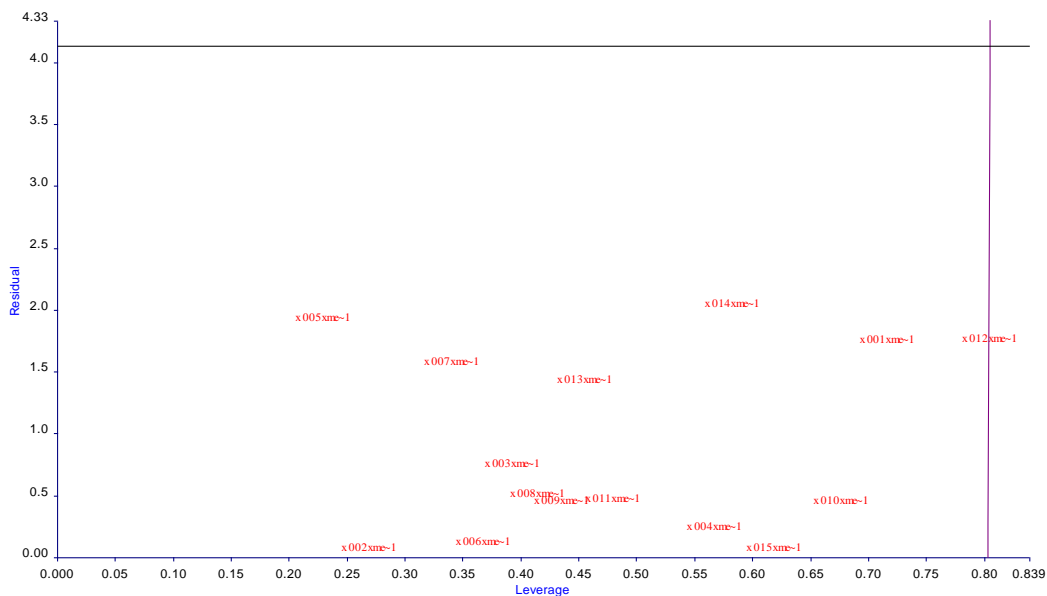
El modelo PLS obtenido se muestra en la Figura 27, los valores graficados corresponden a los valores predichos por el programa *Spectrum Quant +* en función de los valores especificados, estos últimos corresponden a la concentración real de cadmio en solución. Cabe mencionar que este es un gráfico peculiar, ya que se grafican los valores de concentración calculados contra los valores reales de concentración; la relación lineal muestra la capacidad que ha tenido el programa para predecir la concentración del metal a partir de la descomposición espectral y la aplicación del algoritmo de mínimos cuadrados parciales, PLS.



**Figura 27.** Gráfica del modelo de calibración de los espectros de infrarrojo lejano. Valores predichos en función de valores especificados.

En la Figura 28 se muestran los residuales en función del leverage. En estadística, los residuales son la diferencia entre el valor real y el valor calculado, es decir, variaciones que el modelo no logró explicar. El leverage o apalancamiento indica qué tan lejos (en términos de error de predicción) se encuentra un valor observado respecto a la media de otras observaciones dentro de una recta de regresión. La presencia de puntos de leverage tiene una influencia negativa, ya que puede modificar la pendiente de la curva.

A través de la figura 28 es posible identificar los valores atípicos y los puntos de leverage al mismo tiempo. Los residuales se distribuyen aleatoriamente, es decir, no muestran una tendencia, la cual indicaría influencia de alguna variable sobre los datos. Por otro lado, dado que los datos se encuentran dentro del área (indicada por dos rectas), éstos no se consideran como anómalos ni afectan los valores de los estimadores por lo que es factible su inclusión para la construcción del modelo.

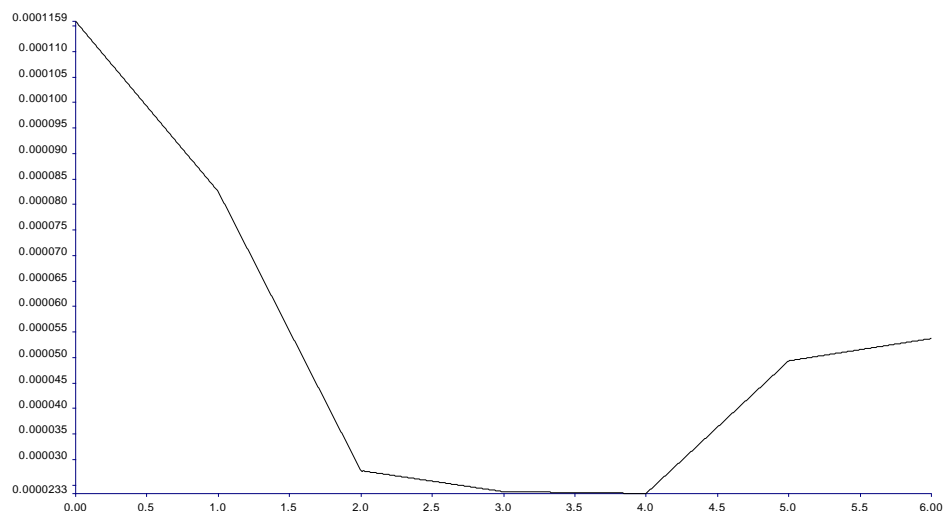


**Figura 28.** Comportamiento de los residuales en función del leverage.

### 3.7.1.1 Evaluación del modelo.

Para realizar la evaluación y optimización de un modelo de calibración multivariada se debe llevar a cabo una validación al mismo, dicha validación puede ser efectuada de dos modos distintos: el primero es una validación conocida como validación cruzada, que consiste en eliminar un estándar a la vez, y a este mismo tratarlo como una muestra, el proceso se repite con todos los estándares y se obtiene una serie de estadísticos que permiten evaluar al modelo. La segunda forma de validación es la validación independiente, que consiste en un conjunto de muestras independientes a los estándares pero de concentraciones conocidas, los estadísticos generados para esta última no deben ser confundidos con los correspondientes a la validación del método, que evalúan al modelo a partir de muestras desconocidas.

Para la evaluación del modelo construido con espectros de FIR, se realizó una validación independiente, con un total de 5 muestras obtenidas bajo las mismas condiciones que los espectros estándares. Las concentraciones de cadmio en membrana analizadas, fueron:  $3.56 \times 10^{-4}$ ,  $2.12 \times 10^{-4}$ ,  $8.36 \times 10^{-5}$ ,  $6.8 \times 10^{-5}$  y  $5.07 \times 10^{-5}$  M.



