



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE
HIDALGO
INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA
LICENCIATURA EN QUÍMICA

**“SÍNTESIS DE SÍLICA GEL FUNCIONALIZADA PARA LA
EXTRACCIÓN DE ESPECIES QUÍMICAS”**

TESIS QUE PRESENTA

GABRIELA CASTELÁN GUEVARA

PARA OBTENER EL GRADO DE

LICENCIADA EN QUÍMICA

DIRECTORAS DE TESIS:

DRA. MARÍA ELENA PÁEZ HERNÁNDEZ

DRA. IRMA PÉREZ SILVA



M. en A. JULIO CÉSAR LEINES MEDÉCIGO,
DIRECTOR DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR
DE LA U.A.E.H.,
Presente:

Por este medio le comunico que el Jurado asignado a la Pasante de Licenciatura en Química **Gabriela Castelán Guevara**, quien presenta el trabajo de titulación "**Síntesis de sílica gel funcionalizada para la extracción de especies químicas**" después de revisar el trabajo en reunión de Sinodales ha decidido autorizar la impresión del mismo, hechas las correcciones que fueron acordadas.

A continuación firman de conformidad los integrantes del Jurado:

- PRESIDENTE: M. en C. Araceli Sierra Zenteno
- PRIMER VOCAL: Dra. María Elena Páez Hernández
- SEGUNDO VOCAL: Dr. Joseantonio Godoy Reyes
- TERCER VOCAL: Dr. Giaan Arturo Álvarez Romero
- SECRETARIO: Dr. Carlos Andrés Galán Vidal
- PRIMER SUPLENTE: Dra. Araceli Castañeda Ovando
- SEGUNDO SUPLENTE: Dra. Irma Pérez Silva

Sin otro particular, reitero a usted la seguridad de mi atenta consideración.

ATENTAMENTE
 "Amor, Orden y Progreso"
 Mineral de la Reforma, Hidalgo a 10 de diciembre de 2015.

Dra. Susana Rojas Lima
 Coordinadora Adjunta de la Lic. en Química.

Ciudad del Conocimiento
 Carretera Pachuca - Tulancingo km 4.5
 Colonia Carboneras
 Mineral de la Reforma, Hidalgo, México C.P. 42184
 Tel +52 771 7172000 exts 2200 y 2201. Fax 6502
 aaq_icbi@uaeh.edu.mx



SÍNTESIS DE SÍLICA GEL FUNCIONALIZADA PARA LA EXTRACCIÓN DE ESPECIES QUÍMICAS



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería
Institute of Basic Sciences and Engineering
Área Académica de Química
Chemistry Department

El presente trabajo se desarrolló en el **Laboratorio 2** del **Área Académica de Química** de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.



Los avances del este proyecto se presentaron en el **XXVIII Congreso Nacional de Química Analítica**, llevado a cabo en el Hotel Azul Ixtapa del 24 al 27 de junio de 2015, con el trabajo titulado “*Síntesis de sílica gel funcionalizada para la extracción de especies químicas*”.

SÍNTESIS DE SÍLICA GEL FUNCIONALIZADA PARA LA EXTRACCIÓN DE ESPECIES QUÍMICAS

Agradecimientos

Antes que nada, quiero dar gracias a Dios, pues sin Él jamás habría podido culminar mi carrera profesional, le doy gracias por su amor incondicional y por su guía, por dejarme escoger tan maravillosos padres los cuales demostraron un enorme esfuerzo y dedicación en la inversión de mis estudios profesionales, su guía y su crianza me han impulsado a salir adelante y a nunca rendirme.

Gracias a mi Madre, Martina Guevara; quien con su esfuerzo y ejemplo de vida me llevaron a estudiar esta maravillosa carrera y a internarme en el mundo de la Química, pues a pesar de su enfermedad, su entusiasmo, sonrisas y ganas de vivir me llevaron a ser la mujer que soy ahora. Sin ella, sin sus oraciones jamás habría conocido el Amor de Dios y sus planes que tiene para conmigo. Siempre será mi Ángel de la guarda y mayor heroína.

A mi padre, Gabriel Castelán; gracias por los desvelos, por apoyarme en mis metas y por siempre estar pendiente de mí aun cuando mis ocupaciones y la escuela me traían a casa a altas horas de la noche. Gracias por no perder la fe en mí y escucharme, por enseñarme que más allá de tener un carácter fuerte, siempre es bueno ser compasivo y la humildad para con los demás te conducirá por nuevos horizontes.

A mi hermana, Ana Belén por ser siempre mi mejor amiga y confidente, por estar conmigo en todo momento y apoyarme cuando nadie más lo hacía. Por hacerme reír y disfrutar y por ayudarme a culminar una etapa más en mi vida. Gracias por todos los sacrificios y por siempre cuidarme, siempre serás mi mejor amiga.

A mi Abuela, Isabel por sus bendiciones infinitas, las cuales me traían siempre con bien y me ayudaban a tener el éxito necesario en mis metas durante el desarrollo de mi carrera profesional. Gracias por ser mi segunda madre y apoyarme en todo,

SÍNTESIS DE SÍLICA GEL FUNCIONALIZADA PARA LA EXTRACCIÓN DE ESPECIES QUÍMICAS

por preocuparte por mí y darme aliento. Sin tu ejemplo y tu hambre por la vida jamás habría llegado hasta aquí, y aun a pesar de todo sé que siempre estarás orgullosa de mí.

También quiero agradecer a mi mejor amigo y compañero de vida, Ricardo Rivera, por ser siempre el hombre maravilloso, que me ha apoyado, cuidado y aconsejado desde hace nueve años. Gracias por permanecer en mi vida y formar parte de ella, por brindarme tu amor incondicional y por enseñarme que sin importar lo duras que parezcan las circunstancias, siempre se puede salir adelante a pesar de que el resto del mundo te diga que es imposible. Gracias por recordarme en todo momento que Todo lo Puedo en Cristo que me fortalece y por amarme como soy, por seguir a mi lado a pesar de tanto tiempo. Gracias por ayudarme con la culminación de esta tesis y por seguir siendo mi motivación. Te amo.

Gracias a mis tíos, José María, Alejandro, Alejandra, Soledad, Nancy y Marisol, por darme su apoyo y buenos consejos cuando necesité alguno. En verdad los estimo mucho. A mis primos, amigos y compañeros inseparables.

Gracias en particular, a mi tío Benedicto Guevara, donde quiera que estés. Continuar sin ti no ha sido fácil, siempre fuiste y serás mi admiración y te deberé siempre todo el respeto del mundo. Tu carrera y tu vida son un ejemplo y doy gracias a Dios por el tiempo que te tuve conmigo, por el tiempo en el que estuviste orgulloso de mí y me impulsaste a ser una persona de bien. Cada día que pasa me duele tu partida y aún ahora quisiera que estuvieras conmigo disfrutando de este nuevo éxito. Siempre te extrañaré y te amaré.

Quiero agradecer también a la Dra. Elena por todo su apoyo, por su paciencia, por su tolerancia, comprensión y apoyo incondicional. Gracias por las llamadas de atención y sus palabras de aliento en los momentos difíciles por los que pasé

SÍNTESIS DE SÍLICA GEL FUNCIONALIZADA PARA LA EXTRACCIÓN DE ESPECIES QUÍMICAS

durante la realización de este trabajo, y, principalmente, por todo el tiempo invertido en mí. Sinceramente gracias.

A la Dra. Irma por todo el apoyo, su ayuda incondicional y amistad que me brindó en el trabajo de laboratorio y en el desarrollo de este trabajo y no sólo en el ámbito académico, sino también personal. Gracias por sus consejos, sugerencias y por todo el apoyo recibido.

A todos mis compañeros de laboratorio: Dr. Giaan, Dr. Pepe Toño, Dr. Yu, a las dos Lupitas, Iris, Daniel, Giovanni, Gaby, Evelin, Miriam, Nancy; por hacer mi estancia en el laboratorio siempre amena y por demostrarme su amistad además de invitarme a formar parte de su gran familia.

De igual forma, agradezco a todos los integrantes de este jurado su tiempo y contribución al proceso de este trabajo.

