



UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA
Dirección General de Investigación



Programa Universitario de Investigación en Desarrollo Industrial
-PUIDI-

Avalado por
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES QUÍMICAS Y BIOLÓGICAS –IQB-
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACIA

Desarrollado en:
ESCUELA DE QUÍMICA,
DEPARTAMENTO DE ANÁLISIS
INORGÁNICO

Apoyado por:
FACULTAD DE QUÍMICA,
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

Título del proyecto
**“SINTESIS DE UN POLÍMERO HÍBRIDO CON UN AGENTE COMPLEJANTE
PARA LA RECUPERACIÓN Y/O EXTRACCIÓN DE NIQUEL (METAL PESADO)
DE FUENTES DE AGUAS NATURALES SUPERFICIALES CONTAMINADAS
POR RESIDUOS INDUSTRIALES”**

REALIZADO POR:

M.Sc. Félix Ricardo Véliz Fuentes	Coordinador	USAC
Lic. Jhoni Frank Álvarez Castañeda	Investigador	USAC
Dr. Eduardo Rodríguez de San Miguel	Investigador	UNAM
Br. María Isabel Alvarado	Auxiliar de Investigación	USAC
Br. María Gabriela Chaulón Vélez	Auxiliar de Investigación	USAC

Período de ejecución:
Febrero a Diciembre de 2008

Guatemala de la Asunción, Enero de 2009.

I. ÍNDICE

1. RESUMEN.....	3
2. INTRODUCCIÓN.....	4
3. ANTECEDENTES.....	5
4. JUSTIFICACIÓN.....	6
5. OBJETIVOS.....	7
5.1 General	
5.2 Específicos	
6. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	8
6.1 Extracción de metales	
6.2 Silsesquioxanos	
6.3 Níquel	
7. METODOLOGÍA.....	18
7.1 Síntesis del polímero híbrido complejante con agente extractante	
7.2 Estudios de caracterización del material híbrido	
7.3 Estudios de extracción metálica	
7.4 Efecto del pH sobre la extracción de níquel (II)	
7.5 Determinación de la capacidad de carga del material híbrido complejante para níquel (II)	
7.6 Tiempo de equilibrio de sorción entre níquel (II)-PHC	
8. DISEÑO ESTADÍSTICO.....	21
9. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	21
10. CONCLUSIONES.....	49
11. RECOMENDACIONES.....	51
12. BIBLIOGRAFÍA.....	52

1. RESUMEN

Se sintetizó (por medio de la técnica sol-gel) y caracterizó una serie de materiales poliméricos complejante (PHC) incorporando un agente extractante metálico, utilizando como monómeros: Tetrametilortosilicato, tetraetilortosilicato, viniltrimetoxisilano y 3-cloropropiltrimetoxisilano; y como agentes complejantes: 1,5-difenilcarbazida, dimetilglioxima y 8-hidroxiquinolina. Uno de los principales objetivos de la presente investigación fue la evaluación de la actividad de sorción para la recuperación de níquel (II), para emplearlo como técnica alternativa de descontaminación de aguas superficiales naturales.

Los resultados de la caracterización, de todos los materiales sintetizados, mostraron que dichos materiales son amorfos debido a la presencia del agente complejante que evita la polimerización ordenada de los materiales. La estructura que presentan dichos polímeros es un poli(silsesquioxano) aleatorio. Los agentes complejantes utilizados no se encuentran unidos químicamente a la estructura, sino que son retenidos por las interacciones hidrofóbicas dentro del seno del material.

Se estudió la sorción de níquel (II) por el material polimérico, determinando que la capacidad máxima de extracción es de 51.1 ± 0.7 mg Ni/g material ($\text{pH}_{\text{maxEx}} = 4$) formando un complejo de fórmula $\text{Ni}(\text{DMG})_2$, donde DMG es una molécula del agente complejante, Dimetilglioxima. El aumento de la concentración de iones nitrato desfavorece la extracción del ión metálico como consecuencia del aumento de la fuerza iónica. La agitación intensa provocó la pérdida del agente extractante del PHC por lo que se ensayó con la técnica en columna, mejorando la reutilización del mismo material.

Por el mecanismo global de sorción que presenta el material PHC sobre níquel (II) se asemeja a una combinación de procesos tanto líquido-líquido como de adsorción.

2. INTRODUCCIÓN

Actualmente existe un gran interés por realizar avances en el desarrollo tecnológico de herramientas útiles para tratar aspectos de contaminación ambiental. Básicamente se enfoca a la contaminación del agua, que es un aspecto fundamental que debe tomarse en cuenta en Guatemala, debido a que es común que los desechos de diferentes procesos industriales sean vertidos en ríos, lagos y otros cuerpos de agua, ocasionando daños que se ven reflejados en el ecosistema. Por lo tanto, desarrollar y aplicar nuevas tecnologías que pueden remediar y sobre todo prevenir la contaminación ambiental representan una alternativa para colaborar con el problema del impacto ambiental que se presenta actualmente.

En el presente trabajo de investigación se propone sintetizar un polímero híbrido que posea agentes complejantes específicos, químicamente enlazados, para recuperar iones metálicos contaminantes del agua, en este caso en particular se trata de recuperar el níquel (II), que es un metal pesado y está considerado como tóxico para el ser humano además de ser un residuo común de la industria minera (presente en Guatemala).

La síntesis del polímero emplea un monómero de silicio, al cual se hace enlazar de manera química (enlaces covalentes) el agente complejante, que “atrapa” de forma selectiva ciertos elementos metálicos disueltos en el agua. Posteriormente se realiza una polimerización para obtener el material híbrido de forma sólida, que al ser triturado puede ser empleado en experimentos denominados en columna. Dichos experimentos consisten en rellenar una columna con el material polimérico y hace pasar a través de esta una muestra de agua contaminada con el metal. Por otro lado, se realizará la caracterización física y química del material obtenido en la síntesis, determinando el rendimiento del proceso, aspecto del material: color, consistencia, textura y resistencia mecánica, además de su caracterización química empleando técnicas de espectroscopia infrarroja y espectroscopia ultravioleta.

Los experimentos en columna permitirán evaluar el desempeño y la funcionalidad del material sintetizado, ya que establecerán los parámetros óptimos de trabajo durante la extracción del metal como: tiempo de contacto del polímero con la muestra de agua que contiene el Ni (II), volumen de agua que deberá utilizarse para cada recuperación del metal y condiciones de recuperación del Ni a partir del polímero híbrido. Conjuntamente se espera proponer un modelo matemático para establecer los equilibrios que se llevan a cabo entre el polímero y el níquel de la muestra de agua, lo que permitirá tener un fundamento teórico para su aplicación.

Cabe mencionar que los análisis de las muestras de agua se realizarán por Espectrofotometría de Absorción Atómica, permitiendo entonces establecer la capacidad de recuperación del Ni a partir de aguas contaminadas en contacto con el polímero híbrido; lo que representa una herramienta útil y novedosa para tratar aguas contaminadas, con metales pesados como el Ni, además de ser una alternativa para la preconcentración de muestras.

3. ANTECEDENTES

Guatemala es un país rico en recursos minerales, particularmente en los metales más apreciados: oro, plata, cobre y níquel, entre otros. Según el Ministerio de Energía y Minas, actualmente hay más de 160 acuerdos mineros activos en Guatemala, proveídas por el gobierno guatemalteco a inversionistas extranjeros, principalmente a empresas mineras americanas y canadienses de oro y níquel.¹

En el municipio de El Estor, departamento de Izabal se encuentra una de las grandes minas de níquel, que ha sido explotada por mucho tiempo. El problema con esta actividad industrial es que se genera a la mitad de un conjunto de bosques, biotopos y parques nacionales, que están en riesgo de desaparecer si no se toman acciones concretas. Uno de los problemas ya apreciados es la contaminación de ciertos sectores del lago de Izabal por níquel.²

El níquel es una sustancia tóxica que puede causar cáncer si es inhalado en su estado particulado. Es también un metal pesado que contamina el agua y personas expuestas a un alto grado de exposición a los compuestos solubles de níquel pueden desarrollar alteraciones en la función de los túbulos renales.

Los compuestos de níquel se encuentran catalogados por la Agencia Internacional para la Investigación sobre el Cáncer (IARC) como cancerígenos para el hombre (Grupo 1) y el níquel metálico como posible cancerígeno para el hombre (Grupo 2B). Otras investigaciones, han concluido que en concentraciones arriba de 20 mg/L de níquel son tóxicas para la vida marina³, dependiendo del tipo de especie contaminada.

¹ “El precio Verdadero del Níquel”, Prensa Libre, 21 de mayo de 2004, 21.

² OLIVA, Bessie. “Calidad Fisicoquímico del agua del Lago de Izabal”. Revista de Investigaciones DIGI 2005.

³ MARTÍNEZ-TABCHE, Laura. et al. “Estrés producido por sedimentos contaminados con níquel en una granja de trucha arcoiris, *Oncorhynchus mykiss* (Pisces: Salmonidae)”, Rev. Biol. Trop. 50 (3/4): 1159-1168, 2002.

4. JUSTIFICACIÓN

Desde hace varios años atrás se observa con mucha preocupación el aumento de la contaminación de muchos efluentes naturales por metales pesados. En la mayoría de los casos resulta ser contaminación antropogénica, es decir, contaminación por actividad humana. Generalmente la actividad industrial es la que aporta la gran mayoría de focos de contaminación, al no contar con plantas de tratamiento de aguas para sus desechos. En 2005, una investigación realizada por científicos de la Universidad de San Carlos de Guatemala demostró que en algunos puntos del lago de Izabal se encuentran contaminados con níquel (II), probablemente debido a la actividad minera que en ese lugar se realiza. Otro caso concreto es el Lago de Amatitlán, donde se han encontrado grandes cantidades de plomo, arsénico, mercurio, níquel, entre otros.

Es por ello que se necesitan encontrar nuevas alternativas tecnológicas de remediación y sobre todo, de prevención para restaurar de alguna manera estos efluentes contaminados. En el presente proyecto de investigación se pretende sintetizar un material polimérico (tipo filtro) que pueda inmovilizar selectivamente a los metales pesados, específicamente al níquel (II). Disminuyendo la concentración del mismo elemento en muestras de agua, y que puede ser utilizado, en un futuro inmediato en los efluentes naturales contaminados y además, en su forma de prevención, ser aplicados como filtros en las plantas de tratamiento de agua de industrias que eliminen este metal.

5. OBJETIVOS

5.1. OBJETIVO GENERAL

Sintetizar un polímero híbrido funcionalizado con un agente complejante específico para la recuperación y/o extracción de níquel (II), para emplearlo como técnica alternativa de descontaminación de aguas superficiales naturales.

5.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Sintetizar un polímero híbrido que contenga un agente extractante selectivo (grupo funcional) de reacción reversible, que presente alta capacidad de carga metálica así como resistencia mecánica en el proceso de extracción.
- b) Caracterizar el polímero funcionalizado sintetizado con los agentes extractantes, con técnicas analíticas adecuadas disponibles para determinar una probable estructura del material.
- c) Evaluar el desempeño del material híbrido sintetizado determinando la capacidad máxima de extracción y recuperación de níquel (II) disuelto en muestras de agua reconstituidas (elaboradas en el laboratorio) y muestras de agua superficiales naturales.
- d) Evaluar el comportamiento del polímero sintetizado, en función de la capacidad máxima de extracción, utilizando dos sistemas de extracción: experimentos de bulto⁴ y de columna⁵.
- e) Optimizar las condiciones de recuperación de níquel (II) de muestras de agua reconstituidas y muestras de agua superficiales naturales que se encuentren contaminados con dicho metal, modificando variables tales como: agitación, flujo de muestra, concentración y naturaleza de componentes del polímero, tiempo de agitación o de extracción, pH y fuerza iónica.
- f) Comparar los resultados de extracción metálica del polímero funcionalizado sintetizado (en cuanto a su capacidad de extracción y recuperación) con resultados de otros materiales publicados en revistas internacionales, para evaluar la aplicación y rentabilidad del mismo material.
- g) Proponer los posibles equilibrios químicos involucrados y mecanismos de extracción entre el agente extractante y el metal extraído en su recuperación de muestras de agua, a través de modelos matemáticos.
- h) Establecer el o los mecanismo(s) y especies químicas involucradas en la extracción de níquel (II) de muestras de agua, para comprender mejor las interacciones iónicas y moleculares, así como para predecir el comportamiento de materiales semejantes.

⁴ Experimentos de bulto: experimentos que se realizan como extracción líquido-sólido utilizando agitación mecánica.

⁵ Experimentos de columna: experimentos que se realizan utilizando una columna empacada con el material polímero, haciendo pasar por ella la disolución de níquel (II).

6. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

Los recientes avances en instrumentación analítica para la determinación de diferentes analitos permiten una serie de ventajas que se ven reflejadas en una mayor exactitud, disminución del tiempo de trabajo y mejor sensibilidad, sin embargo aún con estas ventajas, es necesario utilizar métodos de separación previa a la determinación cuantitativa, con el objeto de incrementar la concentración de las especies de interés (preconcentración), y eliminar parcial o totalmente los interferentes (usualmente altas concentraciones de sustancias) de una matriz compleja.

Una de las técnicas más empleadas tradicionalmente en separación de iones metálicos en concentraciones traza, tanto a nivel de laboratorio como en la industria a gran escala, es la extracción líquido-líquido. Sin embargo, dicha técnica consume demasiados reactivos y no suele ser amigable con el ambiente. Una alternativa que ha tomado auge en los últimos años es la extracción en fase Sólida, debido al desarrollo de nuevos materiales con diferentes características de selectividad para determinados analitos, convirtiéndose en una técnica de preconcentración y limpieza (*clean-up*) de muestras provenientes de matrices complejas. El proceso de extracción en fase sólida se ha convertido en un punto de interés por parte de muchos investigadores porque ofrecen ventajas tales como: equilibrios de extracción rápidos, factores de preconcentración altos, disminución o eliminación de disolventes utilizados, resistencia mecánica y química así como reutilización. Al conjunto de todas estas técnicas se le ha denominado *extracción por sorción*. El fenómeno de sorción incluye absorción, adsorción, adsorción química y condensación capilar de componentes gaseosos. No obstante, existe un grupo de técnicas de separación que a pesar de que se consideran adsorbentes se encuentran en la frontera entre este grupo de separación y la separación por intercambio iónico. Dentro de este grupo de técnicas, nombradas *adsorbentes formadores de complejos*, se encuentran: resinas quelantes, sílica gel funcionalizada, sílica gel cargada con grupo funcional reactivo y resinas de intercambio aniónico cargadas con agente quelante¹.

Las resinas quelantes son aquellas capaces de formar quelatos con iones metálicos que se introducen dentro de la resina. Estos grupos funcionales, los cuales forman quelatos en forma de anillo, usualmente contienen átomos de oxígeno, nitrógeno o azufre. Existen varios tipos de resinas quelantes que han sido sintetizadas y usadas para la separación y preconcentración de metales pesados a nivel traza de una diversidad de matrices. Una resina quelante común es el Chelex-100[®] (*Figura 2.1*), en la cual el grupo quelante iminodiacético es incorporado a una resina copolimérica de estireno-divinilbenceno, exhibiendo la habilidad de retención selectiva para muchos metales de transición de medios salinos.

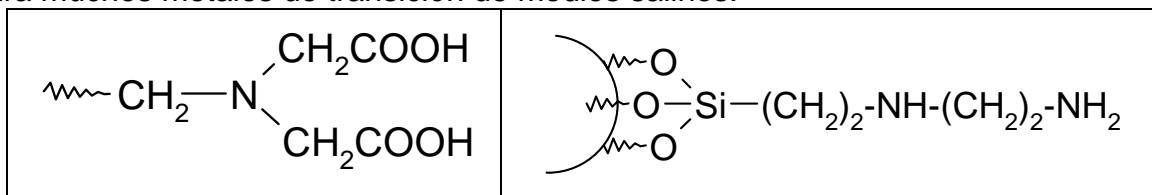


Figura 6.1 Izquierda, grupo funcional iminodiacético presente en una resina quelante. Derecha, sílica gel funcionalizada con una diamina.

Sturgeon *et al.*² cuidadosamente ensayaron la técnica y demostraron que a pH 5.4 el Chelex-100[®] provee recuperaciones de metales mucho más bajas en muestras

de agua de mar que en muestras de agua dulce. Posteriormente, Pai *et al.*³ experimentaron la técnica en batch con el Chelex-100[®] revelando que la baja eficiencia de quelación metálica de la resina en muestras de agua de mar, debe ser causada por la complicada especiación de metales pesados en medios altamente salinos y por las altas concentraciones de magnesio y calcio, las cuales actúan como competidores de los iones de metales pesados. Boniforti *et al.*⁴ compararon cinco métodos para la recuperación de metales (Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni y Zn) de agua de mar:

1. Retención por Chelex-100[®]
2. Complejación con APDC/8-quinolinol seguido por extracción con metil isobutil cetona
3. Complejación con APDC/8-quinolinol seguido por extracción con Freón-113⁶
4. Coprecipitación con Mg(OH)₂
5. Coprecipitación con Fe(OH)₃

Clasificando la primera técnica como el método más apropiado para la preconcentración de metales. Usualmente se requiere de una resina quelante con alta capacidad y velocidad de carga, estabilidad física y química y reusabilidad. Además de esto se ha trabajado para mejorar la especificidad de la resina. Kantipuly y colaboradores⁵, clasificaron los polímeros quelantes y complejantes, enfatizando que algunos polímeros pueden ser incluidos en más de una clase dependiendo de las condiciones experimentales. Los grupos quelantes pueden ser introducidos por modificación química de la matriz o por la síntesis de ligandos monoméricos.

