



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**DESARROLLO DE UN SISTEMA CON MEMBRANAS POLIMÉRICAS DE
INCLUSIÓN PARA LA PRECONCENTRACIÓN Y CUANTIFICACIÓN DE Cr(VI)
EN SOLUCIONES ACUOSAS**

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. ARMANDO ABDEEL MARTÍNEZ DE LA PEÑA

DR. EDUARDO RODRÍGUEZ DE SAN MIGUEL GUERRERO
FACULTAD DE QUÍMICA

CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX. ENERO 2017



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.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**DESARROLLO DE UN SISTEMA CON MEMBRANAS
POLIMÉRICAS DE INCLUSIÓN PARA LA PRECONCENTRACIÓN Y
CUANTIFICACIÓN DE Cr(VI) EN SOLUCIONES ACUOSAS**

**T E S I S
PARA OPTAR POR EL GRADO DE**

MAESTRO EN CIENCIAS

P R E S E N T A

Q. ARMANDO ABDEEL MARTÍNEZ DE LA PEÑA



Ciudad de México. 2017

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Dr. Luis Felipe del Castillo Dávila
VOCAL: Dra. María del Pilar Cañizares Macías
VOCAL: Dra. Patricia Guadarrama Acosta
VOCAL: Dra. María del Pilar González Muñoz
SECRETARIO: Dra. Ana Lilia Ocampo Flores

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

LABORATORIO 113, DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA, COORDINACIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO, EDIFICIO B, FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM, CU.

ASESOR DEL TEMA

DR. EDUARDO RODRÍGUEZ DE SAN MIGUEL GUERRERO

SUSTENTANTE

Q. ARMANDO ABDEEL MARTÍNEZ DE LA PEÑA

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a las siguientes instituciones por hacer posible la realización de este trabajo:

- Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM)
- Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas
- Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca 696642 otorgada para realizar mis estudios de Maestría y por el apoyo al proyecto 2011CB167148.
- Consejo Mexiquense de Ciencia y Tecnología por el apoyo económico brindado mediante su programa Becas-Tesis

Asimismo expreso mis más sinceros agradecimientos a las siguientes personas:

- Al Dr. Eduardo Rodríguez de San Miguel Guerrero por aceptarme en su grupo de trabajo su enseñanza, su conocimiento, su disponibilidad, por la experiencia transmitida bajo su tutorado y por su apoyo.
- A la Dra. Josefina de Gyves por permitirme trabajar en su laboratorio.
- A la Q. Nadia Munguía por el apoyo técnico, la experiencia y el manejo de los equipos del laboratorio.
- A los miembros del jurado que hicieron de éste un mejor trabajo gracias a sus valiosas aportaciones.
- A mis compañeros de laboratorio René González, Pablo Carrera, Ulrich Briones, Vicente Esquivel, Alex Gutiérrez, Dra. Lucía Mora, Jennifer García y Alex Mancilla por su compañerismo, amistad y su apoyo.
- A mis amigos Alejandro Rodríguez, Abel Sánchez, Tenoch Medina, José Carlos Espinoza, Rodrigo Alvarado, Eduardo Serrano, Luis Manzo, Lucía Estrada, José Manuel Santos y Diana Vallejo por su amistad incondicional, por hacer mi vida más amena y alegre.
- A Adriana Estrada por su apoyo para concluir esta etapa.
- A mis padres y hermana por su amor, cariño, apoyo incondicional, su esfuerzo y sus ánimos.

A todos ustedes muchas gracias.

Tabla de contenido

Índice de Figuras	1
Lista de acrónimos y simbología.....	2
1 INTRODUCCIÓN	3
2 ANTECEDENTES	6
2.1 Cromo.....	6
2.2 Cromo en el ambiente	8
2.3 Métodos de cuantificación de cromo	10
2.3.1 Espectrometría de absorción atómica de flama (FAAS).....	11
2.4 Métodos de preconcentración	13
2.4.1 Electrodeposición	14
2.4.2 Precipitación	15
2.4.3 Extracción líquido-líquido.....	15
2.4.4 Extracción en fase sólida.....	16
2.4.5 Extracción con membranas	18
2.5 Espectroscopía Infrarroja como método de determinación selectiva	22
2.6 Fundamentos quimiométricos	24
2.6.1 Análisis multivariante en IR	25
3 HIPÓTESIS Y OBJETIVOS.....	33
3.1 Hipótesis.....	33
3.2 Objetivo general	33
3.3 Objetivos específicos.....	33
4 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	34
4.1 Reactivos.....	34
4.2 Instrumentación	34
4.3 Desarrollo experimental.....	35
4.3.1 Preparación de las membranas poliméricas	35
4.3.2 Extracción sólido-líquido.....	36
4.3.3 Detección y cuantificación del metal.....	36
4.3.4 Obtención de espectros de infrarrojo.....	36
4.3.5 Desarrollo del modelo quimiométrico.....	37
5 RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS	38
5.1 Elaboración de las PIMs.....	38
5.2 Optimización del tiempo de extracción.....	38
5.3 Influencia del pH.....	40
5.4 Influencia de la concentración inicial del metal.....	41
5.5 Isoterma de adsorción	43

5.6	Influencia de la concentración inicial en el cociente de distribución del metal.....	47
5.7	Influencia de la concentración inicial en el porcentaje de extracción del metal.....	48
5.8	Factor de preconcentración.....	50
5.9	Determinación de la relación [metal]:[extractante].....	51
5.10	Análisis quimiométrico.....	53
5.10.1	Análisis clasificadorio PCA.....	53
5.10.2	Modelo de calibración con espectros de FTIR mediante PLS.....	55
5.10.3	Figuras de mérito.....	58
6	CONCLUSIONES.....	62
	PERSPECTIVAS.....	64
7	BIBLIOGRAFÍA.....	65

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.- Diagrama de distribución de especies de Cr(VI) en función del pH, obtenido mediante el programa MEDUSA.	9
Figura 2.- Componentes de un espectrofotómetro de absorción atómica de flama, diseño de doble haz.	13
Figura 3.- Estructura química del triacetato de celulosa.	20
Figura 4.- Estructura química del 2-nitrofenil octiléter.	20
Figura 5.- Estructura química del Aliquat 336.	21
Figura 6.- Movimiento vibracional de estiramiento y doblamiento en diferentes grupos funcionales.	22
Figura 7.- Movimientos vibraciones de estiramiento.	23
Figura 8.- Movimientos vibraciones de doblamiento.	23
Figura 9.- Representación gráfica de los componentes principales de una conjunto de muestras definidas por 3 variables.	28
Figura 10.- Representación del concepto de NAS. El vector NAS es parte del espectro muestra que se usa para la predicción. Por tanto, es ortogonal al espacio cubierto por el espectro de interferencias.	30
Figura 11.- Perfil de extracción en porcentaje de cromo en disolución.	39
Figura 12.- Gráfica del porcentaje de Cr(VI) extraído en función del pH.	40
Figura 13.- Diagrama de fracción de especies de Cr(VI) en solución acuosa.	41
Figura 14.- Perfiles de cromo en solución a distintas concentraciones iniciales de metal a pH 6.	42
Figura 15.- Perfiles de cromo en membrana a distintas concentraciones iniciales de metal a pH 6.	43
Figura 16.- Isotherma de adsorción de Cr(VI) de modelo Langmuir.	44
Figura 17.- Forma linealizada de la isoterma de adsorción de Cr(VI) del modelo Langmuir.	45
Figura 18.- Forma linealizada de la isoterma de adsorción modelo Freundlich.	47
Figura 19.- Gráfico de la variación del cociente de distribución de Cr(VI) en función de la concentración inicial del metal.	48
Figura 20.- Gráfico de la variación del porcentaje de extracción de Cr(VI), %E, en función de la concentración inicial del metal.	49
Figura 21.- Gráfico del factor de preconcentración de Cr(VI), E.	50
Figura 22.- Gráfico de preconcentración de Cr(VI) a bajas concentraciones.	51
Figura 23.- Gráfico de preconcentración del Cr(VI) a altas concentraciones.	51
Figura 24.- Variación del logaritmo del cociente de distribución de Cr(VI), logD, en función del logaritmo de la concentración del extractante.	53
Figura 25.- Gráfica de scores de pH procedentes de la región de 700 a 1000 cm^{-1} de los espectros de infrarrojo de las muestras de Cr(VI) con elipse de confianza al 95%.	54
Figura 26.- Gráfica de loadings de pH para la región espectral de 700 a 1000 cm^{-1} .	55
Figura 27.- Espectro IR de algunas muestras de diferente concentración.	56
Figura 28.- Correlación de la región del espectro (700 – 1000 cm^{-1}) con la concentración inicial de Cr(VI) en solución. Gráfica de la curva de calibración (azul) y la curva de validación (rojo).	57
Figura 29.- Gráfica de la variabilidad de los modelos de PLS para la región del espectro 700 a 1000 cm^{-1} con la concentración inicial de Cr(VI) en solución.	58
Figura 30.- Gráfico del modelo ajustado de la concentración en función de la NNAS.	59
Figura 31.- Gráfica del error aleatorio del modelo de calibración ajustado.	59

LISTA DE ACRÓNIMOS Y SIMBOLOGÍA

Aliquat 336	Cloruro de trioctilmetilamonio
Cr(III)	Cromo trivalente
Cr(VI)	Cromo hexavalente
CTA	Triacetato de celulosa
ESA	Análisis electroquímico por redisolución
FAAS	Espectrometría de absorción atómica de flama
FIR	Infrarrojo lejano
ICP-AES	Espectrometría de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente
IR	Espectroscopía infrarroja
MES	Acido 4-morfolina etensulfónico
NAA	Análisis por activación de neutrones
NPOE	2-nitrofenil octiléter
PC	Componente Principal
PIM	Membrana Polimérica de Inclusión
PLS	Regresión por Mínimos Cuadrados Parciales
TRIS	Tris(hidroximetil)aminometano

1 INTRODUCCIÓN

Debido a la extensa y rápida industrialización en zonas urbanas, la contaminación medioambiental ha aumentado a niveles alarmantes, esto se puede observar en las aguas cercanas a las zonas industrializadas, las cuales están generalmente contaminadas con mezclas de compuestos orgánicos y metales pesados. Entre muchos otros contaminantes metálicos, el cromo hexavalente; Cr(VI); es una de las amenazas más graves para los organismos vivos,¹ ya que este metal está clasificado como un potencial carcinógeno por vías de inhalación y exposición directa.²

Los compuestos de cromo se utilizan principalmente en procesos industriales, tales como el control de la corrosión, proceso de oxidación, proceso de curtido de cuero, galvanoplastia, metalurgia, cemento, teñido de textiles, fabricación de papel, tintas, pinturas y pigmentos, e industria fotográfica.³ Debido a su amplia utilización, varias industrias desechan altas concentraciones de cromo sin tratamiento previo de los residuos. Los estudios realizados por el Programa Nacional de Toxicología en los Estados Unidos, han revelado que una exposición prolongada al cromo causa e incrementa la incidencia de cáncer en varios órganos vitales.²

La nocividad y la reactividad del cromo dependen de su forma química y el estado de oxidación. Sin embargo, la cantidad en trazas de Cr(III) es esencial para los seres humanos y animales para mantener el factor de tolerancia de la glucosa y otros procesos metabólicos, mientras que el Cr (VI) tiene comparativamente alta toxicidad, debido a su solubilidad y potencial de oxidación.⁴ Debido a su alta toxicidad, la Organización Mundial de la Salud recomienda que los valores de concentración de Cr(VI) en agua para consumo humano sea menor a 50 µg/L.⁵ De igual manera en México mediante la NOM-127-SSA1-1994 se establecen los límites permisibles de calidad y los tratamientos de potabilización del agua para su uso y consumo humano.

Actualmente existen diversas técnicas de análisis que permiten la detección y cuantificación de cromo en agua para consumo humano, por ejemplo: espectroscopía de absorción atómica de flama (FAAS), espectrometría de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-AES), análisis por activación de neutrones (NAA), y el análisis electroquímico por redisolución (ESA). El uso de estas técnicas dependerá en gran manera de la sensibilidad, reproducibilidad, límite de detección, límite de cuantificación y simplicidad del método.

Por otro lado, al emplear técnicas espectroscópicas para la cuantificación de metales, como el Infrarrojo (IR), surge la dificultad del análisis de espectros con una muy alta complejidad, ya que existen infinidad de variables que afectan al analito y las cuales suelen no ser detectadas, por ejemplo cambio de concentración, cambio de pH, cambio de la matriz, etc. Es por esta razón que el químico analítico utiliza métodos matemáticos y estadísticos de apoyo como la quimiometría, la cual ayuda a encontrar la relación de las múltiples variables con el comportamiento de la muestras. La aplicación de la quimiometría a los datos espectroscópicos previamente procesados permite crear modelos de calibración y predicción para obtener métodos de análisis rápidos, de fácil aplicación, no destructivos y muy robustos.

Existen distintos métodos de calibración multivariable (MLS, CLS, ILS, PCR), sin embargo el método más ampliamente utilizado es el de Mínimos Cuadrados Parciales (PLS, *Partial Least Squares*). La mayor de las ventajas del método PLS sobre los demás métodos es que tiene la capacidad de describir una relación, si es que existe, entre una variable y una respuesta o entre varias variables y una respuesta o entre varias variables y varias respuestas.⁶

A pesar de que la quimiometría es una gran herramienta para crear métodos de calibración y predicción, la información obtenida de ésta dependerá de la metodología y en mayor medida del pretratamiento de datos espectroscópicos.

A lo largo de la experimentación existen diversos factores que afectarán el análisis del metal, siendo unos de los más fundamentales la separación y preconcentración del analito. Estos dos pasos de la metodología son de gran importancia ya que en ciertas condiciones el analito estará muy diluido, y de igual manera los cambios de pH y de la matriz afectarán la extracción del metal. Para poder realizar la correcta cuantificación del metal, se han desarrollado diversos métodos, de entre los cuales los métodos que usan membranas son los más recientes y con mayor desarrollo, gracias a su selectividad, facilidad de manipulación y rápida elaboración.

Se define a una membrana como a una barrera que separa dos fases que restringe selectivamente el paso de otras especies químicas diferentes al analito. Existen diferentes tipos de membranas, sin embargo, en este trabajo se utilizaron membranas poliméricas de inclusión (PIM) por su fácil elaboración y manipulación y su alta estabilidad, tanto química como mecánica.

En este trabajo se investigó el uso del Aliquat 336 (cloruro de metiltriocilamonio) como extractante para Cr(VI), utilizando PIMs. Diferentes diseños de experimentos permitieron evaluar las variables principales que afectan el estudio del analito, así también se optimizaron las condiciones experimentales para obtener la extracción máxima de la especie iónica HCr_2O_7^- . Para la cuantificación del metal se utilizó la espectroscopía infrarroja, de la cual la zona estudiada fue de 700 cm^{-1} a 1000 cm^{-1} , que es donde se encuentran las bandas de enlace de cromo-oxígeno (Cr-O).

2 ANTECEDENTES

2.1 Cromo

El cromo es un metal de transición con número atómico 24 y masa atómica 51.996 y símbolo *Cr*, localizado en el grupo 6 de la tabla periódica. Es un metal de apariencia plateada intensa, dúctil, maleable y es el elemento número 20 en abundancia relativa. Los isótopos naturales del cromo son ^{50}Cr (4,3%), ^{52}Cr (83,8%), ^{53}Cr (9,6%), y ^{54}Cr (2,4%). La abundancia de este metal en el universo y en la Tierra varía considerablemente. El cromo se encuentra en el universo en 15 partes por millón (ppm) en masa, en el sol a 20 ppm, y en los meteoritos carbonosos en 3.1 partes por mil en masa. Las rocas de la corteza terrestre contienen un promedio de 140 ppm de cromo, el agua de mar contiene 0,6 ppb, el agua corriente tiene 1 ppb, y los seres humanos tienen 30 ppb de cromo en masa. La cromita (FeCr_2O_4) es el mineral principal del cual se extrae el Cr. La cromita es un metal negro parduzco y magnéticamente débil, es de origen ígneo y se forma en peridotita de rocas plutónicas. Algunas de las propiedades del cromo se describen en la **Tabla 1**.

Tabla 1.- Algunas propiedades del cromo.

Nombre	Cromo
Símbolo	Cr
Número atómico	24
Masa atómica	51.996 g/mol
Densidad	7.14 g/cm ³
Punto de fusión	1857 °C
Punto de ebullición	2672°C
Radio atómico	128 pm
Configuración electrónica	[Ar] 3d ⁵ 4s ¹
Estados de oxidación estables	0, 2, 3, 6
Electronegatividad (Pauling)	1.66
Dureza (escala de Mohs)	9

El cromo fue descubierto por Louis Nicolás Vauquelin en 1797 al explorar los montes Urales, a partir de muestras de crocoíta (PbCrO₄) pudo obtener óxido de cromo (CrO₃). Posteriormente pudo descubrir trazas de cromo en piedras preciosas como rubíes y esmeraldas. La producción mundial de cromo está cerca de las 16.4 millones de toneladas de las cuales 15.38 millones provienen de Sudáfrica, India, Kazajstán, Zimbabue, Finlandia, Brasil y Turquía.¹

El cromo es uno de los materiales estratégicos y críticos del mundo, ya que tiene una amplia gama de usos en las industrias metalúrgica y química. Las aleaciones que contienen cromo mejoran la resistencia del metal a los golpes, la corrosión y la oxidación. Además, el cromo se utiliza en la producción de acero inoxidable y aleaciones que no involucran acero para el recubrimiento de metales, el desarrollo de pigmentos, tratamiento del cuero, producción de catalizadores, tratamientos superficiales y en los refractarios.¹

El cromo se produce en la naturaleza en varios estados de oxidación, de los cuales el cromo (VI) es un carcinógeno y un potencial contaminante de suelo,

aguas superficiales y aguas subterráneas. El Cr(VI) también se puede producir en el medio natural, pero la contaminación causada por el hombre ha sido recientemente el objeto de mucha discusión tanto científica como legal por la preocupación regulatoria.