ÍNDICE

| | |
|---|-----------|
| Resumen..... | iii |
| Índice de tablas..... | iv |
| Índice de figuras..... | v |
| Listado de abreviaturas..... | vi |
| Introducción..... | vii |
| | |
| 1. ANTECEDENTES..... | 1 |
| 1.1. Técnicas analíticas de separación ^[1]..... | 2 |
| 1.2. Extracción en Fase Sólida (SPE) | 4 |
| 1.3. Sílica gel..... | 6 |
| 1.3.1. Antecedentes históricos..... | 6 |
| 1.3.2. Propiedades químicas y físicas | 7 |
| 1.3.3. Aplicaciones generales de la sílica gel | 9 |
| 1.3.4. Aplicaciones de la sílica en química analítica | 15 |
| 1.3.5. Equilibrios de adsorción e isothermas de adsorción ^[55-56] | 17 |
| 1.4. Generalidades de la plata | 20 |
| 1.4.1. Uso de la plata en la industria fotográfica ^[61] | 21 |
| 1.4.2. Métodos de recuperación de plata en plantas de procesamiento fotográfico ^[67] | 24 |
| 2. OBJETIVOS | 27 |
| 2.1. Objetivo general | 28 |
| 2.2. Objetivos específicos | 28 |
| 3. METODOLOGÍA | 29 |
| 3.1. Funcionalización de la sílica gel..... | 30 |
| 3.2. Proceso de extracción y re-extracción de plata de disoluciones acuosas sintéticas con la SiO-MPTMS..... | 30 |
| 3.2.1. Proceso de re-extracción..... | 31 |
| 3.3. Proceso de extracción y re-extracción de plata de desechos fotográficos con la SiO-MPTMS..... | 32 |
| 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN | 33 |

SÍNTESIS DE SÍLICA GEL FUNCIONALIZADA PARA LA EXTRACCIÓN DE ESPECIES QUÍMICAS

| | |
|--|-----------|
| 4.1. Caracterización de la sílica gel | 34 |
| 4.1.1. Espectroscopía IR | 34 |
| 4.1.2. Microscopía Electrónica de Barrido | 37 |
| 4.1.3. Microscopía de energía dispersiva | 38 |
| 4.2. Evaluación del proceso de extracción de plata empleando sílica gel funcionalizada | 39 |
| 4.2.1. Influencia del tiempo de funcionalización en la extracción de Ag (I) | 39 |
| 4.2.2. Variación de la relación sílica:ligante durante la funcionalización y su efecto en la extracción de Ag(I) | 40 |
| 4.2.3. Efecto de la cantidad de masa de SiO-MPTMS empleada para la extracción | 41 |
| 4.2.4. Efecto del pH en la solución de plata | 42 |
| 4.2.5. Efecto del volumen de solución de Ag(I) | 43 |
| 4.2.6. Efecto del tiempo de extracción | 44 |
| 4.3. Evaluación del proceso de re-extracción de plata | 45 |
| 4.3.1. Evaluación del tipo de eluyente | 46 |
| 4.3.2. Evaluación de la concentración del eluyente | 46 |
| 4.3.3. Evaluación del tiempo de re-extracción | 47 |
| 4.4. Pruebas de saturación de la SiO-MPTMS | 48 |
| 4.5. Isotermas de adsorción | 49 |
| 4.6. Evaluación de la capacidad de adsorción de Ag(I) de la SiO-MPTMS en una muestra de desechos fotográficos | 51 |
| 4. CONCLUSIONES | 53 |
| 5. REFERENCIAS | 55 |

SÍNTESIS DE SÍLICA GEL FUNCIONALIZADA PARA LA EXTRACCIÓN DE ESPECIES QUÍMICAS

Resumen

En el presente trabajo se muestra una nueva alternativa para la extracción de plata de disoluciones acuosas, para lo cual se utilizó sílica gel funcionalizada con 3-mercaptopropiltrimetoxisilano (MPTMS) como ligante.

La sílica gel funcionalizada (SiO-MPTMS) se obtuvo después de la adición de ligante en agitación constante y calentamiento a reflujo.

La SiO-MPTMS fue empleada posteriormente para la extracción de plata mediante un procedimiento en *discontinuo* a temperatura ambiente, considerando variables como el tiempo de funcionalización, relación sílica:ligante, así como los factores que afectan directamente el porcentaje de extracción, como la cantidad de adsorbente, pH, tiempo de extracción y volumen de solución acuosa empleada en la extracción.

Tanto el tiempo de funcionalización, cantidad de ligante y cantidad de adsorbente no fueron variables importantes, logrando porcentajes de extracción altos a tiempos de funcionalización cortos de 30 minutos, uso de 0.0025 mmol de ligante y 10 mg de SiO-MPTMS para lograr un porcentaje de extracción superior al 80%.

El pH fue un factor importante, obteniendo a pH 10 un 90% de extracción de Ag(I). Asimismo, se requirieron de 5 minutos de agitación para lograr un porcentaje de extracción superior al 90% empleando un volumen de disolución de 5 mL con concentración de 10 mg L⁻¹ de plata. Con base en lo anterior, la extracción de plata puede considerarse efectiva considerando que algunas normatividades no permiten el desecho de aguas que contengan más de 5 mg_{Ag} L⁻¹.

SÍNTESIS DE SÍLICA GEL FUNCIONALIZADA PARA LA EXTRACCIÓN DE ESPECIES QUÍMICAS

Índice de tablas

| | |
|---|----|
| Tabla 1.1. Adsorbentes más comunes en SPE..... | 5 |
| Tabla 1.2. Parámetros físicos de la sílicas empleadas en separaciones cromatográficas..... | 10 |
| Tabla 1.3. Separación de especies inorgánicas mediante un proceso en discontinuo utilizando sílica funcionalizada..... | 15 |
| Tabla 1.4. Separación y preconcentración de especies inorgánicas utilizando sílica funcionalizada en procesos en columna..... | 16 |
| Tabla 1.5. Listado de residuos de procesos fotográficos típicos..... | 23 |
| Tabla 1.6. Características de residuos líquidos de procesos fotográficos..... | 24 |
| Tabla 4.1. Variación del porcentaje de átomos de azufre inmovilizados en la sílica, determinado por espectroscopía de energía dispersiva..... | 38 |
| Tabla 4.2. Efecto del tiempo de funcionalización en el porcentaje de extracción de Ag(I)..... | 39 |
| Tabla 4.3. Efecto de la cantidad de ligante durante la funcionalización en el porcentaje de extracción de Ag(I)..... | 40 |
| Tabla 4.4. Efecto de la cantidad de sílica funcionalizada utilizada sobre el porcentaje de extracción de Ag(I)..... | 41 |
| Tabla 4.5. Porcentaje de recuperación de Ag(I) de acuerdo al tipo de eluyente..... | 46 |
| Tabla 4.6. Evaluación de la concentración del eluyente en el porcentaje de recuperación de Ag(I)..... | 47 |
| Tabla 4.7. Evaluación del tiempo de re-extracción y su efecto en el porcentaje de recuperación de Ag(I)..... | 48 |
| Tabla 4.8. Evaluación de la saturación de la SiO-MPTMS y su efecto en el porcentaje de extracción de Ag(I)..... | 49 |
| Tabla 4.9 Parámetros de adsorción de los distintos modelos de isothermas..... | 50 |

SÍNTESIS DE SÍLICA GEL FUNCIONALIZADA PARA LA EXTRACCIÓN DE ESPECIES QUÍMICAS

Índice de figuras

| | |
|---|----|
| Figura 1.1. Clasificación de las técnicas analíticas de separación..... | 3 |
| Figura 1.2. Procedimiento general de la SPE..... | 5 |
| Figura 1.3. Estructura general de la sílica gel. | 8 |
| Figura 1.4. Diferentes tipos de grupos silanol en la superficie de la sílica. | 8 |
| Figura 1.5. Mecanismo de acoplamiento de un organosilano. | 11 |
| Figura 1.6. Estructura molecular de un silano organofuncional..... | 12 |
| Figura 1.7. Hidrólisis de alcoxisilanos y su unión a superficies inorgánicas..... | 12 |
| Figura 1.8. Comportamiento del enlazador químico sobre la superficie de la sílica gel..... | 14 |
| Figura 1.9. Aplicaciones generales de la plata. | 21 |
| Figura 1.10. Uso de la plata durante el proceso fotográfico. | 22 |
| Figura 3.1. Proceso de funcionalización de la sílica gel. | 30 |
| Figura 3.2. Proceso de extracción con SiO-MPTMS..... | 31 |
| Figura 3.3. Proceso de recuperación de Ag (I) en medio acuoso..... | 31 |
| Figura 4.1. Espectro IR de la sílica gel..... | 34 |
| Figura 4.2. Espectro IR del MPTMS..... | 35 |
| Figura 4.3. Espectro IR de la SiO-MPTMS..... | 36 |
| Figura 4.4. Imágenes de SEM (500X) de (a) sílica sin funcionalizar y sílica funcionalizada por (b) 0.5 h, (c) 24 h y (d) 48 h. | 37 |
| Figura 4.5. Efecto del pH en el %E de Ag(I)..... | 42 |
| Figura 4.6. Diagrama de distribución de especies de Ag(I) elaborado con el programa Medusa-Hydra..... | 43 |
| Figura 4.7. Efecto del volumen de solución en el porcentaje de extracción de Ag(I)..... | 44 |
| Figura 4.8. Efecto del tiempo de extracción en el porcentaje de remoción de Ag(I)..... | 45 |
| Figura 4.9. Cantidad de Ag(I) (mg) adsorbida por número de ciclos de extracción. | 49 |
| Figura 4.10. Isotermas de absorción para la SiO-MPTMS: a) Langmuir; b) Freundlich; c) Dubinin-Radushkevich (D-R). | 50 |

SÍNTESIS DE SÍLICA GEL FUNCIONALIZADA PARA LA EXTRACCIÓN DE ESPECIES QUÍMICAS

Listado de abreviaturas

| | |
|------------------|---|
| SPE | Extracción en fase sólida |
| SiO ₂ | Sílica gel |
| SiO-MPTMS | Sílica gel funcionalizada con el ligante seleccionado |
| FAAS | Espectroscopía de absorción atómica en llama |
| GFAAS | Espectroscopía de absorción atómica por horno de grafito |
| FTIR | Espectroscopía en el infrarrojo por transformadas de Fourier |
| mmol | milimol |
| MPTMS | 3-mercaptopropiltrimetoxisilano |
| TU | Tiourea |
| H-TU | Tiourea en ácido sulfúrico |
| rpm | Revoluciones por minuto |
| HPLC | Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución |
| ICP-OES | Espectroscopía de emisión óptica por plasma acoplado inductivamente |
| SEM | Microscopía electrónica de barrido |

SÍNTESIS DE SÍLICA GEL FUNCIONALIZADA PARA LA EXTRACCIÓN DE ESPECIES QUÍMICAS

Introducción

Los procesos de separación y preconcentración de especies químicas constituyen uno de los campos más importantes dentro de la química analítica, por lo que se han desarrollado diversas técnicas para llevar a cabo la separación de distintos analitos tanto orgánicos como inorgánicos; sin embargo, muchas de éstas, sobre todo las convencionales, a menudo no presentan la sensibilidad necesaria para la determinación de especies químicas presentes en diferentes muestras como geológicas, biológicas, alimentarias, ambientales, etc.