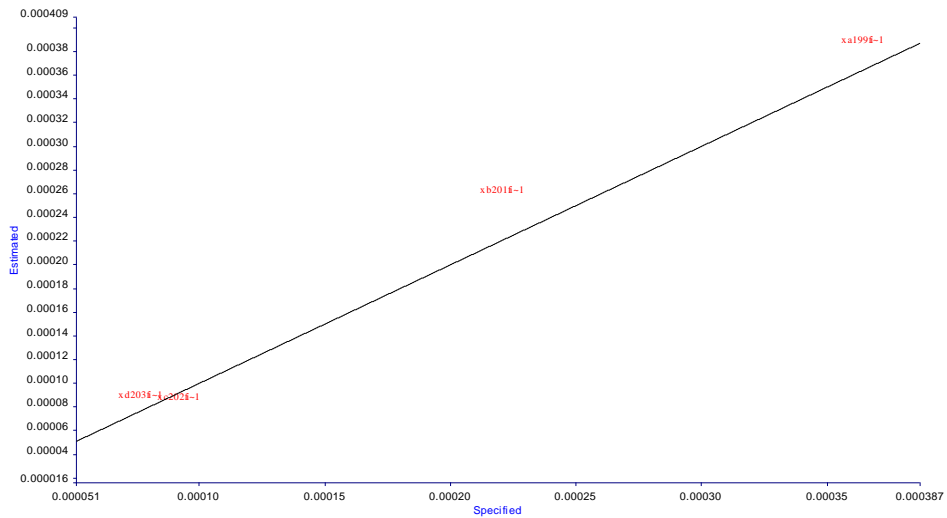
**Figura 29.** Variación del error estándar de predicción (SEP) en función del número de componentes principales (PCs).

La Figura 29 muestra cómo varía el error estándar de predicción (SEP) en función de los CPs. El SEP se define como la desviación estándar de las diferencias entre los valores de referencia y los valores estimados para las muestras del conjunto de validación(48); menores valores de SEP indican que los valores de predicción se acercan más a los valores de referencia, mejorando así la predicción. En la Figura 29 se observa que el SEP disminuye cuando se realiza la estimación con 4 CPs, sin embargo el número de CPs estimados para el set de validación debe coincidir con los CPs del modelo, por lo que emplean 6 CPs aún cuando se observa que este incrementa. Los valores obtenidos se muestran en la Tabla 3.5, cuya variación resulta de lo antes mencionado.

**Tabla 3.5** Concentraciones de cadmio calculadas para los estándares del set de validación.

Concentración real	Concentración calculada
$3.56 \times 10^{-4}$	$4.18 \times 10^{-4}$
$2.12 \times 10^{-4}$	$3.08 \times 10^{-4}$
$8.36 \times 10^{-5}$	$1.18 \times 10^{-4}$
$6.8 \times 10^{-5}$	$6.09 \times 10^{-5}$
$5.07 \times 10^{-5}$	$5.7 \times 10^{-5}$

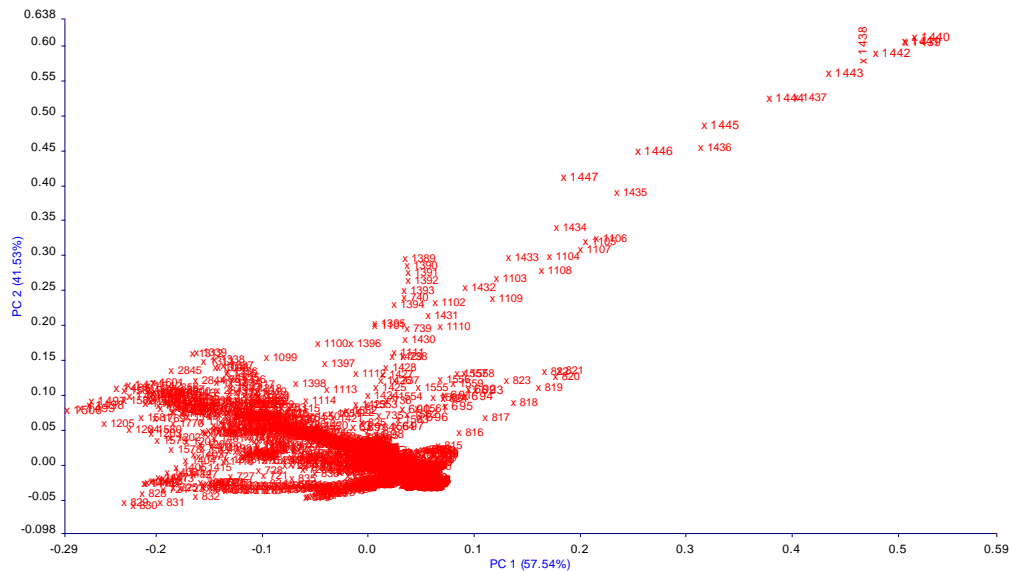
En la Figura 30 se presentan graficados los datos de la Tabla 3.5 donde se aprecia que existe una relación lineal entre los valores especificados y los valores predichos, por lo cual la validación del método resulta adecuada.



**Figura 30.** Comportamiento de los estándares del set de calibración. Valores predichos en función de los valores especificados.

### 3.7.2 Modelo de calibración con espectros en el IR medio.

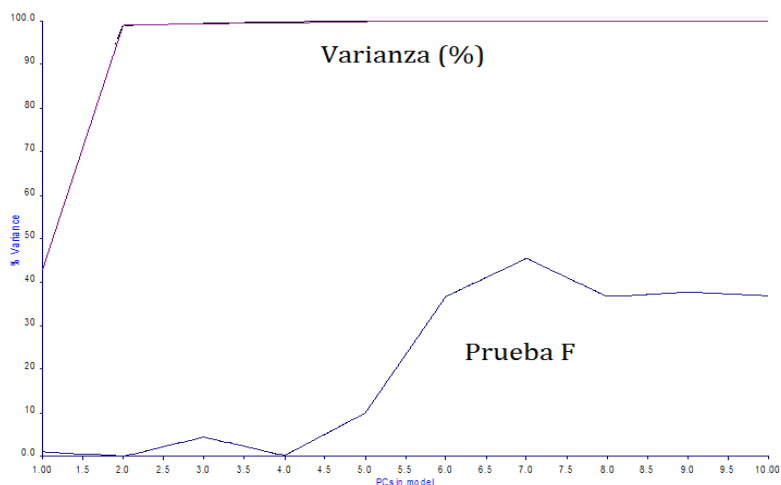
Para la construcción del modelo no se aplicó ningún pretratamiento a los espectros de IR medio y se trabajó en un rango de número de onda de 2900 a 400  $\text{cm}^{-1}$ . De acuerdo con la Figura 31 que grafica los PC2 en función de los PC1; bajo estas condiciones espectrales el PC1 explica el 57.54% de la variación entre los espectros. La mayor influencia en la variación de los espectros ocurre por las señales producidas alrededor de 1440  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figura 31.** Representación del comportamiento de los componentes principales que explica el 57.54% de la variación de los espectros para el PC1.