2.2 Cromo en el ambiente

El cromo se encuentra raramente como un metal libre en la naturaleza. Una superficie limpia de cromo metálico reacciona fuertemente con el oxígeno atmosférico; sin embargo, la reacción termina de forma rápida debido a la formación de una capa superficial de óxido densa, no porosa de Cr (III) (Cr_2O_3).⁷ El óxido de cromo impide que el metal continúe reaccionando con el oxígeno, ésta es la razón por la cual el Cr no se corroe y conserva su brillo metálico.

El cromo se encuentra ampliamente distribuido en rocas, aguas dulces, aguas subterráneas y agua de mar en forma de Cr(VI). La abundancia del cromo en rocas o agua depende parcialmente del potencial redox y el pH.⁸ Bajo condiciones reductoras, el Cr(VI) se reduce a Cr(III) por reacciones redox con especies inorgánicas, transferencia de electrones en superficies minerales, reacciones con sustancias no húmicas como carbohidratos y proteínas.⁹ El Cr(III) se encuentra naturalmente en el ambiente, con una concentración aproximada de 100 ppm en la corteza terrestre. Esta especie de cromo es prácticamente inamovible en los suelos, ya que tiende a formar óxidos e hidróxidos insolubles a $\text{pH} > 4$.¹⁰

La presencia de Cr(VI) en aguas subterráneas se adjudica generalmente a la contaminación antropogénica, ya que se usa en un sinnúmero de aplicaciones industriales. Las especies más comunes de Cr(VI) disueltas en el ambiente son el ion cromato ácido (HCrO_4^-) y el ion dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), los cuales son considerados especies ambientalmente y biológicamente importantes.¹¹ Dependiendo de condiciones específicas, por ejemplo, pH, la concentración total de Cr, y la química del agua en general, una especie del Cr(VI) dominará en un

ambiente en particular. A $\text{pH} > 6.5$, domina la especie CrO_4^{2-} .¹¹ A $\text{pH} < 6.5$, la especie HCrO_4^- domina a bajas concentraciones ($< 0,03 \text{ mol / L}$), pero a concentraciones superiores a $0,001 \text{ mol/L}$, los iones HCrO_4^- comienzan a cambiar a $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ que se convierte en la entidad dominante en concentraciones mayores de $0,03 \text{ mol / L}$.¹¹ Esto se puede observar en el diagrama de especiación de la **Figura 1**.

$$[\text{CrO}_4^{2-}]_{\text{TOT}} = 0.14 \text{ mM}$$

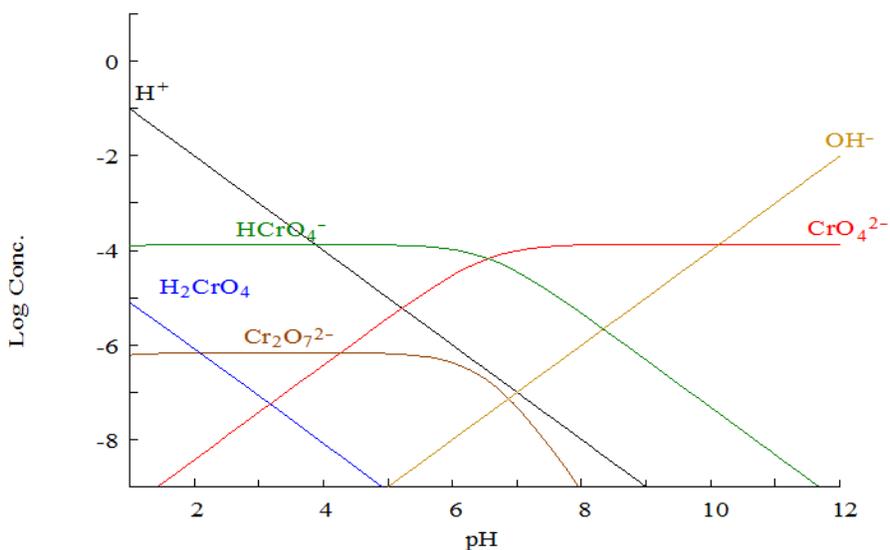


Figura 1.- Diagrama de distribución de especies de Cr(VI) en función del pH, obtenido mediante el programa MEDUSA.

La Organización Mundial de la Salud y la EPA (Agencia de Protección Ambiental, por sus siglas en inglés) recomiendan que la concentración máxima de cromo total permisible en agua potable sea de 0.05 mg/L , es por esto que ha sido de gran interés el desarrollo de métodos de análisis precisos y con alta efectividad en la preconcentración del Cr(VI) para su posterior extracción a nivel de trazas.^{5,12}

2.3 Métodos de cuantificación de cromo

La especiación de cromo requiere un enfoque de múltiples etapas, que incluyen generalmente la toma de muestras, almacenamiento de muestras, el tratamiento previo de la muestra y el análisis instrumental. La toma de muestras y el almacenamiento deben ser tales que las especies de los elementos traza no se verán afectados por los procedimientos.¹³ Principalmente se analiza cromo para detectar Cr(VI), por tanto, varios métodos han sido desarrollados para evitar su reducción a Cr (III) y determinar la concentración real del analito.¹⁴ Dyg y colaboradores encontraron que las especies de cromo son estables durante meses si los filtros se almacenan en recipientes de polipropileno cerrados bajo una atmósfera de nitrógeno puro, mientras que el nitrato de celulosa, acetato de celulosa, cloruro de polivinilo (PVC), politetrafluoroetileno (PTFE), y filtros de vidrio, que eran ampliamente utilizada para el muestreo, podría inducir la reducción de Cr (VI).¹⁵

La variedad de métodos para la determinación de las especies de cromo a nivel de trazas es amplia y entre las cuales se encuentran: espectroscopía de UV-visible, quimioluminiscencia, espectrometría de masas (MS por sus siglas en inglés), espectroscopía de rayos X de alta resolución (XRF, por sus siglas en inglés), métodos radioquímicos, espectroscopía de absorción atómica (AAS, por sus siglas en inglés), métodos electroquímicos (polarografía y voltamperometría), espectroscopía de emisión atómica (EEA por sus siglas en inglés), fluorescencia de rayos X reflexión total (FRXT, por sus siglas en inglés), etc. En la **Tabla 2** se pueden observar algunos de los métodos de detección usados para el análisis de cromo en aguas naturales y suelos.

Tabla 2.- Límites de detección para los métodos comúnmente usados en el análisis de cromo en agua y suelo.¹⁶

Método	Especies detectadas	Límite de detección (µg/L)
Espectroscopía de absorción atómica de flama	Cromo total	500
Espectroscopía de absorción por horno de grafito	Cromo total	1
Espectroscopía de masas con plasma acoplado inductivamente	Cromo total	6-10
Colorimetría (difenilcarbazida)	Cr(VI)	50
Cromatografía de líquidos de alta eficiencia	Cr(VI)	92

2.3.1 Espectrometría de absorción atómica de flama (FAAS)

La espectrometría de absorción atómica es una técnica de análisis ampliamente usada para determinar cuantitativamente elementos metálicos y metaloides a nivel de trazas, esto es gracias a las ventajas más características de esta técnica: sencillez, efectividad, bajo costo de operación, rapidez, robustez, alta sensibilidad y la relativa determinación del analito usualmente sin interferentes.

Es un método instrumental que está basado en la atomización del analito en matriz líquida y que utiliza comúnmente un nebulizador para crear una nube de la muestra la cual pasa a un quemador. La niebla atómica es desolvatada en el quemador y expuesta a una energía a una determinada longitud de onda por una lámpara de cátodo hueco construida con el mismo analito a determinar. La temperatura de la llama es lo bastante baja para que la llama no excite los átomos de la muestra de su estado basal. El nebulizador y la llama se usan para desolvatar y atomizar la muestra lo que da origen a átomos libres, pero la excitación de los átomos del analito se hace por el uso de la lámpara que emite la longitud de onda a través de la llama hasta llegar al monocromador y después al detector.

Esta técnica busca establecer una relación lineal entre la señal de absorbancia obtenida y la concentración del analito. Esta relación está dada por la Ley de Lambert y Beer la cual se define en la **Ecuación 1**.

$$-\log \frac{I_1}{I_0} = abc$$

Ecuación 1

Donde I_1 es la intensidad de la luz a una longitud de onda λ , que pasa a través de la muestra a lo largo de una distancia b , I_0 es la intensidad de la luz incidente sobre la muestra, c es la concentración y a es la absorptividad a una longitud de onda específica.

Los componentes de un espectrofotómetro de absorción atómica con diseño de doble haz se muestran en la **Figura 2**. La mayoría de las mediciones en AAS se realizan con instrumentos equipados con un ultravioleta / monocromador de rejilla visible. La emisión de un haz de luz de la lámpara de cátodo hueco se corta y divide mecánicamente en dos haces, uno de los cuales pasa a través de la llama y el otro alrededor de la llama. Un espejo semiplateado devuelve ambos haces a un único camino por el que pasan alternativamente a través del monocromador y finalmente al detector. El procesador de señales entonces separa la señal de corriente alterna (AC) generada por la fuente de luz de la señal de corriente continua (DC) producida por la llama. El logaritmo de la relación de los componentes de referencia y de la muestra de la señal de CA se calcula entonces y se envía a un ordenador o dispositivo de lectura para la visualización como absorbancia.¹⁷

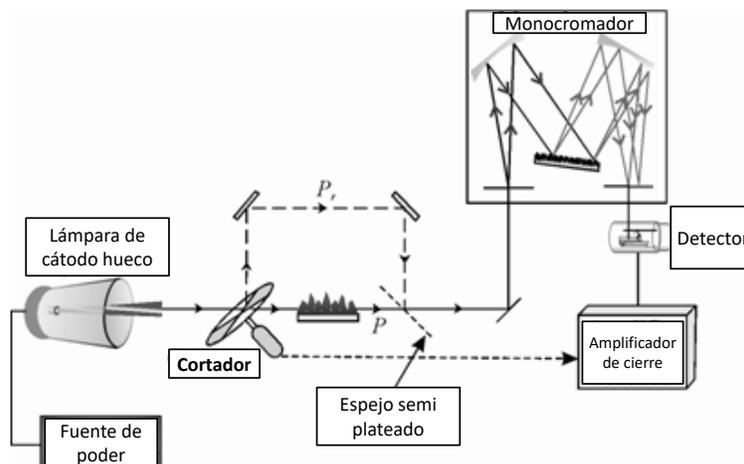


Figura 2.- Componentes de un espectrofotómetro de absorción atómica de flama, diseño de doble haz.

Esta técnica ofrece excelentes límites de detección que permiten el análisis de elementos traza ($\sim 10 \text{ ng mL}^{-1}$ a $1 \text{ } \mu\text{g mL}^{-1}$ para un atomizador de flama). Sin embargo, una desventaja del sistema es que los elementos se detectan secuencialmente, es decir que para cada elemento se tiene que cambiar la fuente de luz utilizada. Por lo tanto, no es adecuado para las pruebas de detección, y tener conocimiento previo de los elementos esperados es recomendable.¹³

La espectrometría de absorción atómica es una técnica rápida, versátil para la determinación de los metales en el agua. En consecuencia, es muy adecuada para el uso en un laboratorio de control de calidad el análisis de un gran número de muestras por día. Dado que las muestras de agua se pueden introducir directamente en un espectrómetro de absorción atómica, es necesario a menudo sólo un mínimo de tratamiento previo. A pesar de la gran variedad de técnicas que existen para detectar metales, es indispensable realizar una preparación adecuada a la muestra que permita cuantificar al metal en la naturaleza, el cual en condiciones originales se encuentra en concentraciones muy bajas.

2.4 Métodos de preconcentración

La necesidad de la preconcentración de elementos o iones en solución acuosa resulta del hecho de que los métodos analíticos instrumentales a menudo no

tienen la sensibilidad necesaria. Los métodos de preconcentración también se pueden usar para minimizar los efectos de la matriz sobre el analito. A pesar de que la instrumentación analítica sea más sensible hoy en día, la determinación de cromo a niveles de traza requiere en general de la preconcentración.

La preconcentración de metales en muestras de agua antes del análisis espectrofotométrico de absorción atómica aumenta la capacidad de detección de la técnica. Sólo es necesaria cuando el nivel de metal requerido para ser determinado en la muestra no concentrada es inferior a la que se puede medir. Existen diversos métodos ampliamente usados para preconcentrar metales traza en agua, a saber: la evaporación de disolventes, la electrodeposición, extracción líquido-líquido, extracción sólido-líquido, adsorción, intercambio iónico, reactivos inmovilizantes y coprecipitación,¹⁸ sin embargo sólo se explicarán algunos de ellos. Adicionalmente a estos métodos convencionales, se ha desarrollado el uso de membranas sintéticas, las cuales utilizan una menor cantidad de fase orgánica para la extracción del analito.

2.4.1 Electrodeposición

Es un método electroquímico que se utiliza para detectar metales pesados a nivel de trazas. Este método consiste en oxidar, reducir o adsorber el analito sobre la superficie del electrodo de trabajo en una disolución agitada para favorecer el transporte de la especie a las proximidades del electrodo. Es necesario aplicar un determinado potencial de deposición, cuyo valor está definido por el potencial redox del analito. Después del tiempo de acumulación del analito en el electrodo, se detiene la agitación y la electrólisis pero sin detener el potencial que se mantuvo desde el principio. Posteriormente el analito es depositado mediante un cambio en el potencial redox, lo que favorece la redisolución del analito del electrodo hacia la disolución.¹⁹

2.4.2 Precipitación

La precipitación es un proceso químico en el que los iones metálicos solubles deseados se separan de la disolución mediante la conversión de la especie a una forma insoluble. El procedimiento implica la alteración del equilibrio iónico para producir precipitados insolubles que se pueden capturar fácilmente por sedimentación. La precipitación química siempre es seguida por una operación de separación de sólidos que puede incluir la coagulación y/o sedimentación, o filtración para remover los precipitados. El proceso de precipitación puede ser precedido por una reducción química con el fin de cambiar las características de los iones del metal a una forma que puede ser precipitado. Los reactivos precipitantes más factibles para la remoción del cromo son los hidróxidos y los carbonatos. Los hidróxidos más utilizados han sido la NaOH y el $\text{Ca}(\text{OH})_2$, y de los carbonatos el más utilizado ha sido el Na_2CO_3 .²⁰

2.4.3 Extracción líquido-líquido

La extracción líquido-líquido (LLE, por sus siglas en inglés) es un método de preconcentración que se basa en la distribución del analito entre dos fases líquidas mutuamente inmiscibles, una acuosa y otra orgánica, cuando éstas se encuentran en contacto. La fase acuosa suele ser la que contiene la especie a separar y la fase orgánica es la que permite la extracción mediante el contacto directo. La fase extractante puede ser un único disolvente orgánico, mezcla de disolventes o la disolución de un agente extractante en un disolvente o en una mezcla de disolventes. La eficiencia del extractante depende de la afinidad de éste por el metal a extraer, de la relación de volúmenes de las dos fases, del número de extracciones y de la insolubilidad del agente extractante en la fase donde inicialmente esté el soluto a transferir.²¹

La extracción puede producirse tanto por un proceso físico como químico. En el primer caso, la extracción se produce por difusión o por solubilización del soluto en la fase orgánica. En cambio, en un proceso químico se producen reacciones

químicas entre el soluto y el extractante. La principal desventaja de este método de preconcentración es la gran cantidad de volúmenes de disolventes utilizados y la cantidad de desechos generados.

2.4.4 Extracción en fase sólida

En el proceso de la extracción en fase sólida (SPE, por sus siglas en inglés), los solutos se extraen o adsorben de una fase líquida a una fase sólida. Más comúnmente, la fase líquida es una solución predominantemente acuosa y la fase sólida extractiva consiste en pequeñas partículas porosas de sílice con una capa exterior de un compuesto orgánico o bien un polímero orgánico, tal como poliestireno reticulado. La extracción puede tener lugar en un modo discontinuo en el que las partículas sólidas del extractante se mezclan íntimamente con la muestra y luego son separados por filtración. Sin embargo, en el análisis químico es más común el uso de un modo de flujo continuo en el que se hace pasar la muestra líquida a través de un lecho de agente de extracción sólido embalado en un tubo pequeño. Esta técnica otorga una extracción más completa de los analitos deseados que el modo discontinuo, en el que sólo hay un único equilibrio de analitos entre la fase líquida y la fase sólida.

La adsorción es generalmente descrita por medio de una isoterma. Las isotermas de adsorción indican como las moléculas adsorbidas se distribuyen entre la fase líquida y la sólida cuando el proceso de adsorción alcanza un estado de equilibrio.²² Muchos modelos describen la adsorción, sin embargo los investigadores usualmente utilizan los modelos de adsorción propuestos por Langmuir y por Freundlich para comprender el fenómeno de adsorción.²³

El modelo de Langmuir asume una adsorción del analito en monocapa que ocurre sobre sitios localizados que son equivalentes sin considerar el impedimento estérico ni interacciones adyacentes entre las moléculas adsorbidas²⁴. Este modelo de isoterma se describe en la **Ecuación 2:**²⁴

$$q_e = \frac{q_{max}K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{Ecuación 2}$$

Donde C_e , es la concentración del soluto al equilibrio, q_e es la cantidad de soluto adsorbido al equilibrio, q_{max} es la capacidad máxima de sorción correspondiente a la monocapa, K_L es la constante de Langmuir. La ecuación anterior se puede linealizar obteniendo la **Ecuación 3**:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{max}} + \frac{1}{q_{max}K_L} \quad \text{Ecuación 3}$$

En donde al graficar C_e/q_e en función de C_e se obtienen la ordenada al origen (q_{max}) y la pendiente (K_L) respectivamente. Otro parámetro asociado al modelo de adsorción tipo Langmuir es el factor de separación (R_L) el cual indica si la naturaleza de la adsorción es favorable o no. Detallando más sobre este factor se puede decir que éste indica si la naturaleza de la adsorción es favorable ($0 < R_L < 1$), lineal ($R_L = 1$), desfavorable ($R_L > 1$) o irreversible ($R_L = 0$).