Con la finalidad de solventar este problema, existen algunas técnicas que facilitan la extracción y preconcentración de diversos analitos, tales como las extracciones líquido-líquido y extracción en fase sólida, siendo esta última una de las más utilizadas en los últimos años debido a su practicidad y fácil recuperación del analito en la fase sólida; además, no requiere del uso de grandes cantidades de disolventes orgánicos, los tiempos de análisis son cortos y la fase sólida puede ser reutilizada.

Para la extracción en fase sólida se han desarrollado una gran cantidad de materiales con la capacidad de adsorber de manera eficaz ciertos compuestos de una matriz compleja, tales como la sílica gel, resinas de intercambio iónico, poliésteres y espuma de poliuretano entre otras.

La sílica gel se ha caracterizado por ser un excelente material adsorbente, de bajo costo, estructura física estable, alta capacidad de regeneración y posible funcionalización, la cual permite el aumento de su capacidad de adsorción y selectividad.

En el presente trabajo se muestra una nueva alternativa para la extracción de iones metálicos, utilizando sílica gel funcionalizada con 3-mercaptopropiltrimetoxisilano (MPTMS), con la cual es posible extraer plata de una matriz acuosa.

SÍNTESIS DE SÍLICA GEL FUNCIONALIZADA PARA LA EXTRACCIÓN DE ESPECIES QUÍMICAS

1. ANTECEDENTES

SÍNTESIS DE SÍLICA GEL FUNCIONALIZADA PARA LA EXTRACCIÓN DE ESPECIES QUÍMICAS

La importancia que las técnicas de separación han adquirido en los últimos años es notoria, ya que han contribuido en gran manera al desarrollo de la Química, principalmente en el área de Química Analítica. Lo anterior debido a que algunos métodos analíticos de separación no poseen la resolución adecuada para la separación y preconcentración de sustancias presentes en distintos medios, por lo que, se busca el desarrollo de materiales útiles aunados a nuevas técnicas que permitan la determinación de ciertos analitos.

1.1. Técnicas analíticas de separación ^[1]

Una separación es una operación que consiste en dividir una mezcla en al menos dos partes de composición distinta, de tal manera que es posible incrementar la fracción molar de un componente de la mezcla inicial con relación a los demás. La separación es considerada un proceso físico aunque a menudo involucra procesos químicos.

Desde el punto de vista químico-analítico, los procesos de separación pueden ser de dos tipos muy generales:

- a) Las técnicas de separación sin detección o determinación de las especies; es decir, la medición de la señal analítica se efectúa de manera discontinua respecto a la separativa. Tal es el caso de la precipitación, extracción líquido-líquido, diálisis, etc.
- b) Aquellas técnicas que implican la determinación o detección de las especies involucradas de manera continua después de ser separadas, tales como la cromatografía líquida o gaseosa.

Dentro de las técnicas de separación más usadas en la actualidad (Figura 1.1.), se encuentra la extracción en fase sólida (SPE), la cual se basa principalmente en el uso de materiales orgánicos e inorgánicos (resinas de intercambio iónico, carbón activado, espuma de poliuretano y sílica gel) que funcionan como adsorbentes con una infinidad de aplicaciones, lo cual ha originado que en la literatura se haya profundizado en su estudio.

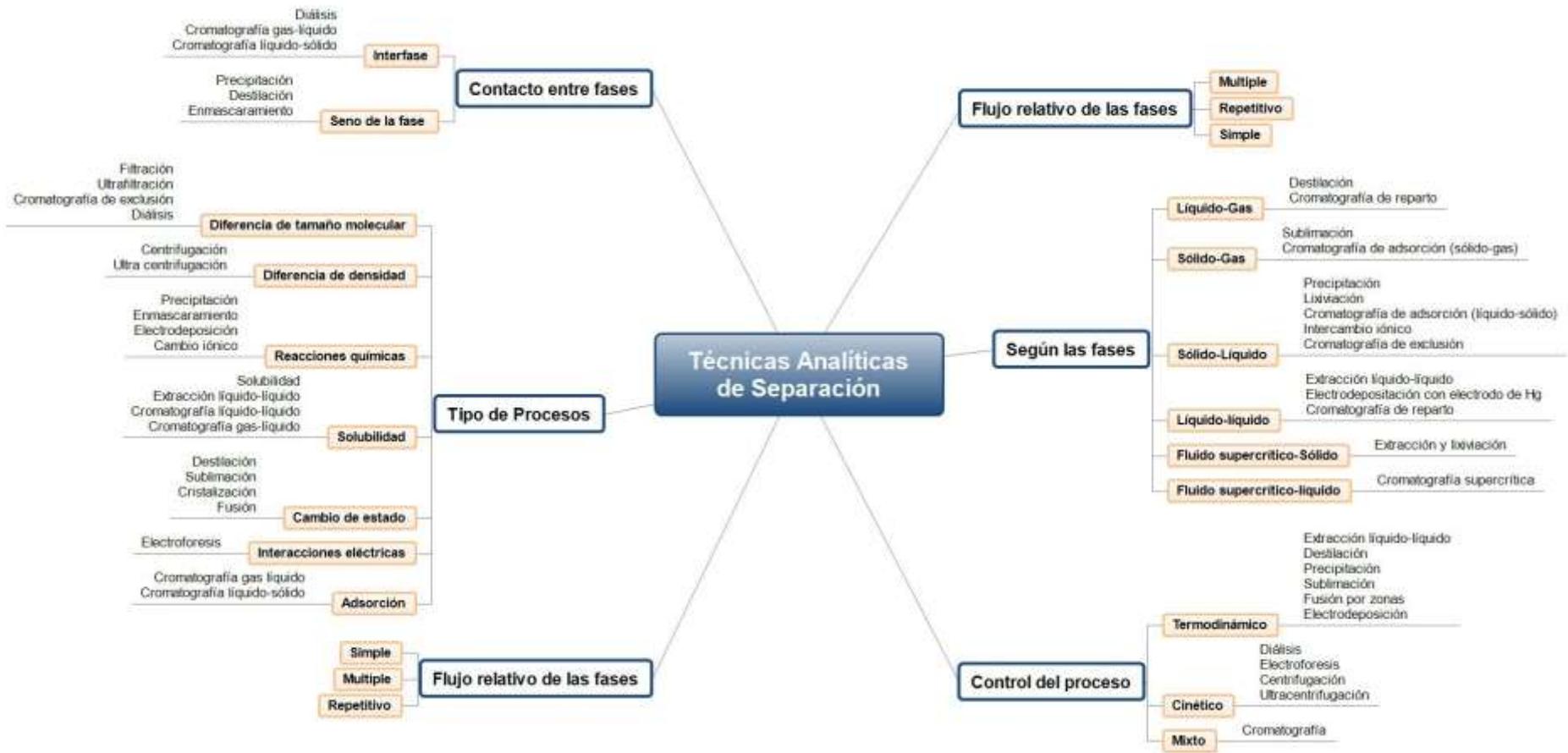


Figura 1.1. Clasificación de las técnicas analíticas de separación.

1.2. Extracción en Fase Sólida (SPE)

La extracción en fase sólida (SPE, por sus siglas en inglés) fue desarrollada en los años setenta y es una de las técnicas más utilizadas en el ámbito de separación y pre concentración de muestras líquidas o gaseosas. Mediante la SPE es posible concentrar y/o purificar los analitos mediante su retención en una fase sólida o una fase líquida inmovilizada sobre un soporte sólido para a continuación proceder a su elución con un disolvente adecuado ^[2]. Entre las ventajas que presenta esta técnica destacan:

- ❖ Baja manipulación de la muestra
- ❖ Alto poder de concentración
- ❖ Obtención de extractos purificados con recuperaciones altas
- ❖ Bajo consumo de disolventes
- ❖ Ausencia de emulsiones
- ❖ Posibilidad de automatización
- ❖ Versatilidad en el tipo de adsorbentes utilizados

El procedimiento general de la SPE consta de las siguientes etapas básicas (Figura 1.2):

- a) Acondicionamiento de la fase estacionaria: consiste en hacer pasar por la fase sólida algún disolvente que elimine posibles impurezas.
- b) Adición de la muestra: paso de la muestra a través del material adsorbente. Su objetivo es la retención del analito.
- c) Lavado: se usan disolventes con gran afinidad por las posibles interferencias.
- d) Elución: Se recupera el analito de la fase adsorbente con un disolvente adecuado.

Las fases adsorbentes empleadas en la SPE se colocan principalmente en cartuchos, discos o jeringas y son similares a las utilizadas en cromatografía de líquidos, como se muestra en la Tabla 1.1.

