



UNIVERSIDAD DEL MAR

Campus Puerto Ángel

**Modelo de Extracción de Cadmio, Níquel y
Aluminio a través de la Interfase Agua | 1,2-
dicloroetano**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERO AMBIENTAL

PRESENTA:
JARED ABEL PÉREZ ZÚÑIGA

DIRECTOR:
DR. MIGUEL VELÁZQUEZ MANZANARES

Puerto Ángel, Oaxaca, 2018

Dedicado a:

Victoria y Ascención, por su apoyo incondicional a lo largo de mi vida, y sobre todo, por su paciencia, los amo.

Agradecimientos

A mis papás, Victoria y Ascención, porque siempre han sabido ser los mejores padres y consejeros, además de brindarme todas las herramientas para poder lograr todos los objetivos que hasta ahora me he propuesto, los amo demasiado.

A mis hermanas Semiramis, Indhira, Iraida y Tonantzin, por ser esa base de confianza y amor que nuestros padre nos han inculcado, pero sobre todo por llamarme la atención cuando la necesité, a todas ustedes las amo, aunque pocas veces se los digo.

A mi director de tesis, Dr. Miguel Velázquez Manzanares por confiar en mí y aceptar el trabajar juntos, no sólo por guiarme de manera profesional, sino hasta procurar de mi integridad en mi estancia en Saltillo.

Al M.C. Cervando Sánchez Muñoz, ya que sus aportes desde el principio de este trabajo fueron de gran importancia para su culminación.

A mis revisores Dr. Aitor Aizpuru, Dra. Rosario Enriquez y Dr. Ever Peralta porque sus aportaciones nutrieron este trabajo.

A la Dra. Judith Amador por estar al pendiente de mi bienestar durante la realización de este trabajo, además de que junto con el Dr. Miguel me abrieron las puertas de su casa.

A mis compañeros de generación Anyeli, Angel, Mayra, Lizzeth, Juan y Vicente por compartir estos años juntos, y por apropiarnos de ese peculiar sentido del humor de grupo que siempre nos caracterizó, además de jalarme las orejas cuando lo necesité.

A mis profesores de los que me llevo bases fuertes de aprendizaje y un sistema de disciplina, hasta porque no decirlo de algunos, su amistad.

A los grandes amigos que cuando llegué a la universidad incondicionalmente me brindaron su apoyo escolar y sobre todo extra escolar, a esos los que llamo mis mentores Sergio, Olmo, Eduardo y Carlos. A mis compañeros de mi equipo de futbol que a pesar de

que los resultados nunca nos favorecieron, nunca bajábamos los brazos Evaristo, Ernan y Noé.

A los amigos que con quienes últimamente nos reuníamos y nos divertíamos, pero sobre todo nos cuidábamos los unos a los otros Abril, Alejandra, pero especialmente a Iván.

Gracias a ti ya que siempre nos apoyamos uno al otro, por esas risas, enojos (esos fueron pocos) y la gran confianza que desarrollamos juntos, disculpa no tengo más palabras que, gracias Diana, te amo.

A mis sobrinos Marcos, Samantha e Íker porque ellos son mis ganas de crecer como ser humano día con día.

A mis hermanos que a pesar de no crecer juntos saben que los amo Oscar, Norma y Osvaldo.

A mi demás familia que durante mi estancia en la universidad me apoyaron y se preocuparon de mi bienestar físico y académico en especial a mis tíos Miguel, Ceci, Vero y José.

A los de la UAdeC. Humberto por ser un gran compañero y amigo de laboratorio, además de mostrarme que debía de tener paciencia con la celda. A Lili y Cristian, que aunque convivíamos muy poco siempre me brindaron su amistad. Sobre todo a Diederich por ser el mejor amigo durante el tiempo que radiqué en Saltillo.

Al Q. Saúl Ramírez por darme mi primera oportunidad en el campo laboral y a todo el equipo de OMEGA por ser un gran grupo y compañeros de trabajo.

A la UMAR, por ser mi casa de estudios a lo largo de 5 años. A la UAdeC, especialmente a la Facultad de Ciencias Químicas por brindarme acceso a sus instalaciones y equipos.

Se agradece al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología el apoyo otorgado para la realización de este trabajo a través del proyecto "*Estudio de la transferencia de cadmio, zinc y aluminio facilitados por éteres corona a través de la interfase entre dos líquidos inmiscibles*": CB-2016/287215.