Otro modelo de isoterma de adsorción propuesto ha sido el de Freundlich, el cual describe la adsorción no ideal y reversible, no está restringido a la formación de una monocapa, es decir este modelo se puede aplicar a sistemas de múltiples capas con una distribución heterogénea. Está descrito por la **Ecuación 4**:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad \text{Ecuación 4}$$

Donde q_e es la cantidad de soluto adsorbido al equilibrio, C_e la concentración del soluto al equilibrio K_F es la constante de Freundlich y $1/n$ es el factor de heterogeneidad. Igualmente, la ecuación anterior se puede linealizar para obtener la **Ecuación 5**.

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

Ecuación 5

En donde al graficar $\log(q_e)$ en función del $\log(C_e)$, se pueden obtener los valores de la pendiente y la ordenada al origen $1/n$ y $\log(K_F)$ respectivamente.

2.4.5 Extracción con membranas

Los procesos basados en membranas para la separación de metales tóxicos de los efluentes industriales o de aguas residuales son cada vez más importantes, ya que son muy eficaces en la eliminación de los iones metálicos específicos.²⁵ Las membranas tales como membranas líquidas (LM), membranas líquidas emulsión (ELM) y las membranas líquidas soportadas (SLM) son útiles en la separación de Cr(VI) en medios acuosos. Sin embargo, tanto las ELM y SLM tienen limitaciones ya que las membranas ELM pueden tener rupturas debido a la hinchazón de la emulsión, lo que finalmente resulta en una fuga de soluto en la fase de alimentación.²⁶ En el caso de las SLM, la membrana orgánica se disuelve en la fase acuosa. Un sistema alternativo de membrana, conocida como membrana polimérica de inclusión (PIM), es muy eficaz en la remoción de Cr(VI).²⁷

2.4.5.1 Membranas poliméricas de inclusión

En términos de aplicaciones industriales que causan contaminación ambiental del agua especialmente, varias técnicas se han desarrollado para retirar y separar algunos de los iones metálicos. Algunas de estas técnicas son la electrólisis, ósmosis inversa, ultrafiltración y membranas líquidas²⁸. Adicionalmente a estas técnicas, en los últimos años, se utiliza el método de extracción en fase sólida para eliminar las especies Cr (VI).²⁹ Qureshi et al. estudiaron la extracción sólido-líquido para separar el Cr (VI) y ocurrió que la extracción sólido-líquido es más eficiente que la extracción líquido-líquido.³⁰

Las membranas líquidas son sistemas efectivos para la separación de diferentes especies de soluciones diluidas. En los últimos 2 años, las membranas poliméricas de inclusión, que son una alternativa a las membranas líquidas, se han vuelto muy populares. Las membranas poliméricas de inclusión tienen ciertas ventajas sobre otras técnicas de membranas líquidas debido a su larga duración, alta selectividad, rápida extracción, y el diseño de la membrana de acuerdo a las condiciones requeridas.³¹

La forma en que se elaboran las PIMs es utilizando un polímero, un agente extractante y un plastificante. El polímero actúa como soporte del agente extractante y otorga resistencia a la membrana mientras que el plastificante otorga flexibilidad y elasticidad. Estos dos compuestos ayudan a que la membrana tenga una mayor estabilidad mecánica.

Polímero base: Triacetato de celulosa (CTA)

Los componentes de la PIM (polímero base, extractante y plastificante) juegan en general un papel importante en la eficiencia de separación de cualquier PIM. Aunque la eficacia de separación depende en gran medida en el uso de un extractante apropiado, también es importante tener en cuenta la naturaleza de los otros componentes de la membrana, ya que pueden afectar tanto a las características físicas y químicas de la PIM.³²

El papel del polímero base es proporcionar a la membrana de resistencia mecánica y, en consecuencia, afectar su resistencia difusiva. El polímero también debe inmovilizar al extractante de la membrana y reducir al mínimo cualquier pérdida de éste en la solución. Los principales polímeros usados para estos propósitos son cloruro de polivinilo (PVC) y triacetato de celulosa (**Figura 3**).³³.

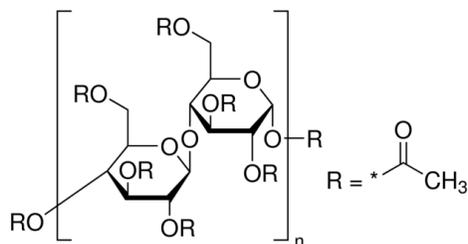


Figura 3.- Estructura química del triacetato de celulosa.

En la literatura se encontró un estudio sobre el efecto de los polímeros en las PIMs con tri-n-octilamina como extractante para el transporte de Cr (VI), en el cual se obtuvo una mayor tasa de transporte de iones cromato a través de una PIM a base de CTA que una a base de PVC. Estos resultados se atribuyeron al carácter más hidrófilo del CTA que del PVC.³⁴

Plastificante: 2-nitrofenil octiléter (NPOE)

Los plastificantes se añaden usualmente a las soluciones de elaboración de las PIMs con el fin de hacer los polímeros más suaves y más flexibles, pero también mejoran la estabilidad química y mecánica de las membranas, ya que pueden penetrar entre las moléculas de polímero, aumentando la distancia entre ellos y la disminución de la interacción entre los grupos polares de los polímeros. Muchos trabajos relacionados con el efecto del plastificante en el transporte de iones metálicos a través de una PIM, así como de modificaciones estructurales promovidas por la naturaleza del plastificante se pueden encontrar en la literatura.^{35,36} La estructura del NPOE se muestra en la **Figura 4**.

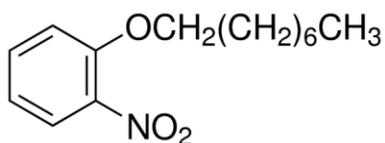


Figura 4.- Estructura química del 2-nitrofenil octiléter.

El NPOE suele ser el plastificante más ampliamente utilizado en la elaboración de PIMs, sin embargo, existen muchos de ellos, la mayoría son moléculas orgánicas.

Extractante: Aliquat 336 (cloruro de tricaprilmetilamonio)

El transporte realizado en las PIMs se logra gracias a un compuesto acarreador que es principalmente un agente extractante o un intercambiador iónico. El complejo formado entre el metal y el extractante se solubiliza en la membrana y facilita su transporte a través ella. Las reacciones químicas involucradas al usar una PIM en la extracción del ion metálico de interés son esencialmente las mismas a las de un sistema de extracción por disolventes. Sin embargo, la diferencia primordial entre los dos sistemas se asocia con el transporte del metal a través de la membrana debido a que el transporte se ve fuertemente influenciado por las propiedades fisicoquímicas del extractante y analito y, en menor medida, por la composición química de la membrana.

Teniendo en cuenta que la efectividad de una PIM depende principalmente de la capacidad extractiva del agente extractante, el uso de un extractante apropiado como acarreador es muy importante. Varios extractantes se han utilizado en sistemas de PIMs, sin embargo, el intercambiador aniónico Aliquat 336 (**Figura 5**), el cual es un líquido iónico, ha sido utilizado en PIMS a base de CTA para el transporte de Cr(VI).

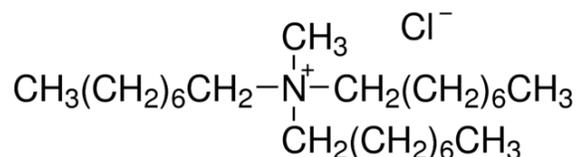


Figura 5.- Estructura química del Aliquat 336.

La extracción de especies metálicas por Aliquat 336 se basa en un mecanismo de intercambio iónico que implica la formación de un par iónico que puede entrar en

la membrana. Para que esto suceda, las especies metálicas deben estar presentes en una forma aniónica.

2.5 Espectroscopía Infrarroja como método de determinación selectiva

La espectroscopía infrarroja es una técnica basada en la vibración de los átomos de una molécula. Los espectros de infrarrojo se obtienen al incidir radiación infrarroja a través de una muestra y determinar que fracción de la radiación incidente es absorbida a cierta energía. En un espectro de absorción, cualquier pico que aparezca en cierta energía corresponderá a la frecuencia de vibración de una parte de la molécula. Sin embargo, existe una regla de selección para esta técnica, y ésta es que un momento dipolar de la molécula debe cambiar durante la vibración.

Las vibraciones moleculares pueden involucrar cambios tanto en la longitud del enlace, estiramiento, como en el ángulo del mismo, doblamiento (**Figura 6**).

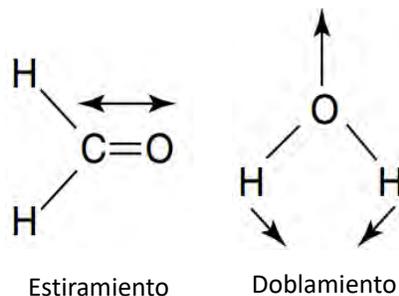


Figura 6.- Movimiento vibracional de estiramiento y doblamiento en diferentes grupos funcionales.

Existen también enlaces que se pueden estirar en fase (estiramiento simétrico) o fuera de fase (estiramiento asimétrico) como se muestra en la **Figura 7**.

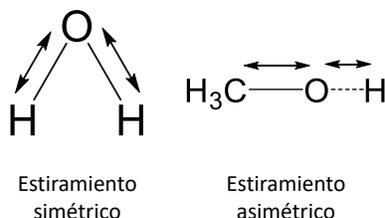


Figura 7.- Movimientos vibraciones de estiramiento.

Al igual que las vibraciones de estiramiento, las vibraciones de doblamiento se dividen en varios movimientos vibracionales como tijereteo, aleteo, torsión y balanceo (**Figura 8**).

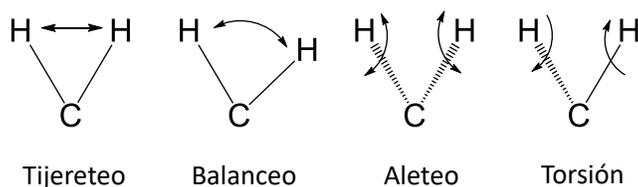


Figura 8.- Movimientos vibraciones de doblamiento.

La región del espectro electromagnético en la cual la radiación infrarroja incide sobre las moléculas para que existan los movimientos vibracionales antes mencionados, comprende el intervalo de 12800 cm^{-1} a 10 cm^{-1} . Sin embargo, la región de longitud de onda de la radiación infrarroja no se define estrictamente, pero las regiones de longitud de onda generalmente aceptadas para el infrarrojo cercano, infrarrojo medio e infrarrojo lejano son las siguientes:

- 13000 a 4000 cm^{-1} para el infrarrojo cercano, donde se producen las vibraciones de sobretonos y combinaciones de bandas fundamentales.
- 4000 a 600 cm^{-1} para el infrarrojo medio, donde ocurren las vibraciones fundamentales.
- 600 a 10 cm^{-1} para el infrarrojo lejano, donde suceden las vibraciones rotacionales.

La espectroscopía infrarroja es ciertamente una de las técnicas más disponibles y utilizadas por los investigadores hoy en día, esto se debe a que prácticamente cualquier muestra en cualquier estado puede ser estudiada. Gases, películas, polvos, fibras, soluciones, líquidos pueden ser analizados con esta técnica con el pretratamiento de muestra adecuado. Como consecuencia de la constante mejora de la instrumentación se han desarrollado nuevas técnicas más sensibles como lo es la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier y más recientemente la aplicación de modelos estadísticos univariados y multivariados para el análisis de muestras en matrices complejas.³⁷

2.6 Fundamentos quimiométricos

El nombre de quimiometría fue usado por primera vez por Svante Wold en una revista sueca alrededor de 1970. En general, la quimiometría se refiere a una disciplina química que se enfoca en maximizar la extracción de información de los datos de las muestras con la ayuda de métodos matemáticos, computacionales y lógicos. La información colectada se somete a uno o varios métodos quimiométricos usualmente asociados con reconocimiento de pautas, clasificación o predicción.

Los datos “en bruto” se disponen normalmente en forma de matriz con filas que representan los objetos, tales como muestras, espectros o cromatogramas y con columnas que representan las variables, tales como diferentes características químicas, físicas o biológicas de los objetos, las frecuencias espectrales o longitudes de onda. Por lo tanto, la quimiometría facilita la interpretación de los sistemas multivariados generalmente recogidos en formato de matriz de datos bidimensional.

Las razones por las cuales se pudo dar el surgimiento de la quimiometría fueron:

1. La introducción de la instrumentación, generando respuestas multivariadas para cada muestra analizada.
2. La disponibilidad del desarrollo de computadoras cada vez más rápidas.

Este surgimiento se debe a que el uso de la estadística univariable tradicional ya no era suficiente para describir y modelar los experimentos químicos.

2.6.1 Análisis multivariante en IR

El análisis multivariante es la parte de la estadística y del análisis de datos que estudia, analiza, representa e interpreta los datos que resultan de observar más de una variable estadística sobre una muestra de individuos. Las variables observables son homogéneas y correlacionadas, sin que alguna predomine sobre las demás. La información estadística es de carácter multidimensional, por lo tanto, la geometría, el cálculo matricial y las distribuciones multivariantes juegan un papel fundamental. La información multivariante es una matriz de datos que miden la variabilidad entre las muestras.

Específicamente hablando de la espectroscopía infrarroja, la ley de Beer es particularmente aplicable a una situación en la que la solución para el análisis contiene un único soluto (analito), y la forma de una banda de absorción clave se debe a que el analito se mantiene sin cambios en su concentración. En tal caso, el análisis espectroscópico cuantitativo se puede realizar mediante el uso ya sea de la intensidad integrada de la banda clave, o su pico con mayor intensidad. Este tipo de análisis puede ser llamado el método *single-band*. Por lo general, es fácil aplicar este método a espectros de absorción ultravioleta-visible, ya que sólo se observan una o dos bandas del analito. En estas mediciones es posible utilizar un disolvente que no tiene ninguna banda de absorción dentro de esta región espectral. Por el contrario, no siempre es tan fácil de aplicar el método de *single-band* a los espectros de absorción infrarroja, que generalmente consisten en un número de bandas resultantes no sólo correspondientes al analito, sino también

del disolvente. Si una muestra contiene dos o más sustancias disueltas como solutos, el espectro observado se hace aún más complejo. Muchas bandas pueden superponerse a otras bandas, al menos parcialmente. En tal caso, una banda clave para el análisis cuantitativo se debe seleccionar con cuidado y su intensidad se debe medir con precaución. Es necesario hacer la relación señal a ruido (S/N) de un espectro obtenido lo suficientemente alta como para obtener buenas mediciones cuantitativas y reproducibles.

Además de estos problemas en la aplicación del método de *single-band* a análisis cuantitativos de espectroscopia infrarroja, este método no es adecuado para determinar las relaciones molares de dos o más sustancias existentes en una muestra. Sólo depende de la banda clave seleccionada, no utiliza otras bandas en el espectro infrarrojo obtenido. Por lo tanto, es preferible buscar un método alternativo que haga uso óptimo de un espectro de infrarrojo completo para el análisis cuantitativo.

La quimiometría resulta ser un conjunto de técnicas de análisis de datos multivariantes, que ha sido desarrollada para superar las limitaciones de varios métodos como el de *single-band*. Estas técnicas utilizan todas las bandas de absorción infrarroja sobre una amplia región de número de onda como datos multivariantes para el análisis cuantitativo, y puede manejar muestras de componentes múltiples de forma simultánea. En otras palabras, los métodos de la quimiometría en el análisis cuantitativo de espectroscopia infrarroja son procedimientos matemáticos para generalizar el concepto de la ley de Beer a diversos problemas con el fin de extraer de ellos la mayor cantidad de información útil como sea posible.

2.6.1.1 Procesamiento de datos

El procesamiento de datos es un paso intermedio entre los espectros “en crudo” y el análisis de datos. El principal objetivo es transformar los datos de tal manera

que los conjuntos de datos de las muestras sean comparables entre sí a fin de facilitar y mejorar su análisis. En el caso de procesamiento de espectros de IR generalmente se incluye el promediado de espectros, el suavizado espectral y las derivadas.

2.6.1.2 Análisis de Componentes Principales (PCA)

El PCA es una técnica de análisis multivariante exploratorio de datos que reduce la cantidad de datos cuando existe evidencia de correlación entre ellos mismos. El PCA se utiliza para encontrar componentes principales (PCs) que sean combinaciones lineales de las variables originales observadas.

Es importante resaltar el hecho de que el concepto de mayor información se relaciona con el de mayor variabilidad o varianza, es decir, cuanto mayor sea la varianza de los datos se considera que existe mayor información. Los PCs se generan de tal manera que el primer PC explica la mayor parte de la variabilidad que hay entre los datos, el segundo PC explica la siguiente mayor variabilidad y así sucesivamente hasta los últimos los cuales describen variaciones en los datos debidas al ruido, de tal manera que el analista debe ser cuidadoso al escoger el número de PCs que mejor modele la varianza explicada sin incluir los que describen la variabilidad generada por el ruido. Por tanto, cuando se encuentra una correlación significativa el número de PCs será evidentemente menor que las variables originales (**Figura 9**).

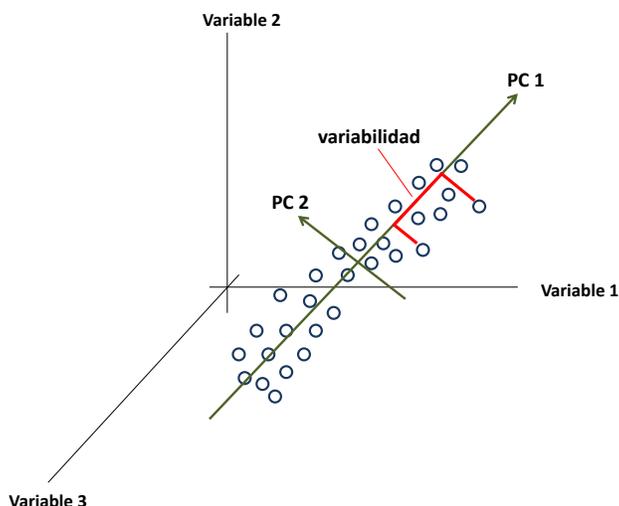


Figura 9.- Representación gráfica de los componentes principales de una conjunto de muestras definidas por 3 variables.