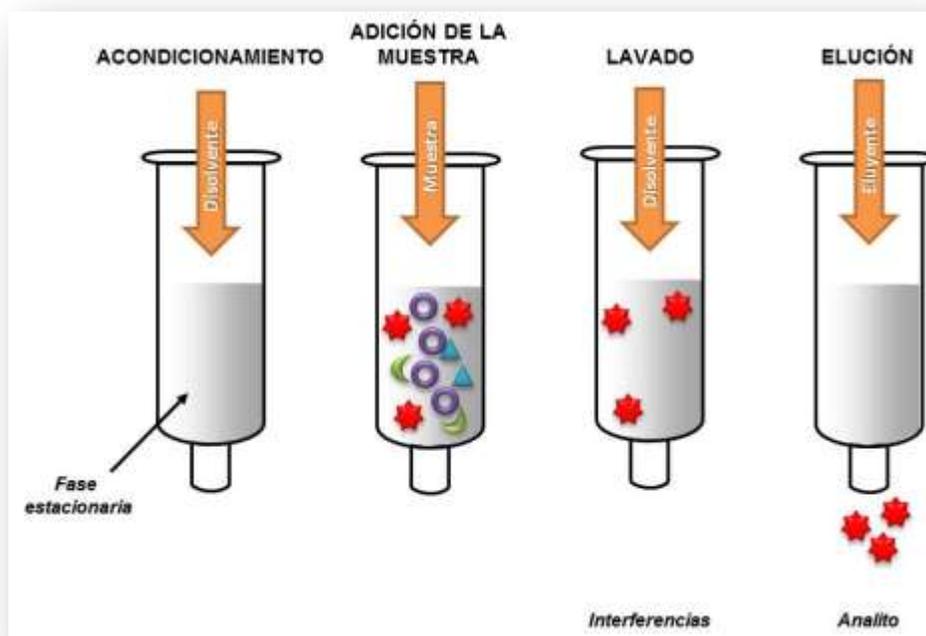


Figura 1.2. Procedimiento general de la SPE.

Tabla 1.1. Adsorbentes más comunes en SPE.

| Adsorbente | Tipo de fase | Estructura |
|-----------------------|------------------|---|
| Octadecilsilano (C18) | Invertida | -Si-(CH ₂) ₁₇ -CH ₃ |
| Octilsilano (C8) | Invertida | -Si-(CH ₂) ₇ -CH ₃ |
| Fenilsilano | Invertida | -Si-Ph |
| Cianopropil | Normal | -Si-(CH ₂) ₃ -CN |
| Diolsilano | Normal | -Si-(CH ₂) ₄ -CHOH-CH ₂ OH |
| SCX | Cambiador iónico | -Si-(CH ₂) ₃ -SO ₃ ⁻ |
| SAX | Cambiador iónico | -Si-(CH ₂) ₃ -N ⁺ (CH ₃) ₃ |
| CBA | Cambiador iónico | -Si-(CH ₂) ₃ -COO ⁻ |
| Amberlita XAD-2 | Polimérica | Poliestireno-divinilbenceno |
| Sílice | Normal | -Si-OH |

A pesar de los distintos tipos de adsorbentes y la gran variedad de técnicas derivadas de la SPE, la sílica gel y los productos obtenidos después de su funcionalización con distintas moléculas orgánicas e inorgánicas ha sido

ampliamente utilizada para la extracción y preconcentración de muestras de orígenes diversos, por lo que su campo de aplicación es muy amplio^[2].

1.3. Sílica gel

1.3.1. Antecedentes históricos

La sílica gel tuvo un gran desarrollo a través de la historia, desde la invención de sólidos de sílica y geles en 1920. Su uso y aplicaciones se convirtieron en un amplio campo de investigación, para la síntesis y el uso de sílicas porosas en el periodo comprendido entre 1950 y 1970^[3].

Durante dicho periodo, se desarrollaron nuevos tipos de sílica, como las coloidales, pirogénicas y xerogeles, las cuales fueron ampliamente estudiadas y enfocadas a la industria manufacturera. Estos materiales eran utilizados principalmente como filtros, lubricantes y adsorbentes; actualmente su producción anual se estima en más de un millón de toneladas métricas^[4].

Debido a las propiedades de adsorción de la sílica, se han realizado diversos estudios para la caracterización del material y evaluación de su reactividad química. Lo anterior ha permitido la creación de una gran familia de sílicas cuya superficie puede ser funcionalizada para distintos fines, desde atribuírseles características hidrofóbicas hasta polares^[5].

Los usos anteriormente mencionados prepararon el camino para el desarrollo de separaciones cromatográficas, principalmente en líquidos^[6]. Entre los años 1970 y 1980, fueron creadas las sílicas esféricas mesoporosas n-alquilsilanizadas, las cuales crearon las bases para el desarrollo de la técnica de fase reversa de la cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC en sus siglas en inglés)^[7]. Este método de separación es actualmente empleado para la separación de mezclas complejas de la industria química y farmacéutica, además de muestras ambientales, de alimentos y en análisis toxicológicos. El éxito de esta técnica se debió al desarrollo de distintas vías de síntesis que permitieran ajustar y controlar las propiedades y características de los poros dentro de la sílica así como el tamaño y distribución de las esferas durante el proceso de manufactura.

Además de las sílicas n-alquilsilanizadas, se sintetizaron sílicas con características especiales conferidas por ligantes, las cuales no solo son usadas en HPLC, sino en distintos tipos de cromatografía y procesos de manufactura en donde se utilizan para la purificación y creación de diversos materiales sintéticos y naturales^[7].

En 1980 la industria de la sílica dio un giro completo con el desarrollo de materiales sol-gel, ya que se logró sinterizar sílicas nanoestructuradas como nanopartículas, monolitos y revestimientos^[8].

Estos logros se debieron al uso de nuevas técnicas como la espectroscopía de alta resolución lo que llevó a los investigadores a profundizar aún más en el estudio de las propiedades superficiales de las nanopartículas de sílica; siendo actualmente un importante campo de investigación y desarrollo^[9].

1.3.2. Propiedades químicas y físicas

La sílica gel, o comúnmente conocida como gel de sílice, es una forma granular y porosa de dióxido de silicio, la cual se sintetiza a partir de silicato de sodio o tetracloruro de silicio. Su proceso de preparación implica la elevación a altas temperaturas provocando la formación de un gel homogéneo de dióxido de silicio que, al enfriarse, forma pequeñas esferas o gránulos; es por esta razón que se llama sílica gel^[6].

Es importante mencionar que la sílica gel es un sólido con alto punto de fusión (1700°C), y cuya densidad oscila de 2 a 3 g/cm³ con un índice de refracción entre 1.5-1.6. La configuración electrónica de los átomos de silicio se basa en enlaces tetraédricos de orbitales híbridos sp³. Las propiedades de la sílica gel son muy variadas, destacando principalmente su no cristalinidad, el hecho de que es insoluble en agua o en algún otro solvente; es incolora, no flamable, no tóxica, químicamente estable, etc. Presenta además una alta porosidad de 800 a 850 m²/g.

Las propiedades únicas de este material son conferidas por su composición química, entre las que se pueden mencionar: funcionamiento térmico estable, alta adsorción, alta resistencia al rompimiento, regeneración y estructura física estable, todo lo anterior permite su aplicación a diferentes sistemas^[7, 10].

En lo que respecta a su estructura atómica, se sabe que cada átomo de silicio se encuentra unido a cuatro átomos de oxígeno, y cada átomo de oxígeno se une a su vez a dos átomos de silicio, de tal forma que cada átomo se encuentra ubicado al centro de un tetraedro conformado por átomos de oxígeno (Figura 1.3).

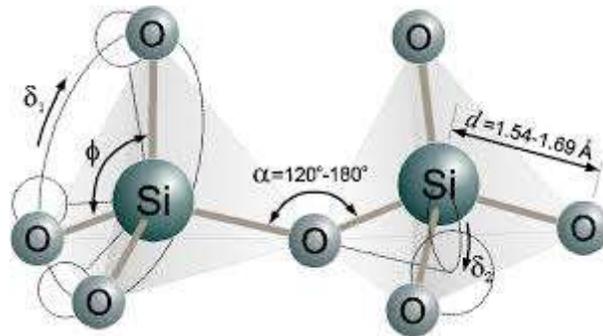


Figura 1.3. Estructura general de la sílica gel.

La superficie de la sílica es de gran importancia en la adsorción e intercambio de iones, ya que puede presentar grupos siloxano (Si-O-Si) con el átomo de oxígeno en la superficie, o una de las varias formas del grupo silano (Si-OH).

En lo que respecta a los grupos silanol, pueden encontrarse aislados (grupos silanol libres), en donde el átomo de silicio tiene tres enlaces unidos a la superficie y un cuarto enlace a un grupo OH; también pueden existir silanoles vecinales o silanoles puente, donde dos grupos silanol se encuentran unidos a dos átomos de silicio y, a su vez, cada silano se encuentra unido por enlaces de puente de hidrógeno. Existe además un tercer tipo de silanoles llamados silanoles geminales, los cuales se componen de dos grupos hidroxilo unidos a un átomo de silicio. Los silanoles geminales están lo suficientemente cerca para tener enlace de puente de hidrógeno, mientras que los silanoles libres no presentan esta característica debido a que están demasiado separados (Figura 1.4) ^[11].