También se han preparado grupos funcionales quelantes inmovilizados sobre sílica gel (sílica gel funcionalizada) o sobre esferas de vidrio con tamaño de poro controlado como lo muestra la *Figura 2.1* (derecha). La sílica gel parece ser un buen material de soporte para sorbentes de metales debido a su porosidad, alta superficie, propiedades hidrofílicas, resistencia a los ácidos, resistencia al calor, no se hincha frente a varios disolventes y resistencia mecánica. Dentro de la preparación y acondicionamiento de la sílica gel, la sililación de la superficie de sílica es esencialmente importante para la introducción de grupos funcionales sobre la sílica gel. De acuerdo a este tratamiento, la sílica gel debe de perder su naturaleza hidrofílica, es decir se deben eliminar los grupos -OH, para que la retención de iones metálicos debido a estos grupos silanoles (Si-OH) no se lleve a cabo. Además, la preparación del ligando inmovilizado sobre sílica es complicada y consume mucho tiempo, y están limitados los agentes complejantes que pueden ser enlazados al gel. Es por eso que una amplia variedad de sorbentes dopados o cargados con agentes quelantes se han sintetizado y pueden ser preparados con facilidad, teniendo propiedades de sorción de iones metálicos con alta velocidad y selectividad. Algunos adsorbentes dopados con agentes complejantes han sido preparados colocando agentes complejantes insolubles en agua sobre sílica gel. Estos adsorbentes demuestran una rápida y selectiva sorción de metales de transición de soluciones relativamente ácidas, debido a que muchos de ellos contienen un átomo ligando blando, S, y mantienen las propiedades hidrofílicas del soporte de sílica gel¹.

Finalmente, Akaiwa *et al.*⁶ prepararon una resina quelante convencional por la adsorción de un agente quelante con un grupo dissociable sobre un intercambiador

⁶ Freón-113: 1,1,2-tricloro-1,2,2-trifluoroetileno.

aniónico, nombrando a este material como “resina cargada con agente quelante⁷”. El agente complejante es soportado por la resina de intercambio iónico por puras fuerzas electrostáticas, teniendo la habilidad de formar quelatos con iones metálicos selectivamente.

Recientemente, Feng Li⁷ *et al.* han desarrollado un material híbrido combinando la técnica de sol-gel y un polisacárido incorporado para la separación selectiva de níquel (II) de una disolución acuosa. El sorbente fue preparado a través de la auto hidrólisis, la autocondensación y la co-condensación de grupos silanoles (Si-OH) a partir de los siloxanos y la superficie de la sílica gel, en combinación de un entrecruzador de quitosan con un complejo de níquel. Los resultados obtenidos muestran una cinética rápida con una capacidad máxima de 1.14 mmol/g de sorbente.

6.1 EXTRACCIÓN DE METALES.

Los procesos que involucran la aplicación de la ley de distribución de fases de un soluto entre dos fases líquidas inmiscibles son usados ampliamente en química analítica, química industrial preparativa y procesos de laboratorio. En un sistema de dos fases un compuesto químico es distribuido de acuerdo a su relativa solubilidad en cada fase individual hasta alcanzar condiciones de equilibrio. La distribución de este compuesto entre estas dos fases es a menudo usada para enriquecer o separar una especie química de un grupo de especies o de una matriz, este proceso es llamado *extracción líquido-líquido*. En principio, los iones metálicos, debido a su carga eléctrica incluso si están hidratados, usualmente no se extraen en una fase orgánica. Sin embargo, al disponer de un ligando apropiado el cual forme un complejo metálico neutro, la situación cambia, porque este complejo puede ser fácilmente extraído a la fase orgánica⁸. Hoy en día, la extracción líquido-líquido juega un papel analítico menos importante, debido a que consume tiempo y se producen demasiados desechos que no pueden eliminarse fácilmente. Dichas técnicas están siendo reemplazadas por otras más modernas y eficientes. Una de estas técnicas es la extracción en fase sólida por intercambio iónico, utilizando resinas que contienen agentes complejantes como grupos activos, los cuales son capaces de interactuar con iones metálicos formando enlaces de coordinación. A estos materiales se les llama *resinas quelantes* o *resinas complejantes*, dependiendo del mecanismo de extracción. La sorción de protones y de muchos iones metálicos sobre resinas quelantes es principalmente conducido por la formación de complejos en la resina, lo cual constituye la más importante diferencia entre el intercambio iónico simple y las resinas quelantes.

Las muchas aplicaciones de las resinas quelantes en la química de metales están, en parte limitadas por el hecho de que el equilibrio de distribución de iones metálicos entre la solución y la fase de resina depende fuertemente de las condiciones del sistema, de la composición de la solución y de la fase de resina. Diversos modelos han sido desarrollados y probados para entender y predecir tales equilibrios. Algunas veces una resina de intercambio iónico ha sido considerada desde un punto de vista puramente termodinámico como un sistema ternario⁹. Esto ha permitido una reproducción exacta de los datos experimentales como función de la variación de la composición de la resina, pero pocas posibilidades de predicción a cuando las

⁷ Del inglés: “Chelating agent-loaded resin, CALR”

condiciones del sistema varían. Otros modelos fueron desarrollados basados en algún tipo de representación física de la resina. Un modelo diferente para las resinas de intercambio iónico es el modelo Gibbs-Donnan¹⁰.

6.2 SILSESQUIOXANOS.

La etimología del término silsesquioxano (**sesqui**, del latín *semisesque*, que significa: “un medio”) indica una familia de compuestos caracterizados por presentar una relación de 1.5 entre átomos de silicio y oxígeno. Los silsesquioxanos son compuestos de fórmula general:



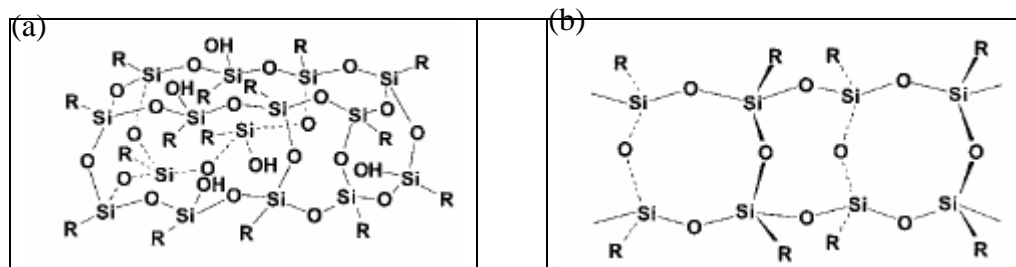
donde R es un átomo de hidrógeno o un grupo orgánico (alquilo, alquileo, arilo, arileno), $a = 1, 2, 3, \dots$ y $b = 0, 1, 2, 3, \dots$, relacionados entre sí por la siguiente expresión¹¹:

$a + b = 2n$, donde n es un número entero positivo no nulo ($n = 1, 2, 3, \dots$) **$b \leq a + 2$**

Dada la anterior relación, un silsesquioxano con un grado particular de condensación, puede ser descrito por los valores de **a** y **b**, por ejemplo **a7b3** indica un silsesquioxano que contiene siete átomos de silicio y tres átomos de hidrógeno (*Figura 2.3 c*). Sin embargo es importante hacer notar que, en general, para cualquier valor de **a** y **b**, se puede dibujar más de una estructura, de tal manera que para **a8b2**, dos estructuras de silsesquioxano son descritas en la literatura (*Figura 2.4*)¹.

La nomenclatura para los compuestos organosilanos fue establecida por Robert Sauer en 1944¹², sin embargo existe otra nomenclatura alternativa para silsesquioxanos que está basada sobre el número de unidades **T** que éste contenga (**Ta**). Una unidad donde el silicio está enlazado a tres oxígenos es comúnmente referido como una unidad **T** (una unidad **M** describe un átomo de silicio enlazado a un átomo de oxígeno, **D** cuando se enlaza a dos y **Q** cuando se enlaza a cuatro, como en el caso de un silicato.)¹³

Estructuralmente, los silsesquioxanos se presentan en diferentes formas: estructura aleatoria o estructura de red (del inglés, *network*), estructura de escalera (del inglés, *ladderlike*), estructura de jaula (del inglés, *cage*) y estructura de jaula parcialmente abierta, ver *Figura 2.3*; dentro de las dos primeras estructuras se agrupan a los poli(silsesquioxano)s y dentro de las dos últimas a los oligosilsesquioxanos.¹⁴



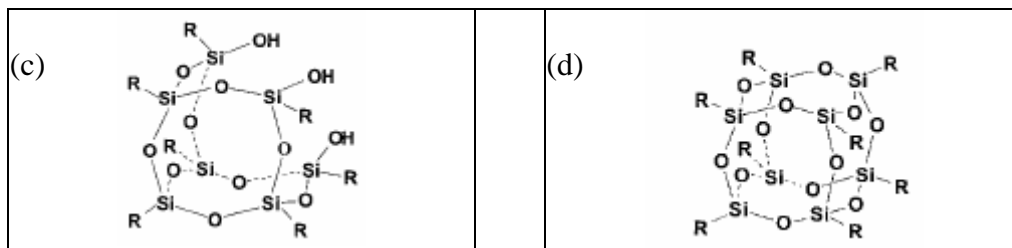


Figura. 6.2 a) Poli(silsesquioxano) de estructura aleatoria (PSSO), b) poli(silsesquioxano) de estructura de escalera (L-PSSO), c) oligosilsesquioxano de estructura de jaula semi abierta, e) oligosilsesquioxano de jaula (POSS).

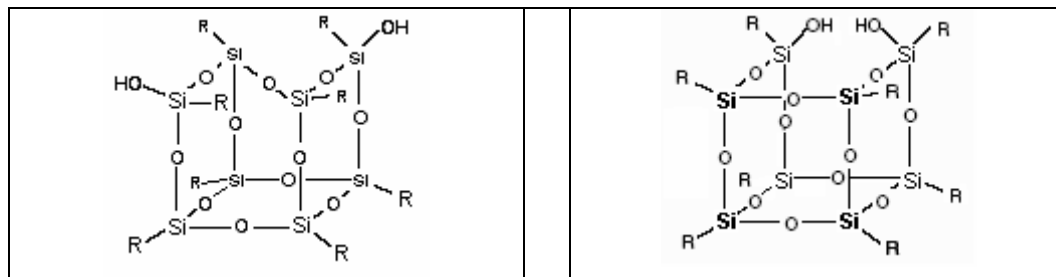


Figura. 6.3 Dos estructuras de silsesquioxano de jaula semi abierta con fórmula; **a8b2**.

6.2.1 POLI(SILSESQUIOXANOS) (PSSO)⁸.

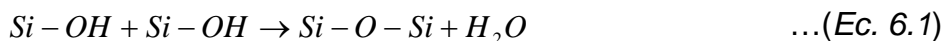
La condensación hidrolítica de organotrialcóxidosilanos, $\text{RSi}(\text{OR}_3)$, realizada en presencia de agua y catálisis ácida o básica permite obtener compuestos llamados poli(silsesquioxanos) (PSSO), o silsesquioxanos¹⁵. Patnode *et al.*¹⁶, en 1946 describen la síntesis de metilpoli(silsesquioxano) a partir de la hidrólisis de metiltriclorosilano obteniendo un sólido (polvo) blanco insoluble y altamente condensado. También menciona que se puede controlar el grado de condensación y entrecruzamiento diluyendo el metiltriclorosilano con algún disolvente miscible con el agua antes de la hidrólisis. Así, la hidrólisis en éter produce un polímero de bajo peso molecular al grado que puede ser soluble en el mismo disolvente. Pero este polímero soluble aún contiene grupos silanoles reactivos que pueden condensarse produciendo un polímero insoluble bajo la acción de agentes deshidratantes (calor, evaporación del disolvente) o bajo algunas circunstancias meramente con el pasar del tiempo. Los poli(silsesquioxanos) son típicamente sintetizados en dos pasos: el primero es una síntesis tipo sol-gel (hidrólisis/condensación) obteniendo un prepolímero de baja masa molecular. El segundo paso involucra subsecuentes reacciones hacia una forma final produciendo un material altamente entrecruzado con una estructura cuatro veces coordinada. Esta reacción de entrecruzamiento final incluye la condensación de grupos Si-OH residuales no reactivos, y puede incluir la hidrólisis u oxidación de Si-R (aplicación de calor), para formar un enlace covalente Si-O-Si (o “puente”) resultando en sílica casi pura; alternativamente, los grupos funcionalizados R pueden reaccionar, por ejemplo en la formación de enlaces covalentes tales como: R-R o R-X-R, donde X es un agente entrecruzador. A diferencia de la sílica, el silsesquioxano polimérico puede ser procesado a baja temperatura, puro o en solución. Comparados con los

⁸ PSSO: proviene del inglés: Poly(silsesquioxanes).

siloxanos convencionales, los PSSO son funcionalizados inherentemente y así, pueden ser diseñados con un alto grado de entrecruzamiento.

La nomenclatura de esta familia de compuestos es semejante a los POSS con las siguientes variantes: se antepone el prefijo “poli”, el resto del nombre se encierra entre paréntesis. Se omite el prefijo numérico tanto del grupo R como de unidades de silsesquioxanos, ya que no tienen relaciones estequiométricas definidas. Por ejemplo: Poli(metilsilsesquioxano).

Un parámetro importante que tiene una gran influencia en el comportamiento de los silsesquioxanos es el “grado de condensación intramolecular” del polímero antes de que se convierta finalmente en monolito. El grado de condensación intramolecular es una medida de cuantos átomos de silicio existen en un arreglo coordinado tres veces con puentes hacia átomos de oxígeno a razón de cuantos grupos silanoles existen sin reaccionar. En la formación de un polímero se lleva a cabo una reacción de condensación de dos grupos silanoles (o un grupo silanol con un derivado silanol) creando un puente Si-O-Si con la eliminación de agua (u otra molécula pequeña, como metanol). Para el caso más simple la *Ecuación 6.1* describe que la reacción puede ser escrita como:



En este proceso se espera obtener cadenas lineales o ramificadas, donde existen $n + 2$ grupos Si-OH no reactivos sobre la cadena o cadenas con anillos internos resultado de las reacciones de condensación intermolecular (donde n son unidades repetidas de silicio). Las condiciones de síntesis y la naturaleza del grupo R pueden afectar el grado de polimerización, por ejemplo condensaciones completas no ocurren. En vez de ello, se quedan algunos grupos silanoles no reactivos. Estos grupos silanoles no sólo controlan la reactividad del polímero en subsecuentes pasos, sino también controlan la forma molecular tridimensional del polímero, los cuales pueden influenciar propiedades tales como solubilidad y viscosidad en solución. Hasta ahora el número de grupos silanoles no reactivos ha sido muy a menudo medido por espectroscopía de infrarrojo. Sin embargo, el infrarrojo sólo da una medida promedio del número de grupos silanoles residuales en el polímero sin tomar en cuenta la dependencia de masa molecular. De aquí, la espectrometría de masas de tiempo de vuelo desorción/ionización de matriz asistida con láser es utilizada para determinar cuantitativamente el número específico de grupos silanoles (y así el número de estructuras de anillos en cada cadena) como una función del número de unidades repetidas en la molécula.¹⁷

Se ha reportado que POSS pueden convertirse parcialmente en PSSO a través de un proceso térmico (entre 240 - 340°C), en una serie de reacciones químicas bien estudiadas (*Figura 6.4*).¹⁸

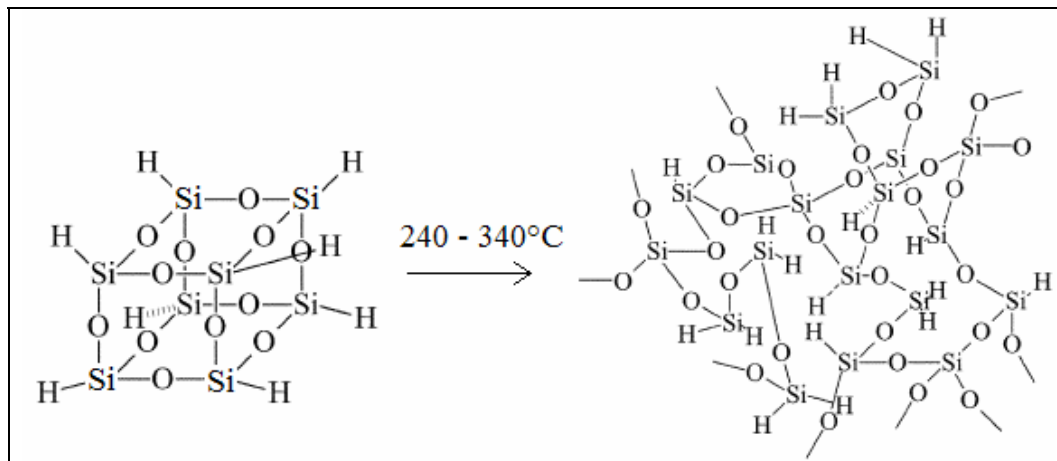


Figura 6.4. Conversión térmica parcial de un POSS en un PSSO.

6.2.2 APLICACIONES DE LOS SILSESQUIOXANOS.

Las aplicaciones de los silsesquioxanos han sido desarrolladas apenas en los últimos 20 años. Con las nuevas metodologías de síntesis ahora es factible preparar POSS que poseen diferentes propiedades con aplicaciones muy particulares. Por ejemplo, la estructura porosa de los PSSO-xerogeles es estudiada para el crecimiento de nanopartículas. La compatibilidad química de estas metodologías (una de ellas la de sol-gel) permite incorporar complejos de metales de transición que sirven como precursores a agregados metálicos. Esto lleva a una nueva clase de compuestos, los metalosilsesquioxanos (POMSS)^{19 y 20}, donde se ha investigado la síntesis de silsesquioxanos con metales de transición^{21 y 22} en busca de materiales que posean actividad catalítica, como por ejemplo: la oxidación del agua para la producción de oxígeno²³, hidroformilación de sustancias orgánicas²⁴, también funcionan como modelos de soportes catalíticos en la industria petroquímica²⁵.

Materiales de silsesquioxanos con propiedades fotocromáticas pueden ser sintetizados con moléculas que presentan dicho fenómeno (tal como espiropiranos y espirooxacinas) atrapadas en matrices de PSSO con dominio hidrofílico. Estos materiales son irradiados con longitudes de onda del UV y se forma el zwitterion coloreado estabilizado por el dominio de la matriz. Esta coloración puede desaparecer por irradiación en el rango del visible (fotocroísmo reversible). El mismo material puede ser sintetizado con moléculas que tienen propiedades luminiscentes (conteniendo iones metálicos tales como Nd^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} , Er^{3+} y Tm^{3+})²⁶.