ÍNICE DE CONTENIDO

Resumen.....	1
Capítulo 1. Introducción.....	3
Capítulo 2. Marco Teórico.....	6
2.1 Metales Pesados	7
2.1.1 Cadmio	7
2.1.2 Níquel.....	7
2.2 Fuentes de contaminación por metales pesados.....	8
2.3 Toxicidad y efectos en la salud.....	8
2.4 Interfase de Dos Soluciones Electrolíticas Inmiscibles (IDSEI)	10
2.5 Configuración del Sistema IDSEI.....	11
2.5.1 Celda Electroquímica.....	11
2.5.2 Electrolitos Soporte	13
2.6 Polarización de la IDSEI	14
2.7 Reacciones de Transferencia de Carga.....	15
2.7.1 Reacciones de Transferencia Iónica Simple (TI)	15
2.7.2 Reacciones de Transferencia Iónica Asistida o Facilitada (TIA).....	17
2.7.3 Reacciones de Transferencia de Electrones (TE).....	19
2.8 Ligantes Éteres Corona.....	20
2.9 Transferencia de Metales en IDSEI.....	21
2.10 Modelos de Doble Capa Eléctrica.....	24
2.10.1 Modelo de Gouy-Chapman	24
2.10.2 Modelo de Verwey y Niessen.....	25
2.11 Técnicas Electroquímicas	26
2.11.1 Voltamperometría Cíclica.....	26
2.11.2 Voltamperometría de Onda Cuadrada.....	30
2.12 Espectrofotometría UV-Visible.....	31
Capítulo 3. Justificación.....	34
Capítulo 4. Objetivos	36
4.1 Objetivo General	37
4.2 Objetivos Específicos.....	37
Capítulo 5. Hipótesis	38

Capítulo 6. Metodología.....	40
6.1 Reacción Electroquímica de $Fe^{2+} Fe^{3+}$	41
6.2 Reactivos y Equipos.....	41
6.3 Preparación del TPA _s TPBCl	42
6.4 Llenado de la celda.....	42
6.5 Potencial de Unión Líquida.....	43
Capítulo 7. Resultados.....	44
7.1 Espectros UV	45
7.1.1 Ligantes Éteres Coronados	45
7.1.2 Identificación de complejos formados	46
7.2 Oxido-Reducción del $Fe^{2+} Fe^{3+}$	48
7.3 Cálculo del Área Interfacial entre los dos Líquidos	49
7.4 Transferencia Asistida de Metales Pesados por los Ligantes Éteres Corona Monitoreada por Voltamperometría Cíclica.....	53
7.4.1 Transferencia asistida de Cd^{2+}	54
7.4.2 Transferencia asistida de Ni^{2+}	62
7.4.3 Transferencia asistida de Al^{3+}	69
7.5 Estudios de Voltamperometría de Onda Cuadrada	76
7.5.1 Transferencia asistida de Cd^{2+}	77
7.5.2 Transferencia asistida de Ni^{2+}	82
7.5.3 Transferencia asistida de Al^{3+}	86
Capítulo 8. Conclusiones	92
Capítulo 9. Referencias	95