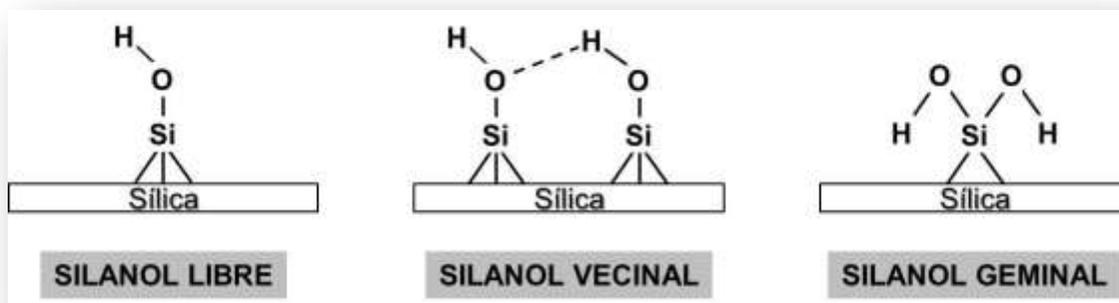


Figura 1.4. Diferentes tipos de grupos silanol en la superficie de la sílica.

1.3.3. Aplicaciones generales de la sílica gel

Se sabe que la sílica gel es un material con excelentes propiedades para la extracción, pre-concentración y separación de una gran variedad de sustancias químicas en muestras de origen diverso; por lo que, las aplicaciones de la sílica gel radican en su estructura física y química. Si la estructura química de la superficie de la sílica es alterada (funcionalizada), sus propiedades pueden combinarse con las capacidades químicas y físicas del ligante con el que se funcionalizó además de tener muy bajo costo^[5].

Considerando lo anterior, se describirán las aplicaciones de los dos tipos de sílica gel mencionados.

1.3.3.1. Sílica gel sin funcionalizar

La sílica gel es comúnmente usada en la industria como un agente desecante para el control de la humedad y así evitar el deterioro de ciertos bienes. Entre las principales industrias que la utilizan se encuentran^[12, 13]:

- ❖ Industria farmacéutica: se utilizan bolsitas de sílica gel de muy bajo peso para proteger los productos farmacéuticos y suplementos alimenticios.
- ❖ Industria alimenticia: se utilizan bolsitas de gel de sílice de alto a bajo peso para proteger desde los productos alimenticios envasados hasta refrigeradores completos.
- ❖ Industria automotriz: se protegen principalmente los componentes electrónicos y metálicos contra la corrosión y la humedad con bolsas de diferentes tamaños de sílica gel.
- ❖ Secado de frutas y flores: para evitar someterlas a altas temperaturas y que no sufran quemaduras, las flores se deshidratan o se secan con sílica gel a granel, manteniéndolas dentro de un recipiente con suficiente gel de sílice; de esta forma se pueden deshidratar para su venta como naturaleza muerta. En cuanto a las frutas, el gel de sílice es una ayuda complementaria al tratamiento en los hornos para disminuir su humedad relativa.
- ❖ Envíos marítimos: para proteger las mercancías contra el exceso de humedad relativa en los envíos marítimos o almacenaje en puerto, se utilizan las bolsas de 500 g de sílica gel colgadas en mallas a lo largo y ancho de los contenedores marítimos.

A este producto también se le pueden añadir ciertos aditivos con la finalidad de aumentar su eficiencia en el control de la humedad; sin embargo, ya que estos aditivos pueden ser venenosos como el cloruro de cobalto, los paquetes de gel de sílice llevan advertencias destinadas a que los usuarios no ingieran el contenido de los mismos ^[14].

Los usos de la sílica gel también son importantes en la química analítica donde ha sido constantemente empleada como soporte en los distintos tipos de separaciones cromatográficas o bien en la adsorción de iones metálicos libres mediante la formación de complejos. Esto se logró gracias a los avances obtenidos en el desarrollo de nuevos métodos de síntesis de sílicas que llevaron a la obtención de una gran variedad de soportes sólidos con características específicas para fines determinados, como el tamaño de poro, sílicas amorfas o esféricas, con densidad variante, entre otros ^[10].

En las separaciones cromatográficas, la sílica gel lleva generalmente un agente aglomerante como yeso (sulfato cálcico semihidratado), para proporcionar firmeza al adsorbente. Este tipo de gel de sílice se utiliza principalmente en el refinado de productos oleicos, petrolíferos y en hidrocarburos aromáticos. Se usa además para la separación y purificación de composiciones efectivas de medicina y en la preparación de sustancias muy puras ^[15].

Los parámetros físicos de las sílicas usadas en separaciones cromatográficas se muestran en la Tabla 1.2.

Tabla 1.2. Parámetros físicos de las sílicas empleadas en separaciones cromatográficas.

| Parámetros | Calidad | |
|--|----------------|------------------|
| | Grado Reactivo | Grado Industrial |
| Superficie de adsorción, m ² /g | ≥550 | 300-550 |
| Volumen del poro, mL/g | ≤0.70 | 0.70-0.90 |
| Diámetro del poro, nm. | 2.0-3.0 | 4.5-7.0 |

A pesar de la relativa facilidad para realizar extracciones con SiO₂ sin tratar, uno de los principales inconvenientes del uso de la sílica en las separaciones analíticas es su baja selectividad. Debido a esto, destaca la importancia de realizar estudios acerca de la inmovilización de diversos ligantes sobre la sílica gel, logrando una gran variedad de sílicas funcionalizadas con mejores propiedades extractantes lo que ha favorecido notablemente su aplicación como soporte sólido ^[16].

1.3.3.2. Sílica gel funcionalizada

Los diferentes materiales poliméricos que suelen ser funcionalizados por modificación química superficial, tiene como principal función cambiar sus propiedades químicas o físicas de una manera controlada. Dentro de las características que presentan este tipo de soportes se encuentra:

- ❖ Tener una superficie hidrofílica, además de ser insoluble en soluciones acuosas y solventes polares.
- ❖ Ser poroso, pero mantener su estabilidad mecánica.
- ❖ Ser químicamente estable, pero fácilmente derivatizado.

La modificación química de la superficie de la sílica gel se ha logrado gracias a la utilización de los silanos organofuncionales, debido a las ventajas que presentan frente a otros compuestos orgánicos.

De manera general, se sabe que los silanos organofuncionales son moléculas que contienen dos grupos funcionales capaces de unirse a materiales tanto orgánicos como inorgánicos. Un organosilano actúa como intermediario entre un sustrato inorgánico (como vidrio, metales o minerales) y un material orgánico (como polímeros orgánicos, revestimientos o adhesivos) para permitir la unión entre estos (Figura 1.5). Esta característica es importante, ya que su uso es capaz de proporcionar fuerza y adhesión a materiales compuestos, y además son usados para la modificación superficial de resinas^[17].



Figura 1.5. Mecanismo de acoplamiento de un organosilano.

La mayoría de los organosilanos tienen un sustituyente orgánico y tres sustituyentes hidrolizables (Figura 1.6). En el tratamiento de superficies, los grupos alcoxi de los trialcoxisilanos se hidrolizan para formar especies con grupos silanol. La reacción de estos silanos implica cuatro pasos (Figura 1.7):

- a) Hidrólisis. Cuando los tres grupos lábiles del organosilano se hidrolizan.
- b) Condensación. De los oligómeros formados durante la hidrólisis.

- c) Formación de enlaces de hidrógeno de los oligómeros con los grupos OH del sustrato.
- d) Finalmente durante el secado o curado, se forma un enlace covalente con el sustrato ocurriendo la pérdida de agua.

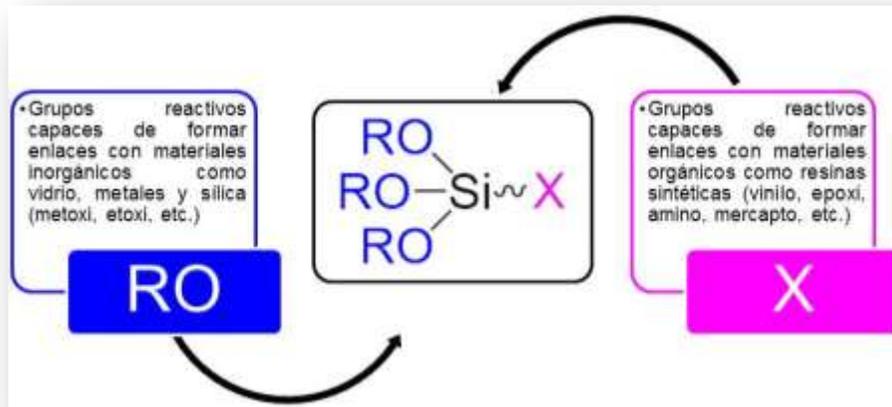


Figura 1.6. Estructura molecular de un silano organofuncional.