En el proceso de sol-gel, los PSSO que tengan propiedades de alta maleabilidad son transformados a fibras de sílica por una subsiguiente pirólisis, esto permite señalar que los PSSO son precursores cerámicos.

Pinturas inorgánicas ricas en zinc basadas en estructuras Q se emplean como cubiertas resistentes a la corrosión y recubrimientos en acero para alta temperatura. En la tecnología del acabado automovilístico es ahora empleado como material polimérico de recubrimiento que provee resistencia a la abrasión. En la tecnología de materiales, partículas y adhesivos han incursionado en varios campos, inclusive en la química de cosméticos. En ciencias de separación, tal como materiales de soporte en

columnas para HPLC, ofrecen mejor estabilidad en un rango muy amplio de pH y baja concentración de grupos silanoles. En materiales de recubrimiento de columnas capilares, en cromatografía gaseosa, sirven para aumentar la estabilidad térmica²⁷. La fabricación de películas porosas con bajas constantes dieléctricas ha sido exitosamente llevada a cabo y sirven como aislantes en circuitos eléctricos²⁸. La química del plástico es otra área que ha sido beneficiada con estos compuestos, que han funcionado como modificadores para polímeros termoplásticos²⁹ y termoestables. Recientemente se ha reportado la síntesis de un material de sílice por el proceso sol-gel donde es dopado con un agente extractante y utilizado para la remoción de iones metálicos de soluciones acuosas a niveles traza³⁰.

6.3 NÍQUEL

El níquel es un metal magnético duro, maleable, de color blanco-plata, resistente a la corrosión, buen conductor eléctrico y térmico, con diversas aplicaciones industriales.

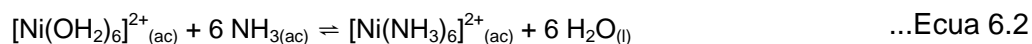
Usos y exposición:

- Aleaciones con cobre, hierro y aluminio.
- Preparación de aceros especiales.
- Niquelado por electrólisis.
- Catalizador en los reactores químicos.
- Fabricación de baterías de níquel-cadmio.

El único número de oxidación común del níquel es 2+. Casi todos los complejos de níquel tienen una geometría octaédrica, pero se conocen complejos cuadrados y tetraédricos, por lo demás, la geometría cuadrada es muy poco común en los compuestos de metales de transición del período 4.

6.3.1 COMPUESTOS DE NÍQUEL (II)³¹

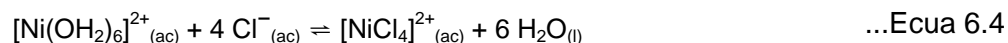
El ión hexaacuoníquel (II) tiene un color verde pálido. La adición de amoníaco produce el ion azul hexaaminoníquel (II):



El hidróxido de níquel (II) se puede precipitar como sólido verde gelatinoso añadiendo una disolución de hidróxido de sodio a una disolución de una sal de níquel (II):

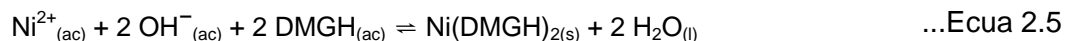


Para la formación del tetracloroniquelato (II), que es un complejo cuadrado con cloruros, se añade ácido clorhídrico concentrado al ión níquel (II) acuoso:



Además de complejos octaédricos y tetraédricos, el níquel forma unos cuantos complejos cuadrados. Uno de ellos el ión tetracianoniquelato (II), $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, y el otro es bis(dimetilglioximato)níquel (II), $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{N}_4\text{O}_2\text{H}_7)_2]$, que precipita como sólido rojo cuando se añade dimetilglioxima a una disolución de una sal de níquel que se ha hecho alcalina por la adición de amoníaco. La formación de este compuesto de coordinación rojo característico se usa como prueba para los iones níquel (II). La

dimetilglioxima (C₂N₄O₂H₇), un ligante bidentado, se puede abreviar como DMGH, y la ecuación de formación es:



6.3.2 ASPECTOS BIOLÓGICOS

De todos los elementos de transición del período 4, la bioquímica del níquel es la que menos se comprende. Se sabe que el níquel está presente en algunos sistemas enzimáticos en forma de complejos tipo porfirina.³¹

6.3.3 TOXICIDAD DEL NÍQUEL

Los riesgos para el hombre derivados de la exposición profesional a los compuestos de níquel pueden dividirse en tres categorías principales:

1. alergias,
2. rinitis, sinusitis y enfermedades respiratorias,
3. cánceres de las cavidades nasales, de pulmón y de otros órganos.

Alergia. El níquel y los compuestos de níquel se encuentran entre las causas más frecuentes de dermatitis alérgicas por contacto. Este problema no se limita a las personas expuestas profesionalmente a los compuestos de níquel, sino que se observa en la población en general debido a la exposición al níquel contenido en monedas, joyas, relojes y aprestos de tejidos. En las personas expuestas al níquel, la dermatitis comienza generalmente como un eritema papular en las manos. La piel se vuelve gradualmente eczematosa y, en la fase crónica, suele desarrollarse liquenificación. La sensibilización al níquel también produce conjuntivitis, neumonitis eosinófila y reacciones locales o sistémicas a las prótesis que contienen níquel (por ejemplo, clavos intraóseos, piezas dentarias, válvulas cardíacas artificiales y cables de los marcapasos). La ingestión de agua contaminada con níquel o de alimentos ricos en níquel puede exacerbar el eczema de las manos en las personas sensibles a este metal.

Cáncer. Los estudios epidemiológicos realizados sobre trabajadores de refinerías de níquel en Canadá, Gales, Alemania, Noruega y Rusia ponen de manifiesto un aumento en la tasa de mortalidad por cáncer de pulmón y de las cavidades nasales. También se ha descrito una mayor incidencia de otro tipo de tumores malignos, como carcinomas de la laringe, riñón, próstata o estómago y sarcoma de tejidos blandos en determinados grupos de trabajadores de las refinerías de níquel, aunque es discutible la significación estadística de estas observaciones. El aumento del riesgo de cáncer de pulmón y de las cavidades nasales se ha observado principalmente en los trabajadores que participan en los procesos que conllevan una elevada exposición al níquel, como la calcinación, fundido y electrólisis. Aunque el riesgo de este tipo de cánceres se ha asociado generalmente con la exposición a los compuestos insolubles de níquel, como el subsulfuro o el óxido de níquel, también se ha relacionado con la exposición a compuestos solubles de níquel durante los procesos de electrólisis.

Los estudios epidemiológicos sobre el riesgo de cáncer entre los trabajadores de las industrias en que se utiliza el níquel arrojan, por lo general, resultados negativos, pero estudios más recientes ponen de manifiesto un riesgo de cáncer de pulmón ligeramente superior entre los trabajadores que participan en los procesos de soldadura, triturado y galvanizado, y en la fabricación de baterías. En efecto, suelen

estar expuestos a polvo y humos que contienen mezclas de metales cancerígenos, como níquel y cromo o níquel y cadmio. Basándose en una evaluación de los estudios epidemiológicos, la Agencia Internacional para la Investigación sobre el Cáncer (IARC) concluyó en 1990 que: “existen pruebas suficientes en humanos del potencial cancerígeno del sulfato de níquel y de las combinaciones de sulfuros y óxidos de níquel presentes en la industria del refinado del níquel. No existen, sin embargo, pruebas concluyentes en humanos de la carcinogenicidad del níquel y sus aleaciones”. Los compuestos de níquel se han clasificado como cancerígenos para el hombre (Grupo 1) y el níquel metálico como posible cancerígeno para el hombre (Grupo 2B).

Efectos renales. Los trabajadores con un alto grado de exposición a los compuestos solubles de níquel pueden desarrollar alteraciones en la función de los túbulos renales, que se manifiestan por un aumento en la excreción renal de β_2 -microglobulina (β_2M) y N-acetil-glucosaminidasa (NAG).³²

7. METODOLOGÍA

7.1 SÍNTESIS DEL POLÍMERO HÍBRIDO COMPLEJANTE CON UN AGENTE COMPLEJANTE

En un vaso de precipitados de Teflón mezclar α -bencil dioxima (agente complejante, 20.0 a 60.0 mmol) y trimetoxivinilsilano (agente polimerizante, $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{C}_2\text{H}_3\text{Si}$, 100 a 700 mmol) en medio éter. La mezcla es colocada en atmósfera de nitrógeno y se agita por espacio de 1 a 2 horas. Posteriormente se le agrega lentamente de 5 a 10 mL de agua destilada manteniendo la agitación durante 30 minutos más. La mezcla debe transferirse a un embudo de separación donde se deja reposar por 10 minutos, la fase orgánica es recuperada en un vaso de precipitados y se deja evaporar el disolvente por 6 horas. Se traslada a una caja de Petri de vidrio pequeño y se introduce al horno por convección de 3 a 21 días a 60°C. Finalmente se tritura el material utilizando un mortero, hasta que el tamaño de partícula sea homogéneo; posteriormente se lava con agua destilada hasta pH neutro y se seca en una desecadora durante 24 horas. El material polimérico blanco (material sin adición del agente complejante) se obtiene de la misma manera antes descrita sin la adición de la α -bencil dioxina.

7.2 ESTUDIOS DE CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL HÍBRIDO:

El polímero híbrido complejante con un agente complejante puede ser caracterizado, por algunas técnicas analíticas para determinar la posible estructura del material de forma parcial, a través de grupos funcionales, así como la interacción del material con el agente complejante o extractante. Dos de estas técnicas es la Espectrofotometría de Ultravioleta-Visible y la Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier.

7.3 ESTUDIOS DE EXTRACCIÓN METÁLICA

7.3.1 INSTRUMENTACIÓN GENERAL.

a) Determinación de la concentración de los iones metálicos:

La determinación cuantitativa de los iones metálicos se llevará a cabo en un Espectrofotómetro de Absorción Atómica por Flama (EAAF). En todos los casos la flama es aire-acetileno con posición de rendija: Alta. Las condiciones de trabajo para el ión níquel se indican en la *Tabla 7.1*:

Parámetros	Ni(II)
λ (nm)	232.0
Apertura de rendija (nm)	0.2
Tipo de flama	Aire/Acetileno

- b) Mediciones de masa:
Para la medición de masa se utilizará la Balanza Analítica Sartorius CP225D (semi-microbalanza; sensibilidad 0.1 mg)
- c) Medición de pH:
Las mediciones de pH de las disoluciones metálicas serán realizadas en un Potenciómetro Corning 440 con electrodo de vidrio combinado Orion 9103 BN. Las titulaciones ácido-base del material PSSDD serán seguidas con un potenciómetro Metrohm 620 con un electrodo de vidrio combinado Cole Parmer Ag/AgCl.
- d) Agitación de muestras (tipo Batch):
Los experimentos por la técnica tipo batch serán realizados en un agitador mecánico marca Burrel modelo 75.
- e) Experimentos en columna:
Los experimentos en columna serán realizados utilizando una Bomba peristáltica de 4 vías. Conectados con tubería de FIAS. Columna: se utilizó como columna una jeringa de plástico de 3 mL (cartucho de extracción), conteniendo 0.020 g del polímero híbrido con un agente complejante.

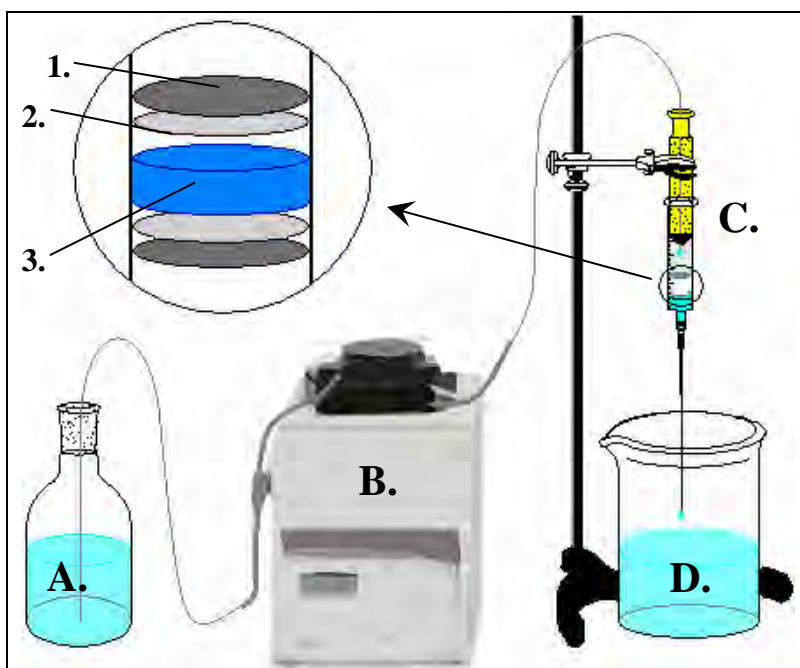


Figura 7.2. Esquema del equipo utilizado para los experimentos en columna. A. Botella de alimentación (disolución metálica); B. Bomba peristáltica; C. Cartucho de Extracción; D. Disolución Receptora.
Ampliación: 1. Filtro de Papel (Wathman No. 1); 2. Fibra de vidrio; 3. Material polimérico, 0.020 g.

7.4 EFECTO DEL pH SOBRE LA EXTRACCIÓN DE NÍQUEL (II)

El efecto del pH de la disolución de extracción del ión níquel será estudiado por la técnica de batch al equilibrio. Una disolución de níquel (II) (25 mL , $20 - 50 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$) en medio nitrato de 0.1 M NaNO_3 , es agitada con aproximadamente 0.030 g de material híbrido por dos horas. El pH de la disolución debe ser ajustado antes de llegar al equilibrio entre los rangos comprendidos de máxima remoción con ácido nítrico 0.01 M o hidróxido de sodio 0.01 M . Después de haber llegado al equilibrio, el pH de la disolución es medido y la concentración del ión metálico en la disolución será determinada por espectrofotometría de absorción atómica de flama (EAAF). El metal retenido en el material será desorbido con una disolución 0.05 M de ácido nítrico y su concentración también es determinada por EAAF.

7.5 DETERMINACIÓN DE LA CAPACIDAD DE CARGA DEL MATERIAL HÍBRIDO COMPLEJANTE PARA NÍQUEL (II)

La capacidad de carga metálica de un material sorbente es la cantidad máxima de metal en μmol retenido por gramo de material, en este caso de polímero híbrido complejante ($\mu\text{mol metal}^{2+}/\text{g PHC}$), cuando el equilibrio se ha alcanzado en una reacción de extracción. Dicha capacidad es exclusiva de cada metal dependiendo de las especies que están involucradas en tal equilibrio. La capacidad de carga (CC) para el níquel(II) será determinada por la técnica de batch agitando por 3 horas una disolución del níquel ($[\text{Ni}^{2+}]$: $100 - 1000 \mu\text{g mL}^{-1}$, dentro de un rango que llega hasta 3 veces en exceso de metal frente al PHC) en medio nitrato (0.1 M NaNO_3) con 0.030 g de material PHC. El pH es ajustado con ácido nítrico o hidróxido de sodio 0.1 M , manteniendo las condiciones óptimas de extracción hasta el final del ensayo. Al terminar la extracción se determinará el pH y la concentración del metal en disolución por EAAF.

7.6 TIEMPO DE EQUILIBRIO DE SORCIÓN ENTRE NÍQUEL (II)-PHC

Para determinar el tiempo que se requiere para llegar al equilibrio de sorción entre níquel (II) y el material PHC, una disolución del metal (25 mL , $50 \mu\text{g mL}^{-1}$) a pH constante será agitada en viales de polipropileno durante 3 horas. A intervalos regulares de tiempo se tomarán alícuotas de la disolución y se determinará la concentración del níquel por medio de EAAF.

8. DISEÑO ESTADÍSTICO

El diseño estadístico está en función de las variables que se definen en los objetivos específicos. El objetivo del inciso d) en 5.2 define la variable principal, la capacidad de carga metálica, por lo que será esta la variable más importante a evaluar. Para probar la hipótesis de la investigación se utilizará una prueba de hipótesis sobre la media muestral utilizando la distribución “t de student”, usando un nivel de confianza del 0.05 a una cola. Para la validación de la recuperación del ión níquel se hará una prueba de equivalencia, utilizando la distribución de “t de student” con 10 réplicas. Para comparar los dos procesos de extracción, de bulto (batch) y de columna, se utilizará la distribución “t de student”, utilizando un nivel de confianza de 0.05 a dos colas, utilizando 8 réplicas para la evaluación.

9. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

9.1. SÍNTESIS DEL POLÍMERO HÍBRIDO

9.1.1. ELECCIÓN DE AGENTE COMPLEJANTE

Agentes complejantes ensayados: 1,5-difenilcarbazida y dimetilglioxima

Tabla 9.1. Características de las disoluciones ensayadas con los agentes complejantes.

Reactivos y cantidades	1,5-Difenilcarbazida	Dimetilglioxima
Cantidad de agente complejante	0.5200 g	0.5215 g
Disolvente	Acetona	Acetona
Cantidad de disolvente	20 mL	25 mL
Sal utilizada	Ni(NO ₃) ₂ ·6 H ₂ O Concentración: 0.01 M	Ni(NO ₃) ₂ ·6 H ₂ O Concentración: 0.01 M
Cantidad utilizada de disolución salina	5 mL	5 mL

A. En medio neutro:

- 1,5-difenilcarbazida: Al agregar la disolución de níquel se observó aparición de color fucsia, sin formación de precipitado.
- Dimetilglioxima: Al agregar la disolución de níquel se observó aparición de color rosado, formación de un precipitado tipo gel, suspendido en la disolución.

B. En medio ácido:

- 1,5-difenilcarbazida: Se agregó 1 mL de una disolución de H_2SO_4 0.20 M, hubo decoloración inmediata
- Dimetilglioxima: Se agregó 1 mL de una disolución de H_2SO_4 0.20 M, no hubo una decoloración inmediata pero al transcurrir aproximadamente 3 minutos se decoloró completamente.

C. En medio alcalino:

- 1,5-difenilcarbazida: Se agregó 1 mL de una disolución de KOH 0.01 M, se observa aparición de color corinto, además la formación de un precipitado tipo gel, suspendido en la disolución.
- Dimetilglioxima: Se agregó 1 mL de una disolución de KOH 0.01 M, no se observó color. Formación de un precipitado rosado dejando la disolución incolora.