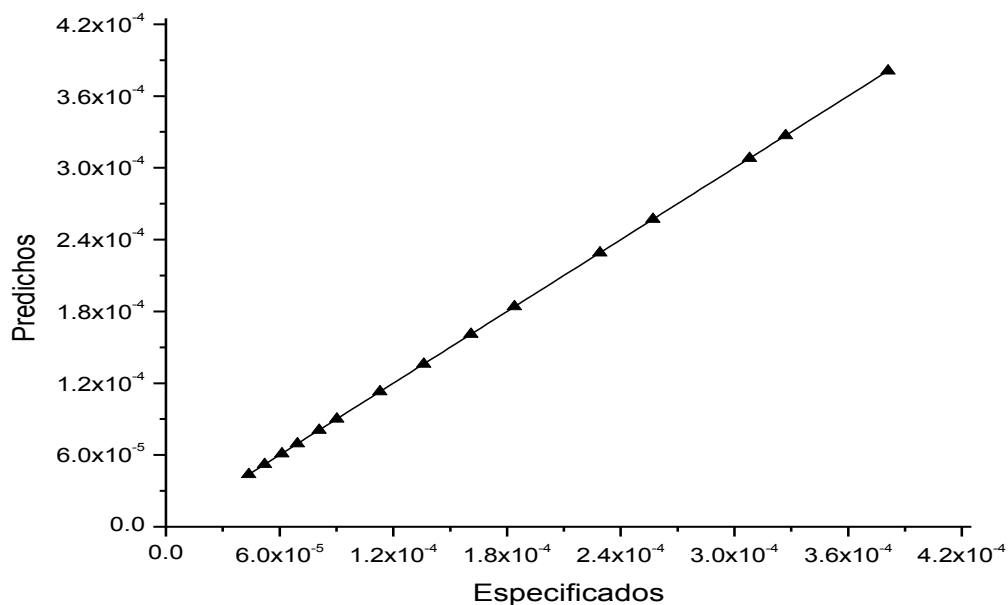
El porcentaje de varianza de los datos en función del número de PC se muestra en la Figura 32. De acuerdo con la curva correspondiente al porcentaje de varianza (curva superior), utilizando 10 PCs, el modelo logra explicar el 99.98% de la varianza. Sin embargo como se

observa en la curva correspondiente a la prueba estadística F, este tiene una alta varianza si se le compara con el valor de F para un número de PCs=4, no obstante, el programa determinó que resultan más adecuados 10 PCs, ya que con un número mayor, aunque sería posible explicar un porcentaje de varianza mayor, estos ya no sería estadísticamente significativos para modelar los espectros.



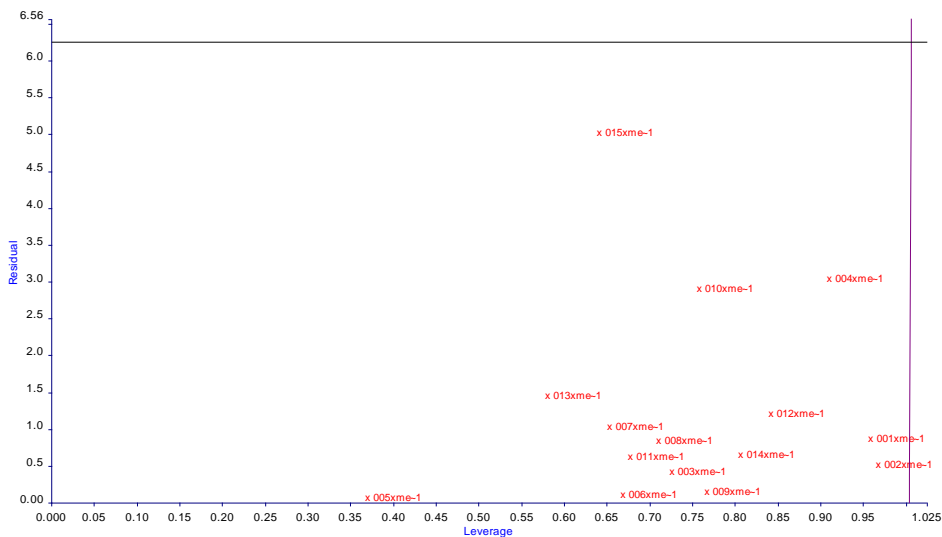
**Figura 32.** Gráfica que representa el comportamiento del porcentaje de varianza en función del número de componentes del modelo.

El modelo PLS obtenido del conjunto de estándares de los espectros de infrarrojo medio se muestra en la Figura 33, los valores graficados corresponden a los valores predichos por el programa *Spectrum Quant +* en función de los valores especificados (concentración real de cadmio en solución).



**Figura 33.** Gráfica del modelo de calibración de los espectros de infrarrojo medio. Valores predichos en función de valores especificados.

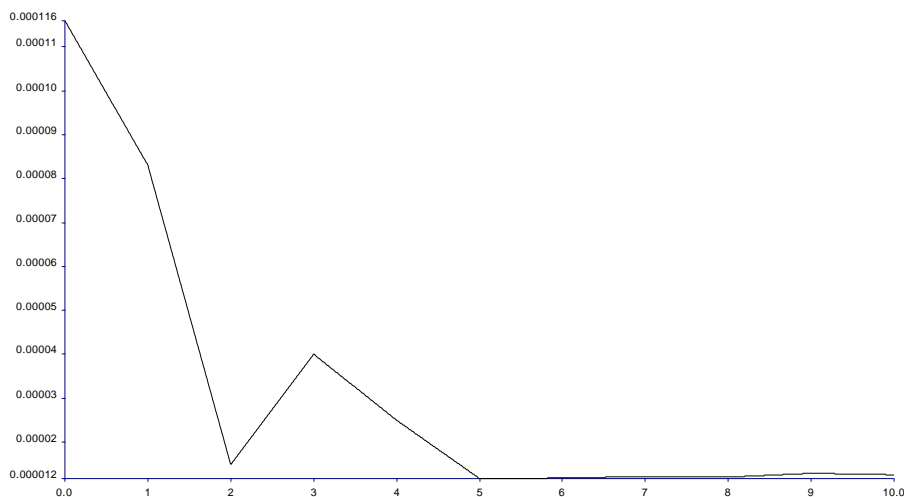
En la gráfica de la Figura 34 se muestra la dispersión de los residuales en función del leverage, Los residuales se distribuyen aleatoriamente, lo que indica que no existe influencia de alguna variable sobre los datos. Por otro lado, los datos se encuentran dentro del área (indicada por dos rectas), por lo cual ninguno es considerado como anómalo o nivelador para su inclusión como estándar del modelo de calibración. Tampoco se encontró la existencia de puntos de leverage que afectaran la pendiente del modelo.



**Figura 34.** Comportamiento de los residuales en función del leverage.

### 3.7.2.1 Evaluación del modelo.

Al igual que en la validación del modelo obtenido con espectros de FIR, se realizó una validación de tipo independiente que contó de 5 muestras tratadas bajo las mismas condiciones que los estándares. Las concentraciones de cadmio en membrana analizadas, fueron:  $3.56 \times 10^{-4}$ ,  $2.12 \times 10^{-4}$ ,  $8.36 \times 10^{-5}$ ,  $6.8 \times 10^{-5}$  y  $5.07 \times 10^{-5}$  M.