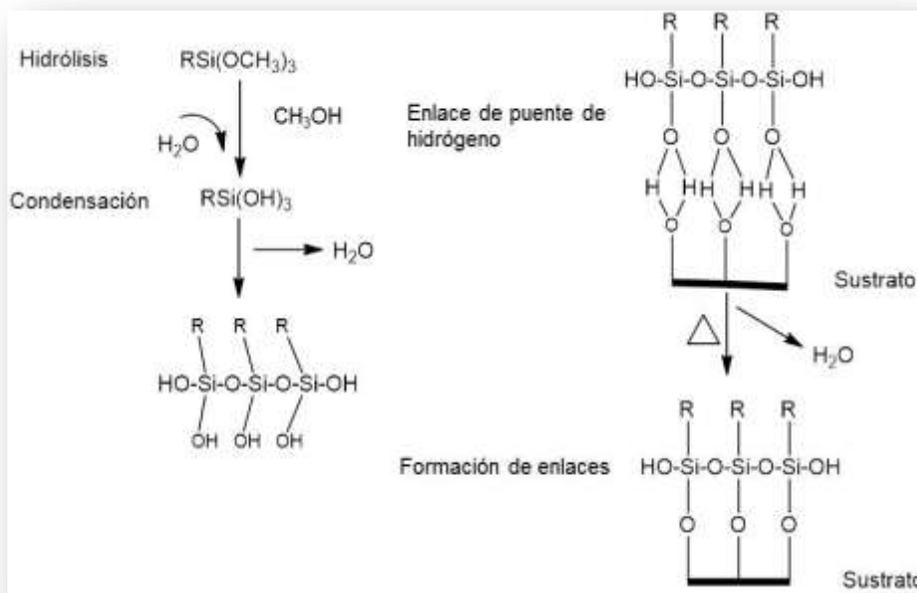


Figura 1.7. Hidrólisis de alcoxisilanos y su unión a superficies inorgánicas.

Es importante mencionar que estas reacciones pueden ocurrir simultáneamente después de la etapa inicial de la hidrólisis. En la interfaz, por lo general, hay solamente un enlace entre cada átomo de silicio del organosilano a la superficie del sustrato. Los dos grupos silanol restantes están presentes, ya sea en forma condensada o libre. El grupo R permanece disponible para la reacción con otras fases. Debe considerarse que el agua empleada para la hidrólisis puede provenir de distintas fuentes: puede ser añadida, estar contenida dentro del sustrato o provenir de la atmósfera.

Dentro de los tipos de grupos orgánicos que pueden ser inmovilizados en el silano se encuentran grupos orgánicos reactivos (es decir, un grupo organofuncional), o grupos orgánicos no reactivos, los cuales pueden ser hidrófobos o hidrófilos, con diferentes características de estabilidad térmica.

En el caso particular de la sílica gel, el organosilano interactúa con la superficie formando enlaces covalentes ^[6]. Debido a la introducción de nuevos grupos orgánicos dentro de la sílica, ocurre una conversión parcial de los grupos silanol de la superficie a una superficie organofuncional que le confieren propiedades totalmente diferentes a la superficie inicial ^[5, 18].

Una molécula de ligante adsorbido directamente en la superficie de la sílica produce impedimentos estéricos en los sitios de los enlaces silanol y por lo tanto restringe el número de moléculas entrantes, y como la unión del ligante a la superficie de sílica se lleva a cabo en el extremo libre del grupo silanol, existen mejores propiedades de adsorción. El ligante adsorbido proporciona una mayor afinidad hacia los iones metálicos. En este contexto, el uso de sílicas modificadas con organosilanos mejora las propiedades de complejación de metales debido a que ^[19]:

- a) existe una fuerte afinidad del grupo inmovilizado hacia el analito,
- b) aumenta la probabilidad de interacción entre el metal y el organosilano

El proceso de funcionalización con enlazadores químicos organofuncionales y la manera en la que el enlazador químico se une a la superficie de la sílica es de principal interés, ya que ese proceso es vital para llevar a cabo la extracción de distintas especies químicas (Figura 1.8).

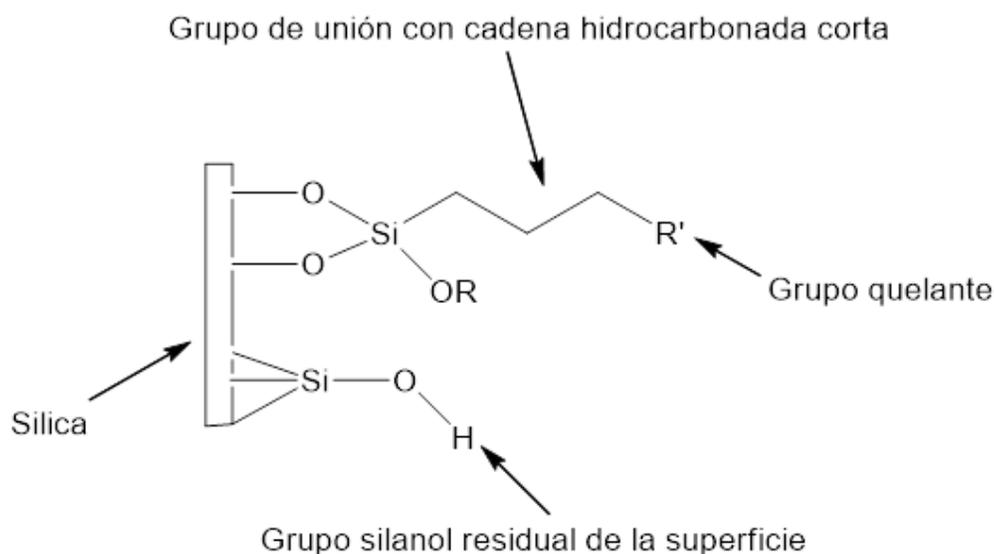


Figura 1.8. Comportamiento del enlazador químico sobre la superficie de la sílica gel.

El uso sistemático de la inmovilización de los grupos organofuncionales se ha incrementado en las últimas tres décadas, principalmente en sílica gel, porque este material presenta distintas ventajas frente a otros soportes orgánicos e inorgánicos, las cuales se mencionan a continuación:

- La inmovilización de la sílica ocurre en su mayoría por una gran variedad de silanos organofuncionales, permitiendo un gran avance de la química inorgánica en la generación de nuevos agentes de acoplamiento ^[7, 20-21].
- La unión de los organosilanos es más fácil en la superficie de sílica que en otro tipo de soportes orgánicos, los cuales tienen un alto número de enlaces entrecruzados los cuales requieren horas para alcanzar el equilibrio de activación de la superficie ^[21].
- La sílica gel se ha convertido en el sustrato más popular para estudios de superficie, ya que es el primer material comercial disponible con una composición constante, que permite un fácil análisis y la interpretación de los resultados ^[9].
- La sílica gel tiene una gran resistencia a los disolventes orgánicos ^[22] y alta resistencia térmica.

Además de ser ampliamente utilizada para el proceso de extracción de iones metálicos, la modificación de la superficie de la sílica ha explorado muchas otras posibilidades de aplicación en reacciones catalíticas o de intercambio iónico y nuevos usos aplicados a la cromatografía ^[23-24].

1.3.4. Aplicaciones de la sílica en química analítica

La sílica gel es ampliamente utilizada en química analítica para la separación de especies inorgánicas mediante el uso de la extracción en fase sólida. Existen ciertas variables experimentales que requieren ser optimizadas empleando esta técnica las cuales son principalmente pH, tiempo de agitación, volumen de muestra, concentración de ligante, cantidad de sólido utilizado, entre otras^[25]. Así, se ha utilizado la sílica gel funcionalizada con 8-hidroxiquinolina^[26], salicildoxima^[27], 1-(2-tiazolilazo)-2-naftol^[28], ditizona^[29], ácido rojo-88^[30], alizarin violeta-N^[31], dodecilaminoetil- β -tridecilamonio^[28], 3-metil-1-fenil-4-estearoil-5-pirazolona^[32], ácido formilsalicílico^[33], tiourea^[34], 2-mercaptobenzotiazol^[35], ditiocarbamato^[33], salicilaldehído^[36], o-vainillina^[37] y 2-hidroxi-5-nonilacetofeneoxima^[38]; estos compuestos han sido reportados como agentes quelantes de iones metálicos como el Fe(III), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Co(II), Ni(II), Pb(II), Hg(II), Ag(I), Au(III) y Pt(II). Otros ejemplos sobre la separación y/o preconcentración de especies inorgánicas con sílica gel funcionalizada, empleando la técnica en agitación en discontinuo se muestran en la Tabla 1.3.

Tabla 1.3. Separación de especies inorgánicas mediante un proceso en discontinuo utilizando sílica funcionalizada.

| Analito | Ligante | Muestra | Ref. |
|---------------------|-----------------------------|--|------|
| Pb, Zn, Cd | DHAQ + APTS | Agua | [39] |
| Co, Ni | PEG | Té negro, harina de arroz, semillas de sésamo y agua de río. | [40] |
| Hg | DPC | Agua | [41] |
| Cu, Ni, Co y Cr(VI) | N-S NN-S NNN-S S-S | Agua | [42] |
| Ag, Au, Pb, Pt y Rh | APTS + morin | - | [43] |
| Cr, Cu, Ni, Pb y Zn | p-DMABD | Agua | [44] |
| Pb, Cu, Ni, Co, Cd | aminotioamidoantraquinona | Agua | [45] |
| Cu, Fe(III), Zn | APTS + curcumin | Agua | [46] |
| Cr (III) | Vainillina | Material biológico | [25] |

DHAQ: 1-8 dihidroxiantraquinona; APTS: 3-aminopropiltriétoxosilano; PEG: polietilenglicol; DPC: 1-5 difenilcarbazida; N-S: aminopropil-sílica; NN-S: (aminoetil)aminopropil-sílica; NNN-S: (2-aminoetilamino)etilamino)propil-sílica; S-S: mercaptopropil-sílica; p-DMABD: p-dimetilaminobenzaldehído.