Observando los resultados de las pruebas de reacción de complejación, se infiere que el mejor medio para realizar la extracción metálica es el ácido, debido a que no hay formación de precipitado. El precipitado puede ser debido a la formación de especies insolubles como agente complejante – metal, o a la formación de hidróxido de níquel también insoluble en el medio. En un ensayo posterior debe definirse el pH óptimo de extracción.

Agente complejantes ensayado: 1,8-dihidroxiquinolina

TABLA 9.2. Características de las disoluciones ensayadas con los agentes complejantes.

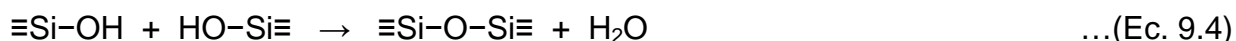
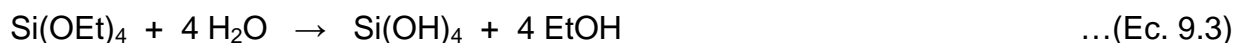
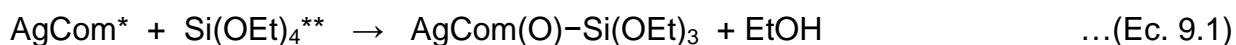
	Disolvente	Disolución de Níquel	Condiciones	Producto obtenido
1	Acetona	1 mL 6M de sal de níquel	1 mL de NaOH 0.1M	Disolución roja con precipitado rojo
2	Acetona	1 mL 6M de sal de níquel	1 mL de H_2SO_4 0.2 M	Disolución amarilla con precipitado amarillo
3	Cloroformo	1 mL 6M de sal de níquel	1 mL de NaOH 0.1M	Disolución con 2 fases. Fase roja y una incolora
4	Acetona	-	1 mL de NaOH 0.1M	Disolución roja
5	Acetona	-	Pizca de Sal	Disolución amarilla con precipitado amarillo
6	Acetona	1 mL 6M de sal de níquel	1) 1 mL de NaOH 0.1 M 2) 1 mL de H_2SO_4 0.2 M	Disolución incolora con precipitado amarillo grueso
7	Cloroformo	1 mL 6M de sal de níquel	1) 1 mL de NaOH 0.1M 2) 1 mL de H_2SO_4 0.2 M	Disolución incolora con precipitado amarillo grueso

Observando los resultados de las pruebas de reacción de complejación, se observa que en todos los ensayos existe presencia de precipitado. En el caso de que la 1,8-dihidroxiquinolina se utilice como agente complejante, en la síntesis del polímero híbrido, y que el agente complejante no se encuentre unido químicamente a la base

polimérica, la formación de un precipitado resulta en la lixiviación del mismo precipitado debido a la disminución de la interacción del agente complejante – polímero.

9.1.2. SÍNTESIS DE POLÍMEROS HÍBRIDOS DE SILICIO CON DIFERENTES AGENTES COMPLEJANTES.

Las reacciones generales llevadas a cabo en la preparación de los materiales poliméricos son:



* Donde el grupo AgCom es el agente complejante seleccionado.

**Si(OEt)₄, es el tetraetilortosilicato (TEOS)

El silicio es un elemento generalmente menos electropositivo comparado con metales de transición tales como el Ti y Zr utilizados en la síntesis de materiales cerámicos. La reducida carga parcial positiva $\delta(M)$ que presenta el silicio (por ejemplo, en Si(OEt)₄ es +0.32, mientras que Ti(OEt)₄ es +0.63 y Zr(OEt)₄ es +0.65) lo hace menos susceptible al ataque nucleofílico y considerando que el *número de coordinación*, *N*, y el *estado de oxidación* (el más frecuente), *z*, del silicio son equivalentes (*N* = *z* = 4) hace que la *expansión de coordinación* no ocurra espontáneamente con reactivos nucleofílicos³³. Es por ello que es necesario utilizar compuestos de silicio que tengan grupos unidos a él muy electronegativos, como grupos oxigenados, para que aumente la posibilidad del ataque nucleofílico sobre el mismo silicio.

La síntesis del material inicia con la mezcla de tetraetilortosilicato, TEOS (Merck®. 99%), con el Agente complejante, AgCom, utilizando como medio de reacción acetona o cloroformo (en ambos casos, Merck®. 99%). El TEOS es un reactivo que puede sufrir un ataque nucleofílico debido a que tiene buenos grupos salientes como lo es el grupo etóxido saliendo en su forma de etanol. Por otro lado el Agente complejante, siendo un compuesto nucleofílico, contiene un grupo amino (hidróxido, en otros agentes complejantes) que puede atacar al Si del TEOS creando un enlace entre el Agente complejante sobre un monómero silano, liberando etanol (ecuación 9.1). Esta primera etapa se le llamó etapa de inicio.

En una segunda etapa, la etapa de hidrólisis ocurre lentamente (ecuación 9.2) sin embargo cuando se agregaron de 5.0 a 10.0 mL de agua desionizada (ecuación 9.3), agitando magnéticamente, se liberó el etanol de una manera repentina y violenta. Por lo que es importante adicionar el agua de una forma lenta y controlada. Después de 30 minutos de agitación, se separan las fases recuperando la orgánica, dejando evaporar

el solvente toda la noche. La reacción se lleva a cabo en un recipiente de teflón, y después que se eliminó el disolvente orgánico, se introduce en un horno a una temperatura de 60 ± 2 °C llevándose a cabo la última etapa, la etapa de Secado (ecuación 5.4), donde se producen diferentes procesos físicos y químicos propios de estos materiales, dichos procesos son la gelación y el envejecimiento. *La gelación* es el proceso donde los clusters (pequeñas agrupaciones) de silanoles crecen por condensación del mismo material o agregación de partículas hasta que los clusters se fusionan en uno solo, las uniones formadas entre los clusters producen un único súper cluster llamado *gel*. La formación del gel (en el punto de gelación, t_{gel}) va acompañada de cambios repentinos en el comportamiento reológico del material donde la viscosidad y la elasticidad se incrementan dramáticamente. En el proceso de *envejecimiento* se pueden caracterizar las siguientes sub-etapas: polimerización, maduración y sinéresis. La polimerización es el proceso central de esta etapa y está representada directamente por la ecuación 9.4; se define como el incremento en la conectividad de la red producido por reacciones de condensación. Por la misma reactividad que presenta el silicio, la cinética de polimerización puede ser muy lenta y tardar hasta meses dependiendo de las condiciones en que se lleve a cabo dicho proceso, sin embargo puede acelerarse con el incremento de la temperatura. La maduración es un proceso de disolución y reprecipitación manejada por diferencias en solubilidad, entre superficies con diferentes radios de curvatura, provocando el cierre de poros (figura 9.1). La sinéresis, por su parte, es la contracción de la red del gel resultando en la expulsión de líquido de los poros, este proceso se cree que es causado por las mismas reacciones de condensación que se producen en la gelación (figura 9.2).

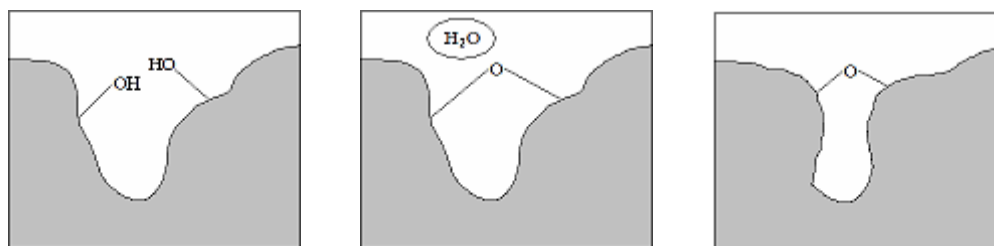


Figura 9.1. Maduración. Contracción resultado de la condensación entre grupos vecinos de una superficie y la reacomodación del nuevo enlace por la tensión creada.

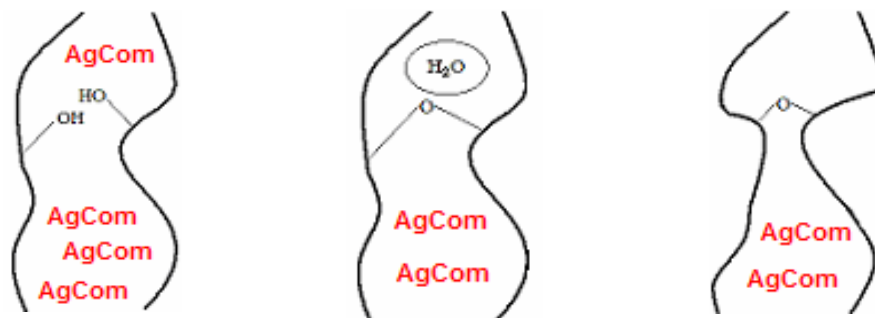
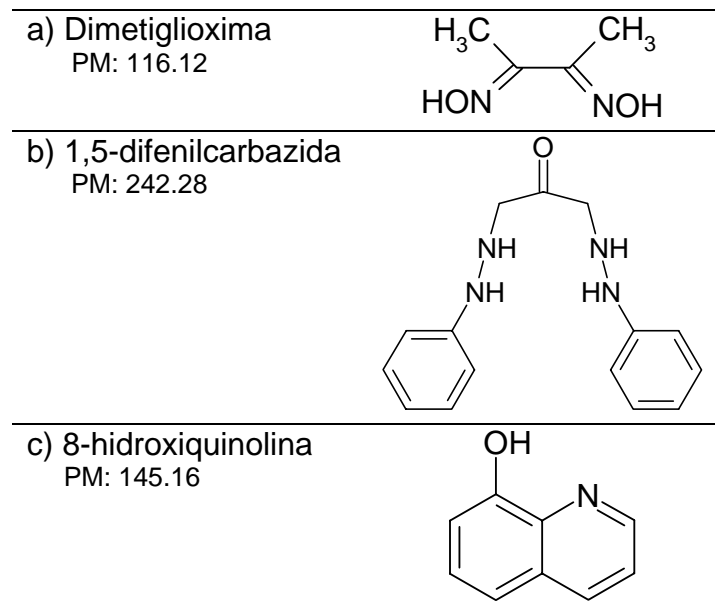


Figura 9.2. Sinéresis. Proceso de sinéresis, donde por las mismas reacciones de condensación se contrae el material cerrando poros y eliminando espacios forzando a que el líquido presente, en este caso el AgCom (agente complejante) y agua producida en la reacción, sea desplazado hacia la superficie del gel, encapsulando parte del AgCom.

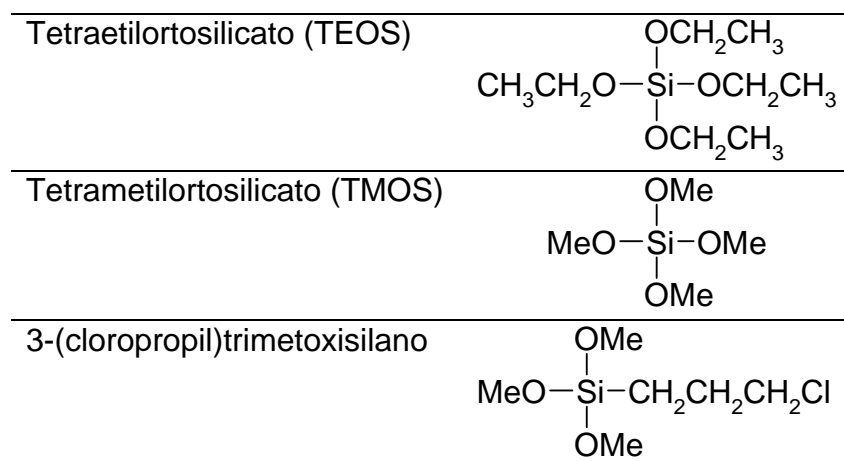
En la síntesis del material se llevaron a cabo todos estos procesos, los tiempos de gelación variaron dependiendo de las condiciones del mismo experimento, principalmente por la relación de Agente complejante y TEOS que se mezclaron. El proceso de envejecimiento se observó con el endurecimiento del material y la aparición de líquido sobre la superficie del gel, en este caso el desplazamiento del Agente complejante de los poros del material. En ninguno de los casos la totalidad del Agente complejante utilizado en la síntesis fue ocluido.

Los agentes complejantes utilizados fueron:

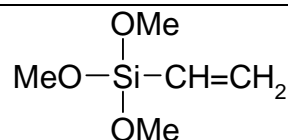


En el caso de la base polimérica a obtener, no sólo TEOS se utilizó, también fueron probados otros monómeros para observar y probar otros materiales.

Los monómeros utilizados fueron:



viniltrimetoxisilano



9.1.2.1. Obtención de material polimérico con viniltrimetoxisilano y dimetilglioxima:

En un vaso de precipitados de teflón se realizó una mezcla con trimetoxivinilsilano (5.0 mL) y 0.5252 g de dimetilglioxima (disuelta en 10 mL de acetona) la cual se sometió a agitación continua durante 24 horas. A esta mezcla, se agregaron 2.0 mL de hidróxido de sodio 0.1 M, obteniéndose inmediatamente un sólido blanco de consistencia pastosa. Posteriormente, se secó al horno por 2 horas a una temperatura de 150°C. Se formaron cristales blanco-rosados. Se realizó el procedimiento anterior con hidróxido de potasio, obteniéndose un polvo blanco cristalino.

9.1.2.2. Obtención de material polimérico con 3-(cloropropil)trimetoxisilano y 1,5-difenilcarbazida:

En un vaso de precipitados de teflón se mezclaron 0.5129 g de 1,5-difenilcarbazida con 25 mL de agua. Se agitó por una hora para observar si eventualmente el agente complejante pudiera cambiar sus propiedades físicas y/o químicas al tenerlo en estas condiciones. En el transcurso de 24 horas, la mezcla cambió a un color morado muy débil. Posteriormente, se agregaron 15 mL de 3-(cloropropil)trimetoxisilano, decolorándose por completo. Finalmente, se agitó por 30 minutos separándose en las dos fases. Se trasvasó la fase orgánica en una cápsula de porcelana para situarla en el horno a 40°C con el fin de eliminar el disolvente. Se obtuvo un sólido pastoso de color rosado muy débil.

9.1.2.3. Obtención de polímeros híbridos con 3-(cloropropil)trimetoxisilano, viniltrimetoxisilano, dimetilglioxima, 1,8-hidroxiquinolina, 1,5-difenilcarbazida:

- a. En un vaso de precipitados de teflón, se mezclaron 2.0 mL de 3-(cloropropil)trimetoxisilano y 0.5003 g de dimetilglioxima (disueltos en 20 mL de acetona). Esta mezcla se agitó durante 4 horas y luego se agregó 1.0 mL de hidróxido de sodio 0.1 M, obteniéndose un sólido blanco de consistencia pastosa. Se dejó en reposo por 24 horas con el fin de eliminar el disolvente por evaporación, obteniéndose un sólido cristalino de color blanco.
- b. En un vaso de precipitados de teflón, se mezclaron 3.0 mL y 0.5034 g de dimetilglioxima (disuelta en 20 mL de acetona). Esta mezcla se agitó durante 4 horas y luego se le agregó 1.0 mL de hidróxido de potasio 0.1 M, obteniéndose un sólido blanco de consistencia pastosa. Se dejó en reposo durante 24 horas para eliminar el disolvente por evaporación, obteniéndose un sólido cristalino de color blanco.
- c. En un vaso de precipitados de teflón, se mezclaron 2.0 mL de 3-(cloropropil)trimetoxisilano y 0.0502 g de 1,8-hidroxiquinolina (disuelta en 25 mL de acetona). Esta mezcla se agitó durante 4 horas y luego se agregó 1.0 mL de hidróxido de sodio 0.1 M, obteniéndose un sólido marrón de consistencia pastosa.
- d. En un vaso de precipitados de teflón, se mezclaron 2.0 mL de viniltrimetoxisilano y 0.0523 g de 1,8-hidroxiquinolina (disueltos en 25.0 mL de

acetona). Esta mezcla se agitó durante 4 horas y luego se le agregó 1.0 mL de hidróxido de sodio 0.1 M, obteniéndose un sólido marrón de consistencia pastosa.

- e. En un vaso de precipitados de teflón, se mezclaron 0.1163 g de 1,5-difenilcarbazida con 10.0 mL de acetona y se adicionaron 2.0 mL de trimetoxivinilsilano. Se agitó por 2 horas. Transcurrido el tiempo, se adicionó 1.0 mL de hidróxido de sodio 0.1 N, dando un viraje a color rojo. Después de evaporarse el Disolvente, se obtuvo un sólido con apariencia de plástico con tres capas: superior (color rojo), central (color blanco), inferior (color rosado). No se logró pulverizar.
- f. En un vaso de precipitados de teflón, se mezclaron 0.1383 g de 1,5-difenilcarbazida con 10.0 mL de acetona y se adicionaron 2.0 mL de viniltrimetoxisilano. La mezcla se agitó por 2 horas. Transcurrido el tiempo, se adicionó 1.0 mL de hidróxido de potasio 0.1 M, dando un viraje a color rojo-naranja. Se dejó evaporar el disolvente y se obtuvo un sólido que al pulverizarlo, se obtuvo un polvo rosado.

9.1.3. ALQUILACIÓN DE 1,8-HIDROXIQUINOLINA

En 25.0 mL de acetona, se disolvieron 3.0 mL de 3-(cloropropil)trimetoxisilano; luego, se agregaron 5.0 g de tricloruro de aluminio y se agitó por 1 hora. Posteriormente, se adicionaron 0.7065 g de 1,8-hidroxiquinolina (previamente disueltos en 100.0 mL de acetona). La mezcla se sometió a reflujo y se mantuvo en agitación por una hora, obteniéndose una disolución marrón con un sólido en suspensión. Se eliminó el disolvente por evaporación a temperatura ambiente, observándose la formación de un sólido marrón de consistencia pastosa.