**Figura 35.** Variación del error estándar de predicción (SEP) en función del número de componentes principales (PCs).

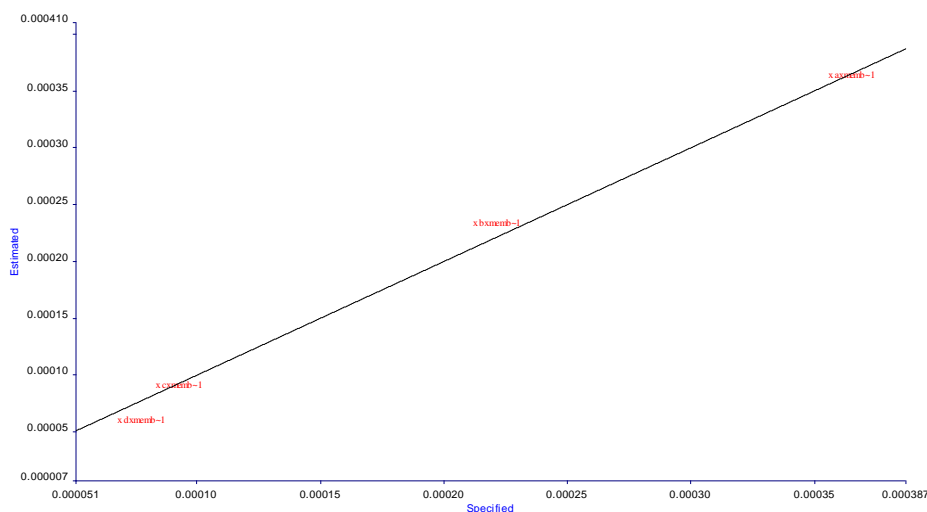


En la Figura 35 se muestra la variación del error estándar de predicción (SEP) en función de los PCs. Se observa que el SEP con 10 PCs es muy bajo, aunque esta tendencia ocurre desde los 5 primeros PCs, su número debe coincidir con los PCs de los estándares. Las concentraciones calculadas para las muestras de la validación independiente se muestran en la Tabla 3.6

**Tabla 3.6** Concentraciones de cadmio calculadas para los estándares del set de validación.

Concentración real	Concentración calculada
$3.56 \times 10^{-4}$	$3.595 \times 10^{-4}$
$2.12 \times 10^{-4}$	$2.012 \times 10^{-4}$
$8.36 \times 10^{-5}$	$8.299 \times 10^{-5}$
$6.8 \times 10^{-5}$	$5.27 \times 10^{-5}$
$5.07 \times 10^{-5}$	$2.997 \times 10^{-5}$

El comportamiento que se aprecia entre los valores predichos en función de los especificados se muestra en la Figura 36, cuya tendencia es de tipo lineal. Así, el modelo obtenido resulta adecuado para realizar la predicción de concentración de cadmio. Cabe mencionar que a medida que la concentración del metal decrece, el error en la predicción es mayor, ya que los valores calculados difieren en mayor medida respecto a la concentración real, Tabla 3.6.



**Figura 36.** Comportamiento de los estándares del set de calibración. Valores predichos en función de los valores especificados.

### 3.8 Coeficiente de concordancia y prueba F de los modelos.

En ocasiones cuando los resultados de dos métodos (en este caso absorción atómica y los modelos de calibración multivariada) tienen un coeficiente de correlación ( $r$ ) alto, este suele ser considerado como un indicador de acuerdo entre los datos. No obstante, una alta correlación no necesariamente significa acuerdo entre ambos métodos(63). Por lo cual resulta necesaria la aplicación de pruebas estadísticas que permitan determinar que dicha correlación existe. Una forma de evaluar la fuerza de relación entre datos es mediante el coeficiente de concordancia ( $r_c$ ), el cual evalúa el acuerdo entre dos lecturas que caen en una línea de  $45^\circ$ (64) que pasa a través del origen y se calcula como sigue:

$$r_c = \frac{2S_{TR}}{S_T^2 + S_R^2 + (T - R)^2}$$

Donde,  $S_{TR}$  es la covarianza entre el método de prueba y el método de referencia,  $S_T^2$  es la varianza del método de prueba,  $S_R^2$  la varianza del método de referencia, T y R las medias respectivas del método de prueba y el método de referencia. De acuerdo al valor de  $r_c$  la correlación entre datos puede considerarse como:

**Tabla 3.7** Clasificación de la fuerza de acuerdo entre grupos de datos.

Valor de $r_c$	Fuerza de acuerdo
<0.90	Pobre
0.90-0.95	Moderada
0.95-0.99	Substantial
>0.99	Casi perfecta

Los valores de  $r_c$  para los modelos de calibración se muestran a continuación:

**Tabla 3.8** Coeficiente de concordancia ( $r_c$ ) para el conjunto de datos de los modelos de calibración.

Modelo	Coeficiente de concordancia ( $r_c$ )
FIR	0.9885
MID-IR	0.9894

Dados los valores de  $r_c$  de ambos modelos, que cabe mencionar son muy similares, se considera una concordancia substancial entre los valores observados y valores predichos de ambos modelos.

Otro modo de evaluar los modelos es de acuerdo a su distribución a través de una prueba F, la cual se obtiene de la ecuación de la recta predichos=f(especificados). Si el ajuste es adecuado, se esperará que la pendiente  $\beta_1=1$  y la ordenada al origen  $\beta_0=0$ . Para la aplicación del estadístico es necesario plantear una prueba de hipótesis que considere los valores de la pendiente ( $b_1$ ) y la ordenada al origen ( $b_0$ ) estimados a partir de la regresión lineal. La hipótesis alterna puede ser estimada a partir de:

$$F = \frac{(\beta_0 - b_0)^2 + 2\bar{x}(\beta_0 - b_0)(\beta_1 - b_1) + (\sum x_i^2/n)(\beta_1 - b_1)^2}{2S_e^2/n}$$

Donde  $\beta_0=0$ ,  $\beta_1=1$ ,  $b_0$ =ordenada,  $b_1$ =pendiente y  $S_e = \sqrt{\frac{\sum(y_i - \hat{y}_i)^2}{n-2}}$

Por otro lado, se establecen como hipótesis nula ( $H_0$ ) e hipótesis alterna ( $H_1$ ), lo siguiente:

$$H_0: \beta_1=1 \text{ y } \beta_0=0$$

$$H_1: \beta_1 \neq 1 \text{ y } \beta_0 \neq 0$$

A partir de ello el valor calculado de F se compara con el valor crítico de F para 2 y n-2 grados de libertad para el nivel de significancia elegido.

Para los modelos obtenidos se muestran los valores de los parámetros  $\beta_0$ ,  $\beta_1$ ,  $b_0$ ,  $b_1$  y  $S^2_e$ :

**Tabla 3.9** Valores de F de los modelos de calibración y F crítica.

Modelo	n	$\beta_0$	$\beta_1$	$b_0$	$b_1$	$S^2_e$	$F_{0.05,2,13}$	$F_{0.05,2,13}$ crítico
FIR	15	0	1	$4.44 \times 10^{-7}$	0.9973	$1.13 \times 10^{-9}$	-0.00013	3.805
MID-IR				$-3.26 \times 10^{-7}$	1.004	$1.15 \times 10^{-9}$	$-1.49 \times 10^{-5}$	

Al contrastar los valores de F respectivos a cada modelo contra el valor crítico  $F_{0.05,2,13}$ , se observa que estos son más pequeños, por lo que se acepta la hipótesis nula, por tanto se asume que ambos modelos de regresión tienen una pendiente 1 y una ordenada al origen cero. Estos resultados concuerdan con los obtenidos a partir de coeficiente de concordancia, por lo que se establece la existencia de un acuerdo entre ambos grupos de datos.

### 3.9 Aplicación de los modelos a matrices reales.

Con la finalidad de probar la robustez de los modelos de calibración obtenidos, se estudió el efecto de tres matrices (distintas a las trabajadas originalmente, es decir, soluciones del metal en agua desionizada a pH=8). Las matrices estudiadas fueron: agua de llave proveniente de Ciudad Universitaria, agua embotellada comercial y agua de embarcadero de Cuemanco, cada muestra fue dopada con tres distintas concentraciones de cadmio, cuyas concentraciones (teóricas) fueron  $3 \times 10^{-4}$ ,  $1 \times 10^{-4}$  y  $6 \times 10^{-5}$  M. Las concentraciones de cadmio presente en cada muestra se determinaron por triplicado mediante espectrometría absorción atómica. Los resultados se presentan en la Tabla 3.10.