Otra forma de realizar la preconcentración de analitos inorgánicos es en continuo, mediante el empleo de minicolumnas empacadas con sílica gel funcionalizada. De igual forma existen trabajos que destacan el uso de columnas empacadas con SiO₂ funcionalizada y acopladas a un espectrofotómetro UV/Vis, espectrómetro de absorción atómica con horno de grafito (GFAAS) o a un espectrómetro de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) [47]. Con esta modalidad de extracción, los parámetros experimentales más importantes a considerar son el pH, flujo de muestreo, flujo de eluyente, tipo de eluyente y su concentración. La Tabla 1.4 resume los métodos de preconcentración y/o extracción para la determinación de especies inorgánicas mediante la incorporación de SiO₂ funcionalizada en minicolumnas.

Tabla 1.4. Separación y preconcentración de especies inorgánicas utilizando sílica funcionalizada en procesos en columna.

| Analito | Ligante | Muestra | Eluyente | Ref. |
|--|------------------------|--|--|------|
| Fe (III) | (C6py)(PF6) | Agua | HCl, H ₂ SO ₄ , HNO ₃ | [48] |
| Cu (II) | Ditizona | Diferentes muestras de agua: río, nieve y mar. | HNO ₃ | [49] |
| Co (II) | Glicerol | Solución de NaCl y agua | Citrato de sodio | [50] |
| Cu (II), Cd(II), Ni(II), Zn(II) | APTS | Agua | HNO ₃ | [51] |
| Herbicidas derivados de sulfonilurea | KPF6 + n-metilimidazol | Agua y suelo | Diclorometano-metanol | [52] |
| PCP | APTS | Agua | Metanol-Agua | [53] |
| Pb(II), Cu(II), Cd(II), Ni(II) | APTS + ácido gálico | Agua | HCl, H ₃ PO ₄ , EDTA, tiourea | [54] |
| Zn(II), Pb (II), Cd (II) | DHAQ | Agua | HCl y HNO ₃ | [39] |
| Cr(III), Cu(II), Ni (II), Pb(II) y Zn(II) | p-DMABD | Agua | HCl | [44] |

(C6py)(PF6): 1-hexilpiridinio hexafluorofosfato; APTS: 3-aminopropiltriétoxilano; KPF6: Hexafluorofosfato; PCP: Pentaclorofenol; DHAQ: Dihidroxiantraquinona; p-DMABD: p-dimetilaminobenzaldehído.

A partir de las tablas 1.3 y 1.4 puede observarse que muchos de los estudios relacionados con el uso de sílica funcionalizada para la extracción o preconcentración de iones metálicos se centran en especies como cobre, níquel y zinc, mientras que hay un solo reporte para plata. Dado que la plata es uno de los elementos más nocivos para la comunidad microbiana y los invertebrados que viven en los ecosistemas acuáticos, este metal precioso es el objeto de estudio del presente trabajo.

Por otro lado y a fin de conocer más detalles acerca de la forma en que el analito se adsorbe en la sílica han sido aplicados diferentes modelos de adsorción, mismos que se describen brevemente en el siguiente apartado.

1.3.5. Equilibrios de adsorción e isothermas de adsorción ^[55-56]

La adsorción es un proceso mediante el cual se extrae materia de una fase y se concentra en otra, generalmente sólida; por ello se considera que la adsorción es un fenómeno superficial. La sustancia que se concentra en la superficie o se adsorbe se llama adsorbato, y la fase en la que concentra se llama adsorbente. En general, la adsorción desde una disolución a un sólido ocurre como consecuencia de la poca afinidad del soluto por el disolvente en el que se encuentra inmerso, p bien, debido a una afinidad elevada del adsorbato por el adsorbente o por una acción combinada de estas dos condiciones.

Según la atracción entre el adsorbato y el adsorbente pueden distinguirse dos tipos de adsorción:

- a) adsorción física o fisisorción (fuerzas de van de Waalls, el adsorbato conserva su identidad).
- b) adsorción química o quimisorción (fuerzas análogas al enlace químico, el adsorbato puede perder su identidad).

En cualquiera de los casos, la adsorción de un analito por el adsorbente ocurre debido a las interacciones entre la superficie de la fase sólida y el adsorbato. Así, la cantidad adsorbida de una determinada especie depende no sólo de las características del sólido sino también de la naturaleza del analito y de su concentración.

Para estudiar la adsorción de un analito en el adsorbente se generan gráficas a partir de datos experimentales, que representan la cantidad de adsorbato adsorbido en función de su concentración en la disolución. Según la forma de la curva que resulte en este gráfico, se emplean otras aproximaciones (modelos) que permitan describir la forma en la que el analito se adsorbe. Los más utilizados son los de Langmuir, Freundlich y Dubinin-Radushkevich (D-R).

1.3.5.1. Isoterma de Langmuir

Este modelo describe de forma cuantitativa la formación de una monocapa de adsorbato en la superficie del adsorbente. Asume que hay una energía de adsorción uniforme (homogénea) y que no hay interacciones entre el adsorbato y los sitios vecinos. La forma lineal de la isoterma de Langmuir es (Ecuación 1):

$$\frac{C_e}{Q} = \frac{1}{K Q_{max}} + \frac{C_e}{Q_{max}} \quad (\text{Ec. 1})$$

Donde C_e es la concentración del adsorbato al equilibrio (mg L^{-1}), Q representa la cantidad de analito adsorbido (adsorbato) por gramo de adsorbente (mg g^{-1}), Q_{max} es la máxima capacidad de adsorción del adsorbente (mg g^{-1}), y K es la constante de adsorción de Langmuir (L mg^{-1}) o constante de afinidad relacionada con la energía de adsorción. Los valores de Q_{max} y K pueden ser calculados, respectivamente, de la pendiente y de la ordenada al origen de la curva C_e/Q vs C_e .

En la isoterma de adsorción de Langmuir la intensidad de adsorción (R_L) está dada por:

$$R_L = \frac{1}{1 + K C_0} \quad (\text{Ec. 2})$$

Donde C_0 es la concentración inicial en mg L^{-1} y K es la constante de afinidad. Cuando R_L tiene un valor entre 0 y 1, el proceso de adsorción es favorable; si $R_L > 1$ la adsorción es desfavorable; si $R_L = 0$, y si $R_L = 1$ el proceso es lineal^[57].

1.3.5.2. Isoterma de Freundlich

Este es un modelo usado comúnmente para describir la adsorción en multicapas sobre superficies heterogéneas, donde los sitios de adsorción tienen distintas afinidades; en primer lugar se ocupan las posiciones de mayor afinidad y posteriormente la fuerza del enlace decrece logarítmicamente al incrementarse la ocupación de los sitios de adsorción. La forma lineal de la ecuación de Freundlich está dada por:

$$\log Q = \left(\frac{1}{n}\right) \log C_e + \log K \quad (\text{Ec. 3})$$

Donde n es la intensidad de adsorción, C_e es la concentración del adsorbato al equilibrio (mg L^{-1}) y Q es la cantidad de analito adsorbido al equilibrio (mg g^{-1}). La

constante de Freundlich K (mg g^{-1}) es un indicativo de la capacidad de adsorción, mientras que (n^{-1}) es una función de la fuerza de adsorción durante el proceso. Si $n^{-1}=1$ el proceso de adsorción es independiente de la concentración (adsorción lineal); cuando $n^{-1}<1$ se trata de una adsorción normal (siendo $0.1<n^{-1}<1$ los valores que describen un proceso de adsorción favorable), mientras que si $n^{-1}>1$ se trata de una adsorción cooperativa (con interacciones analito-analito además de las de analito-adsorbente).

El término n^{-1} también ha sido considerado como un parámetro de heterogeneidad. Así, entre más pequeño sea, más características heterogéneas tendrá el adsorbente.

1.3.5.3. Isoterma de Dubinin–Radushkevich (D-R)

La isoterma D-R se aplica generalmente para describir un mecanismo de adsorción con una energía de distribución tipo gaussiana en una superficie heterogénea. El modelo ha sido utilizado exitosamente en sistemas donde la concentración es de intermedia a alta. La forma lineal de la ecuación D-R es:

$$\ln Q = \ln q_{max} - \beta \varepsilon^2 \quad (\text{Ec. 4})$$

Donde β es la constante relacionada con la energía libre de adsorción por mol de adsorbato ($\text{mol}^2 \text{J}^{-2}$), Q es la cantidad de analito adsorbido al equilibrio (mg g^{-1}) y Q_{max} es la capacidad de saturación teórica (mg g^{-1}).

El término ε de la Ecuación 4 es el potencial Polanyi el cual representa la fuerza de enlace que existe entre las moléculas adsorbidas y el sólido. Así, el valor de ε dado por la ecuación 5, permite distinguir una fisisorción ($\varepsilon < 8 \text{ kJmol}^{-1}$) de una quimisorción ($8 < \varepsilon < 16 \text{ kJmol}^{-1}$) [79].

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (\text{Ec. 5})$$

En la ecuación 5, el término C_e representa la concentración del adsorbato al equilibrio (mg L^{-1}).

1.4. Generalidades de la plata

La plata es un elemento químico que tiene como símbolo Ag, el cual proviene de la abreviación de su nombre en latín, *argentum*, que significa blanco y brillante. Es un metal de transición blanco, brillante, blando, dúctil y maleable susceptible al pulimiento.