Usualmente las características del PCA son los *scores* que se relacionan con las similitudes y diferencias de las muestras y los *loadings* los cuales se relacionan con las variables.

2.6.1.3 Mínimos Cuadrado Parciales (PLS)

El análisis de regresión de mínimos cuadrados se usa para describir la relación entre una variable y una respuesta o entre varias variables y varias respuestas. Todos los modelos que describen la relación entre x e y , se pueden describir como una función general $y=f(x, a, b_1, \dots, b_m)$, donde a, b_1, b_m son los parámetros de la función. En PLS la matriz de respuesta se descompone, al igual que en PCA, en matrices de menor tamaño. Las matrices generadas son 2, la matriz de scores, T , y la matriz de *loadings*, P . Un análisis similar se realiza para la variable dependiente Y , generando las matrices de los scores, U , y *loadings*, Q . Las ecuación 6 ecuación 7 muestran las relaciones de las matrices de datos con las matrices generadas.

$$X = TP^T + E$$

Ecuación 6

$$Y = UQ^T + F$$

Ecuación 7

La ventaja del método de PLS es un algoritmo que se realiza en un solo paso. Una manera de entender cómo se realizan los cálculos es que, por un lado se genera un conjunto de factores y scores para los espectros y por el otro se genera un conjunto de factores y scores para la variable dependiente. Después de lo anterior se relacionan los dos conjuntos de scores y se obtienen los datos de correlación de cada variable con la respuesta.

2.6.1.4 Figuras de mérito

Las figuras de mérito se han vuelto muy importantes para caracterizar, comparar y desarrollar nuevos métodos multivariados. Muchos de ellos están estrechamente relacionados con el concepto de señal neta del analito (NAS), como Lorber³⁸ lo presenta. El concepto de NAS surge naturalmente en la calibración multivariable a partir del hecho de que un espectro de muestra de predicción puede tener varias contribuciones de otros componentes de la muestra. Por lo tanto, es lógico descomponer el espectro en dos partes ortogonales: una parte que puede ser asignada exclusivamente al analito de interés (NAS) y la parte restante que contiene la contribución, posiblemente variable, de otros componentes (**Figura 10**). Esta descomposición se lleva a cabo por los diversos algoritmos de regresión de tal manera que el NAS es proporcional a la concentración del analito de interés. Dado que el NAS es la única parte del espectro que se emplea para la predicción, no se pierde información al transformar el vector NAS en un escalar. La elección natural es tomar la norma euclidiana es decir, su longitud, de modo que el NAS escalar se obtiene como $r^* = ||r^*||$. Utilizando el NAS, un modelo de calibración multivariante se puede representar en una gráfica pseudo-univariante. Es importante mencionar que esta representación es exacta, no aproximada.

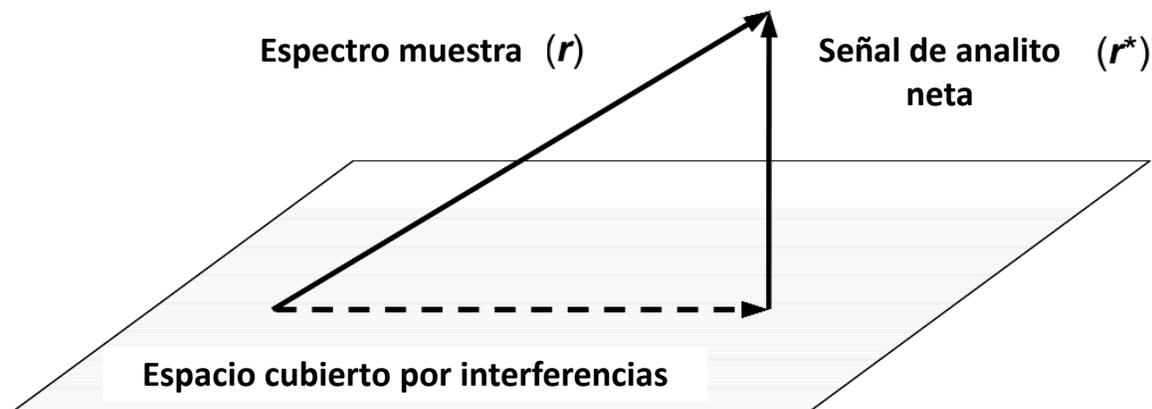


Figura 10.- Representación del concepto de NAS. El vector NAS es parte del espectro muestra que se usa para la predicción. Por tanto, es ortogonal al espacio cubierto por el espectro de interferencias.

A menudo, cuando se propone el procedimiento analítico, es necesario investigar si el método presenta un desempeño adecuado en las condiciones en que se aplicará. Esta validación consiste en la determinación de las siguientes figuras de mérito.

Exactitud (RMSE)

Esta figura indica la proximidad de la relación entre el valor de referencia y el valor encontrado por el modelo de calibración. En la calibración multivariante, esto se expresa generalmente como el error cuadrático medio de la calibración (RMSEC), el error cuadrático medio de la validación cruzada (RMSECV) y el error cuadrático medio de la predicción (RMSEP), de acuerdo con la ecuación siguiente:

$$RMSEC = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{n}} \quad \text{Ecuación 8}$$

Donde y_i y \hat{y}_i son el valor estimado del modelo y el valor de referencia de la muestra i , respectivamente, y n es el número de muestras.

Selectividad (sel)

La selectividad indica la parte de la señal total que no se pierde debido a la superposición espectral y se puede definir en el contexto multivariante recurriendo a cálculos de NAS:

$$sel = \frac{||s_k^*||}{||s_k||} \quad \text{Ecuación 9}$$

en donde $||s_k||$ representa la norma del espectro que contiene al analito k a concentración unidad y $||s_k^*||$ la correspondiente a su NAS.

Sensibilidad (sen)

La sensibilidad mide los cambios en la respuesta, en función de la concentración de un analito en particular y está dada por la siguiente ecuación:

$$sen = ||s_k^*|| \quad \text{Ecuación 10}$$

Sin embargo, también se puede calcular sin el uso de la teoría de NAS de acuerdo con la ecuación:

$$sen = \frac{1}{||b||} \quad \text{Ecuación 11}$$

Donde $||b||$ es la norma del vector de los coeficientes de regresión del modelo de PLS.

Sensibilidad analítica (γ)

Definida por la Ecuación 12

$$\gamma = \frac{sen}{|\delta x|} \quad \text{Ecuación 12}$$

en donde δx es un estimador asociado al ruido instrumental, su valor inverso, γ^{-1} , indica la diferencia de concentración mínima que es estadísticamente discernible por el método.

Límite de detección (LD)

Siguiendo las recomendaciones de la IUPAC, el límite de detección puede definirse como el valor mínimo detectable de la señal neta para la cual las probabilidades de falsos negativos (β) y falsos positivos (α) son 0,05. El límite de detección puede calcularse de forma análoga, como para la calibración univariada, de acuerdo a la ecuación:

$$LD = 3.3\delta x \frac{1}{sen} \quad \text{Ecuación 13}$$

Límite de cuantificación (LQ)

La capacidad de cuantificación se expresa generalmente en términos de la señal o el valor de concentración de analito que producirá estimaciones que tienen una desviación estándar relativa especificada. Siguiendo los mismos supuestos descritos anteriormente, el límite de cuantificación en la calibración multivariable ha sido calculado por:

$$LQ = 10\delta x \frac{1}{sen} \quad \text{Ecuación 14}$$

3 HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

3.1 Hipótesis

La cuantificación directa de Cr(VI) en muestras acuosas mediante la utilización de un método de extracción con membranas poliméricas de inclusión acoplada a espectroscopía infrarroja, como técnica de determinación selectiva, será posible mediante el uso de la regresión multivariable.

3.2 Objetivo general

Desarrollar un método analítico de preconcentración y cuantificación de Cr(VI) en soluciones acuosas, mediante el uso de membranas poliméricas de inclusión con Aliquat 336 como extractante, espectroscopía infrarroja y análisis quimiométrico (PLS).

3.3 Objetivos específicos

- Emplear las proporciones conocidas de polímero, plastificante y extractante de las membranas poliméricas de inclusión para obtener la máxima extracción del Cr(VI) en soluciones acuosas.
- Evaluar las condiciones experimentales a las cuales la extracción de Cr(VI) es satisfactoria para realizar la cuantificación del metal (tiempo de extracción, pH, concentración inicial de metal, etc.).
- Realizar la cuantificación del metal en solución mediante la técnica de absorción atómica.
- Utilizando los espectros de infrarrojo de las membranas poliméricas con diferentes concentraciones de metal, construir el método de calibración.

4 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En el presente capítulo se explica a detalle la metodología utilizada para la preconcentración del analito (la especie HCrO_4^-) utilizando membranas poliméricas de inclusión. Posteriormente se explica el análisis cuantitativo mediante la FAAS, la obtención de los espectros de IR, su procesamiento junto con resultados para posteriormente realizar el análisis quimiométrico.

4.1 Reactivos

Las membranas poliméricas se prepararon utilizando triacetato de celulosa (CTA, Fluka Analytica) como soporte polimérico, 2-nitrofenil octil éter (NPOE, $\geq 99.0\%$ Fluka Analytica) como plastificante y aliquat 336 (Sigma-Aldrich) como agente extractante o complejante. Las soluciones de Cr(VI) se prepararon por disolución de las cantidades correspondientes de $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (Sigma-Aldrich), y para la cuantificación por absorción atómica se realizaron diluciones del estándar de $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (1000 mg/L Sigma-Aldrich). También se emplearon el tris(hidroximetil)aminometano (TRIS, 99.8% Sigma-Aldrich), acetato de sodio (99% Sigma-Aldrich), ácido acético (99.7% Sigma-Aldrich), ácido clorhídrico (37% Sigma-Aldrich) y el ácido 4-morfolina etensulfónico (MES, 99.5% Sigma) para evaluar el efecto del pH sobre la extracción de cromo. Cabe mencionar que cada disolución fue preparada con agua desionizada.

4.2 Instrumentación

Se utilizaron los siguientes equipos e instrumentos para realizar las cuantificaciones del método: para los experimentos de extracción sólido líquido se utilizó una balanza analítica Mettler AE 240, un agitador Wrist ActionTM modelo 75 con 10 velocidades y un pHmetro Metrohm 620; para el análisis cuantitativo del metal se usó un espectrómetro de absorción atómica de flama Perkin Elmer 3100

y para la obtención de los espectros IR se utilizó un espectrómetro IR Perkin Elmer Spectrum GX.

4.3 Desarrollo experimental

El desarrollo de la metodología se compone de las siguientes etapas:

- Preparación de membranas
- Extracción sólido-líquido del metal (extracción con membranas)
- Cuantificación del metal por absorción atómica
- Obtención de espectros de Infrarrojo
- Desarrollo del modelo de calibración

4.3.1 Preparación de las membranas poliméricas

Las membranas se prepararon tras disolver 30 mg de CTA, 75 mg de NPOE y 30 mg de Aliquat 336 en 10 mL de CH_2Cl_2 . Esta mezcla se agitó durante 1 hora en un vaso de precipitado de 50 mL y posteriormente se dejó evaporar el disolvente durante 24 hrs. Transcurrido este tiempo, las membranas se desprenden de los vasos de precipitado y se les midió el diámetro y grosor con un micrómetro Fowler IP54. En la **Tabla 1** se pueden observar el promedio del peso, grosor y diámetro de las membranas.

Tabla 3.- Promedio de algunas de las propiedades físicas de las membranas.

Peso promedio (mg)	Grosor promedio (μm)	Diámetro promedio (cm)
135.86 (± 2.052)	95 (± 15)	3.00 (± 0.02)

4.3.2 Extracción sólido-líquido

Después de haber elaborado las membranas, se colocan en un tubo falcon de polipropileno de 50 mL junto con 30 mL de solución de Cr(VI) de distintas concentraciones. Utilizando el agitador Wrist Action™ se inicia la agitación con una duración de 20 minutos tomando alícuotas de 1 mL cada 2 minutos durante 10 minutos. Después de este tiempo se retiran las membranas del tubo de fase acuosa y las alícuotas se llevan a un volumen de 2 mL para poder medir su concentración en el equipo de absorción atómica. Cabe mencionar que este tipo de extracción se utilizó para cada experimento.

4.3.3 Detección y cuantificación del metal

Las absorbancias correspondientes a las muestras y estándares fueron obtenidas en el equipo de absorción atómica con las condiciones mostradas en la **Tabla 4**.

Tabla 4.- Condiciones instrumentales sugeridas por el fabricante para analizar muestras de cromo.

Metal	Cr(VI)
Longitud de onda (λ)	354.7 nm
Rendija (nm)	7
Flama	Aire-acetileno
Rango lineal	0 a 7 ppm
Lámpara	Cátodo hueco
“Sensitivity check”	5 ppm (absorbancia de 0.2)

4.3.4 Obtención de espectros de infrarrojo

Los espectros de IR se obtuvieron por la técnica de detección directa aplicada sobre las membranas para la cuantificación de cromo en la región media del infrarrojo. La adquisición de los espectros de cada muestra se realizó de la región de 5000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} por triplicado y a cada lectura se le aplicaron 30 barridos.

Posteriormente se obtuvo un espectro promedio para cada muestra los cuales se utilizaron en el análisis quimiométrico.

4.3.5 Desarrollo del modelo quimiométrico

La construcción del método de calibración multivariante se elaboró a partir de la información aportada por los espectros IR de las membranas. Para este trabajo únicamente se utilizó la espectroscopía IR medio en la construcción del método de calibración para la cuantificación de cromo (VI).

La manera en que se desarrolla el método consta de las siguientes etapas:

- Obtención de datos (explicado en la sección **4.3.4**)
- Pretratamiento de datos
- Calibración del modelo

4.3.5.1 Pretratamiento de datos

El procesamiento o pretratamiento de datos es un paso intermedio entre los espectros “en crudo” y el análisis de datos. El objetivo de este paso es transformar los datos para que los conjuntos de datos de las muestras sean comparables entre sí. En el caso de pretratamiento de espectros de IR se usa la normalización como herramienta para obtener resultados comparables.

4.3.5.2 Calibración del modelo

El método se construyó con un conjunto de 23 muestras con un intervalo que va desde 1.92×10^{-7} M hasta 1.92×10^{-6} M. Las regiones utilizadas para evaluar el método fueron de 750 cm^{-1} a 800 cm^{-1} y de 850 cm^{-1} hasta 950 cm^{-1} . Es importante mencionar que las concentraciones dadas son correspondientes a las concentraciones iniciales del metal en solución.

5 RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

En el presente capítulo se presentan los resultados obtenidos de este trabajo junto con su análisis. Inicialmente se muestran los experimentos realizados para obtener los parámetros que involucran el análisis de la extracción del metal. Por último, se discuten los métodos de calibración multivariable aplicados a los conjuntos de datos obtenidos de los espectros de FTIR.

5.1 Elaboración de las PIMs

La composición de las PIMs utilizada en este trabajo fue la reportada por Kozłowski³⁹, sustituyendo el plastificante o-nitrofenil pentiléter por el NPOE. Con esta composición de membrana se realizaron los experimentos de extracción con un pH de 6 en una solución buffer de MES durante 2 horas con una concentración inicial del metal de 1.35×10^{-4} M (7 ppm). Se determinó cuantitativamente mediante espectroscopía de absorción atómica que la extracción del metal corresponde al 90.22%. Como resultado de este alto porcentaje de extracción, se decidió conservar las proporciones de polímero, plastificante y extractante mostrados en la **Tabla 5**.

Tabla 5.- Promedios de las cantidades de los componentes de las membranas expresados en unidades de (% m/m).

Componente	Proporción (% m/m)
CTA (polímero base)	22.21% ± 0.69%
NPOE (plastificante)	54.40 ± 1.29%
Aliquat 336 (extractante)	23.39 ± 1.53%

5.2 Optimización del tiempo de extracción

El primer estudio de preconcentración de cromo en solución a realizar es el tiempo de extracción al equilibrio. El tiempo de extracción necesario para alcanzar al

equilibrio de la extracción se determinó con una disolución de $[Cr(VI)]_0 = 1.35 \times 10^{-4}$ M, con alícuotas tomadas de 10 en 10 minutos hasta 50 minutos. Es necesario recalcar que la determinación de la concentración del metal fue realizada mediante la espectrometría de absorción atómica.

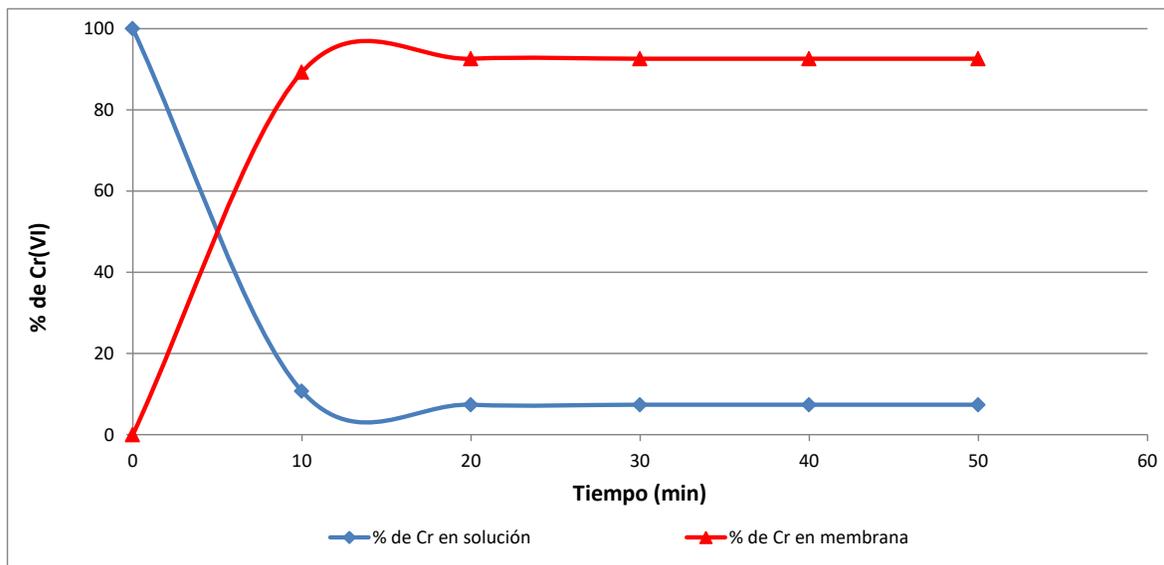
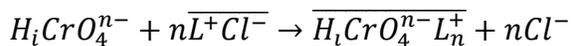


Figura 11.- Perfil de extracción en porcentaje de cromo en disolución.