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Celda electroquímica de cuatro electrodos (Velázquez-Manzanares, 2003).....	12
Figura 2. Celda electroquímica de dos electrodos (Velázquez-Manzanares, 2003).	13
Figura 3. Proceso interfacial, dentro de la ventana de potencial (Tomaszewski, 2000).....	15
Figura 4. Representación de los cuatro tipos de reacciones de transferencia iónica asistida (Girault <i>et al.</i> , 2012).	19
Figura 5. Ligantes éteres coronados a) Dibenzo-18-corona-6 y b) Diciclohexano-18-corona-6.	21
Figura 6. Estructura de la doble capa eléctrica y la distribución de potencial eléctrico en a) interfase metal-solución, b) semiconductor-solución y c) interfase de dos soluciones electrolíticas inmiscibles (IDSEI). La región entre el electrodo y el exterior del plano Helmholtz (OHP, a la distancia x_2 desde el electrodo) (Koryta <i>et al.</i> , 1993).	25
Figura 7. Señal de excitación potencial-tiempo en experimento de VC (Wang, 2001).	26
Figura 8. Voltamperograma cíclico típico para un proceso redox reversible (Wang, 2001).....	27
Figura 9. Voltamperometría de onda cuadrada. (a) Esquema de aplicación de potenciales, suma de una escalera y una onda cuadrada; (b) Típica respuesta (Brett, 1993).	31
Figura 10. Espectros de absorción de los ligantes DB-18C6 (0.1 mM) y DCH-18C6 (10 mM) en 1,2-DCE.	46
Figura 11. Complejos formados por DB-18C6 (0.1 mM) para Cd^{2+} , Ni^{2+} y Al^{3+} en 1,2-DCE.	47
Figura 12. Complejos formados por (DCH-18C6 10 mM) para Cd^{2+} , Ni^{2+} y Al^{3+} en 1,2-DCE.....	48
Figura 13. Voltamperograma cíclico para el $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 2 mM. Electrolito soporte utilizado fue KCl 0.1 M. Electrodo de trabajo fue un disco de platino de 2mm de diámetro.	49
Figura 14. Voltamperograma cíclico de la transferencia del catión TMA^+ (0.4 mM) a través de la interfase agua 1,2-DCE. Electrolito soporte: TPAsTPBCl 0.01 M en la fase orgánica y LiCl 0.01 M en la fase acuosa.	51
Figura 15. Pico de corriente (ip) en función de la raíz cuadrada de la velocidad de polarización ($v^{1/2}$) para la transferencia del TMA^+ en la celda nueva de cuatro electrodos utilizada. Área calculada entre los dos líquidos 0.07 cm^2	52
Figura 16. Voltamperograma cíclico de la transferencia facilitada de Cd^{2+} por el ligante DB-18C6 a través de la interfase agua 1,2-DCE. Electrolito soporte: TPAsTPBCl 0.01 M en la fase orgánica y 0.01 M CdCl_2 en la fase acuosa. Velocidad de polarización 50 mV/s.	55
Figura 17. Voltamperograma cíclico de la transferencia facilitada de Cd^{2+} por el ligante DB-18C6 (0.372 mM) a diferentes velocidades de polarización a través de la interfase agua 1,2-DCE. Mismo electrolito que la figura 12.	56
Figura 18. Densidad de corriente pico en función de la raíz cuadrada de la velocidad de polarización para la transferencia facilitada del Cd^{2+} por el DB-18C6 (0.372 mM) a través de la interfase agua 1,2-DCE.	57
Figura 19. Voltamperograma cíclico de la transferencia facilitada de Cd^{2+} por el ligante DCH-18C6. Mismo electrolito que la figura 15. Velocidad de polarización 50mV/s.	58
Figura 20. Densidad de corriente pico en función de la raíz de la velocidad de polarización para la transferencia facilitada del Cd^{2+} a través de la interfase agua 1,2-DCE. La concentración del DCH-18C6 fue 0.372 mM.	59

Figura 21. Voltamperograma cíclico que muestra la transferencia facilitada de Cd^{2+} utilizando una ME de los ligantes DB-18C6 y DCH-18C6 (concentración equimolar). Electrolito soporte: Mismo que en la figura 12. Velocidad de polarización: 50 mV/s.....	60
Figura 22. Densidad de corriente pico en función de la raíz de la velocidad de polarización para la transferencia facilitada del Cd^{2+} a través de la interfase agua 1,2-DCE. La concentración equimolar de la mezcla de los ligantes (DB-18C6 y DCH-18C6) fue 0.372 mM.....	61
Figura 23. Voltamperograma cíclico comparativo de transferencia de Cd^{2+} facilitada por los ligantes DB-18C6, DCH-18C6 y ME a través de la interfase agua 1,2-DCE. Electrolito soporte: Mismo que en la figura 15. Velocidad de polarización: 50 mV/s. Concentración de los ligantes fue de 0.372 mM.....	62
Figura 24. Voltamperograma cíclico de la transferencia facilitada de Ni^{2+} por el ligante DB-18C6 a través de la interfase agua 1,2-DCE. Electrolito soporte 0.01 M de TPAStPBCl para la fase orgánica y $NiCl_2$ 0.01 M para la fase acuosa. Velocidad de polarización: 50 mV/s.	63
Figura 25. Densidad de corriente pico en función de la raíz cuadrada de la velocidad de polarización para la transferencia facilitada del Ni^{2+} a través de la interfase agua 1,2-DCE.	64
Figura 26. Voltamperograma cíclico de la transferencia facilitada de Ni^{2+} por el ayuda del ligante DCH-18C6 a través de la interfase agua 1,2-DCE. Las mismas condiciones que en la figura 24. Velocidad de polarización: 50 mV/s.....	65
Figura 27. Densidad de corriente pico en función de la raíz cuadrada de la velocidad de polarización para la transferencia facilitada del Ni^{2+} por el DCH-18C6 (0.372 mM) a través de la interfase agua 1,2-DCE.....	66
Figura 28. Voltamperograma cíclico de la transferencia facilitada de Ni^{2+} con la ayuda de la ME de los ligantes DB-18C6 y DCH-18C6 a través de la interfase agua 1,2-DCE. Mismas condiciones que en la figura 24. Velocidad de polarización: 50 mV/s.....	67
Figura 29. Densidad de corriente pico en función de la raíz cuadrada de la velocidad de polarización para la transferencia facilitada del Ni^{2+} por ME (0.372 mM) a través de la interfase agua 1,2-DCE.	68
Figura 30. Voltamperograma cíclico comparativo de la transferencia facilitada de Ni^{2+} por los ligantes DB-18C6, DCH-18C6 y ME a través de la interfase agua 1,2-DCE. Electrolito fue el mismo que en la figura 22. Velocidad de polarización: 50 mV/s. Concentración de los ligantes: 0.372 mM.	69
Figura 31. Voltamperograma cíclico de transferencia de Al^{3+} facilitada por el ligante DB-18C6 a través de la interfase agua 1,2-DCE. Electrolito soporte: TPAStPBCl 0.01 M en la fase orgánica y 0.01 M de $AlCl_3$ en la fase acuosa. Velocidad de polarización 60 mV/s.....	70
Figura 32. Densidad de corriente pico en función de la raíz cuadrada de la velocidad de polarización para la transferencia facilitada del Cd^{2+} por el DB-18C6 (0.224 mM) a través de la interfase agua 1,2-DCE.....	71
Figura 33. Voltamperograma cíclico de la transferencia facilitada del Al^{3+} por el ligante DCH-18C6 a través de la interfase agua 1,2-DCE. Electrolito soporte: 0.01 M de TPAStPBCl y $AlCl_3$ para la fase orgánica y acuosa respectivamente. Velocidad de polarización: 50 mV/s.....	72
Figura 34. Densidad de corriente pico en función de la raíz cuadrada de la velocidad de polarización para la transferencia facilitada del Al^{3+} a través de la interfase agua 1,2-DCE.....	73