9.1.4. OBTENCIÓN DE MATERIAL POLIMÉRICO CON TETRAETOXISILANO (TEOS) Y TETRAMETOXISILANO (TMOS)

- a. En un vaso de precipitados de teflón, se realizó una mezcla con 5.0 mL de TMOS y 0.5008 g de dimetilglioxima (disuelta en 20.0 mL de acetona). Dicha mezcla, se sometió a agitación continua durante 2 horas y posteriormente, se agregaron 2.0 mL de hidróxido de potasio 0.1 M, obteniéndose un polvo cristalino de color blanco.
- b. Se realizó el procedimiento anterior con TEOS y 0.5014 g de dimetilglioxima, obteniéndose una disolución de color rojo oscuro con una capa oleosa en el fondo. El producto se secó en el horno y se obtuvo un sólido cristalino de color anaranjado claro.

9.1.5. ALQUILACIÓN SOBRE 1,5-DIFENILCARBAZIDA

En un balón de fondo redondo, se mezclaron 3.0 mL de 3-(cloropropil)trimetoxisilano, 1.0 g de 1,5-difenilcarbazida y 5.0 g de tricloruro de aluminio. La mezcla se agitó y se sometió a reflujo por 1 hora, obteniéndose un líquido

rojo. El Disolvente se evaporó en baño de maría, obteniéndose un producto sólido de color café.

9.1.6. ALQUILACIÓN SOBRE 1,8-DIHIIDROXIANTRAQUINONA

- a. En un balón de fondo redondo, se mezclaron 2.0 mL de 3-(cloropropil)trimetoxisilano y 0.0500 g de 1,8-dihidroxi-antraquinona, y 2.0 mL de hidróxido de sodio 0.1 M. La mezcla se sometió a reflujo por 1 hora, con agitación constante. Se obtuvo un sólido de color café oscuro.
- b. En un balón de fondo redondo, se mezclaron 2.0 mL de 3-(cloropropil)trimetoxisilano y 0.05123 g de 1,8-dihidroxi-antraquinona y 2.0 mL de ácido sulfúrico 0.1 N. Se obtuvo un sólido fino de color café claro.

9.1.7. OBTENCIÓN DE POLÍMEROS HÍBRIDOS CON TETRAETOXISILANO (TEOS) Y TETRAMETOXISILANO (TMOS) CON 1,5-DIFENILCARBAZIDA

- a. En un vaso de precipitados de teflón, se mezclaron 5.0 mL de TEOS y 0.5069 g de 1,5-difenilcarbazida (disueltos en 20.0 mL de acetona). La mezcla se agitó por 24 horas, obteniéndose un líquido de color amarillo claro. Posteriormente, se agregó 2.0 mL de hidróxido de potasio 0.1 M. Se obtuvo un líquido de color rojo oscuro con un precipitado blanco en el fondo. No se obtuvo un sólido seco.
- b. En un vaso de precipitados de teflón, se mezclaron 5.0 mL de TMOS y 0.5069 g de 1,5-difenilcarbazida (disueltos en 20.0 mL de acetona). La mezcla se agitó por 24 horas, obteniéndose un líquido blanco. Posteriormente, se agregó 1.0 mL de hidróxido de potasio 0.1 M. Se obtuvo un líquido rosado. No hubo formación de sólido.
- c. En un vaso de precipitados de teflón, se mezclaron 5.0 mL de TEOS y 0.5013 g de 1,5-difenilcarbazida (disuelta en 20.0 mL de acetona). Se agitó por 24 horas y se agregaron 3.0 mL de hidróxido de potasio 0.1 M. Se obtuvo un sólido cristalino de color rosado.
- d. En un vaso de precipitados de teflón, se mezclaron 5.0 mL de TMOS y 0.5005 g de 1,5-difenilcarbazida (disuelta en 20.0 mL de acetona). Se agitó por 24 horas y se agregaron 3.0 mL de hidróxido de potasio 0.1 M. Se obtuvo un sólido cristalino de color blanco.
- e. En un balón de fondo redondo, se mezclaron 3.0 mL de TEOS y 0.5001 g (disuelta en 20.0 mL de acetona). La mezcla se sometió a reflujo por 1 hora con agitación constante y luego se agregaron 2.0 mL de hidróxido de sodio 0.1 N. Se obtuvo un sólido cristalino de color anaranjado.
- f. En un balón de fondo redondo, se mezclaron 3.0 mL de TEOS y 0.500 g de 1,5-difenilcarbazida (disueltos en 20.0 mL de acetona). La mezcla se sometió a reflujo por 1 hora con agitación constante y luego se agregaron 2.0 mL de hidróxido de potasio 0.1 M. Se obtuvo una disolución de color rojo con cristales blancos en el fondo.
- g. En un balón de fondo redondo, se mezclaron 3.0 mL de TEOS y 0.5004 g de 1,5-difenilcarbazida (disueltos en 23 mL de acetona). La mezcla se sometió a reflujo por 1 hora, con agitación constante. Posteriormente se agregaron 2.0 mL de ácido clorhídrico 0.1 M. Se obtuvieron cristales amarillos.



Fotografía 9.1. Muestras de material polimérico sintetizados en el laboratorio. De izquierda a derecha:
a) 3-cloropropiltrimetoxisilano+ dimetilgloxima (medio NaOH),
b) Tetrametoxisilano + 1,5-difenilcarbazida (medio KOH)
c) Viniltrimetoxisilano + 1,5-difenilcarbazida (medio NaOH)
d) 3-cloropropiltrimetoxisilano+ dimetilgloxima (medio KOH)

9.2. ENSAYOS POR FT IR (INFRARROJO POR TRANSFORMADA DE FOURIER) POR LA TÉCNICA DE REFLEXIÓN TOTAL ATENUADA, ATR.

Todas las mediciones se realizaron en un Espectrofotómetro de infrarrojo por transformada de Fourier, Marca Perkin-Elmer (Spectrum GX) con accesorio de muestreo de ATR de diamante con sensor de presión electrónico (DuraSamplIR II); utilizando el accesorio de punta plana de compresión de acero inoxidable, presionando la muestra contra el diamante y así obtener el espectro final. Realizando las mediciones en el intervalo de 550 a 4000 cm^{-1} . Para la adquisición de los datos se utilizó el programa (software) Spectrum QUANT+ v. 4.51. Para todas las muestras se realizaron 12 barridos.

9.2.1. CARACTERIZACIÓN POR ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO (FTIR-ATR)

Los espectros de FTIR-ATR de todas las muestras de materiales híbridos sintetizados se encuentra en las figuras (9.3 – 9.10) y las bandas identificadas se encuentran detalladas en la tabla 9.3.

TABLA 9.3. Composición y clasificación de cada material sintetizado.

CLASIFICACIÓN DE MATERIAL	UNIDAD MONOMÉRICA	AGENTE COMPLEJANTE	CONDICIONES DE REACCIÓN	
E1	3-cloropropiltrimetoxisilano	1,5-Difenilcarbazida	Disolución (KOH)	básica
E2	3-cloropropiltrimetoxisilano	1,5-Difenilcarbazida	Disolución (NaOH)	básica
E3	3-cloropropiltrimetoxisilano	Dimetilgloxima	Disolución (NaOH)	básica
E4	Tetrametoxisilano	1,5-Difenilcarbazida	Disolución (KOH)	básica
E5	Tetrametoxisilano	1,5-Difenilcarbazida	Disolución (NaOH)	básica
E6	Tetrametoxisilano	Dimetilgloxima	Disolución (KOH)	básica
E7	Tetraetoxisilano	Dimetilgloxima	Disolución (KOH)	básica
E8	Viniltrimetoxisilano	1,5-Difenilcarbazida	Disolución (NaOH)	básica

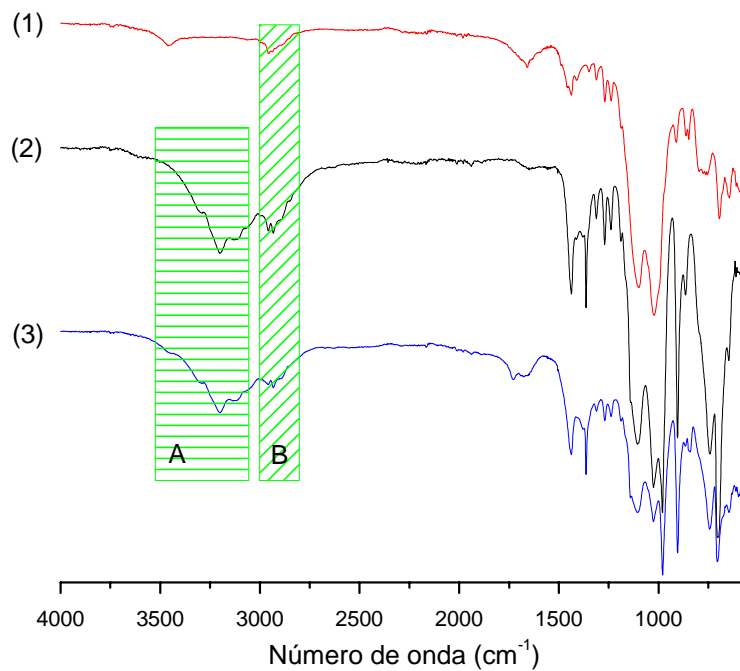


Figura 9.3. Espectros completos de FTIR-ATR de 3 muestras de polímeros. Siguiendo la nomenclatura de la tabla 9.3: (1) E2; (2) E1; (3) E3.

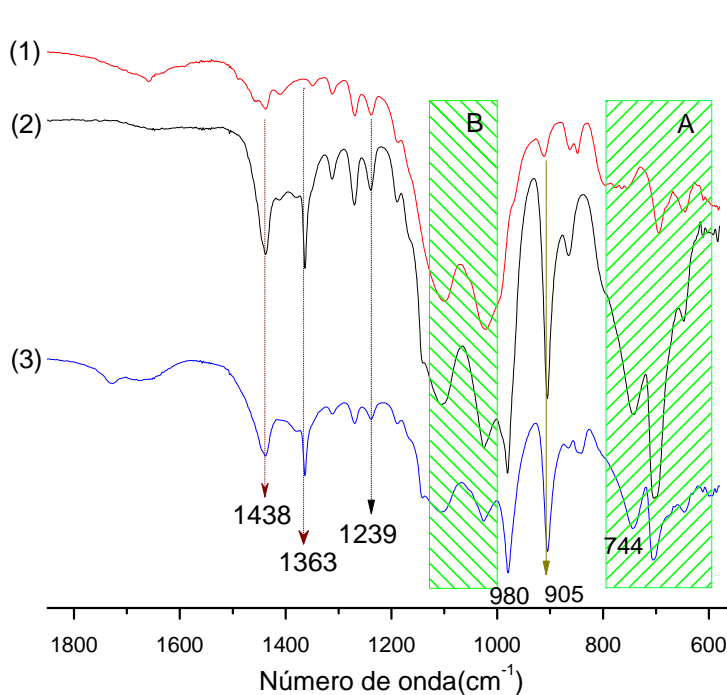


Figura 9.4. Espectros parciales de FTIR-ATR de 3 muestras de polímeros. Siguiendo la nomenclatura de la tabla 9.3: (1) E2; (2) E1; (3) E3.

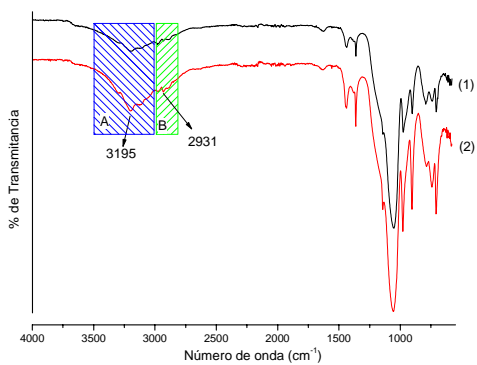


Figura. 9.5. Espectros completos de FTIR-ATR de 2 muestras de polímeros. Siguiendo la nomenclatura de la tabla 9.3: (1) E7; (2) E6.

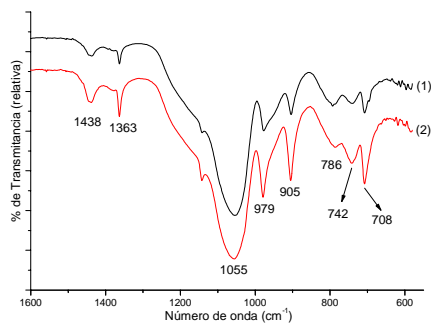


Figura. 9.6. Espectros parciales de FTIR-ATR de 2 muestras de polímeros. Siguiendo la nomenclatura de la tabla 9.3: (1) E7; (2) E6.

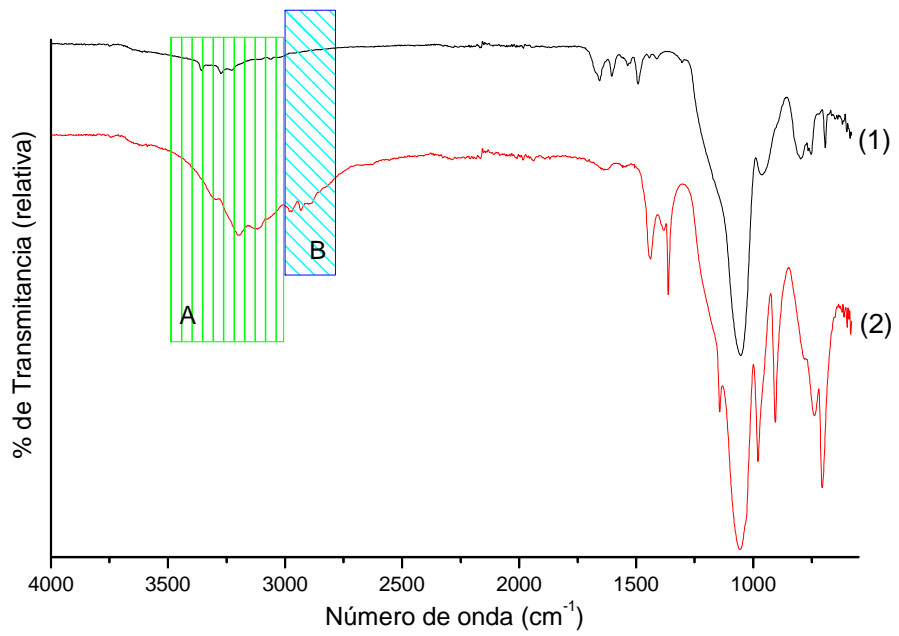


Figura 9.7. Espectros completos de FTIR-ATR de 2 muestras de polímeros. Siguiendo la nomenclatura de la tabla 9.3: (1) E4; (2) E5.

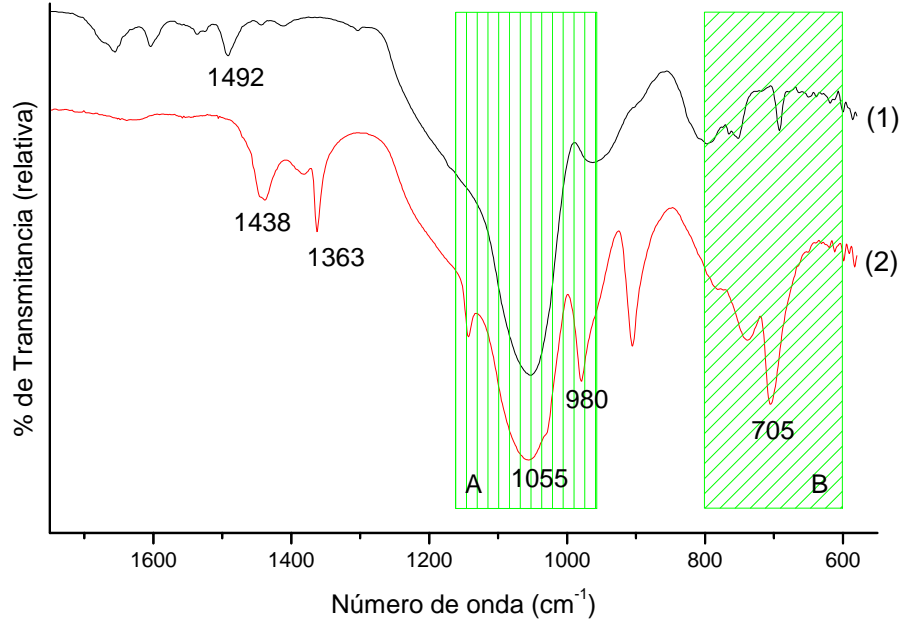


Figura 9.8. Espectros parciales de FTIR-ATR de 2 muestras de polímeros. Siguiendo la nomenclatura de la tabla 9.3: (1) E4; (2) E5.

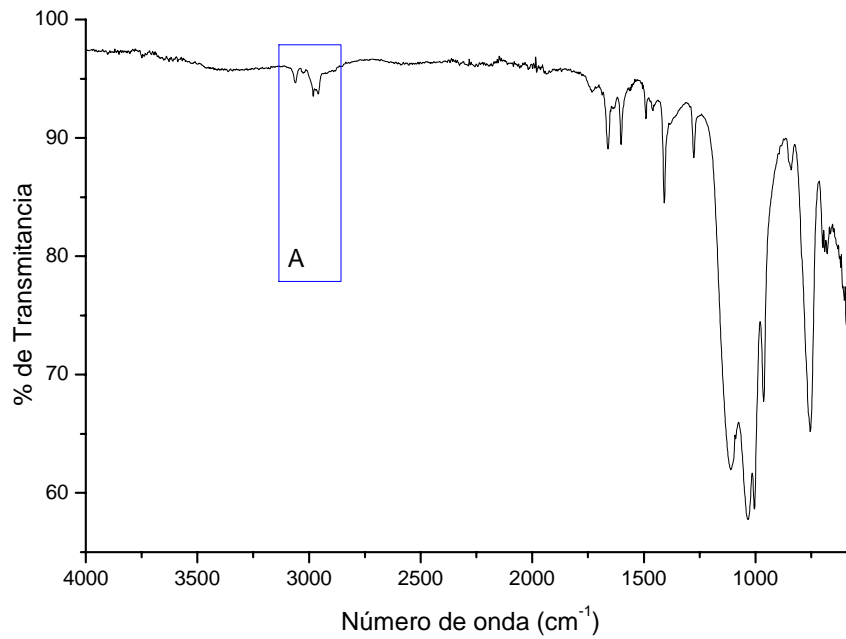


Figura 9.9. Espectro completo de FTIR-ATR de 1 muestra de polímero. Siguiendo la nomenclatura de la tabla 9.3 la muestra corresponde a E8.