La concentración del metal en el medio disminuye hasta llegar a un equilibrio mientras que la concentración de cromo en la membrana aumenta, esto se puede observar al graficar la fracción de cromo en las distintas fases en función del tiempo (Figura 11). También se puede observar en esta gráfica que el tiempo necesario para que la reacción de extracción (Ecuación 15) llegue al equilibrio es de 20 minutos, es decir, que después de este tiempo la concentración de cromo en solución permanece constante. Es por esta razón que los experimentos de extracción realizados posteriormente se llevaron a cabo durante 20 minutos de agitación a pH 6 con un buffer de MES con el objetivo de obtener un porcentaje de extracción máximo.



Ecuación 15

5.3 Influencia del pH

Conociendo el tiempo necesario para llevar la reacción de extracción a su estado de equilibrio, se puede estudiar la influencia de los cambios de pH sobre la extracción del metal. En la realización de estos experimentos se usó una concentración de 6.73×10^{-4} M (35 ppm) en un intervalo de pH de 4 a 9. En los experimentos realizados a pH 4 y 5 se utilizaron soluciones buffer de una mezcla de acetato/ácido acético, para pH 6 y 7 se utilizó un buffer de MES (ácido 4-morfolina etensulfónico) y finalmente para pH 8 y 9 se utilizó un buffer de TRIS [tris(hidroximetil)aminometano].

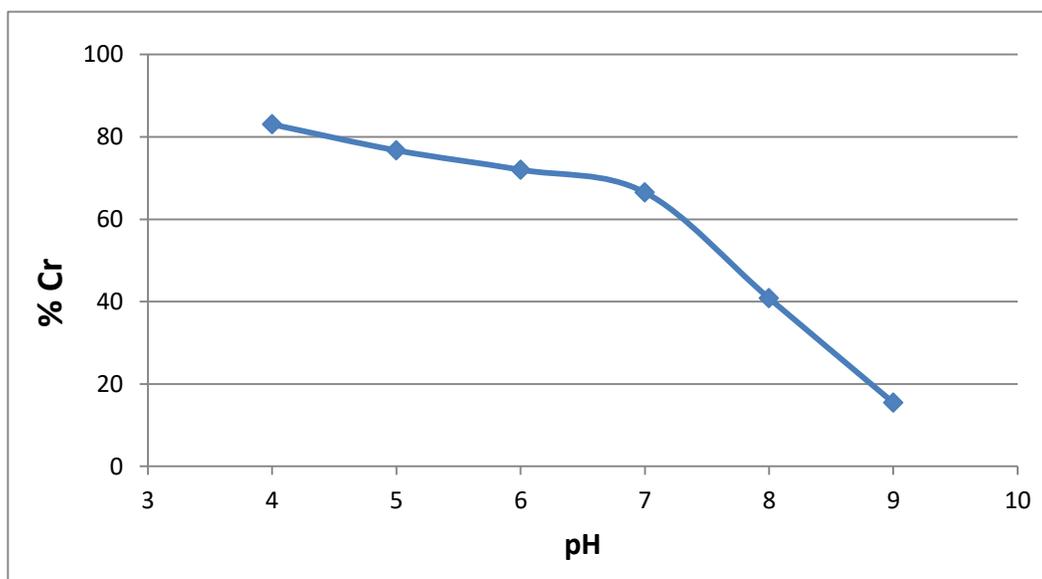


Figura 12.- Gráfica del porcentaje de Cr(VI) extraído en función del pH.

A partir de la **Figura 12** se puede observar que la extracción de cromo disminuye conforme aumenta el pH, de tal manera que a pH 9 la extracción es menor al 20%; sin embargo, se puede observar que a pH 4 la extracción supera el 80%. Esto se debe principalmente al cambio de especie (de HCrO_4^- a CrO_4^{2-}) con el aumento de pH de la disolución **Figura 13**. A pesar que el mayor porcentaje de extracción se lleve a cabo a pH bajos, los experimentos se realizaron a pH 6 debido a que las aguas naturales registran un rango de pHs entre 5.5 y 8. Este resultado es consistente con lo observado previamente para Aliquat 336 en extracción líquido-líquido.⁴⁰

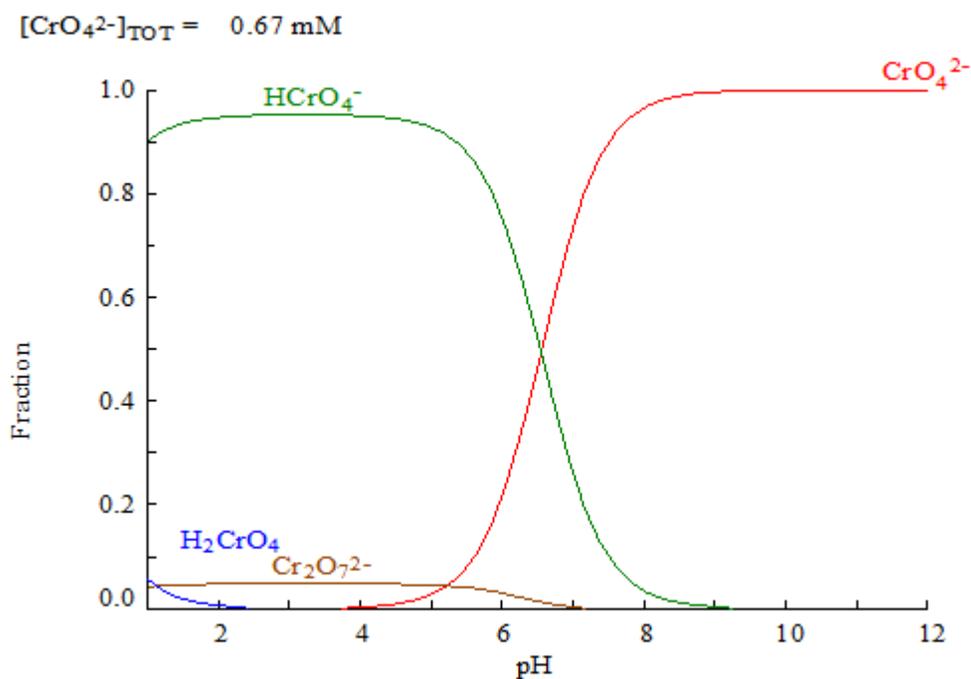


Figura 13.- Diagrama de fracción de especies de Cr(VI) en solución acuosa.

5.4 Influencia de la concentración inicial del metal

Las condiciones de extracción ya establecidas (secciones 5.1, 5.2 y 5.3) permiten continuar el estudio del efecto ocasionado por la concentración inicial del metal. Este estudio se evaluó utilizando concentraciones iniciales del metal de 1.35×10^{-4} M (7 ppm), 2.69×10^{-4} M (14 ppm), 4.04×10^{-4} M (21 ppm), 5.38×10^{-4} M (28 ppm), 6.73×10^{-4} M (35 ppm), 8.08×10^{-4} M (42 ppm), 9.62×10^{-4} M (50 ppm) y 1.93×10^{-3} M (100 ppm).

En principio se puede observar en la Figura 14 que la extracción con una concentración inicial de metal más alta es menos efectiva que la extracción con una concentración de metal más baja, es así que se puede decir que mientras más baja sea la concentración inicial del metal más efectiva será la extracción, hasta llegar a porcentajes de extracción de 90%.

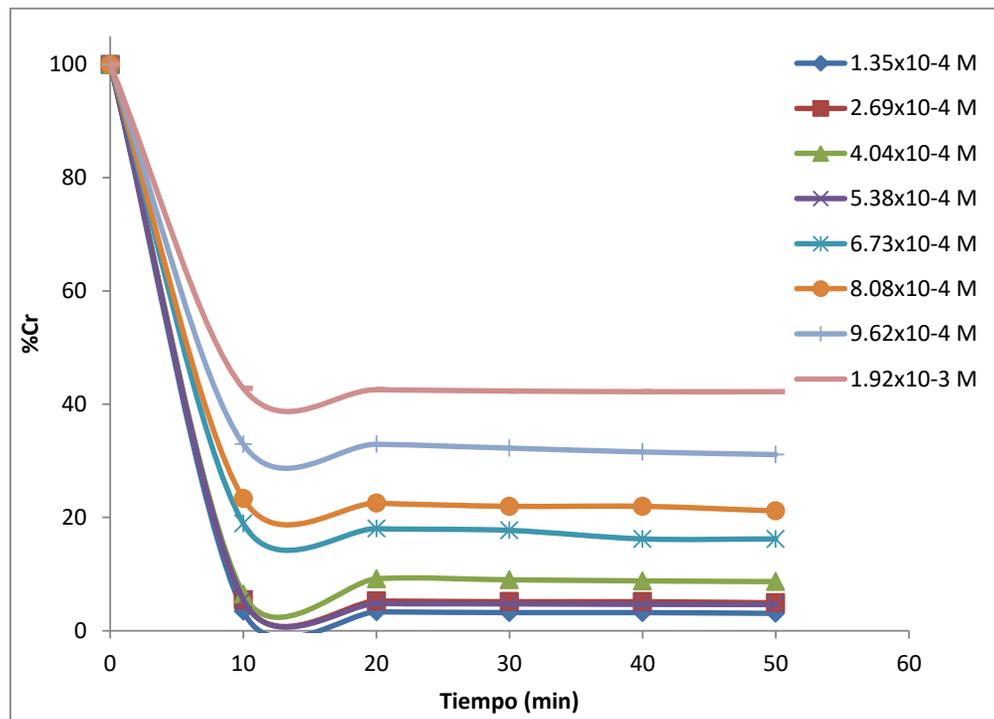


Figura 14.- Perfiles de cromo en solución a distintas concentraciones iniciales de metal a pH 6.

También se obtuvo la **Figura 15** la cual corresponde a los valores de concentración de cromo en membrana. Estos valores son resultado de la diferencia de la concentración de cromo inicial y el cromo remanente en disolución. Se puede observar claramente como la cantidad de metal extraído disminuye gradualmente a medida que la concentración inicial de cromo aumenta.

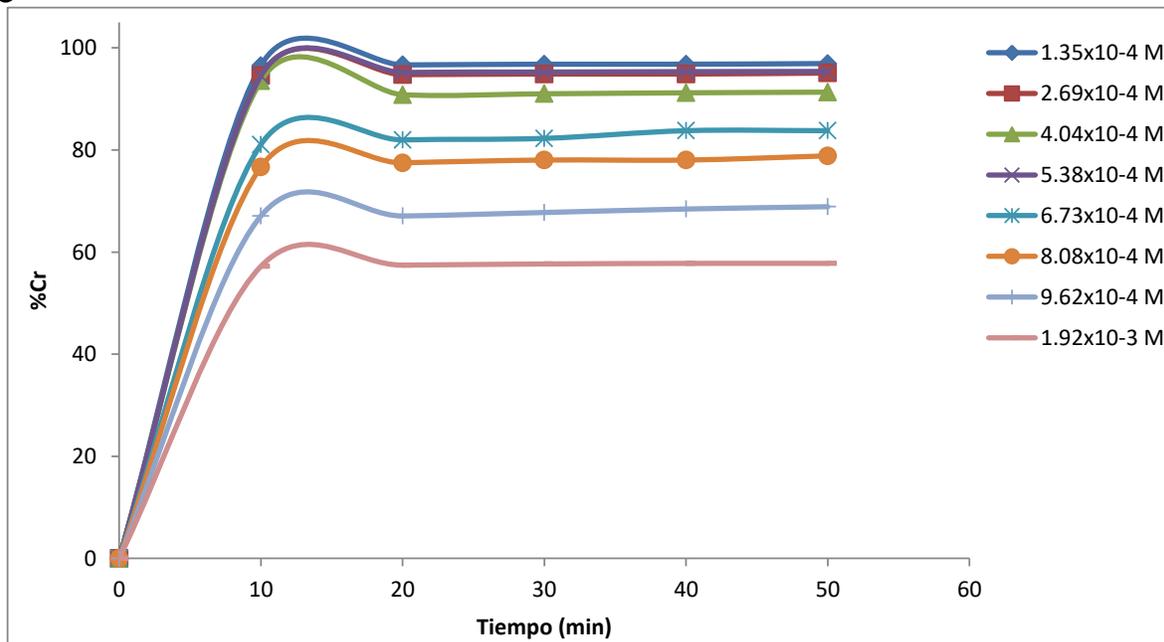


Figura 15.- Perfiles de cromo en membrana a distintas concentraciones iniciales de metal a pH 6.

Se sabe que existe una cantidad de metal que al ser extraída saturará a la membrana, impidiendo que continúe con la extracción; es decir que diferentes metales tienen diferentes capacidades de ser adsorbidos a diferentes concentraciones iniciales. Se puede observar en los perfiles anteriores que en el experimento con mayor concentración inicial de cromo (1.93×10^{-3} M) la extracción del mismo es mucho menor que a concentraciones más bajas. Esto se puede explicar de la siguiente manera: a bajas concentraciones los sitios de adsorción toman al metal disponible más rápidamente; y por el otro lado a altas concentraciones el metal necesita difundirse a través de la membrana por difusión intraparticular y los iones hidrolizados difunden más lentamente⁴¹.

5.5 Isoterma de adsorción

En general una isoterma de adsorción es una curva que describe el fenómeno que rige la movilidad de una sustancia de un medio acuoso a una fase sólida a temperatura constante. Comúnmente, la correlación matemática de este fenómeno

se expresa gráficamente utilizando la concentración del analito en la fase sólida (q_e) en función de la concentración residual en la fase acuosa (C_e).⁴²

A lo largo de los años una amplia variedad de modelos de isothermas de adsorción (Langmuir, Freundlich, Brunauer-Emmet-Teller, etc.) han sido desarrollados para explicar la cinética, termodinámica y potencial de este fenómeno.⁴³

La determinación del modelo de adsorción para el sistema Cr(VI)/membrana se hizo mediante el perfil obtenido de la gráfica de Cr(VI) en membrana, q_e , respecto a la concentración remanente del metal en solución, C_e (Figura 16). Las concentraciones usadas en este experimento fueron de 1.35×10^{-4} M a 1.93×10^{-3} M.

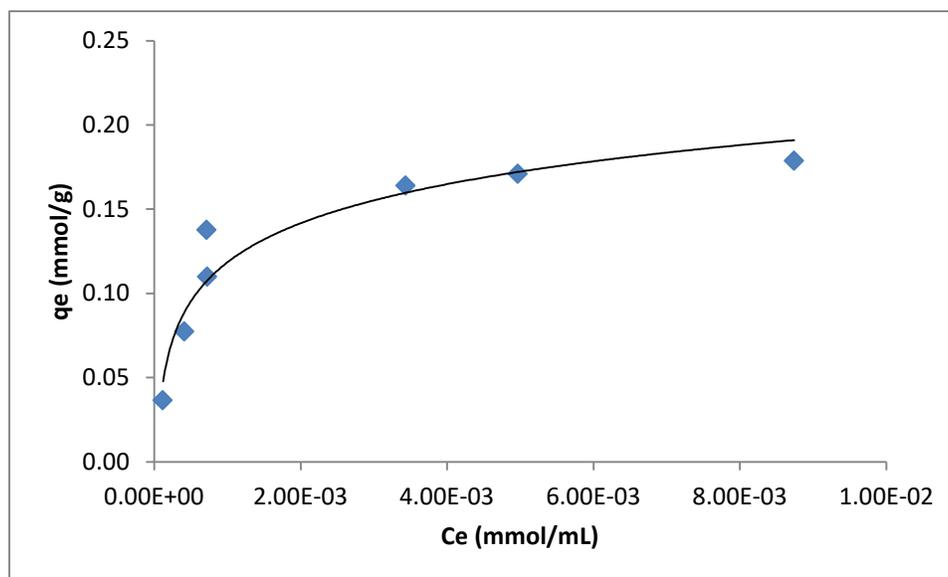


Figura 16.- Isotherma de adsorción de Cr(VI) de modelo Langmuir.

Se puede observar en el gráfico de la Figura 16 que muestra un comportamiento de tipo Langmuir. Para interpretar más a detalle los resultados, se trabajó con su forma linealizada. Se utilizó la función de C_e/q_e en función de C_e (Figura 17).

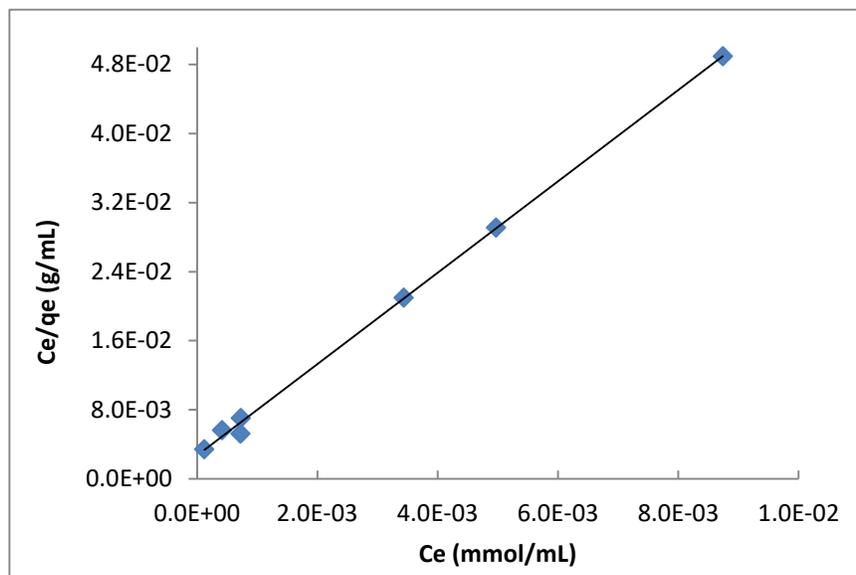


Figura 17.- Forma linealizada de la isoterma de adsorción de Cr(VI) del modelo Langmuir.