**Tabla 3.10** Concentración de cadmio añadida a las distintas matrices estudiadas: agua embotellada, agua de llave y agua de embarcadero de Cuemanco.

Matriz	Concentración de Cd(II) (M)		
Agua embotellada	$3.635 \times 10^{-4}$ ( $\pm 8.167 \times 10^{-6}$ )	$8.67 \times 10^{-5}$ ( $\pm 4.092 \times 10^{-7}$ )	$5.123 \times 10^{-5}$ ( $\pm 7.607 \times 10^{-7}$ )
Agua de llave	$3.10 \times 10^{-4}$ ( $\pm 1.668 \times 10^{-7}$ )	$1.0 \times 10^{-4}$ ( $\pm 1.432 \times 10^{-6}$ )	$5.58 \times 10^{-5}$ ( $\pm 1.178 \times 10^{-6}$ )
Agua de embarcadero	$2.75 \times 10^{-4}$ ( $\pm 5.427 \times 10^{-7}$ )	$9.60 \times 10^{-5}$ ( $\pm 1.156 \times 10^{-7}$ )	$5.58 \times 10^{-5}$ ( $\pm 3.469 \times 10^{-7}$ )

Los valores de concentración calculados para cada muestra las distintas concentraciones a partir de los modelos de calibración se muestran en las Tablas 3.11, 3.2 y 3.13.

**Tabla 3.11** Concentración de cadmio en solución calculada por los modelos de calibración lejano y medio, para la muestra de agua embotellada.

<b>Concentración de Cd (II) en agua embotellada</b>				
<b>Absorción atómica</b>	<b>Curva FIR</b>	<b>Desviación estándar</b>	<b>Curva MID-IR</b>	<b>Desviación estándar</b>
3.635x10 <sup>-4</sup> (±8.167x10 <sup>-6</sup> )	4.30x10 <sup>-4</sup>	(±2.22x10 <sup>-5</sup> )	3.73x10 <sup>-4</sup>	(±7.05x10 <sup>-7</sup> )
8.67 x10 <sup>-5</sup> (±4.092x10 <sup>-7</sup> )	8.31x10 <sup>-5</sup>	(±2.09x10 <sup>-5</sup> )	7.99x10 <sup>-5</sup>	(±6.29x10 <sup>-7</sup> )
5.123 x10 <sup>-5</sup> (±7.607x10 <sup>-7</sup> )	3.60x10 <sup>-5</sup>	(±2.96x10 <sup>-5</sup> )	4.67x10 <sup>-5</sup>	(±5.15x10 <sup>-7</sup> )

**Tabla 3.12** Concentración de cadmio en solución calculada por los modelos de calibración lejano y medio, para la muestra de agua de llave.

<b>Concentración de Cd (II) en agua de llave</b>				
<b>Absorción atómica</b>	<b>Curva FIR</b>	<b>Desviación estándar</b>	<b>Curva MID-IR</b>	<b>Desviación estándar</b>
3.10x10 <sup>-4</sup> (±1.668x10 <sup>-7</sup> )	3.69x10 <sup>-4</sup>	(±2.27x10 <sup>-5</sup> )	3.11x10 <sup>-4</sup>	(±3.78x10 <sup>-7</sup> )
1.0x10 <sup>-4</sup> (±1.432x10 <sup>-6</sup> )	1.12x10 <sup>-4</sup>	(±1.92x10 <sup>-5</sup> )	8.30x10 <sup>-5</sup>	(±5.72x10 <sup>-7</sup> )
5.58x10 <sup>-5</sup> (±1.178x10 <sup>-6</sup> )	4.42x10 <sup>-5</sup>	(±2.16x10 <sup>-5</sup> )	1.42x10 <sup>-5</sup>	(±6.24x10 <sup>-7</sup> )

**Tabla 3.13** Concentración de cadmio en solución calculada por los modelos de calibración lejano y medio, para la muestra de agua de embarcadero de Cuemanco.

<b>Concentración de Cd (II) en agua de embarcadero</b>				
<b>Absorción atómica</b>	<b>Curva FIR</b>	<b>Desviación estándar</b>	<b>Curva MID-IR</b>	<b>Desviación estándar</b>
2.75x10 <sup>-4</sup> (±5.427x10 <sup>-7</sup> )	3.52x10 <sup>-4</sup>	(±2.80x10 <sup>-5</sup> )	2.681x10 <sup>-4</sup>	(±5.36x10 <sup>-7</sup> )
9.60x10 <sup>-5</sup> (±1.156x10 <sup>-7</sup> )	1.15x10 <sup>-4</sup>	(±1.64x10 <sup>-5</sup> )	6.564x10 <sup>-5</sup>	(±5.098x10 <sup>-7</sup> )
5.58x10 <sup>-5</sup> (±3.469x10 <sup>-7</sup> )	4.33x10 <sup>-5</sup>	(±1.88x10 <sup>-5</sup> )	2.39x10 <sup>-5</sup>	(±5.60x10 <sup>-7</sup> )

Para comprobar si existía diferencia estadísticamente significativa entre cada uno de los valores calculados por los modelos y el valor de referencia, se aplicó la prueba de hipótesis *t* pareada, donde la hipótesis nula ( $H_0$ ) plantea que las medias de ambos métodos son iguales, y la hipótesis alterna ( $H_1$ ) plantea que las medias no iguales. En la Tabla 3.14 se muestran los resultados del valor de *P*, para un nivel de confianza del 95%.

**Tabla 3.14** Valor de  $P_{(\alpha=95\%)}$  de la prueba de hipótesis  $t$  pareada de los modelos de calibración respecto al método de referencia.

Matriz	$P_{(\alpha=95\%)}$	
	Curva FIR	Curva MID-IR
Agua embotellada	0.5982	0.8906
Agua de llave	0.4406	0.2601
Agua de embarcadero	0.4146	0.1042

Para las tres matrices  $P > 0.05$ , por lo que no se rechaza la hipótesis nula y se dice por tanto que no existe diferencia significativa entre los valores calculados por los modelos y los valores de referencia, por lo cual es posible afirmar que la matriz no influye en la cuantificación del metal, esto resulta interesante pues es un reflejo del potencial que tienen los métodos quimiométricos para discernir entre las señales producidas por el analito y los componentes de la matriz, sin que estos últimos causen interferencia.

Por otro lado, se realizó la comparación de ambos modelos de calibración, para comprobar si entre ellos existían diferencias estadísticamente significativas. En la Tabla 3.15 se muestran los resultados del valor de  $P$ , para un nivel de confianza del 95%.

**Tabla 3.15** Valor de  $P_{(\alpha=95\%)}$  de la prueba de hipótesis  $t$  pareada para comparación de los modelos de calibración.