Figura 35. Voltamperograma cíclico de la transferencia asistida de Al^{3+} por la ME de los ligantes DB-18C6 y DCH-18C6 a través de la interfase agua 1,2-DCE. Electrolito soporte fue el mismo que en la figura 29. Velocidad de polarización: 50 mV/s.....	74
Figura 36. Densidad de corriente pico en función de la raíz cuadrada de la velocidad de polarización para la transferencia facilitada del Al^{3+} por ME (0.298 mM) a través de la interfase agua 1,2-DCE.	75
Figura 37. Voltamperograma cíclico comparativo de transferencia de Al^{3+} facilitada por los ligantes DB-18C6, DCH-18C6 y ME (0.224 mM) a través de la interfase agua 1,2-DCE. Electrolito soporte fue el mismo que en la figura 22. Velocidad de polarización: 60 mV/s.	76
Figura 38. Voltamperograma de onda cuadrada para la transferencia asistida del Cd^{2+} por los ligantes utilizados: a) Dibenzo-18-corona-6, b) Diciclohexano-18-corona-6, c) Mezcla Equimolar. Frecuencia de 5 Hz.	79
Figura 39. Relación del potencial de onda media para la transferencia facilitada de $\Delta^a_o\phi_{1/2,Lcd}^{2+}$ en función $\log[Ligante]$ a) DB-18C6 y DCH-18C6, b) mezcla de ligantes.....	80
Figura 40. Voltamperograma de onda cuadrada para la transferencia asistida del Ni^{2+} por los ligantes utilizados: a) DB-18-corona-6, b) DCH-18-corona-6, c) Mezcla Equimolar. Frecuencia de 5 Hz.....	84
Figura 41. Relación del $\Delta^a_o\phi_{1/2,LNi}^{2+}$ del Ni^{2+} en función del $\log[Ligante]$ para la transferencia del catión Ni^{2+} facilitado por el DB-18C6 (a), facilitado por el DCH-18C6 (b) y la mezcla equimolar de ligantes (c).	85
Figura 42. Voltamperograma de onda cuadrada para la transferencia asistida del Al^{3+} por los ligantes utilizados: a) DB-18-corona-6, b) DCH-18-corona-6, c) Mezcla Equimolar. Frecuencia de 5 Hz.....	88
Figura 43. Relación de $\Delta^a_o\phi_{1/2,LAl}^{3+}$ para el transporte de Al^{3+} en función de $\log[Ligante]$ para cada uno de los ligantes estudiados en el proceso de transferencia facilitada.	89
Figura 44. Relación entre la energía de transferencia y el catión transportado a través de la interfase agua 1,2-DCE. Radios iónicos Al (0.50 Å), Ni (0.69 Å) y Cd (0.95 Å).	91