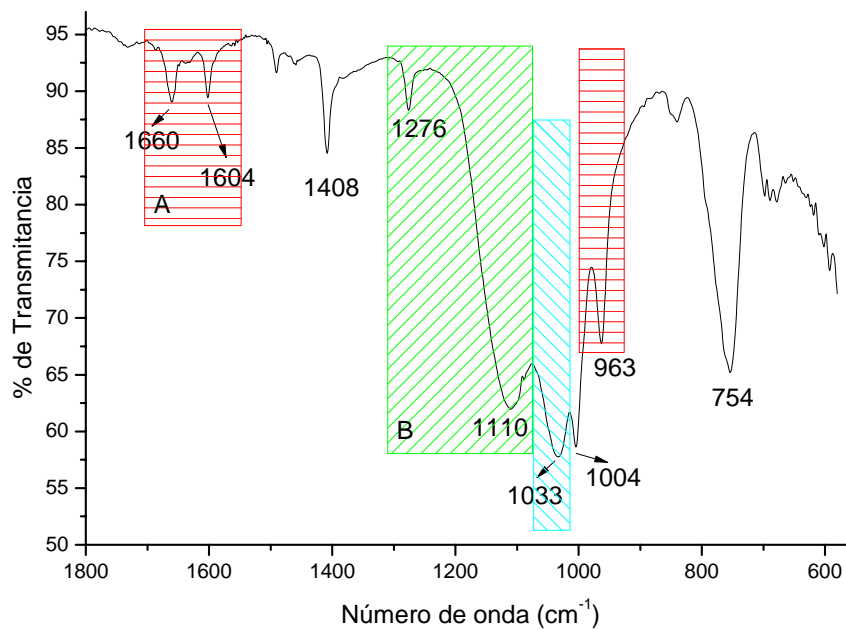


Figura 9.10. Espectro parcial de FTIR-ATR de 1 muestra de polímero. Siguiendo la nomenclatura de la tabla 9.3 la muestra corresponde a E8.

Para el espectro IR de E1, E2 y E3 (figuras 9.3 y 9.4) se aprecian las siguientes bandas características:

Número de onda (cm ⁻¹)	Observaciones
3520 – 3060	Los materiales E1 y E3 presentan una banda ancha, de intensidad media, característica de vibraciones simétricas sobre el SiOH. (Fig. 9.3, Área A)
3000 – 2800	En los materiales E1, E3 y disminuida en E2 aparecen las bandas características de vibraciones tensionales de C – H simétricos, así como CH ₃ -. (Fig. 9.3, Área B)
1438	Se le asigna a la vibración de tijereteo C – CH ₂ .
1363	Vibración sobre –CH ₃ de sombrilla. También puede ser asignada a la banda de Si–OH libres.
1000 – 1150 600 - 800	En los tres materiales se observan bandas fuertes y anchas debido a vibraciones asimétricas tensionales Si-O-Si, y sobre todo a vibraciones de Cl–C, aunque también está relacionado con vibraciones debido al grupo Si-OCH ₃ . (Fig. 9.4, Área B). Bandas vibracionales simétricas Si-O-Si (Fig. 9.4, Área A)

Para el espectro IR de E4 y E5 (figuras 9.5 y 9.6) se aprecian las siguientes bandas características:

Número de onda (cm ⁻¹)	Observaciones
3500 – 3010 (Fig. 9.5)	Banda muy débil y ancha debido a la vibración del enlace Si – OH. Área A
3000 – 2800	Como en el anterior gráfico, bandas características de vibraciones tensionales de C – H simétricos, así como CH ₃ -. (Fig. 9.5, Área B)
1650 - 1450	Conjunto de 4 bandas muy débiles asignadas a vibraciones de anillo aromático monosustituido.
1363	Vibración sobre –CH ₃ de sombrilla.
1150 – 1000 800 - 600	En los tres materiales se observan bandas fuertes y anchas debido a vibraciones asimétricas tensionales Si-O-Si, y sobre todo a vibraciones del grupo Si-OCH ₃ . (Fig. 9.6). Bandas vibracionales simétricas Si-O-Si (Fig. 9.6)

Para el espectro IR de E6 y E7 (figuras 9.7 y 9.8) se aprecian las siguientes bandas características:

Número de onda (cm ⁻¹)	Observaciones
3500 – 3010 (Fig. 9.7)	Banda muy débil y ancha debido a la vibración del enlace Si – OH. Área A
3000 – 2800	Como en el anterior gráfico, bandas características de vibraciones tensionales de C – H simétricos, así como CH ₃ -. (Fig. 9.7, Área B)

1438	Se le asigna a la vibración de tijereteo C – CH ₂ .
1363	Vibración sobre –CH ₃ de sombrilla.
1150 – 1000 800 - 600	En los tres materiales se observan bandas fuertes y anchas debido a vibraciones asimétricas tensionales Si-O-Si, y sobre todo a vibraciones del grupo Si-OCH ₃ . (Fig. 9.8). Bandas vibracionales simétricas Si-O-Si (Fig. 9.8)

Para el espectro IR de E8 (figuras 9.9 y 9.10) se aprecian las siguientes bandas características:

Número de onda (cm ⁻¹)	Observaciones
3700 – 3200	Banda muy débil y ancha debido a la vibración del enlace Si – OH.
Recuadro A de Fig. 9.9. (3140 – 2860)	3061 y 3027 bandas de vibración por estiramiento asimétrico (asymmetric stretch) del enlace C – H de aromático. 2981 y 2959 bandas de vibración por estiramiento asimétrico del enlace C – H de alifáticos.
1660 (Fig. 9.8)	Banda asignada a vibración de estiramiento exclusivamente del grupo vinilo.
1604	Banda por vibración de tijereteo del enlace =C – H
1491 y 1459	Bandas por vibración de estiramiento C = C de anillo aromático.
1408	Banda de intensidad media asignada al grupo vinilo.
Recuadro A de Fig 9.8	Banda ancha asignada al grupo Si – OCH ₃ .
1033 y 1004	Banda ancha e intensa asignada al grupo Si–O–Si.
754	Banda intensa, posiblemente a la vibración fuera de plano de =C–H.
700 - 680	Bandas débiles por flexión fuera de plano de aromáticos monosustituídos.

Según los resultados obtenidos por infrarrojo de los materiales E1, E2 y E3, se observa que las principales bandas de adsorción que caracteriza dichos materiales, preparados por sol gel son: banda ancha en la sección A de la figura 9.3. (3520 a 3060 cm⁻¹), correspondiente a grupos silanol (Si–OH).

Las bandas de adsorción a 1110 cm⁻¹ y un hombro en 780 cm⁻¹, corresponde a una vibración de estiramiento asimétrica y simétrica de Si–O–Si y Si–O, correspondientemente. La banda de vibración en 905 cm⁻¹, son asignadas a vibraciones de deformación de grupos externos Si–O. En la sección B se observan bandas vibracionales correspondientes a C–H correspondiente al grupo propilo dentro del polímero. Adicional a esto se observa la banda 1438 cm⁻¹ perteneciente a la vibración C–CH₂. Finalmente Se observan dos bandas fuertes en la sección A, muy posiblemente a las vibraciones de Cl–C.

En resumen, se observa para los materiales E1 y E3 que contienen bandas similares entre ellos, definiendo una polimerización sobre los grupos silanoles casi

completa, ya que aún se observa grupos metóxido dentro de la estructura. Sin embargo, E2, tiene ausentes algunas bandas identificadas en los anteriores materiales. Esto sugiere que es posible que E2 tiene una disposición polimérica diferentes a E1 y E3. Tiene un mayor porcentaje de polimerización, ya que no se observa bandas de silanoles terminales (Si–OH).

En los materiales E1 y E3 se observa que aún sigue presente el cloro a la estructura carbonada, por lo que es muy posible que el agente complejante, en ambos casos, no se encuentre unido químicamente al polímero. Es más, la concentración de dicho agente parece ser tan pequeña que no se observan con claridad bandas relacionadas a las vibraciones de grupos funcionales propios. Por lo que se infiere que se encuentra ocluido dentro del material, unido por interacciones hidrofóbicas.

Para los materiales E4 y E5, se utilizó el mismo monómero para sustrato base (tetrametilsilano), únicamente difieren en las condiciones de síntesis. En los espectros de infrarrojo correspondiente a estos materiales poliméricos (figuras 9.5 y 9.6) se observan las mismas bandas vibracionales de Si–O, que se discutieron para E1 a E3. Por lo que sólo se discutirán las bandas que difieren. Para el material E4, se observa una serie de 4 bandas muy débiles entre 1650 y 1450 cm^{-1} , que se puede asignar a un grupo aromático monosustituído el cual puede atribuirse a los anillos aromáticos que se encuentran en la estructura del agente complejante, la 1,5-difenilcarbazida.

También se observa que existen variaciones importantes entre los espectros de E4 y E5, posiblemente por diferencias en las condiciones de la vía de síntesis. Además es muy posible que el agente complejante no se encuentra unido químicamente porque también no hay bandas de absorción que lo demuestren.

Para los materiales E6 y E7, se utilizó la misma ruta de síntesis, con la diferencia de la unidad monomérica de polimerización. Para E6 se utilizó tetrametoxisilano mientras que para E7, tetraetoxisilano. En los espectros de infrarrojo de estos materiales se observa que tienen grandes similitudes, por lo que la vía de polimerización es reproducible para obtener un material polimérico semejante. De igual manera, no hay evidencia de unión química entre agente complejante y el soporte polimérico.

Finalmente, para el material E8, en la cual se utilizó viniltrimetoxisilano como monómero, se observan otras bandas diferentes que corresponde a: bandas de vibración por los grupos vinilo (1660, 1604, 1408 y 754 cm^{-1}), así como bandas en 1491, 1459, 698, 689 y 679 cm^{-1} debido al grupo aromático monosustituído que se encuentra en el agente complejante. De nuevo, no hay indicios de unión química entre agente complejante y polímero base.

En general, se observa que existe cierto grado de polimerización del silano (Si – O – Si) para cada uno de los materiales obtenidos que varía según las condiciones de síntesis. Por otro lado, los agentes complejantes utilizados sólo se encuentra ocluidos dentro del material polimérico, unidos por fuerza hidrofóbicas susceptible a la eliminación por el lavado del material.

9.3. ELABORACIÓN DE LAS COLUMNAS DE EXTRACCIÓN

Las columnas fueron construidas como se muestra en la fotografías 9.2-9.4, colocando aproximadamente entre 25 y 150 mg de polímero híbrido complejante, utilizando como soporte papel filtro y fibra de vidrio.



Fotografía 9.2. Diferentes columnas por empacar para ser utilizadas en la extracción metálica.



Fotografía 9.3. Diferentes columnas empacadas para ser utilizadas en la extracción metálica.
Fuente: Laboratorio de Investigación (LIQA)



Fotografía 9.4. Montaje de una columna empacada para extracción metálica.

9.4. PRUEBAS DE EFICIENCIA DE EXTRACCIÓN DE NÍQUEL (II).

9.4.1. ENSAYO NO. 1. Cambios fisicoquímicos en la columna.

Se tomaron 100 mL de una disolución preparada de sulfato de níquel y por medio de una bomba peristáltica se pasó a través de las columnas preparadas con anterioridad lográndose observar lo siguiente:

1. En los polímeros preparados a partir de dimetilgloxima se observó un cambio de color del polímero de blanco a rosado, además se observó la presencia de un precipitado rosado en la disolución que fue pasada a través de la columna

indicando esto la formación de complejo entre dimetilglioxima-Níquel (II) fuera del polímero. Es decir, existe pérdida del agente complejante del polímero.

2. En polímero formados a partir de 1,5-difenilcarbazida se observó un cambio de color de los sólidos de rosado a rojo-morado oscuro, el cambio de color también fue observado en la disolución. Esto indica que posiblemente fue formado el complejo entre la 1,5-difenilcarbazida-Níquel, obteniendo como producto final 1,5-difenilcarbazona a la cual se debe la presencia del color morado.

9.4.2. ENSAYO NO. 2. Observaciones sobre cambios fisicoquímicos del material polimérico y de la disolución de níquel (II) al ser ensayados en una columna ya empacada.

Tabla. 9.4. Ensayos del material polimérico en columna.

	Polímero	Masa de polímero empacado (g)	Tiempo de retención	Condiciones	Producto obtenido (disolución filtrada)
1	3-(cloropropil)trimetoxisilano + dimetilglioxima (preparado en medio alcalino con NaOH 0.1 M)	0.100	ND*	Medio ácido temperatura ambiente	Disolución transparente, con formación de precipitado color rosado claro
2	Trimetoxivinilsilano + dimetilglioxima (preparado en medio alcalino con KOH 0.1 M)	0.100	2 horas	Medio ácido temperatura ambiente	Disolución transparente
3	Trimetoxivinilsilano + dimetilglioxima (preparado en medio alcalino con KOH 0.1 M)	0.110	2 horas	Medio ácido temperatura ambiente	Disolución transparente
4	3-(cloropropil)trimetoxisilano + 1,8hidroxiquinolina	0.113	ND*	Medio ácido temperatura ambiente	Disolución transparente

ND*: No determinado

9.4.3. ENSAYO NO. 3. Ensayo sobre columnas empacadas con diferentes materiales poliméricos con diferentes agentes complejantes y la retención de níquel (II), en diferentes valores de pH.

Tabla. 9.5. Ensayos del material sobre la retención de Ni(II) en función del pH.

COLUMNA EMPACADA CON:	Retiene Níquel		Masa de Níquel retenido		Precipitado		Color disolución	
	SI	NO	(en mg)	% retenido	SI	NO	SI	NO
TMOS + difenilcarbazida (sintetizado en medio básico, KOH 0.1 M), ensayado a pH = 2		X	NE*	0		X		X
TMOS + dimetilglioxima (sintetizado en medio básico, KOH 0.1 M), ensayado a pH = 2		X	NE*	0		X		X

TEOS + difenilcarbazida (sintetizado en medio básico, KOH 0.1 M), ensayado a pH = 2		X	NE*	0		X		X
TEOS + difenilcarbazida (sintetizado en medio básico, NaOH 0.1 M), ensayado a pH = 2		X	NE*	0	X		X	
TEOS + dimetilgloxima (sintetizado en medio básico, KOH 0.1 M), ensayado a pH = 2		X	NE*	0		X		X
TMOS + dimetilgloxima (sintetizado en medio básico, NaOH 0.1 M), ensayado a pH = 2	X		1.25	100	X			X
TEOS + dimetilgloxima (sintetizado en medio básico, NaOH 0.1 M), ensayado a pH = 2	X		0.84	67	X			X
3-(Cloropropil)trimetoxisilano + Difenilcarbaziada (sintetizado en medio básico, NaOH 0.1 M), y ensayado a pH = 2		X	NE*	0		X		X
TMOS + difenilcarbazida (sintetizado en medio básico, KOH 0.1 M), ensayado a pH = 4	X		0.06	5		X	X	
TMOS + difenilcarbazida (sintetizado en medio básico, NaOH 0.1 M), ensayado a pH = 4	X		0.68	54		X	X	
TMOS + dimetilgloxima (sintetizado en medio básico, KOH 0.1 M), ensayado a pH = 4	X		1.01	81	X			X
TMOS + difenilcarbazida (sintetizado en medio básico, NaOH 0.1 M), ensayado a pH = 4	X		0.67	54	X/2		X	
TEOS + difenilcarbazida (sintetizado en medio básico, KOH 0.1 M), ensayado a pH = 4	X		0.1	9		X		X
TEOS + difenilcarbazida (sintetizado en medio básico, NaOH 0.1 M), ensayado a pH = 4	X		1.22	98		X	X	
TEOS + dimetilgloxima (sintetizado en medio básico, KOH 0.1 M), ensayado a pH = 4	X		0.98	79	X			X
TMOS + dimetilgloxima (sintetizado en medio básico, NaOH 0.1 M), ensayado a pH = 4	X		1.25	100	X			X

TEOS + dimetilglioxima (sintetizado en medio básico, NaOH 0.1 M), ensayado a pH = 4	X		1.25	100	X			X
---	---	--	------	-----	---	--	--	---

NE* = No hay evidencia de retención.

9.4.4. ENSAYO NO. 4. Determinación de la retención de níquel (II) con el polímero E7, variando concentración inicial de níquel y evaluando la concentración en función del tiempo.

Se realizaron pruebas con un polímero en medio ácido (pH = 4) para evaluar su eficiencia en la retención de níquel, determinando la concentración de níquel disuelto utilizando un espectrofotómetro de absorción atómica por flama. Los resultados se detallan a continuación.

Polímero utilizado: Tetraetoxisilano (TEOS) + 1,5-difenilcarbazida (preparado en medio básico, NaOH 0.1 M)

Masa de polímero 0.0100 g

Tabla. 9.6. Ensayo del material polimérico, E7, en función del tiempo

No. de muestra	Concentración ideal inicial	Concentración de níquel (en mg/L) en función del tiempo (en minutos)						
		Inicial real	5	15	30	60	120	∞
1	10 mg/L	8.8±0.05	8.8±0.06	10.6±0.5	9.8±0.7	9.6±0.9	11.4±1.2	11.4±1.6
2	100 mg/L	99.8±0.1	100.8±0.4	99.9±0.3	96.0±0.2	93.6±0.1	88.2±0.1	88.0±0.1
3	500 mg/L	477±1	480±2	463±1	462±1	463±1	457±1	ND

9.4.5. ENSAYO 5. Ensayos en bulto (agitación mecánica)

Los experimentos de bulto se realizan con el objetivo de determinar la asociación entre agente complejante y polímero base afuera de una columna. Para realizar dichos experimentos, se pesa una cantidad dada de polímero híbrido, se coloca en un matraz de 100 mL con 50.0 mL de una disolución de níquel (II) a cierta concentración. Se agita magnéticamente durante un tiempo dado y se observan los resultados.