Matriz	$P_{(\alpha=95\%)}$
Agua embotellada	0.8619
Agua de llave	0.0544
Agua de embarcadero	0.1120

Para las tres matrices, se obtuvo  $P > 0.05$ , con ello se acepta que no existe diferencia estadísticamente significativa entre los valores calculados por ambos modelos para las tres diferentes matrices. Lo cual indica que ambas zonas del infrarrojo seleccionadas para construir los modelos de calibración son adecuadas ya que permiten la detección de señales debidas al metal en la membrana, la variación de las señales producidas por la presencia de este metal deben variar en función de la concentración haciendo posible su cuantificación.

## CONCLUSIONES.

A partir de los resultados obtenidos en el presente trabajo logran establecerse las siguientes conclusiones.

Se establecieron las condiciones experimentales para la extracción de cadmio(II) a partir de soluciones acuosas empleando como método de preconcentración, membranas poliméricas de inclusión; bajo las condiciones siguientes, pH=8 y un tiempo de extracción de 60 fue posible realizar la extracción del metal. Dentro de un intervalo de concentraciones de  $6.94 \times 10^{-7}$  a  $3.84 \times 10^{-4}$  M se extrajo más del 90% del metal. A concentraciones mayores a  $3.84 \times 10^{-4}$  M se observó que la cinética de extracción del metal disminuye, mientras que a concentraciones menores a  $6.94 \times 10^{-7}$  M, la extracción no es eficiente.

A través de experimentos de extracción sólido-líquido, se estableció el modelo de la reacción para el sistema estudiado; el cual establece que son necesarias dos moléculas de extractante para complejar una molécula del metal. También se observó que el proceso de adsorción de Cd(II) en la membrana ajusta a un proceso de monocapa de tipo Langmuir, sin embargo, el ajuste de los datos depende del intervalo de concentraciones de cadmio al equilibrio ( $C_e$ ), ya que para un intervalo de  $C_e = 1.11 \times 10^{-6}$  a  $9.33 \times 10^{-7}$  mmol/mL, los datos tienden más a una adsorción de tipo irreversible, mientras que para un intervalo de  $C_e = 1.63 \times 10^{-6}$  a  $5.16 \times 10^{-5}$  mmol/mL los datos tienen un mejor ajuste al modelo de sorción de tipo Langmuir y se obtiene capacidad máxima de adsorción,  $q_{\max} = 0.092$  mmol/g. Por otro lado, al determinar el factor de preconcentración se observó que el metal se encuentra aproximadamente 29 veces más concentrado dentro de la membrana que en el medio.

La formación de un complejo colorido entre el cadmio y el Kelex-100 permitió el uso de la espectrometría de ultravioleta visible. Se encontró relación entre la absorbancia producida por las membranas y la concentración de cadmio en las mismas. Fue posible construir una curva de calibración al seleccionar una longitud de onda específica, cuyos resultados no difieren estadísticamente de los valores del método de referencia. No obstante, el modelo de calibración multivariada construido a partir de espectros de ultravioleta visible presentaba desviaciones de los valores de referencia.

Mediante el uso de espectroscopía infrarroja y un programa de análisis multivariable fue posible la construcción, optimización y evaluación de un modelo de calibración multivariada para la cuantificación de cadmio en membranas con dos zonas distintas del espectro de infrarrojo, en específico: infrarrojo lejano e infrarrojo medio. Ambos modelos de calibración multivariada fueron comparados a través de pruebas estadísticas respecto al método de referencia; absorción atómica, estas sugieren que no existen diferencias estadísticamente significativas entre métodos así como entre modelos.

Los modelos de calibración fueron aplicados a la cuantificación de cadmio en matrices reales: agua embotellada comercial, agua de llave de Ciudad Universitaria y agua de embarcadero de Cuernavaca. Tras la evaluación se encontró que las distintas matrices no interfieren en la cuantificación del metal, lo cual resulta relevante dado que ello muestra el potencial que

tienen los métodos de calibración multivariable para la predicción de un componente de interés, ya que detectan las señales causadas por el analito sin que la presencia de otros componentes afecte la determinación.

# BIBLIOGRAFÍA.

1. Khairy M, El-Safty SA, Shenashen MA. Environmental remediation and monitoring of cadmium. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2014;62:56-68.
2. Kaličanin BM. Determination of very toxic metal — Cadmium in natural water samples. *Desalination*. 2009;249(1):58-62.
3. Gui R, An X, Su H, Shen W, Chen Z, Wang X. A near-infrared-emitting CdTe/CdS core/shell quantum dots-based OFF-ON fluorescence sensor for highly selective and sensitive detection of Cd<sup>2+</sup>. *Talanta*. 2012;94:257-62.
4. Choong G, Liu Y, Templeton DM. Interplay of calcium and cadmium in mediating cadmium toxicity. *Chem Biol Interact*. 2014;211:54-65.
5. Dias FdS, Bonsucesso JS, Alves LS, Filho DCdS, Costa ACS, Santos WNLd. Development and optimization of analytical method for the determination of cadmium from mineral water samples by off-line solid phase extraction system using sisal fiber loaded TAR by FAAS. *Microchemical Journal*. 2013;106:363-7.
6. Kramer R. *Chemometrics techniques for quantitative analysis*. Boca Raton, FL: Taylor & Francis Group; 1998. 203 p.
7. Escandar GM, Damiani PC, Goicoechea HC, Olivieri AC. A review of multivariate calibration methods applied to biomedical analysis. *Microchemical Journal*. 2006;82(1):29-42.
8. E. NGM. Estudio de la extracción de Au(III) con acarreadores selectivos en sistemas de membranas poliméricas. [Doctoral]: UNAM; 2013.
9. Handbook of membranes separations. USA: CRC Press Taylor & Francis Group; 2009 11/10/2015]. Available from: [https://books.google.com.mx/books?id=3QaUuTg6L1cC&printsec=frontcover&source=gbs\\_ge\\_summary\\_r&cad=0#v=onepage&q&f=false](https://books.google.com.mx/books?id=3QaUuTg6L1cC&printsec=frontcover&source=gbs_ge_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false).
10. Ferreira SLC, de Andrade JB, Korn MdGA, Pereira MdG, Lemos VA, Santos WNLd, et al. Review of procedures involving separation and preconcentration for the determination of cadmium using spectrometric techniques. *Journal of Hazardous Materials*. 2007;145(3):358-67.
11. Jha MK, Kumar V, Jeong J, Lee J-c. Review on solvent extraction of cadmium from various solutions. *Hydrometallurgy*. 2012;111-112:1-9.
12. Ministers NCo. Cadmium review. 2003. p. 24.
13. Agency USEP. Basic Information about Cadmium in Drinking Water [Electronic]. 2013 [updated Thursday, October 17, 2013; cited 2015]. Available from: <http://water.epa.gov/drink/contaminants/basicinformation/cadmium.cfm>.
14. Cadmium in drinking water, (2011).
15. Encyclopedia of spectroscopy and spectrometry. In: Tranter G, Holmes, J., editor. *Encyclopedia of spectroscopy and spectrometry*: Elsevier; 2000. p. 2581.
16. Skoog D, Holler, F., Nieman, T. *Principios de Análisis Instrumental España*: McGraw-Hill/Interamericana de España; 2001. 997 p.
17. Zougagh M. Determination of cadmium in water by ICP-AES with on-line adsorption preconcentration using DPTH-gel and TS-gel microcolumns. *Talanta*. 2002;56:753-61.
18. Beaty R. Concepts, instrumentation and techniques in atomic absorption spectrophotometry. In: Elmer P, editor. 1993.