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Ingesta Semanal Tolerable Provisional (ISTP) para metales pesados (Ganesan, 2012).	10
Tabla 2. Solventes regularmente usados en IDSEI con sus constantes dieléctricas y sus densidades (Bagotsky, 2006).....	11
Tabla 3. Parámetros termodinámicos de la transferencia libre de los cationes metálicos en estudio (¹ Kalidas et al., 2000; ² Lagger et al., 1998; ³ Besoain, 1985; ⁴ Barrera-Cruz, 2006).	53
Tabla 4. Parámetros fisicoquímicos de la transferencia asistida del Cd ²⁺	82
Tabla 5. Parámetros fisicoquímicos de la transferencia asistida del Ni ²⁺	86
Tabla 6. Parámetros termodinámicos de la transferencia asistida del Al ³⁺	90

SIMBOLOGÍA

A	Área (cm ²)
a_+^a	Actividad para la especie i en la fase acuosa
a_+^o	Actividad para la especie i en la fase orgánica
$a_{M^+}^a$	Actividad para M^+ en la fase acuosa
a_L^o	Actividad para L en la fase orgánica
a_{LM}^o	Actividad para ML en la fase orgánica
C	Concentración de la especie electroactiva (M)
D	Coefficiente de difusión cm ² /s
D^a	Coefficiente de difusión en la fase acuosa cm ² /s
D^o	Coefficiente de difusión en la fase orgánica cm ² /s
D_{ML}^o	Coefficiente de difusión de ML en la fase orgánica cm ² /s
ϵ	Constante dieléctrica
E_{celda}	Potencial de la celda (V)
$\Delta G_t^{o',a \rightarrow o}$	Energía de transferencia libre de Gibbs (kJ/mol)
i	Especie química
i_p	Pico de corriente (A)
j	Densidad de corriente (µA/cm ²)
ρ	Densidad (g/cm ³)
n	Número estequiométrico de los electrones transferidos
J_a	Constante de actividad para procesos redox en IDSEI
T	Temperatura (K)
v	Velocidad de polarización (V/s)
z	Carga del ión i
$\bar{\mu}_+^a$	Potencial electroquímico de la especie i en la fase acuosa (kJ/mol)
$\bar{\mu}_+^o$	Potencial electroquímico de la especie i en la fase orgánica (kJ/mol)
$\bar{\mu}_{M^+(a)}^a$	Potencial electroquímico de la especie M^+ en la fase acuosa (kJ/mol)
$\bar{\mu}_{ML(o)}^o$	Potencial electroquímico de la especie ML en la fase (kJ/mol)
$\Delta_o^a \phi$	Diferencia de potencial de Galvani (V)
$\Delta_o^a \phi_{LM}^{o'z+}$	Potencial formal de transferencia (V)
ϕ^a	Potencial interno de Galvani en fase acuosa (V)
ϕ^o	Potencial interno de Galvani en fase orgánica (V)
$\Delta_o^a \phi_{TPAs^+}$	Potencial acuoso-orgánico para TPAs ⁺ (V)
$\Delta_o^a \phi_{1/2}$	Potencial de onda media (V)

Resumen

En este trabajo se estudió la transferencia facilitada de tres metales iónicos (Cd^{2+} , Al^{3+} y Ni^{2+}) a través del sistema agua|1,2-dicloroetano utilizando ligantes hidrofóbicos. En este sistema, las fases acuosa y orgánica, forman una interfase (agua|solvente) a través de la cual, se estableció la transferencia de las especies iónicas hasta el equilibrio, mediante la aplicación de una diferencia de potencial.

Los ligantes utilizados fueron el dibenzo-18-corona-6 y el dicitclohexano-18-corona-6, estos se utilizaron en matriz simple y en mezcla con cada uno de los metales. Los experimentos se realizaron en una celda con una configuración de cuatro electrodos, monitoreados por las técnicas electroquímicas voltamperometría cíclica y voltamperometría de onda cuadrada.

Los resultados indicaron que la transferencia asistida disminuye en gran medida la energía requerida para extraer de manera libre los metales de la fase acuosa a la fase orgánica; el Cd^{2+} requirió de menor energía en comparación con los otros cationes metálicos. La relación estequiométrica de la transferencia del Al^{3+} en todos sus procesos fue de 1:1. Todos los procesos dependieron de la difusión del ligante en la fase orgánica.