En la cual, al obtener la regresión lineal se observa que tiene un coeficiente de correlación de $r^2=0.999$, lo que indica un buen ajuste de los datos al modelo de la isoterma de adsorción tipo Langmuir y por ende a un modelo de adsorción que puede ocurrir en un número finito de sitios localizados definidos, es decir un modelo en monocapa con sitios homogéneos.

Como parte del modelo de Langmuir a partir de este gráfico se pudieron determinar los siguientes parámetros: la constante de Langmuir (K_L) y la capacidad máxima de adsorción (q_{max}), los cuales se muestran en la **Tabla 6**.

Tabla 6.- Parámetros obtenidos a partir de las ecuaciones de regresión de la forma linealizada de la isoterma de adsorción.

Parámetro	Concentración
	$4.039 \times 10^{-6} \text{ M a } 9.03 \times 10^{-4}$
K_L	21.99 L/mg
q_{max}	0.242 mmol/g

Los factores de separación (R_L) se obtienen a partir de la **Ecuación 16** y se muestran en la **Tabla 7**.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad \text{Ecuación 16}$$

Tabla 7.- Tabla de los valores del parámetro R_L .

$K_L=21.99$	[CR(VI)]₀ (mg/L)	R_L
	6.81	0.00645453
	14.53	0.00323771
	20.65	0.00216081
	27.10	0.00162148
	36.74	0.00129761
	40.73	0.00108157
	48.70	0.00090868

Se puede observar en la tabla anterior que $0 < R_L < 1$, lo cual indica que la adsorción del metal es favorable para este sistema y que los datos ajustan a una isoterma de Langmuir.

A modo de comparación, se obtiene la gráfica del modelo de adsorción tipo Freundlich en su forma lineal (**Figura 18**) con el cual se observa un coeficiente de correlación $r^2=0.8818$, lo que es indicativo de un ajuste no adecuado para este modelo, a diferencia del modelo tipo Langmuir.

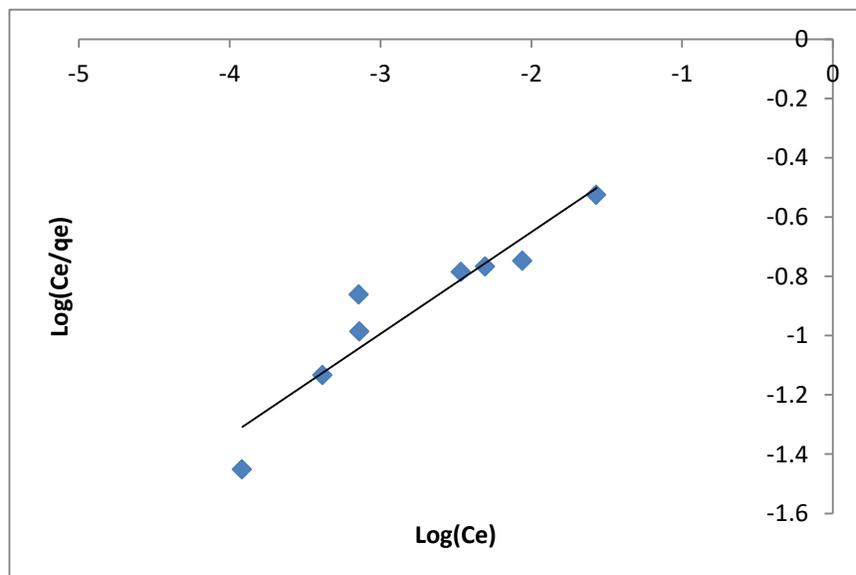


Figura 18.- Forma linealizada de la isoterma de adsorción modelo Freundlich.

5.6 Influencia de la concentración inicial en el cociente de distribución del metal

El cociente de distribución (D) es la relación de la suma de las concentraciones de todas las formas químicas del compuesto, tanto en la fase acuosa como en la fase orgánica. Sin embargo, cada una de las especies tendrá diferentes afinidades por cada una de las fases. Es por esta razón que es importante determinar la eficiencia de la extracción mediante la definición del cociente de distribución del metal (**Ecuación 17**).

$$D = \frac{[Cr(VI)]_{org}}{[Cr(VI)]_{ac}} \quad \text{Ecuación 17}$$

En la gráfica de la **Figura 19** se expresa el comportamiento del coeficiente D en función de la concentración inicial de cromo. En la realización de este estudio se utilizaron concentraciones del rango de 1.35×10^{-4} a 1.93×10^{-3} M. Se puede observar que en la concentración más baja (1.35×10^{-4} M) el cociente de distribución es de 10,000 unidades lo que indica una gran afinidad por parte del metal hacia la membrana; por otro lado, un decaimiento en el cociente de

distribución a altas concentraciones refiere que dicha afinidad disminuye por la ausencia de sitios homogéneos localizados.

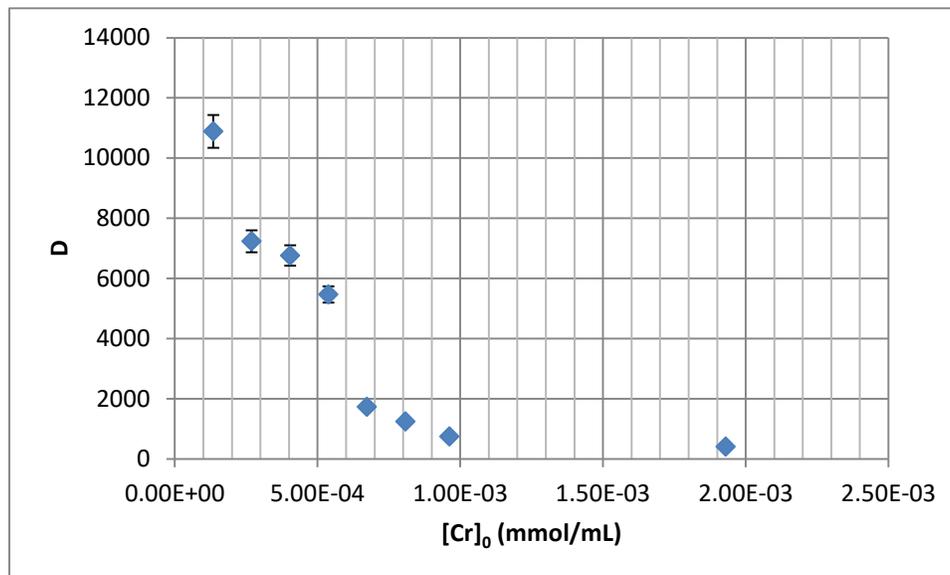


Figura 19.- Gráfico de la variación del cociente de distribución de Cr(VI) en función de la concentración inicial del metal.

Este gráfico nos demuestra que a concentraciones bajas (menores a 5.00×10^{-4}) la extracción será más efectiva que a concentraciones altas (mayores a 5.00×10^{-4}).

5.7 Influencia de la concentración inicial en el porcentaje de extracción del metal

El porcentaje de extracción, %E, es un parámetro que depende de la cantidad de la especie transferida entre las fases. Este parámetro está dado por la relación que se describe en la Ecuación 18.

$$\%E = \frac{mmoles_{Cr \text{ en membrana al eq}}}{mmoles_{Cr \text{ en solución inicial}}} \times 100\% \quad \text{Ecuación 18}$$

La variación de la cantidad de metal que ha ingresado a la membrana, %E (porcentaje de extracción), en función de la concentración inicial del metal se

puede observar en la **Figura 20**. El rango de concentraciones utilizado para evaluar este parámetro fue de 1.35×10^{-4} a 1.95×10^{-3} M.

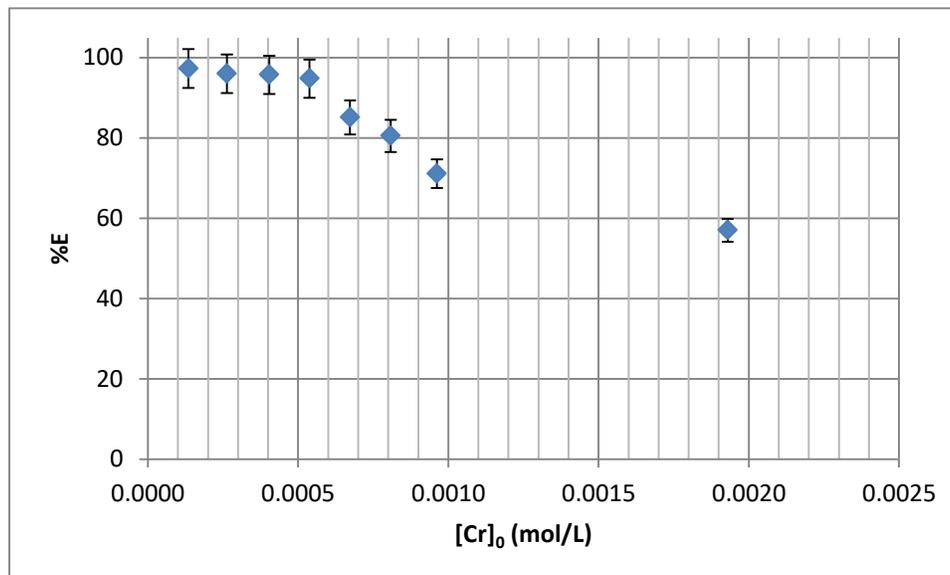


Figura 20.- Gráfico de la variación del porcentaje de extracción de Cr(VI), %E, en función de la concentración inicial del metal.

Se puede observar que a concentraciones menores de 5×10^{-4} M, el %E es cuantitativamente alto, con un valor del 97.31%. Además, se puede observar también que el %E es constante para los primeros 4 puntos lo que indica que en ese intervalo de concentraciones el %E no depende de la concentración inicial del metal. Por otro lado a mayores concentraciones, el %E decae, esto se puede explicar por la variación de en la cinética del metal a causa de la lenta difusión de los iones y la ocupación de los sitios disponibles en la superficie de la membrana. Desde el punto de vista del análisis cuantitativo, utilizando la membrana como método de preconcentración, concentraciones iniciales menores a 5.5×10^{-4} M serán preferidas para tener porcentajes de extracción constantes, independientes del contenido inicial de cromo (VI).

5.8 Factor de preconcentración

El factor de preconcentración es un parámetro que indica cuánto metal puede ingresar a la membrana, es decir indica cuántas veces está más concentrado el metal en la membrana que en solución, y se define en la Ecuación 19.

$$E = \frac{[Cr(VI)]_{membrana}}{[Cr(VI)]_{inicial}} \quad \text{Ecuación 19}$$

El factor de preconcentración es una medida de la efectividad de la membrana para extraer el metal. El rango de concentraciones usado para estudiar este parámetro fue de 1.35×10^{-4} a 1.95×10^{-4} M. La gráfica obtenida se muestra en la Figura 21, en donde se puede apreciar que el valor de la pendiente hace referencia al factor de preconcentración del metal en la membrana, que en este caso es de $E \approx 18$, esto quiere decir que el cromo se encuentra 18 veces más concentrado dentro de la membrana que en solución.

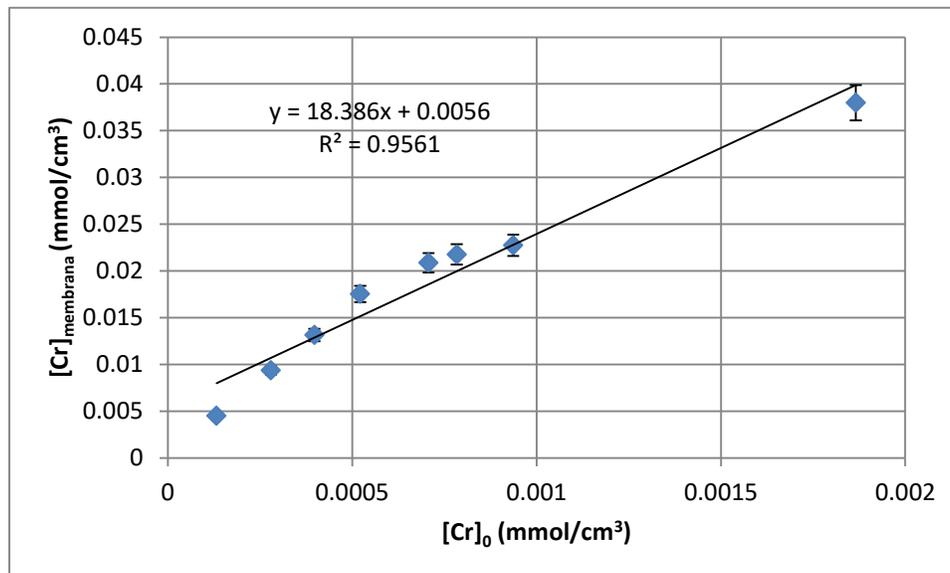


Figura 21.- Gráfico del factor de preconcentración de Cr(VI), E.

Claramente la gráfica muestra dos tendencias: una línea recta en los 4 puntos de menores concentraciones y otra en los 4 puntos de mayores concentraciones. Por

esta razón se separan los puntos en 2 grupos de datos, los puntos a menores concentraciones (**Figura 22**) y los puntos a mayores concentraciones (**Figura 23**).

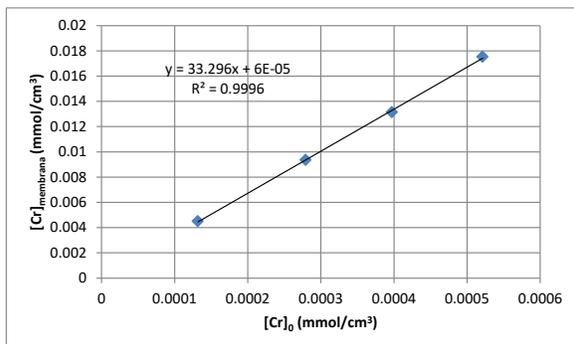


Figura 22.- Gráfico de preconcentración de Cr(VI) a bajas concentraciones.

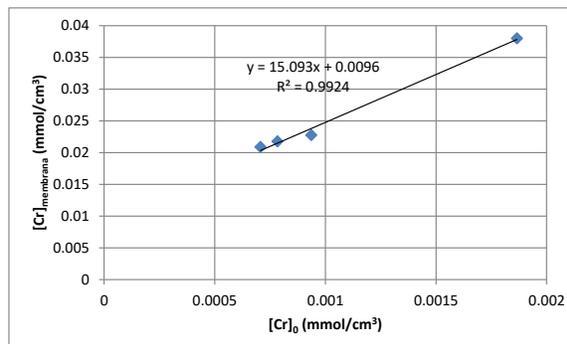


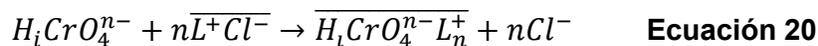
Figura 23.- Gráfico de preconcentración del Cr(VI) a altas concentraciones.

Ya que se han calculado las pendientes de los 2 grupos de datos, se puede observar que el factor de preconcentración mayor se obtiene a menores concentraciones, siendo $E \approx 33$ donde el porcentaje de extracción es constante e independiente de la concentración inicial de cromo. Por otro lado el factor de preconcentración a mayores concentraciones corresponde a $E \approx 15$, siendo el porcentaje de extracción dependiente de la concentración inicial de cromo. Esto nuevamente hace notable la necesidad de trabajar en el rango inferior de concentraciones para obtener mejores resultados.

5.9 Determinación de la relación [metal]:[extractante]

La determinación del número de moléculas de extractante que se unen al metal nos ayuda a determinar la estequiometría que se lleva a cabo en la extracción. Para esta determinación se varió la concentración de Aliquat 336 en la membrana, manteniendo constante la cantidad de CTA y NPOE. Los valores en masa del Aliquat 336 utilizado fueron 1.5, 5.1, 9, 11.1, 12, 15, 22.5 y 30 mg que en porcentaje equivalen al 5, 17, 30, 37, 40, 50, 75 y 100%.

La formación del complejo $HCrO_4^-$ -Aliquat 336 de acuerdo con Kebiche-Senhadji⁴⁴ se da de la siguiente manera:



En donde $\overline{L^+Cl^-}$ representa al extractante y $\overline{H_iCrO_4^{n-}L_n^+}$ representa a la especie extraída en la fase orgánica junto con el número de moléculas del extractante. Así como en cualquier reacción, la constante de extracción, K_{ext} , está dada por

$$K_{ext} = \frac{[\overline{H_iCrO_4^{n-}L_n^+}] [Cl^-]^n}{[H_iCrO_4^{n-}] [L^+Cl^-]^n} \quad \text{Ecuación 21}$$

Considerando que la especie predominantes en la fase acuosa es $HCrO_4^-$, se puede reescribir la ecuación de la siguiente manera:

$$K_{ext} = \frac{[\overline{Cr(VI)}] [Cl^-]^n}{[Cr(VI)] [L^+Cl^-]^n} \quad \text{Ecuación 22}$$

Después de utilizar una sustitución del cociente D sobre la ecuación anterior y usar logaritmos a ambos lados de la ecuación se obtiene que:

$$\log D = \log K_{ext} + n \log L^+Cl^- - n \log Cl^- \quad \text{Ecuación 23}$$

La gráfica de la **Figura 24** muestra el $\log D$ en función del $\log[\text{Aliquat 336}]$ sin reaccionar, se puede observar una linealidad con coeficiente de correlación de 0.9902.