19. Espectroscopía de Plasma ICP-OES Laboratorio de Técnicas Instrumentales [cited 2015]. Available from: <http://laboratorioteccnicasinstrumentales.es/analisis-gumicos/espectroscopa-de-plasma-icp-oes>.
20. Bulska E. Online preconcentration of lead and cadmium for flame atomic absorption spectrometry using a flow through electrochemical microcell.pdf. *Analytica Chimica Acta*. 1997;357:133-40.
21. Komjarova I, Blust R. Comparison of liquid-liquid extraction, solid-phase extraction and coprecipitation preconcentration methods for the determination of cadmium, copper, nickel, lead and zinc in seawater. *Anal Chim Acta*. 2006;576(2):221-8.
22. Pytlakowska K, Kozik V, Dabioch M. Complex-forming organic ligands in cloud-point extraction of metal ions: a review. *Talanta*. 2013;110:202-28.
23. Sanz-Mendel A. Organised surfactant assemblies in analytical atomic spectrometry *Spectrochimica Acta part B*. 1999;54:251-87.
24. Chen J. Determination of cadmium, copper, lead and zinc in water by flame atomic absorption spectrometry after cloud point extraction. *Analytical Chimica Acta*. 2001;450:215-22.
25. Rice NM, Irving HMNH, Leonard MA. Nomenclature for liquid-liquid distribution (solvent extraction) (IUPAC Recommendations 1993). *Pure and Applied Chemistry*1993. p. 2373.
26. E. .M. Thursman MMS. Solid phase extraction 1998. In: Solid phase extraction [Internet]. Canada: John Wiley & sons; [1]. Available from: <http://www.slideshare.net/RonaldTalvat/solid-phase-extraction-principles-and-practice>.
27. Hoque Mlu, Chowdhury DA, Holze R, Chowdhury A-N, Azam MS. Modification of Amberlite XAD-4 resin with 1,8-diaminonaphthalene for solid phase extraction of copper, cadmium and lead, and its application to determination of these metals in dairy cow's milk. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2015;3(2):831-42.
28. Foo KY, Hameed BH. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*. 2010;156(1):2-10.
29. Pardo D. Extracción en fase sólida de arsénico empleando un material sorbente conteniendo el extractante CYANEX 301 [Licenciatura]. México, D.F.: UNAM; 2010.
30. Meunier N, Blais J-F, Tyagi RD. Selection of a natural sorbent to remove toxic metals from acidic leachate produced during soil decontamination. *Hydrometallurgy*. 2002;67(1-3):19-30.
31. Fontàs C, Tayeb R, Dhahbi M, Gaudichet E, Thominet F, Roy P, et al. Polymer inclusion membranes: The concept of fixed sites membrane revised. *Journal of Membrane Science*. 2007;290(1-2):62-72.
32. Rodríguez E. reconcentración de zinc(II) usando membranas líquidas soportadas de fibra hueca que contienen como acarreador kelex-100 [Maestría]. México, D.F.: UNAM; 2012.
33. Nghiem LD, Mornane P, Potter ID, Perera JM, Cattrall RW, Kolev SD. Extraction and transport of metal ions and small organic compounds using polymer inclusion membranes (PIMs). *Journal of Membrane Science*. 2006;281(1-2):7-41.
34. Almeida MIGS, Cattrall RW, Kolev SD. Recent trends in extraction and transport of metal ions using polymer inclusion membranes (PIMs). *Journal of Membrane Science*. 2012;415-416:9-23.
35. Cellulose triacetate. Sigma-Aldrich.
36. El Nemr A, Ragab S, El Sikaily A, Khaled A. Synthesis of cellulose triacetate from cotton cellulose by using NIS as a catalyst under mild reaction conditions. *Carbohydrate Polymers*. 2015;130:41-8.

37. Mellah A, Benachour D. Solvent extraction of heavy metals contained in phosphoric acid solutions by 7-(4-ethyl-1-methyloctyl)-8-hydroxyquinoline in kerosene diluent. *Hydrometallurgy*. 2006;81(2):100-3.
38. Aguilar JC, Sánchez-Castellanos M, Rodríguez de San Miguel E, de Gyves J. Cd(II) and Pb(II) extraction and transport modeling in SLM and PIM systems using Kelex 100 as carrier. *Journal of Membrane Science*. 2001;190(1):107-18.
39. Kumar N, Bansal A, Sarma GS, Rawal RK. Chemometrics tools used in analytical chemistry: An overview. *Talanta*. 2014;123:186-99.
40. Geladi P. Chemometrics in spectroscopy. Part 1. Classical chemometrics. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2003;58(5):767-82.
41. Gremling H-U. Infrared and Raman Spectroscopy. *Handbook of Analytical Techniques*: Wiley-VCH Verlag GmbH; 2008. p. 465-507.
42. Palma AV. Transporte y preconcentración de CR (III) usando un sistema de membrana líquida [Maestría]. UNAM: UNAM; 2013.
43. Khanmohammadi M, Garmarudi AB. Infrared Spectroscopy in Biodiagnostics: A Green Analytical Approach. *Handbook of Green Analytical Chemistry*: John Wiley & Sons, Ltd; 2012. p. 449-74.
44. Cadet F, Garrigues S, de la Guardia M. Quantitative Analysis, Infrared. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*: John Wiley & Sons, Ltd; 2006.
45. Owen T. Fundamentals of modern UV-Visible Spectroscopy Alemania: Agilent Technologies; 2000. Available from: [https://www.agilent.com/cs/library/primers/Public/59801397\\_020660.pdf](https://www.agilent.com/cs/library/primers/Public/59801397_020660.pdf).
46. Haaland DM, Thomas EV. Partial least-squares methods for spectral analyses. 1. Relation to other quantitative calibration methods and the extraction of qualitative information. *Analytical Chemistry*. 1988;60(11):1193-202.
47. Sandak J, Sandak A, Riggio M. Multivariate analysis of multi-sensor data for assessment of timber structures: Principles and applications. *Construction and Building Materials*. E1655-05(2012) A. Standard Practices for Infrared Multivariate Quantitative Analysis 2012:[29 p.]. Available from: <http://www.astm.org/Standards/E1655.htm>.
49. Porcel M. Aplicación de técnicas quimiométricas para el desarrollo de nuevos métodos científico-espectrométricos de análisis [Doctoral]. España: Universidad Autónoma de Barcelona; 2001.
50. Brereton RG. Calibration. *Applied Chemometrics for Scientists*: John Wiley & Sons, Ltd; 2007. p. 193-220.
51. John Wiley & Sons L. Chemometrics World 1999 [11/15/2015]. Available from: <http://www.wiley.com/legacy/wileychi/chemometrics/software.html>.
52. Chemometrics A. Applied Chemometrics 1998. Available from: <http://www.chemometrics.com/home.html>.
53. Bautista-Flores AN. Desarrollo de un dispositivo de membrana líquida soportada de fibra hueca (MLS-FH) para la preconcentración de plomo (II) y metales concomitantes de soluciones acuosas. 2011.
54. Chakravarty P, Sarma NS, Sarma HP. Biosorption of cadmium(II) from aqueous solution using heartwood powder of Areca catechu. *Chemical Engineering Journal*. 2010;162(3):949-55.
55. Nasir MH, Nadeem R, Akhtar K, Hanif MA, Khalid AM. Efficacy of modified distillation sludge of rose (*Rosa centifolia*) petals for lead(II) and zinc(II) removal from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*. 2007;147(3):1006-14.