Para este ensayo en particular, se prepararon disoluciones de 20, 50 y 100 ppm de Ni(II). De dichas disoluciones, se tomaron 50 mL y se agregaron 10, 20, 50 y 100 mg del material polimérico preparado a base de TEOS-1,5-difenilcarbazida (sintetizado en medio básico, NaOH 0.1 M), E7. Las disoluciones se amortiguaron a pH 4 con ácido clorhídrico 1.0 M.

Las muestras se agitaron por 3 horas, extrayendo alícuotas de 1.0 mL cada 15 minutos.

Después de pasados 15 minutos, las disoluciones se tornaron de color morado y los resultados obtenidos en las lecturas por espectrofotometría de absorción atómica, denotaron que las disoluciones no disminuían su concentración del metal de manera apreciable. Esto indica claramente que la agitación mecánica produce que el agente

complejante sea liberado del polímero base, coloreando la disolución debido al complejo metálico formado en estado libre (disuelto en el medio, no asociado con el polímero). Por lo que ningún resultado es satisfactorio.

9.4.6. ENSAYO 6. Reutilización del material polimérico.

Se prepararon disoluciones de 20, 50 y 100 mg/L de Ni(II), de las cuales 50 mL se regularon a pH 4, y se hicieron pasar por columnas preparadas con 20, 50 y 100 mg del polímero que presentó mayor eficiencia, en este caso se probaron E6 y E7.

Cada disolución se hizo pasar diez veces por cada columna, regulando el pH a 4 y tomando muestras de 1.0 mL después de cada ciclo.

Los resultados son los siguientes:

Tabla. 9.7. Resultados de reutilización del material polimérico híbrido durante 10 ciclos.

Masa de polímero (mg)	Concentración inicial de disolución de Ni (II) (mg/L)	No. Ciclo	pH inicial	pH final	Concentración final de disolución de Ni(II) (mg/L)	Flujo (mL/minuto)
53.4	38.6	1	4.3 ± 0.05	3.7 ± 0.05	26.0 ± 0.2	No determinado
		2	3.7 ± 0.05	5.1 ± 0.05	22.9 ± 0.1	
		3	4.4 ± 0.05	5.5 ± 0.05	21.8 ± 0.1	
		4	3.7 ± 0.05	4.1 ± 0.05	20.4 ± 0.1	
		5	4.1 ± 0.05	4.6 ± 0.05	19.2 ± 0.1	
		6	4.6 ± 0.05	3.7 ± 0.05	17.8 ± 0.1	
		7	3.7 ± 0.05	3.9 ± 0.05	14.2 ± 0.2	
		8	3.9 ± 0.05	4.2 ± 0.05	14.0 ± 0.2	
		9	4.2 ± 0.05	4.4 ± 0.05	12.6 ± 0.2	
		10	4.4 ± 0.05	4.6 ± 0.05	11.7 ± 0.2	
50.0	57.2	1	pH inicial: 4.1.		39.4 ± 0.1	No determinado
		2	No se reguló el pH en los ciclos siguientes debido a fallas en el potenciómetro		39.4 ± 0.1	
		3			18.2 ± 0.2	
		4			12.2 ± 0.2	
50.0	47.5863	1	3.9 ± 0.05	3.8 ± 0.05	47.6 ± 0.1	1.1 ± 0.2
		2	3.9 ± 0.05	4.4 ± 0.05	47.7 ± 0.1	1.3 ± 0.2
		3	4.4 ± 0.05	3.7 ± 0.05	47.9 ± 0.1	1.1 ± 0.2
		4	3.7 ± 0.05	-----	47.7 ± 0.1	1.5 ± 0.2
		5	3.7 ± 0.05	3.9 ± 0.05	47.6 ± 0.1	1.5 ± 0.2
		6	3.9 ± 0.05	4.0 ± 0.05	47.8 ± 0.1	1.3 ± 0.2
		7	4.0 ± 0.05	4.0 ± 0.05	47.5 ± 0.1	1.5 ± 0.2
		8	4.0 ± 0.05	4.0 ± 0.05	47.1 ± 0.1	1.4 ± 0.2
		9	4.0 ± 0.05	4.2 ± 0.05	46.0 ± 0.1	1.3 ± 0.2
		10	4.2 ± 0.05	4.2 ± 0.05	43.2 ± 0.1	1.3 ± 0.2
23.8	48.8052	1	3.9 ± 0.05	6.0 ± 0.05	45.8 ± 0.1	1.9 ± 0.2
		2	3.8 ± 0.05	4.4 ± 0.05	45.6 ± 0.1	1.9 ± 0.2
		3	4.4 ± 0.05	6.4 ± 0.05	43.4 ± 0.1	1.5 ± 0.2
		4	3.6 ± 0.05	3.9 ± 0.05	42.6 ± 0.1	1.7 ± 0.2
		5	3.9 ± 0.05	4.3 ± 0.05	43.5 ± 0.1	1.9 ± 0.2
		6	4.3 ± 0.05	4.3 ± 0.05	40.8 ± 0.1	1.6 ± 0.2
		7	4.3 ± 0.05	4.4 ± 0.05	40.3 ± 0.1	1.3 ± 0.2
		8	4.4 ± 0.05	4.6 ± 0.05	39.7 ± 0.1	1.8 ± 0.2
		9	4.5 ± 0.05	4.8 ± 0.05	38.9 ± 0.1	1.6 ± 0.2

Los resultados tabulados en la tabla 9.7. se encuentra representados en las figuras 9.11 y 9.12. En la que describe gráficamente el comportamiento del material polimérico híbrido en función de los ciclos utilizados observando la disminución de la concentración de níquel (II) disuelto.

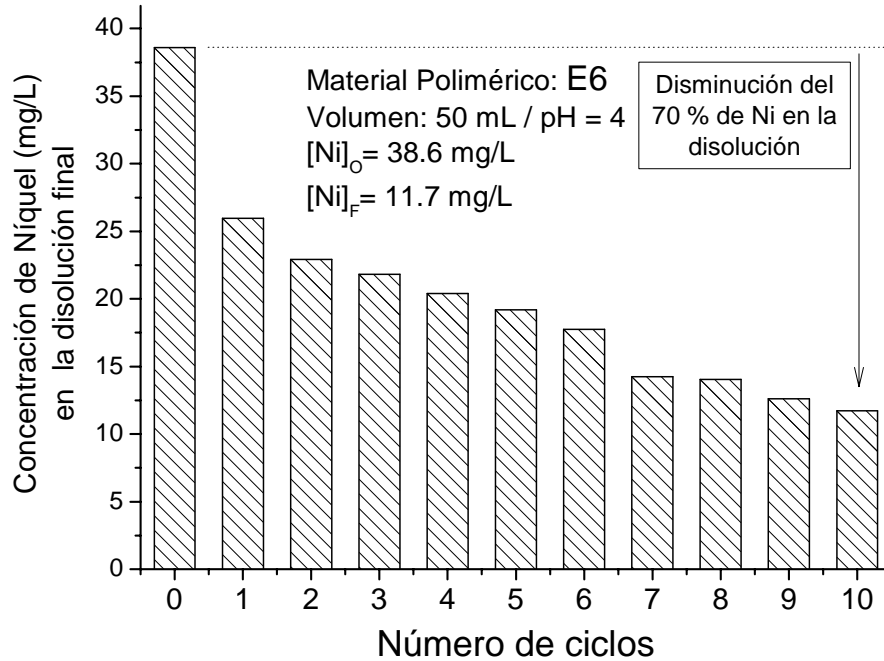


Figura. 9.11. Gráfica donde se observa que ensayando el material E6 (dimetilgloxima) en una serie de ciclos, se observa la disminución de la concentración de Ni(II) hasta en un 70%.

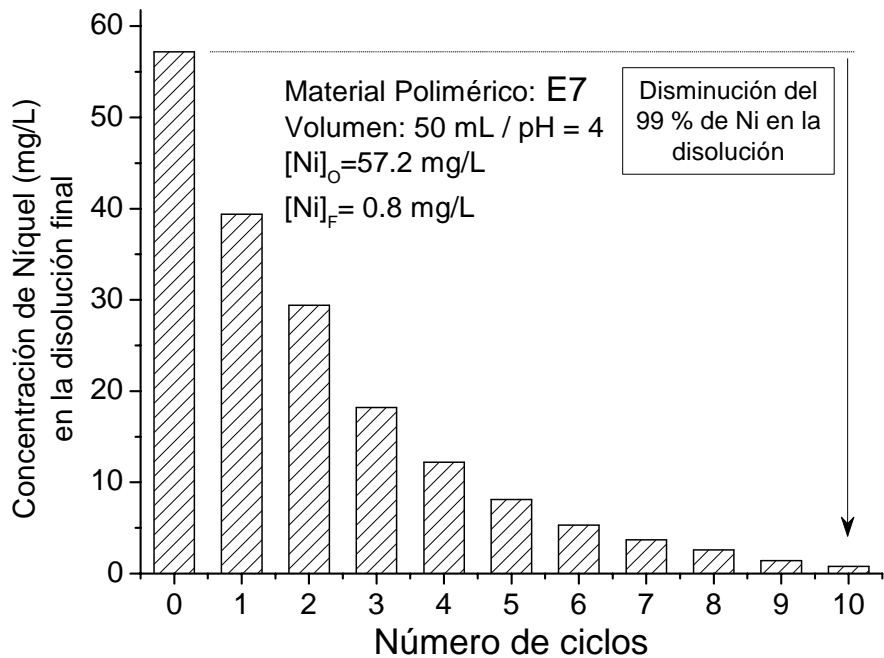


Figura. 9.12. Gráfica donde se observa la disminución de la concentración de Ni(II) al utilizar el material E7 (TEOS+dimetilgloxima) disminuyendo hasta un 99%.

Se define un ciclo como el paso de un volumen determinado de una disolución metálica de concentración conocida a través de la columna con flujo conocido. Cuando se consideran varios ciclos, se interpreta como el paso del mismo volumen de la disolución del metal una y otra vez, determinando la concentración al final de cada ciclo. Para la recirculación del volumen de la disolución de trabajo se utiliza una bomba peristáltica de baja presión. Para este caso se utilizó un volumen de 50.0 mL de disolución de níquel (II), ajustando la bomba peristáltica a un flujo de aproximadamente 1 mL/min.

Los resultados indican que utilizando los polímeros E6 y E7, que contienen el agente complejante dimetilglioxima, al hacer pasar la disolución de níquel (II) varios ciclos (volumen recirculado) disminuye la concentración de dicho metal, demostrando que el agente complejante retiene níquel (II) bajo las condiciones ensayadas. Por otro lado se observa que existe un equilibrio entre el níquel libre y el níquel complejado con la dimetilglioxima presente (como agente complejante) en el polímero híbrido. Bajo las condiciones ensayadas no es posible determinar una constante de extracción, sin embargo está claro que es de cinética lenta. Es importante mencionar que el sistema de extracción depende del valor de pH, ya que el valor óptimo de recuperación es de pH 4. Esto indica que es posible que se forme el complejo cuadrado plano que normalmente se observa en precipitados de níquel-dimetilglioxima. En estas condiciones se coordinan 2 moléculas de agente complejante alrededor del átomo metálico de forma bidentada, esto es con sitios de unión en dos puntos de coordinación. Estas moléculas liberan un protón, cada una, para estabilizar el compuesto de coordinación formando puentes de hidrógeno entre las moléculas del agente complejante (Fig. 9.13).

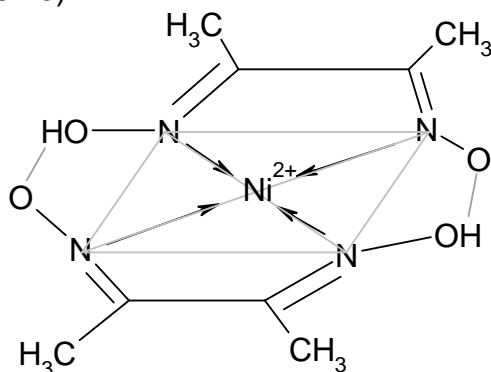
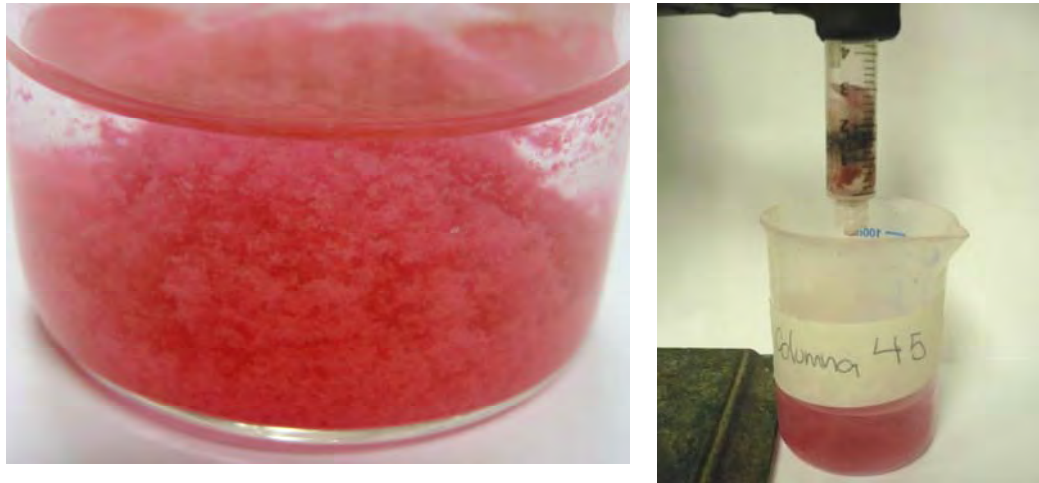


Figura. 9.13. Compuesto de coordinación formado Entre el ión Níquel(II) y dos moléculas de dimetilglioxima

El níquel, con la dimetilglioxima, se produce un complejo extraño por su estructura, muy usado en la precipitación de níquel(II). La dimetilglioxima, es un ligando bidentado que origina un campo fuerte, ya que el efecto característico de los pares no ligantes del nitrógeno, se une la acción de un doble enlace próximo y un grupo hidroxilo, esto provoca una estructura distorsionada dando como resultado la geometría cuadrada plana. Dado que la energía de desdoblamiento, es bastante grande (aproximadamente 20,000 cm⁻¹), el color del complejo es rojo (fotografía 9.5).



Fotografías 9.5 y 9.6. *Izquierda.* Precipitado del complejo níquel-dimetilglioxima tipo gel. *Derecha.* Columna empacada con dimetilglioxima poniéndose del color característico.

La estructura del complejo, hace que la carga del Ni(II) se equilibren con la ionización de dos protones, como ya se había mencionado anteriormente, estabilizando el complejo a través de dos puentes de hidrógeno (OH.....H).

9.4.7. ENSAYO 8. Equilibrio de sorción para Ni(II)

Para estudiar el equilibrio de extracción de níquel (II) por el Polímero híbrido complejante, la técnica más utilizada consiste en la obtención de las isoterma de sorción. Esta representa la cantidad de metal extraído al equilibrio (q_e) por el Polímero híbrido complejante frente a la concentración al equilibrio del ión metálico en la solución (C_e), y corresponde al equilibrio de distribución del ión metálico entre la fase acuosa y la fase sólida cuando las concentraciones se incrementan. La isoterma de extracción para níquel (II) por el Polímero Híbrido Complejante se muestra en la figura 9.12 y de acuerdo a la clasificación de Brunauer³⁴ corresponde a una isoterma tipo Langmuir. De la gráfica de isoterma, la máxima capacidad de extracción de níquel (II) por el Polímero híbrido complejante es de 49.1 ± 2.4 mg Ni(II)/ g. Durante los experimentos de equilibrio de sorción se observó que el pH inicial de la disolución disminuyó considerablemente en el transcurso de la evolución del experimento, por lo que repetidamente se corrigió el pH con adición de hidróxido de sodio (0.5 M) hasta retornar aproximadamente al pH de inicio óptimo de extracción, esto se hizo tres veces. Este fenómeno es debido a que la dimetilglioxima libera protones al complejarse con el ión níquel, los protones son transferidos a la fase acuosa mientras que el ión níquel es retenido en la fase sólida.

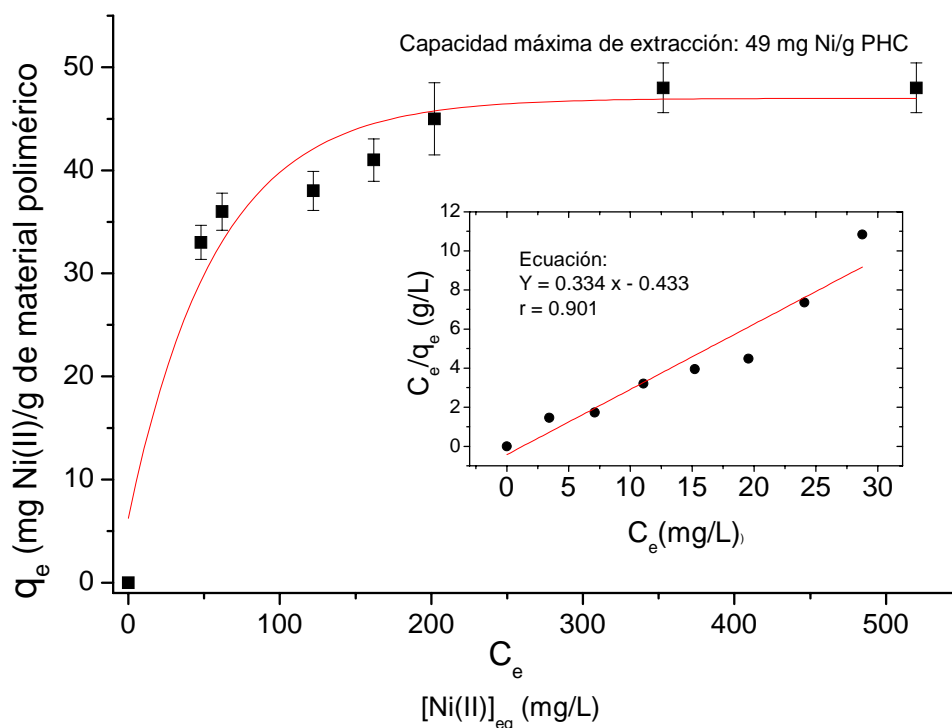


Figura. 9.14. Isotherma de sorción de níquel (II) por el Polímero híbrido complejante. Puntos, datos experimentales. Línea continua, modelo de Langmuir. Grafica interior: modelo de Langmuir linealizado aplicado a los datos experimentales.