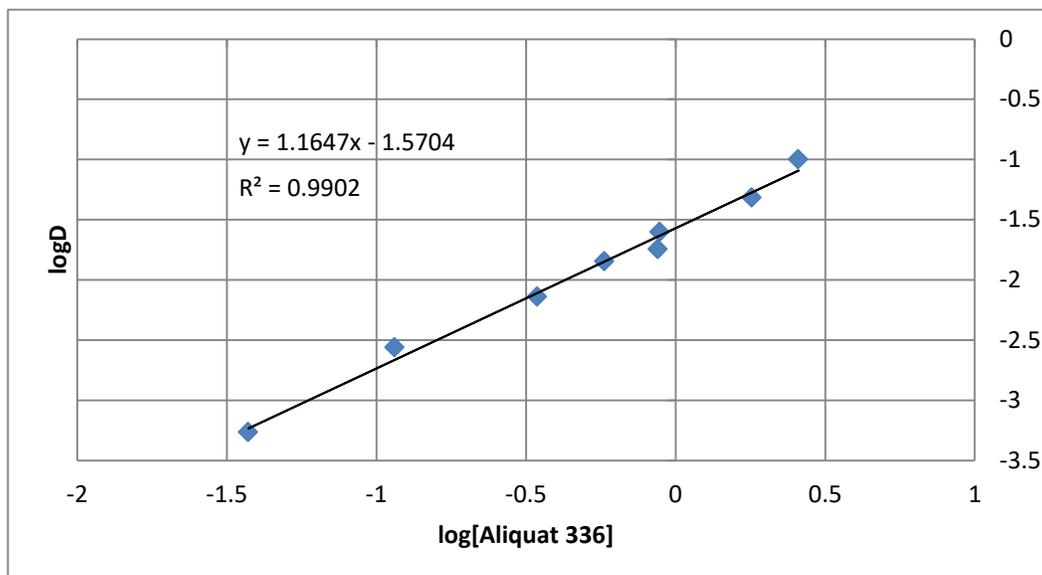


Figura 24.- Variación del logaritmo del cociente de distribución de Cr(VI), $\log D$, en función del logaritmo de la concentración del extractante.

La regresión lineal muestra una pendiente de 1.16, lo que indica que por cada molécula de Cr(VI) se necesita una molécula de extractante. Como $n=1.16$ es un resultado congruente con el reportado en la literatura se puede decir que el modelo de extracción propuesto es equivalente a lo observado en la extracción líquido-líquido.

5.10 Análisis quimiométrico

En esta sección se realizará el análisis estadístico a los espectros de infrarrojo de las muestras de Cr(VI) para simplificar las variables y obtener sus combinaciones lineales para describir el conjunto de datos de manera simple (PCA) y correlacionar dichas combinaciones lineales con la variable respuesta (PLS).

5.10.1 Análisis clasificatorio PCA

Para tener una idea general que ayuda a explicar las pautas observadas en las muestras se aplicó un método no supervisado de clasificación, PCA.

Primeramente, se buscó en las matrices de datos de los espectros agrupamientos de relación entre las muestras y su pH. La gráfica de PCA de los scores se obtuvo utilizando la región espectral de 700 a 100 cm^{-1} . En la gráfica de la **Figura 25** se expresa que las muestras son similares y comparables entre sí, a excepción de la muestra 86, es decir son muestras representativas, ya que se encuentran dentro de la elipse de confianza al 95%. En una inspección minuciosa se encontró que una de las membranas de la muestra 86 tenía una pequeña hendidura lo cual provocaba que su espectro fuera diferente a los demás.

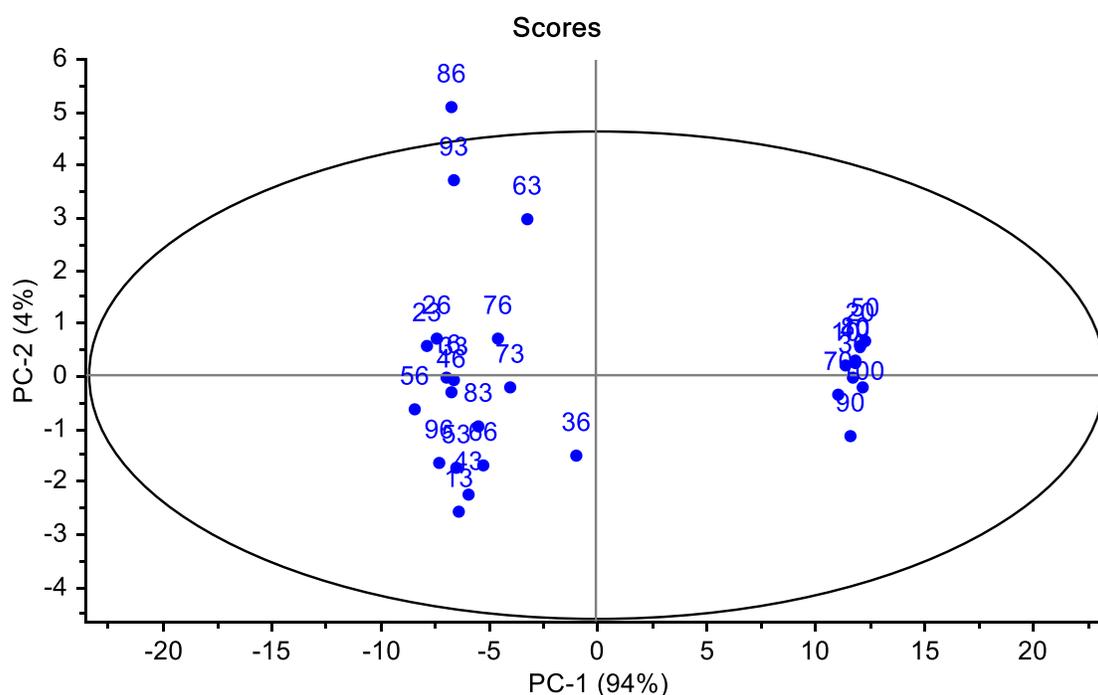


Figura 25.- Gráfica de scores de pH procedentes de la región de 700 a 1000 cm^{-1} de los espectros de infrarrojo de las muestras de Cr(VI) con elipse de confianza al 95%.

En la gráfica se pueden discernir 2 grupos de muestras los cuales se diferencian claramente de acuerdo con la variabilidad descrita por el PC1. El PC1 describe el 94% de la variabilidad entre las muestras y el PC2, el 4%. Estos 2 grupos se diferencian de acuerdo a su pH, siendo el grupo de la derecha a pH 6 y el grupo de la izquierda a pH 7 y 8. Este resultado es consistente con el gráfico mostrado

en la **Figura 12**, donde el cambio en la especie extraída en función del pH provoca un cambio drástico en el comportamiento de adsorción de la membrana.

La **Figura 26** muestra la gráfica de los *loadings* de los espectros con los resultados de la región de 700 a 1000 cm^{-1} . Se puede observar en esta gráfica que el PC1 está dado principalmente por las longitudes de onda de 744, 745, 746 y 747. De la misma manera las longitudes de onda que definen mayoritariamente al PC2 son 641, 642, 643 y 644. En conjunto se puede decir que cualquier información que se encuentre en estos ocho puntos es de suma importancia para poder diferenciar muestras de acuerdo a su pH.

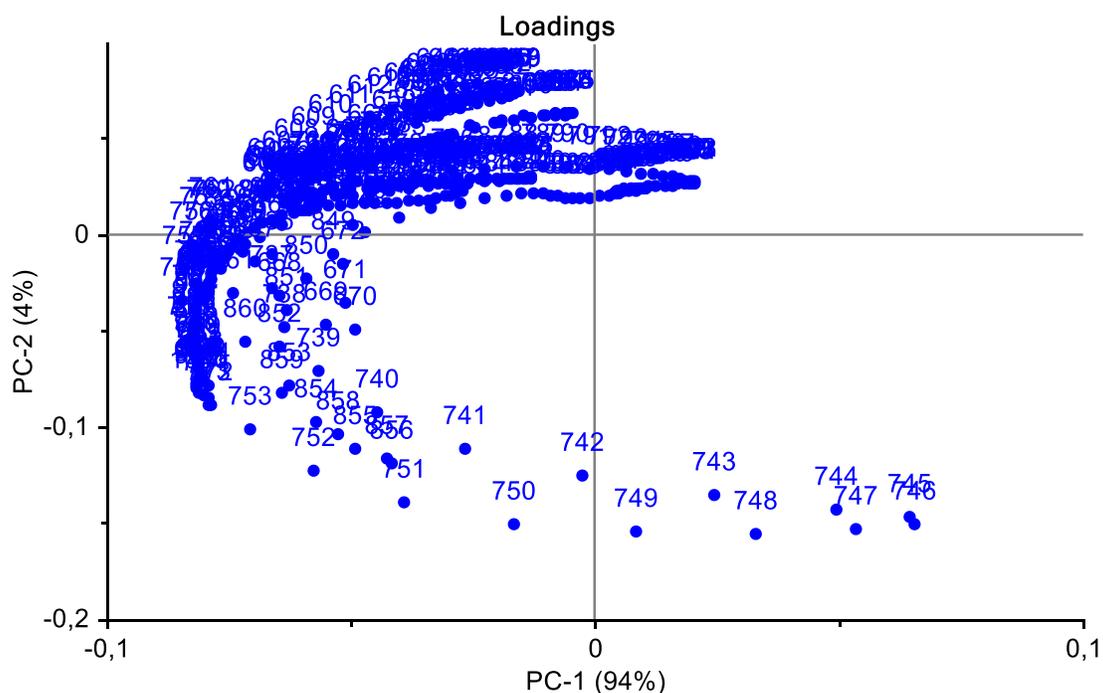


Figura 26.- Gráfica de loadings de pH para la región espectral de 700 a 1000 cm^{-1} .

5.10.2 Modelo de calibración con espectros de FTIR mediante PLS

El modelo de calibración que se utilizó para poder predecir un conjunto de variables dependientes a partir de un gran conjunto de variables independientes

fue el método de PLS. Este método es de utilidad para crear un modelo que pueda predecir las concentraciones de futuras muestras a partir de los espectros. El modelo de calibración de PLS fue construido a partir de los espectros IR de la región lejana del infrarrojo (FIR), en el cual se utilizaron 27 concentraciones distintas de cromo en un rango de 1.92×10^{-7} a 1.92×10^{-6} M. La variable de respuesta de interés es la concentración de cromo en solución. Se muestra a continuación la calibración del modelo. La **Figura 27** exhibe algunos de los espectros de FTIR de las membranas después de la extracción. La calibración del modelo se hizo con la obtención de los espectros de FTIR en un rango de número de onda de 700 cm^{-1} a 1000 cm^{-1} que es la región donde se encuentran las vibraciones de los enlaces Cr-O.

Figura 27.- Espectro IR de algunas muestras de diferente concentración.

Para poder predecir variables dependientes a partir de un gran conjunto de variables independientes se utilizó el método de PLS. Este método es de utilidad para crear un modelo que pueda predecir las concentraciones de futuras muestras a partir de los espectros de infrarrojo.

El modelo de PLS obtenido para el grupo de muestras a pH 6 se da en la **Figura 28**, y se indican los valores graficados que corresponden a los valores de concentración calculados en función de los valores de concentración real de cromo en solución. La cercanía de los valores con la línea objetivo (trazo continuo) indica que el modelo es confiable para predecir futuras muestras en ese rango de concentraciones.

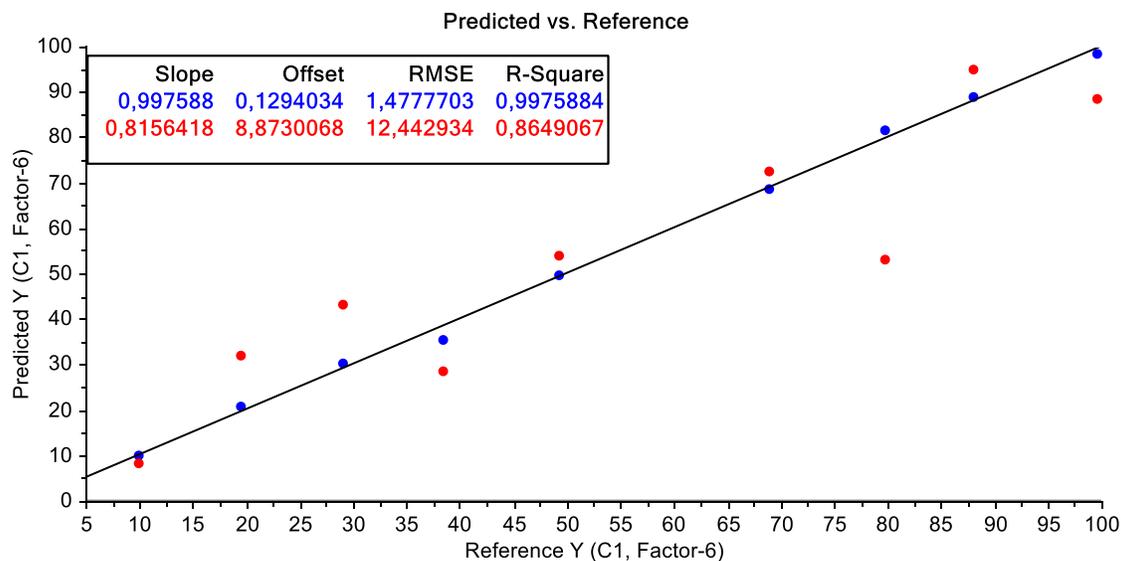


Figura 28.- Correlación de la región del espectro (700 – 1000 cm^{-1}) con la concentración inicial de Cr(VI) en solución. Gráfica de la curva de calibración (azul) y la curva de validación (rojo).

La **Figura 29** muestra la gráfica de la varianza de las matrices de datos para la región espectral de 700 a 1000 cm^{-1} , la cual está explicada en 85.56% con 6 factores.

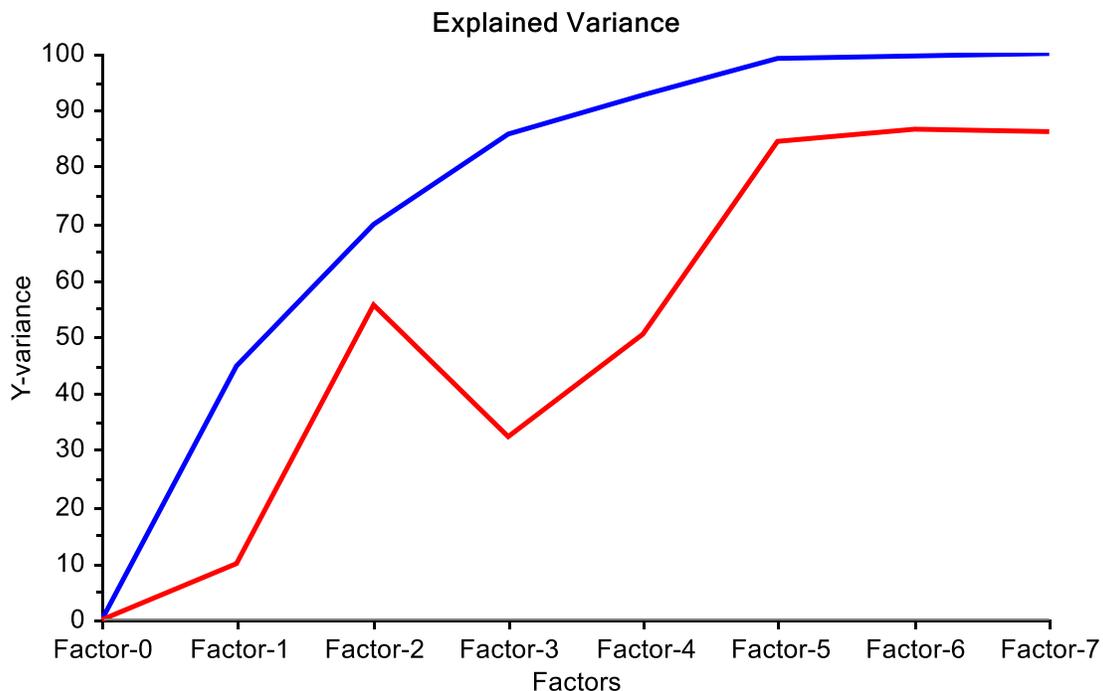


Figura 29.- Gráfica de la variabilidad de los modelos de PLS para la región del espectro 700 a 1000 cm^{-1} con la concentración inicial de Cr(VI) en solución.

La variabilidad se explica como la dispersión de las muestras comprendidas en el plano dado por los factores y scores, en el cual se realiza una regresión que pasa a través de todos los puntos de dicho plano, intentando abarcar la máxima varianza posible de los datos y con esto detectar los PCs de las muestras.

5.10.3 Figuras de mérito

Se obtuvo la gráfica de la **Figura 30**, la cual es la representación univariada del modelo de calibración multivariante. Esta representación explica que la NAS está fuertemente correlacionada con la concentración del analito.