56. Worch E. Adsorption Technology in Water Treatment. Fundamentos, procesos y modelado. Germany: De Gruyter; 2012. 319 p.
57. Zheng H, Liu D, Zheng Y, Liang S, Liu Z. Sorption isotherm and kinetic modeling of aniline on Cr-bentonite. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;167(1–3):141-7.
58. Fan T, Liu Y, Feng B, Zeng G, Yang C, Zhou M, et al. Biosorption of cadmium(II), zinc(II) and lead(II) by *Penicillium simplicissimum*: Isotherms, kinetics and thermodynamics. *Journal of Hazardous Materials*. 2008;160(2–3):655-61.
59. Singh R, Chadetrik R, Kumar R, Bishnoi K, Bhatia D, Kumar A, et al. Biosorption optimization of lead(II), cadmium(II) and copper(II) using response surface methodology and applicability in isotherms and thermodynamics modeling. *Journal of Hazardous Materials*. 2010;174(1–3):623-34.
60. Granado-Castro MD, Galindo-Riaño MD, García-Vargas M. Separation and preconcentration of cadmium ions in natural water using a liquid membrane system with 2-acetylpyridine benzoylhydrazone as carrier by flame atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2004;59(4):577-83.
61. Peng J-f, Liu R, Liu J-f, He B, Hu X-l, Jiang G-b. Ultrasensitive determination of cadmium in seawater by hollow fiber supported liquid membrane extraction coupled with graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2007;62(5):499-503.
62. Wood JL. Far-infrared spectroscopy. *Quarterly Reviews, Chemical Society*. 1963;17(4):362-81.
63. Magari RT. Statistics for Laboratory Method Comparison Studies. *BioPharm International*. 2002;15(1):28.
64. Lin LI. A concordance correlation coefficient to evaluate reproducibility. *Biometrics*. 1989;45(1):255-68.

## ANEXOS.

### A) CÁLCULO DE LA CANTIDAD DE CADMIO EXTRAÍDO EN VALORES DE PORCENTAJE.

A continuación se muestran los cálculos utilizados para determinar la cantidad de metal en solución y en membrana a los distintos tiempos evaluados (0, 20, 40 y 60 min), esta última calculada por diferencia. Las mediciones de metal en solución se realizaron con espectrometría de absorción atómica y los datos se procesaron en Excel.

El porcentaje de cadmio en solución y el porcentaje en membrana se calcularon del siguiente modo:

$$\%Cd(II)_{extraído}^t = 100x \frac{[Cd(II)]_{inicial} * V_{inicial} (\sum [alícuota] * V \text{ de alícuota})}{[Cd(II)]^t * (V_{inicial} - \sum V_{alícuota})}$$

y

$$\%Cd(II)_{membrana}^t = 100 - \%Cd(II)_{extraído}^t$$

Donde:

- $\%Cd(II)_{extraído}^t$  = Porcentaje de cadmio extraído de la solución al tiempo  $t$ .
- $[Cd(II)]_{inicial}$  = Concentración de cadmio inicial, en mg/L.
- $V_{inicial}$  = Volumen inicial de solución, en L.
- $\sum [alícuota] * V \text{ de alícuota}$  = Suma del producto entre la concentración de las alícuotas y el volumen de las alícuotas.
- $[Cd(II)]^t$  = Concentración de cadmio al tiempo  $t$ , en mg/L.
- $V_{inicial} - \sum V_{alícuota}$  = Diferencia entre el volumen inicial en el sistema y la suma de las alícuotas a distintos tiempos.
- $\%Cd(II)_{membrana}^t$  = Porcentaje de Cd(II) en membrana al tiempo  $t$ .

Las relaciones anteriores fueron utilizadas para determinar la cantidad de metal en solución a distintos tiempos. Originalmente, el tubo de reacción contenía un volumen de 30mL, y entre cada alícuota se retiró un volumen de 2mL; lo que significa que al finalizar el experimento se había retirado el 26.7% del volumen original, por lo cual debían contemplarse las variaciones de la concentración del metal en solución causadas por el volumen retirado entre cada alícuota.

Los valores de la concentración inicial de cadmio en solución,  $[Cd(II)]_{inicial}$ , se determinaron a partir de la ecuación de regresión de la curva de calibración; construida con estándares de cadmio.

$$y = mx + b$$

Donde:

$y$ =valor de absorbancia.

$m$ = pendiente de la curva de calibración.

$x$ = concentración del estándar de cadmio(II).

$b$ = ordenada al origen.

Para cada alícuota tomada al tiempo  $t$ , al despejar  $x$  para un valor de absorbancia dado, se obtiene su valor de concentración. Si esta corresponde al  $t=0$ , entonces se ha determinado la concentración inicial del medio. El cálculo de la cantidad de cadmio en membrana se calculó como la diferencia entre cantidad (en mmoles) de cadmio inicial presente en la solución y la concentración de cadmio al tiempo  $t=60\text{min}$ , es decir:

$$\text{mmoles de Cd(II)}_{(\text{membrana})} = \text{mmoles de Cd(II)}_{t=0\text{min}} - \text{mmoles de Cd(II)}_{t=60\text{min}}$$

### B) VALORES DE $R_L$ A PARTIR DE LOS PARÁMETROS OBTENIDOS DE LA FORMA LINEALIZADA DE LA ISOTERMA DE LANGMUIR.

El factor de separación,  $R_L$ , es un parámetro que se obtiene de la ecuación:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0}$$

Donde,  $C_0$  es la concentración inicial del metal en solución. Valores bajos de  $R_L$  indican que la adsorción es más favorable, es decir: un valor de  $R_L > 1$ ; indica una adsorción no favorecida,  $R_L = 1$  indica una adsorción lineal, mientras que  $0 < R_L < 1$ ; indica una adsorción favorable y cuando  $R_L = 0$ ; existe una adsorción irreversible(28). A continuación se muestran los valores obtenidos para  $R_L$ :

**Tabla B1.** Valores de  $R_L$  para el intervalo de concentraciones  $[\text{Cd(II)}]_{t=60\text{min}}$  (mg/L), o  $C_e = (1.63 \times 10^{-6}$  a  $5.16 \times 10^{-5})$ .

	<b><math>[\text{Cd(II)}]_0</math> (mg/L)</b>	<b><math>R_L</math></b>
<b><math>K_L = 239767.452</math></b>	42.899	0.0108
	36.755	0.0126
	30.873	0.0150
	28.887	0.0160
	25.777	0.0179
	20.682	0.0221
	18.096	0.0253
	15.324	0.0297

**Tabla B2.** Valores de RL para el intervalo de concentraciones  $[\text{Cd(II)}]_{t=60\text{min}}$  (mg/L), o  $C_e=(1.11 \times 10^{-6}$  a  $9.33 \times 10^{-7})$ .

<b><math>K_t=1914059.149</math></b>	<b><math>[\text{Cd(II)}]_0</math> (mg/L)</b>	<b><math>R_L</math></b>
	12.739	0.00459
	10.153	0.0058
	9.082	0.0064
	7.804	0.0075
	6.879	0.0085
	5.860	0.0099
	4.863	0.0119