Numerosos modelos han sido propuestos para la adsorción de gases sobre superficies sólidas. En contraste, hay pocos modelos que describen la adsorción de iones de disoluciones acuosas y aún menos los que definen el proceso de sorción del Polímero Híbrido Complejante sintetizado. Los datos de sorción pueden ser interpretados usando algunas relaciones, las cuales determinan la distribución del ión metálico entre el material y la fase acuosa. La utilización de un modelo se apoya únicamente por el ajuste entre la tendencia experimentalmente observada y la forma de las leyes matemáticas asociadas con estos modelos. Tales aproximaciones son de limitada utilidad debido a que las ecuaciones de las isothermas ajustadas no pueden ser utilizadas para predecir el efecto de variables tales como el pH, fuerza iónica y el tipo de electrolito involucrado en la disolución. Los modelos de sorción de Langmuir y Freundlich se utilizan comúnmente para ajustar los datos experimentales cuando el proceso de sorción del soluto ocurre por la construcción de una monocapa sobre la superficie del material, en este caso se puede traducir como la complejación de níquel por la dimetilglioxima superficial, a sabiendas que no se forma una segunda capa de níquel por procesos de adsorción sobre la primera. El modelo de Langmuir tiene la siguiente forma:

$$q_e = \frac{q_{\max} b C_e}{1 + b C_e} \quad \dots(\text{Ec. 9.5})$$

y el modelo de Freundlich tiene la forma:

$$q_e = KC_e^n \quad \dots(\text{Ec. 9.6})$$

Donde q_e es la cantidad de ión metálico sorbido al equilibrio por gramo de sorbente o extractante (mg/g); C_e , la concentración al equilibrio del ión metálico en la disolución (mg/L); q_{max} y b son las constantes del modelo de Langmuir; K y n las constantes del modelo de Freundlich. Si la ecuación de Langmuir es válida para describir los resultados del experimento debe cumplir con la forma linealizada de la ecuación básica, en sistemas de coordenadas $C_e/q_e = f(C_e)$ (gráfica interior de la figura 9.14), relación que permite obtener las constantes q_{max} y b del intercepto y la pendiente. Si la ecuación de Freundlich es también comprobada, se debe de obtener una línea recta en el sistema de coordenadas $\text{Log } q_e = f(\text{Log } C_e)$, la pendiente y el intercepto al origen dan n y K , respectivamente.

Los resultados del modelaje de la isoterma de sorción de níquel por el Polímero Híbrido Complejante se reportan en la tabla 9.8, resumiendo los parámetros determinados por ajuste de mínimos cuadrados de los datos de sorción experimental.

Tabla 9.8. Resumen de los parámetros de la isoterma para la sorción de níquel(II) por el Polímero Híbrido Complejante.

Parámetros de los modelos de:	Langmuir	Freundlich
Forma linealizada	$C_e/q_e = f(C_e)$	$\text{Log } q_e = f(\text{Log } C_e)$
q_{max} (mg/g)	51.1 ± 0.7	---
b (L/mg)	0.033	---
n	---	0.1619
K	---	17.96
R^2	0.968	0.948

Estos datos proveen información para predecir la eficiencia de extracción del ión níquel por el Polímero Híbrido Complejante, así como una estimación de la cantidad necesaria de material para la extracción del ión níquel (II) de una solución acuosa. De acuerdo con los resultados de la tabla 9.8 el modelo que mejor se ajusta es el de Langmuir, sin embargo el valor de q_{max} (capacidad máxima de extracción de níquel (II), 51.1 ± 0.7 mg/g) obtenido varía con el calculado directamente sobre la gráfica, 49 mg/g. Esta variación se le atribuye a que no exista un ajuste riguroso entre los datos experimentales y el modelo propuesto. Se hace claro que el mecanismo de extracción de níquel (II) por este material polimérico se asemeja a un proceso de extracción líquido-líquido. Sin embargo, también se presentan evidencias de comportamiento de un material adsorbente. El empleo del modelo de Langmuir al sistema bajo estudio no es capaz de explicar el comportamiento de sorción y la aplicabilidad de estos modelos debe ser considerado como una representación matemática de los equilibrios de sorción sobre un rango de concentración del ión níquel (II).

9.5. APLICACIONES

Uno de los principales objetivos de esta investigación es la posible aplicación que se pueda desarrollar con el material polimérico híbrido sintetizado. Como se mencionó en la justificación del presente proyecto, la aplicación más inmediata es el tratamiento de agua del Lago de Izabal. Según algunos resultados de investigaciones previas³⁵, el sector de agua adyacente a la comunidad del Estor, presentaba concentraciones de níquel por arriba de lo permitido por la norma internacional (OMS, Límite máximo permisible: 20 mg Ni/L), probablemente debido a la actividad minera (extracción de níquel) que se presentó en la región por una compañía privada. Sin embargo, al hacer los análisis químicos correspondientes del agua del sector mencionado, no se encontró concentraciones importantes de níquel. La muestra fue obtenida a mediados del año 2008. La concentración de níquel obtenida en la muestra de agua tomada en el Lago de Izabal, en un sector contiguo a la comunidad del Estor fue de: $0.74 \pm 0.24 \mu\text{g}$ de Ni/L. Lo que indica que la concentración de níquel ha disminuido hasta alcanzar una concentración por debajo del límite máximo permisible por la OMS. Es importante mencionar, que la muestra no tiene representatividad de la concentración de níquel en el área cercana a la comunidad del Estor, debido a que no se tomaron las muestras mínimas necesarias para realizar un trabajo estadístico sobre dicha variable (concentración de níquel). La muestra tomada únicamente serviría para ensayar el material polimérico en condiciones reales.

10. CONCLUSIONES

Se sintetizaron varios materiales poliméricos híbridos conteniendo dos distintos agentes extractantes, entre los más importantes se encuentran:

CLASIFICACIÓN DE MATERIAL	UNIDAD MONOMÉRICA	AGENTE COMPLEJANTE	CONDICIONES DE REACCIÓN	
E1	3-cloropropiltrimetoxisilano	1,5-Difenilcarbazida	Disolución (KOH)	básica
E2	3-cloropropiltrimetoxisilano	1,5-Difenilcarbazida	Disolución (NaOH)	básica
E3	3-cloropropiltrimetoxisilano	Dimetilgloxima	Disolución (NaOH)	básica
E4	Tetrametoxisilano	1,5-Difenilcarbazida	Disolución (KOH)	básica
E5	Tetrametoxisilano	1,5-Difenilcarbazida	Disolución (NaOH)	básica
E6	Tetrametoxisilano	Dimetilgloxima	Disolución (KOH)	básica
E7	Tetraetoxisilano	Dimetilgloxima	Disolución (KOH)	básica
E8	Viniltrimetoxisilano	1,5-Difenilcarbazida	Disolución (NaOH)	básica

Con dichos materiales se efectuaron pruebas de retención de níquel (II) y los resultados demostraron que el mejor material es E7 (TEOS + dimetilgloxima). Se experimentó la extracción de níquel (II) con los diferentes materiales poliméricos sintetizados (E1 – E8), evaluando los parámetros de pH, isoterma de sorción, estabilidad del material, extracción en columna y se propuso un modelo de sorción para níquel (II). Los resultados obtenidos revelan que la extracción metálica se lleva a cabo óptimamente a un pH de 4 con una capacidad máxima de sorción de 51.1 ± 0.7 mg Ni(II)/g de material E7. Por otro lado la isoterma de extracción metálica para E7 presenta una sorción tipo Langmuir. Aumentando la concentración de nitrato de sodio la sorción del metal disminuye lo cual se atribuye al efecto de la fuerza iónica. Con los datos de la capacidad máxima de sorción se infiere que la especie extraída es Ni (DMG)₂, un compuesto de coordinación con geometría cuadrada plana, de color rojo intenso. Los resultados de FT-IR de las diferentes muestras de los materiales poliméricos indican polímeros sin ningún orden cristalino, por lo que se obtienen poli(silsesquioxanos) saturados de estructura aleatoria. También se observó que los diversos agentes complejantes no se encuentran unidos directamente al polímero base, sino que se encuentran adsorbidos e interactúan por fuerzas intramoleculares. Por esta situación, el material no es estable a la agitación mecánica extrema, debido a la pérdida del agente extractante y no por el desgaste de la estructura de la matriz, por lo que se ensayó en la técnica de columna y se observó una mejoría en dicha estabilidad.

Finalmente, el Polímero híbrido complejante es un material que por el mecanismo de sorción que presenta se asemeja a un proceso de extracción líquido-líquido. Sin embargo, también se presentan evidencias de comportamiento de un

material adsorbente. Por tal motivo ningún modelo aislado (modelo de extracción líquido-líquido o modelo de Adsorción) predice rigurosamente el comportamiento de sorción, teniendo que proponer un modelo que integre todas las variables puestas en evidencia para poder estimar con mayor precisión los parámetros que gobiernan el sistema de extracción.

11. RECOMENDACIONES

1. Seguir ensayando diferentes rutas de síntesis para enlazar químicamente, el agente complejante con el polímero base, para obtener un material con mayor resistencia mecánica.
2. Ensayar las rutas de síntesis del material polimérico con otros polímeros base diferentes al silicio, con el objetivo de investigar la capacidad de extracción de níquel (II).
3. Determinar la capacidad de extracción de los materiales poliméricos sintetizados con otros metales tóxicos de importancia diferentes al níquel (II).
4. Ensayar con los materiales poliméricos sintetizados, la capacidad de extracción del níquel (II) de licores enriquecidos en industrias metalúrgicas, dándole otra enfoque en la aplicación de estos materiales.
5. Diseñar dispositivos físicos donde se ajusten los materiales poliméricos, de tal manera que faciliten la aplicación del material en efluentes de agua, ya se naturales o industriales.

12. BIBLIOGRAFÍA

- ¹ Kikuro Terada. "Preconcentration by Soption" dentro del libro "Preconcentration Techniques for Trace Elements" Editado por Zeev B. Alfassi y Chien M. Wai. CRC Press. USA, 2000 pp 210.
- ² R.E. Sturgeon, S.S. Berman, A. Desaulniers, and D.S. Russel. "Preconcentration of Trace Metals from Seawater for Determination by Graphite-Furnace Atomic Absorption Spectrometry". *Talanta*, 27(1980)85.
- ³ S.C. Pai, P.Y. Whung, and R.L. Pai. "Pre-concentration Efficiency of Chelex-100 Resin for Heavy Metals in Seawater. 1. Effects of pH and Salts on the Distributions Ratios of Heavy Metals". *Analytica Chimica Acta*, 211(1988)257.
- ⁴ R. Boniforti, R. Ferrafoli, P. Frigieri, D. Heltai, and G. Queirazza. "Intercomparison of Five Methods for the Determination of Trace Metals in Seawater" *Analytica Chimica Acta*, 162(1984)33.
- ⁵ C. Kantipuly, S. Katragadda, A. Chow, and H.D. Gesser. "Chelating Polymers and Related Supports for Separation and Preconcentration of Trace Metals". *Talanta*, 37(1990)491.
- ⁶ H. Akaiwa, H. Kawamoto, N. Nakata, and Y. Ozeki. "Ion Exchange Based on Complexation Using a Chelating Agent-Loaded Resin". *Chemical Letters*, 10(1975)1049.
- ⁷ Feng Li, Hongquan Jiang and Shusheng Zhang. "An ion-imprinted silica-supported organic-inorganic hybrid sorbent prepared by a surface imprinting technique combined with a polysaccharide incorporated sol-gel process for selective separation of cadmium (II) from aqueous solution". *Talanta*, In press (Disponible en línea desde el 23 de agosto de 2006)
- ⁸ Kellner, R.; Mermet, J.-M.; Otto, M.; Widmer, H. M. "Analytical Chemistry" Ed. Wiley-VCH. Alemania 1998.
- ⁹ Högfeltdt, E. *Reactive Polymers*. 7(1988)81.
- ¹⁰ Helfferich, Friedrich. "Ion Exchange". McGraw-Hill, New York, NY, USA. 1962, p. 140.
- ¹¹ Pescarmona, Paolo P.; Maschmeyer, Thomas. "Oligomeric Silsesquioxanes: Synthesis, Characterization and Selected Applications.", *Australian Journal of Chemistry*. 54(2001)583.
- ¹² Sauer, Robert O. "Nomenclature of organosilicon compounds." *Journal of Chemical Education*, 21(1944)303.
- ¹³ Baney, Ronald H.; Itoh, Maki; Sakakibara, Akihito; Suzuki, Toshio. "Silsesquioxanes.", *Chemical Reviews*. 95(1995)1409.
- ¹⁴ Li, Guizhi; Wang, Lichang; Ni, Hanli; Pittman, Charles U. Jr. "Polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) polymers and copolymers: A review." *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers*, 11(2001)123.
- ¹⁵ dell' Erba, I.; Fasce, D. P.; Williams, R. J. J.; Erra-Balsells, R.; Fukuyama, Y.; Nonami, H. "Poly(silsesquioxane) derived from the hydrolytic condensation of organotrialkoxysilanes containing hydroxyl groups." *Journal of Organometallic Chemistry*. 686(2003)42
- ¹⁶ Patnode, Winton; Wilcock, Donald F. "Methylpolysiloxanes" *Journal of the American Chemical Society*. 68(1946)358.
- ¹⁷ Wallace, W. E.; Guttman, C. M.; Antonucci, J. "Polymeric silsesquioxanes: degree of intramolecular condensation measured by mass spectrometry." *Polymer* 41(2000)2219.

-
- ¹⁸ Chang-Chung, Yang; Wen-Chang, Chen. "The structures and properties of hydrogen silsesquioxane (HSQ) films produced by thermal curing." *Journal of Materials Chemistry*. 12(2002)1138.
- ¹⁹ Murugavel, Ramaswamy; Chandrasekhar, Vadapalli; Roesky, Herbert. "Discrete silanetriols: Building blocks for three-dimensional metallasiloxanes." *Accounts Chemical Review*. 29(1996)183.
- ²⁰ Feher, Frank; Rahimian, Kamyar; Budzichowski, Theodore; Ziller, Joseph. "Thallium-stabilizer silsesquioxides: Versatile reagents for the synthesis of metallasilsesquioxanes, including high-valent molybdenum-containing silsesquioxanes." *Organometallics*. 14(1995)3920.
- ²¹ Gosink, Hans-Jürgen; Roesky, Herbert; Schmidt, Hans-Georg; Noltemeyer, Mathias; Irmer, Erhard; Herbst-Irmer, Regine. "Synthesis and structures of cyclic and acyclic metallasiloxanes of groups 5 - 7." *Organometallics*. 13(1994)3420.
- ²² Murugavel, Ramaswamy; Voigt, Andreas; Ganapati Walawalkar, Mrinalini; Roesky, Herbert "Hetero- and Metallasiloxanes derived from silanediols, disilanediols, silanetriols and trisilanols." *Chemical Review*. 96(1996)2205.
- ²³ Kuznetsov, Vladimir; Elizarova, Galina; Matvienko, Ludmila; Lantyukhova, Irina; Kolomiichuk, Vsevolod; Zhdanov, Alexander; Shchegolikhina, Olga. "Polyhedral silsesquioxanes as precursors of tailor-made heterogeneous catalyst centres." *Journal of Organometallic Chemistry*. 475(1994)65.
- ²⁴ (a) Ritter, Uwe; Winkhofer, Norbert; Murugavel, Ramaswamy; Voigt, Andreas; Stalke, Dietmar; Roesky, Herbert W. "Cubic group 13 heterosiloxanes with four Co₃(CO)₉C cluster units as substituents: Novel soluble model compounds for synthetic zeolites showing catalytic activity in hydroformylation reactions." *Journal of the American Chemical Society*. 118(1996)8580. (b) Ritter, Uwe; Winkhofer, Norbert; Schmidt, Hans-Georg; Roesky, Herbert W. "New cobalt catalysts for hydroformylations in two-phase systems." *Angewandte Chemie, International Edition in English*. 35(1996)524.
- ²⁵ Edelman, Frank T. "Model Compounds for metal oxides on SiO₂ surfaces." *Angewandte Chemie, International Edition in English*. 31(1992)586.
- ²⁶ Sanchez, C.; Ribot, F.; Lebeau B. "Molecular design of hybrid organic-inorganic nanocomposites synthesized via sol-gel chemistry." *Journal of Materials Chemistry*. 9(1999)35.
- ²⁷ Arkles, Barry. "Commercial Applications of Sol-Gel-Derived Hybrid Materials." *MRS Bulletin*. 05(2001)402.
- ²⁸ Yu, Suzhu; Wong, Terence K. S.; Pita, Kantisara; Hu, Xiao; Ligatchev, Valeri. "Surface modified silica mesoporous films as a low dielectric constant intermetal dielectric." *Journal of Applied Physics*. 92(2002)3338.
- ²⁹ Haddad, Timothy; Lichtenhan, Joseph. "Hybrid organic-inorganic thermoplastics: Styryl-based polyhedral oligomeric silsesquioxane polymers." *Macromolecules*. 29(1996)7302.
- ³⁰ Khan, Aslam; Mahmood, Farzana; Ahmed, Shujaat; Khokhar, M. Younas. "Removal of Cd ions by sol-gel silica doped with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol" *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 27(2003)221.
- ³¹ Geoff Rayner-Canham. "Química Inorgánica Descriptiva". Segunda edición. Editorial Prentice-Hall, México 2000. Páginas 486-498.
- ³² Sunderman, William. "Enciclopedia de Salud y Seguridad en el Trabajo". Capítulo 63: Metales: Propiedades químicas y toxicidad. Cuarta edición. IARC 1998.

³³ C. Jeffrey Brinker, George W. Scherer. “Sol-Gel Science” (The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing). Editorial Academic Press, Inc. USA, 1990.

³⁴ Brunauer S. “The Sorption of Gases and Vapors”. Princeton, NY. Princeton University Press, 1945.

³⁵ OLIVA, Bessie. “Calidad Fisicoquímico del agua del Lago de Izabal”. Revista de Investigaciones DIGI 2005.