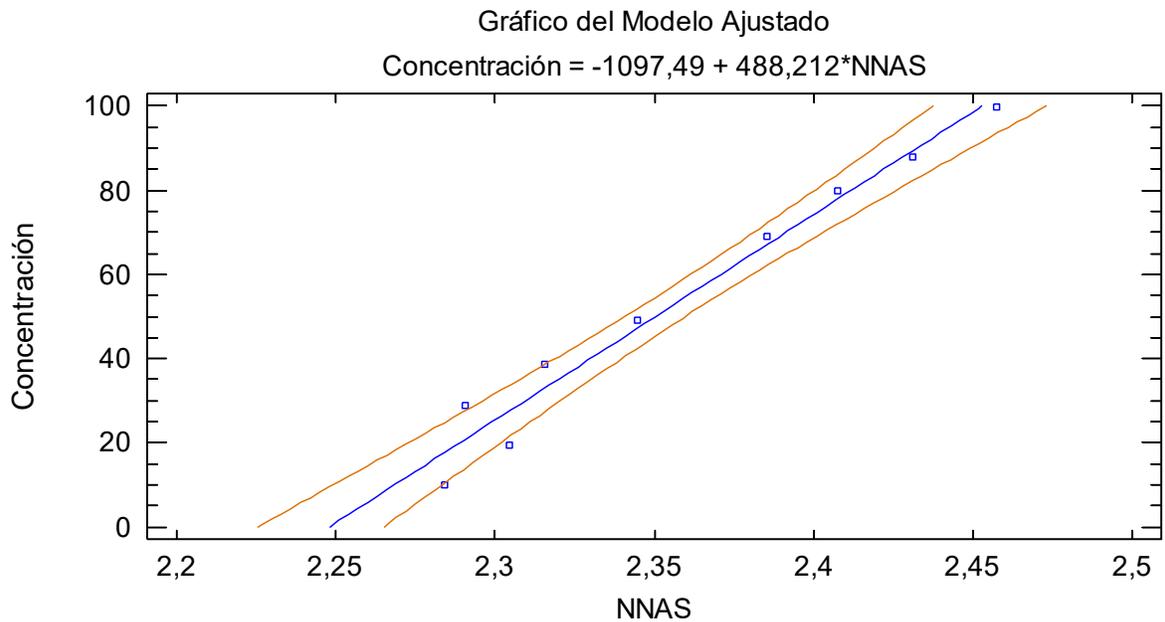


Figura 30.- Gráfico del modelo ajustado de la concentración en función de la NNAS.

La gráfica de la **Figura 31** muestra que la dispersión de los residuales no sigue ninguna tendencia por lo que el ajuste lineal del modelo es el adecuado.

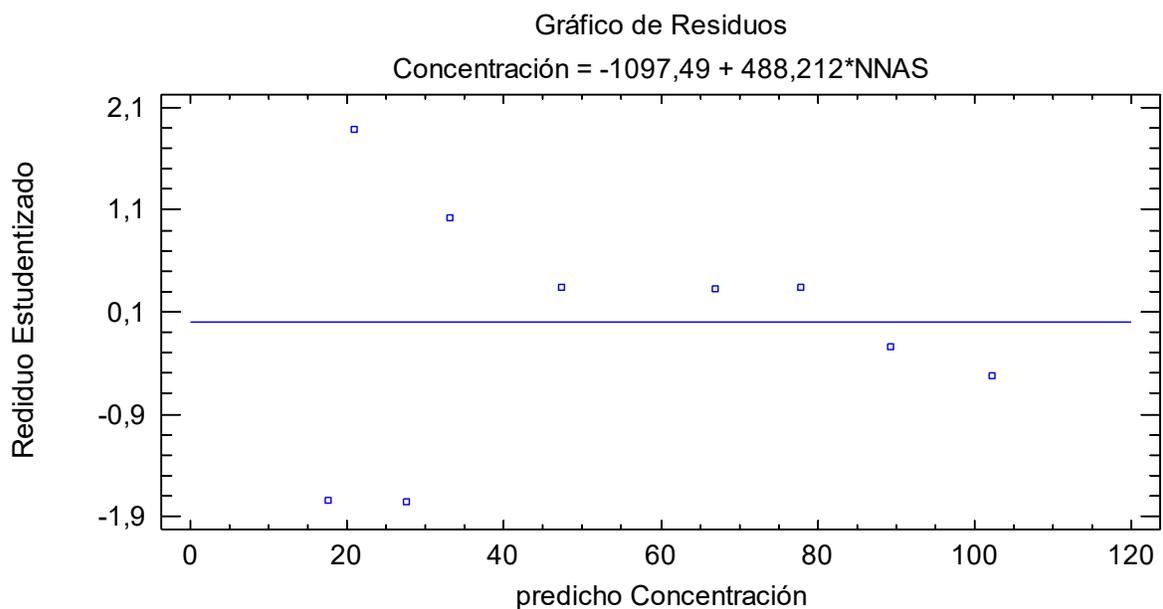


Figura 31.- Gráfica del error aleatorio del modelo de calibración ajustado.

La ausencia de errores sistemáticos constantes y proporcionales del método propuesto fue evaluada con una prueba F, a partir de los resultados del gráfico de las concentraciones estimadas vs especificadas. Si el ajuste es adecuado es de esperarse que la pendiente obtenida de este gráfico sea igual a 1 ($\beta_1=1$) y la ordenada al origen sea 0 ($\beta_0=0$), por lo que es necesario plantear una prueba de hipótesis que considere la correlación entre los valores estimados de la pendiente (b_1) y la ordenada al origen (b_0) a partir de la regresión lineal.

Esta hipótesis simultánea puede ser estimada a partir de:

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

Ecuación 24

En donde:

$$\beta_0=0$$

$$\beta_1=1$$

b_0 = ordenada

b_1 = pendiente

$$S_e = \sqrt{\frac{\sum (y_i - \hat{y}_i)^2}{n-2}}$$

El valor de F es comparado con el valor de distribución de F con 2 y n-2 grados de libertad para el nivel de significancia elegido.

Para la curva de calibración tenemos $b_0 = 0.1294034$, $b_1 = 0.997588$ y $\bar{x} = 53.6484$, $n=9$ y $S_e = 1.67361$. Por lo que el valor obtenido es de $F=0.0084$, este valor es más pequeño que la $F_{0.05, 2, 9}=6.42$ tabulada, por lo que la hipótesis de $\beta_1=1$ $\beta_0=0$ es aceptada con un 95% de confianza.

Finalmente, se obtuvieron las figuras de mérito para este modelo de calibración de PLS, las cuales se muestran en la **Tabla 8**:

Tabla 8.- Figuras analíticas de mérito para el método analítico.

Figura de mérito		Resultado
Exactitud	RMSEC	1.4777
	r^2	0.9976
	pendiente	0.9976
	ordenada	0.1294
Linealidad evaluada		10 a 100 ppb
Sensibilidad		0.0020 ppb ⁻¹
Sensibilidad analítica (γ)		1.69 ppb
γ^{-1}		0.6 ppb ⁻¹
Selectividad media		0.1187
Límite de Detección		1.9 ppb
Límite de Cuantificación		5.8 ppb

La exactitud se evaluó de los valores de RMSEC, el coeficiente de determinación dado por el programa The Unsacrambler X y la ausencia de errores sistemáticos constantes y proporcionales. Los límites de detección y cuantificación mostradas en la misma tabla indican que el método NIR-PLS fue capaz de detectar y cuantificar adecuadamente las concentraciones de Cr(VI) utilizadas (10 a 100 ppb). De la misma manera el modelo presenta un valor de sensibilidad de 0.0020 ppb⁻¹, que denota el aumento en la señal de NAS por unidad de concentración de analito. El inverso de la sensibilidad analítica, γ^{-1} , indica que la diferencia de concentración mínima que es estadísticamente discernible por el método es de 0.6 ppb. La selectividad del modelo, que provee de un estimado de la fracción de la señal total que se emplea en la calibración para la determinación del analito, indica que aproximadamente un 12% de la absorbancia en el espectro de IR de las muestras está relacionada al cromo, o lo que es lo mismo, que el 88% de la señal del espectro está asociada a los otros componentes de la membrana, lo que era de esperarse dada la predominancia de la matriz orgánica en la membrana.

6 CONCLUSIONES

Las conclusiones obtenidas a partir de los resultados de este trabajo se mencionan a continuación:

La cuantificación directa de Cr(VI) fue posible mediante el uso de membranas poliméricas de inclusión como método de extracción, la espectroscopía como técnica de determinación selectiva y la quimiometría como técnica de análisis multivariable.

Las condiciones de extracción establecidas para la extracción de Cr(VI) fueron optimizadas con éxito. Se empleó un método de preconcentración con membranas poliméricas de inclusión bajo las siguientes condiciones: pH 6 y un tiempo de extracción de 20 minutos. Se concluye también que a concentraciones mayores de 9.62×10^{-4} M el porcentaje de la extracción del metal en función del tiempo disminuye mientras que a concentraciones menores la extracción es muy eficiente.

Se estableció también que para el modelo de reacción del sistema estudiado, se necesita de una molécula de extractante para acomplejar el metal y llevar a cabo la extracción cuantitativa del metal. De igual manera se estableció que el proceso de adsorción del metal se da en un proceso de monocapa de tipo Langmuir obteniéndose una capacidad máxima de adsorción de $q_{\max} = 0.242$ mmol/g. Se concluye que el factor de preconcentración promedio determinado para este sistema es de 18 veces más concentrado en la membrana que en solución; sin embargo, es necesario destacar que el factor de preconcentración más alto se obtiene en el rango de concentraciones más bajo.

A través del uso de la espectroscopía infrarroja y análisis estadístico se pudo construir y optimizar un modelo de calibración multivariable para la cuantificación de cromo en membranas en la región específica de infrarrojo donde aparecen las

bandas de los enlaces Cr-O en el rango de concentraciones de metal de relevancia medioambiental.

PERSPECTIVAS

La perspectiva más sobresaliente para llevar a cabo en este trabajo es la realización de pruebas del modelo de calibración con muestras reales para corroborar que el modelo aquí desarrollado puede utilizarse en la predicción de futuras muestras de concentración desconocida y evaluar el efecto de la matriz en la exactitud del método.

7 BIBLIOGRAFÍA

- [1] Nawaz, R.; Ali, K.; Ali, N.; Khaliq, A., Removal of Chromium(VI) from Industrial Effluents Through Supported Liquid Membrane Using Trioctylphosphine Oxide as a Carrier, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, **2016**, 27, 209.
- [2] *IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Chromium Nickel and Welding. World Health Organization.*; International Agency for search in Cancer **1990**
- [3] Bhattacharya, M.; Dutta, S. K.; Sikder, J.; Mandal, M. K., Computational and experimental study of chromium (VI) removal in direct contact membrane distillation, *Journal of Membrane Science*, **2014**, 450, 447.
- [4] Kocaoba, S.; Göksel, A., Removal and recovery of chromium and chromium speciation with MINTEQA2, *Talanta*, **2002**, 57, 23.
- [5] *Guidelines for drinking water quality. World Health Organization*; 4th ed.**2011**
- [6] Haaland, D. M.; Thomas, E. V., Partial Least Squares Method for Spectral Analyses 1. Relation to other quantitative calibration methods and the extraction of qualitative information., *Analytical Chemistry*, **1988**, 60, 1193.
- [7] Kohl, W. H.; Reinhold Publishing: New York **1967**
- [8] Choppala, G.; Bolan, N.; Park, J. H., Chromium Contamination and Its Risk Management in Complex Environmental Settings, **2013**, 120, 129.
- [9] Madhavi, V.; Bhaskar Reddy, A. V.; Reddy, K. G.; Madhavi, G.; Prasad, T. N. K. V., An Overview on Research Trends in Remediation of Chromium, *Research journal of Recent Sciences*, **2013**, 2, 71.
- [10] McLean, J. E.; Bledsoe, B. E., Behavior of metals in soils: ground water issue, *Environmental Protection Agency EPA/540/S-92/018*, **1992**

- [11] Palmer, C. D.; Wiltbrodt, P. R., Processes Affecting the Remediation of Chromium-Contaminated Sites, *Environmental Health Perspectives*, **1991**, 92, 25.
- [12] Toxicological Review of Chromium VI: in Support of Summary Information on the Integrated Risk Information System (IRIS), *U.S. Environmental Protection Agency*, **2010**.
- [13] Kotás, J.; Stascika, Z., Chromium occurrence in the environment and methods, *Environmental Pollution*, **2000**, 107, 263.
- [14] Rohling, O.; Neidhart, B., Application of the denuder technique in filter sampling of airborne chromates at ground level concentration, *Fresenius J Anal Chem*, **1995**, 351, 33.
- [15] Dyg, S.; Anglov, T.; Christensen, J. M., Preparation of filters loaded with welding dust. A homogeneity and stability study of hexavalent chromium., *Analytica Chimica Acta*, **1994**, 286, 273.
- [16] Losi, M. E.; Amrhein, C.; Frankenberger, J. W. T., Environmental biochemistry of chromium, *Rev Environ Contam Toxicol* **1994**, 136, 91.
- [17] Cantle, J. E. *Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry . Atomic Absorption Spectrometry*; 5th ed.; Elsevier Science Ltd:**1982**
- [18] Leyden, D. E.; Wegscheider, W., Preconcentration for Trace Element Determination in Aqueous Samples, *Analytical Chemistry*, **1981**, 53, 1059.
- [19] P., K.; W., H. *Laboratory techniques in electroanalytical chemistry*; 2nd ed.; Marcel Dekker Inc.: New York. **1996**
- [20] Rai, D.; Moore, D. A.; Hess, N. J.; Rosso, K. M.; Rao, L.; Heald, S. M., Chromium(III) Hydroxide Solubility in the Aqueous $K^+ - H^+ - OH^- - CO_2 - HCO_3^- - CO_3^{2-} - H_2O$ System: A Thermodynamic Model, *Journal of Solution Chemistry*, **2007**, 36, 1261.
- [21] Dean, J. R. *Methods for environmental trace analysis*; Wiley:**2003**
- [22] Okeola, F. O.; Odebunmi, E. O., Comparison of Freundlich and Langmuir Isotherms for Adsorption of Methylene, *Advances in Environmental Biology*, **2010**, 4, 329.

- [23] Cheng, D.; Zhaoxia, L.; Jinlong, Y.; Jianxiang, J., Adsorption Behavior of p-chlorophenol on the reed wetland soils, *Journal of Environmental Science and Technology*, **2008**, *4*, 169.
- [24] Foo, K. Y.; Hameed, B. H., Insights into the modeling of adsorption isotherm systems, *Chemical Engineering Journal*, **2010**, *156*, 2.
- [25] Nataraj, S. K.; Hosamani, K. M.; Aminabhavi, T. M., Distillery wastewater treatment by the membrane-based nanofiltration and reverse osmosis processes, *Water research*, **2006**, *40*, 2349.
- [26] Junteng, L.; Zhang, W.; Ren, Z.; Ma, J., The separation and concentration of Cr(VI) from acidic dilute solution using hollow fiber renewal liquid membrane., *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **2009**, *48*, 4500.
- [27] Kozłowski, C. A.; Walkowiak, W., Removal of chromium(VI) from aqueous solutions by polymer inclusion membranes, *Water research*, **2002**, *36*, 4870.
- [28] Neplenbroek, A. M.; Bargeman, D.; Smolders, C. A., Nitrate removal using supported liquid membrane transport mechanism, *Journal of Membrane Science*, **1992**, *107*.
- [29] Seyhan, S.; Colak, M.; Merdivan, M.; Demirel, N., Solid phase extractive preconcentration of trace metals using p-tert-butylcalix[4]arene-1,2-crown-4-anchored chloromethylated polymeric resin beads, *Anal Chim Acta*, **2007**, *584*, 462.
- [30] Qureshi, I.; Memon, S.; Yilmaz, M., Estimation of chromium(VI) sorption efficiency of novel regenerable p-tert-butylcalix[8]areneoctamide impregnated Amberlite resin, *Journal of hazardous materials*, **2009**, *164*, 675.
- [31] Ali Kumbasar, R., Extraction of chromium (VI) from multicomponent acidic solutions by emulsion liquid membranes using TOPO as extractant, *Journal of hazardous materials*, **2009**, *167*, 1141.
- [32] Rodríguez de San Miguel, E.; Monroy-Barreto, M.; Aguilar, J. C.; Ocampo, A. L.; de Gyves, J., Structural effects on metal ion migration across polymer inclusion membranes:

Dependence of membrane properties and transport profiles on the weight and volume fractions of the components, *Journal of Membrane Science*, **2011**, 379, 416.

[33] Almeida, M. I. G. S.; Cattrall, R. W.; Kolev, S. D., Recent trends in extraction and transport of metal ions using polymer inclusion membranes (PIMs), *Journal of Membrane Science*, **2012**, 415-416, 9.

[34] Pereira, N.; St John, A.; Cattrall, R. W.; Perera, J. M.; Kolev, S. D., Influence of the composition of polymer inclusion membranes on their homogeneity and flexibility, *Desalination*, **2009**, 236, 327.

[35] de Gyves, J.; Hernández-Andaluz, A. M.; Miguel, E. R. d. S., LIX[®]-loaded polymer inclusion membrane for copper(II) transport, *Journal of Membrane Science*, **2006**, 268, 142.

[36] Ulewicz, M.; Lesinska, U.; Bochenska, M.; Walkowiak, W., Facilitated transport of Zn(II), Cd(II) and Pb(II) ions through polymer inclusion membranes with calix[4]-crown-6 derivatives, *Separation and Purification Technology*, **2007**, 54, 299.

[37] Tasumi, M.; Sakamoto, A. *Introduction experimental infrared spectroscopy. Fundamentals and practical methods.*; 1st ed.; John Wiley and sons:**2015**

[38] Lorber, A., Error propagation and figures of merit for quantification by solving matrix equations, *Anal. Chem.*, **1986**, 58, 1167.

[39] Kozłowski, C.; Walkowiak, W., Applicability of liquid membranes in chromium(VI) transport with amines as ion carriers, *Journal of Membrane Science*, **2005**, 266, 143.

[40] Senol, A., Amine extraction of chromium(VI) from aqueous acidic solutions, *Separation and Purification Technology*, **2004**, 36, 63.

[41] Nasir, M. H.; Nadeem, R.; Akhtar, K.; Hanif, M. A.; Khalid, A. M., 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, 1006.

[42] Ncibi, M. C., Applicability of some statistical tools to predict optimum adsorption isotherm after linear and non-linear regression analysis, *Journal of hazardous materials*, **2008**, 153, 207.

[43] Malek, A.; Farooq, S., Comparison of isotherms models for hydrocarbon adsorption on activated carbon, *American Institute of Chemical Engineers*, **1996**, *42*, 3191.

[44] Kebiche-Senhadji, O.; Tingry, S.; Seta, P.; Benamor, M., Selective extraction of Cr(VI) over metallic species by polymer inclusion membrane (PIM) using anion (Aliquat 336) as carrier, *Desalination*, **2010**, *258*, 59.