Se encuentra en la naturaleza formando parte de distintos minerales y también puede encontrarse como plata libre. Representa una parte en 10 millones de corteza terrestre, por lo que es muy escaso en la naturaleza. La mayor parte de su producción se obtiene como subproducto del tratamiento de las minas de cobre, zinc, plomo y oro.

Posee la más alta conductividad eléctrica y térmica de todos los metales, pero su precio elevado ha impedido que se utilice de forma masiva en aplicaciones eléctricas; de igual forma, la plata pura posee el color más blanco y el mayor índice de reflexión^[57].

El país número uno en producción de plata es México con un 20% de la producción mundial, seguido de Estados Unidos, Canadá, Perú y Chile^[60-61].

Desde el descubrimiento de la plata hasta la época moderna este metal ha causado una gran fascinación entre las civilizaciones, dado que cuenta con extraordinarias propiedades físicas y químicas. Es por esto que el hombre le ha encontrado una gran variedad de aplicaciones las cuales se muestran en la Figura 1.9.



Figura 1.9. Aplicaciones generales de la plata ^[62].

1.4.1. Uso de la plata en la industria fotográfica ^[63]

La plata es el principal componente de la película y del papel fotográfico; estos son materiales químicamente reactivos en los que queda “grabada” una imagen cuando la película es expuesta a la luz.

En términos generales y de acuerdo a la Figura 1.10a, en la primera etapa de la preparación de la película está la elaboración de la capa de acetato de celulosa a partir de pulpa de madera o borra de algodón con anhídrido acético. Esta capa es una película delgada uniforme con un grosor promedio de 150 μm .

En un segundo paso, una suspensión de haluros de plata en grenetina preparada con AgNO_3 , AgBr y AgI (aprox. 5%, 4% y 0.2% p/v), es aplicada sobre el acetato de celulosa para formar una capa de 10 μm . Los granos de haluro de plata que están contenidos en esta capa tienen una forma irregular pero con una gran área superficial (Fig. 1.10b).

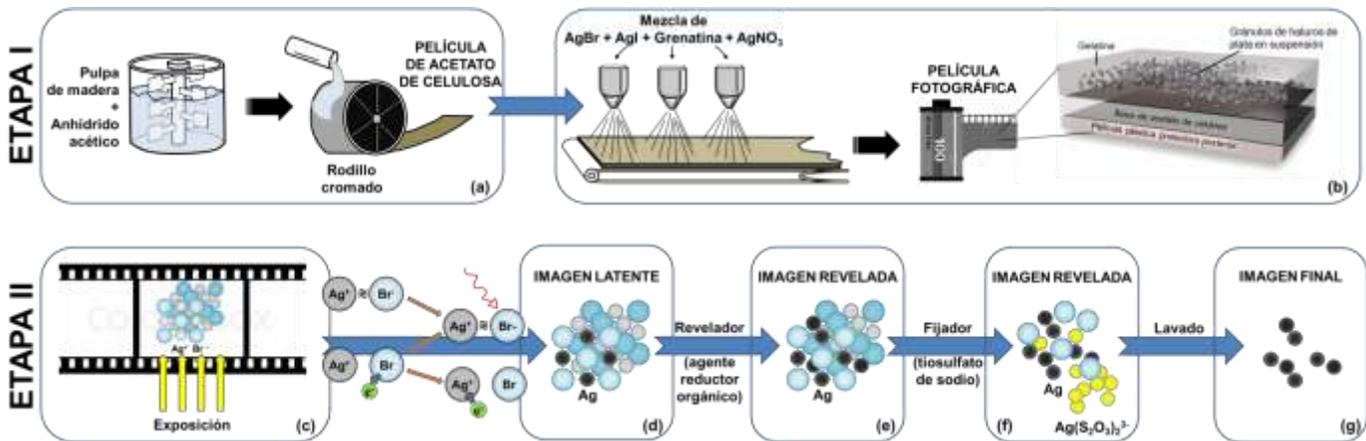


Figura 1.10. Uso de la plata durante el proceso fotográfico.

Una vez formada la película, ésta puede ser utilizada para obtener imágenes a través de lo que se conoce como el proceso fotográfico (Etapa II). El primer paso de este proceso es la exposición de la película a la luz (Fig. 1.10c); cuando la luz o radiación de longitud de onda apropiada golpea uno de los cristales de haluro de plata, una serie de reacciones comienza hasta producir una pequeña cantidad de plata libre en el grano, constituyendo los que se conoce como “imagen latente” (Fig. 1.10d). En el subsecuente proceso de revelado (Fig. 1.10e), los granos de AgX que contienen la plata libre se reducen fácilmente por la disolución de revelado; esto se manifiesta como un área negra en esa sección de la película fotográfica. La disolución de revelado contiene una mezcla de fenidona (1-fenil-3-pirazolidona) e hidroquinona (p-dihidroxibenceno). La fenidona es responsable de los tonos de la zona media a baja de la escala de grises, mientras que la hidroquinona produce los tonos más oscuros.

Luego del revelado, la película se introduce en una disolución que detenga la acción de los reveladores y que elimine los granos de haluro de plata que no fueron expuestos. Para ello se utiliza un “fijador” constituido por ácido acético y por tiosulfato de sodio (Fig. 1.10f) además de otros productos denominados blanqueadores. El lavado de la película con agua es el siguiente paso, para evitar posibles reacciones entre el tiosulfato y la plata que produzcan manchas amarillas de sulfato de plata. Una vez que termina el lavado, la película se seca con aire caliente y se tiene el negativo de la imagen final (Fig. 1.10g).

De acuerdo a lo anterior, es posible observar que durante el fotoprocésamiento se utiliza una gran variedad de productos químicos que luego de forman parte de los desechos del proceso, es decir, de los efluentes. Desafortunadamente, estos

efluentes son tóxicos para la vida acuática ya que provocan una disminución de la demanda de oxígeno y poseen una baja biodegradabilidad. Así, la Tabla 1.5 muestra los tipos de residuos generados durante el procesamiento fotográfico^[64], mientras que en la Tabla 1.6 es posible observar la composición de descargas peligrosas líquidas generadas por el proceso fotográfico, principalmente las que provienen de soluciones sobrantes del reciclaje y/o regeneración de químicos y de efluentes de limpieza de tanques y contenedores.

Tabla 1.5. Listado de residuos de procesos fotográficos típicos.

| Etapa asociada a la generación del residuo | Tipo de residuo | Peligrosidad | Componente principal y/o contenido de plata |
|--|-----------------|--------------|---|
| Revelador | Sólido/Líquido | Peligroso | Hidroquinona |
| Fijación, fijación-blancamiento | Sólido/Líquido | Peligroso | Alto contenido de plata |
| Blanqueamiento con C41 | Líquido | No peligroso | Alto contenido de plata |
| Estabilizador | Sólido/Líquido | Peligroso | Bajo contenido de plata |

Es claro también que, ya que no toda la plata que inicialmente estaba en la película formará parte de la imagen final, en algunas de las etapas del fotoprocesado los efluentes contendrán cantidades elevadas de Ag(I) que son potencialmente recuperables.

Sin embargo, aún después de los esfuerzos por recuperarla durante el procedimiento fotográfico, el efluente presenta altas concentraciones de Ag en solución (cerca de 2490 mg L^{-1})^[65]. La recuperación de la plata es importante debido a lo siguiente^[66]:

- ❖ La existencia de normatividades que regulan la cantidad de plata vertida en agua de desecho. En países como Argentina en torno a la composición de los efluentes que contienen plata que se pueden arrojar en los desagües, se limita a 5 mg L^{-1} ^[67]; mientras que en México, el contenido de plata en suelos de uso agrícola o industrial se limita de 500 a 5100 mg/kg ^[68].
- ❖ El hecho de que la plata tiene un valor económico.
- ❖ La plata es un recurso no renovable.

Tabla 1.6. Características de residuos líquidos de procesos fotográficos.

| Disolución | Tipo de componente |
|---------------------------------------|----------------------|
| Reveladores | Compuestos orgánicos |
| Baños de paro o detención | Compuestos orgánicos |
| Blanqueadores en base a ferrocianuros | Ferrocianuros |
| Blanqueadores en base a dicromato | Compuestos orgánicos |
| | Compuestos de cromo |
| Baños de fijación | Compuestos orgánicos |
| | Plata |
| | Tiocianato |
| | Compuestos de amonio |
| | Compuestos de azufre |
| Neutralizadores | Compuestos orgánicos |
| Estabilizadores | Fosfatos |

La técnica para la recuperación eficaz de plata y el método adecuado que se escoja depende del volumen de la solución a tratar o bien del presupuesto del que se disponga, así como el propósito de la recuperación de Ag: por razones económicas o para acatar las normas de descarga^[66].

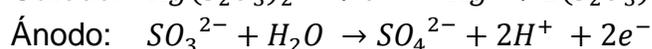
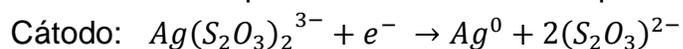
1.4.2. Métodos de recuperación de plata en plantas de procesamiento fotográfico^[69]

Existen varias técnicas disponibles para remover la plata de soluciones ricas en este elemento, todas aptas para ser usadas en el procesamiento fotográfico. De estas, pueden resaltarse tres: electrólisis, sustitución metálica y precipitación.

1.4.2.1. Electrólisis

En este proceso, una corriente directa pasa a través de una solución rica en plata entre el ánodo y el cátodo. Durante el proceso electrolítico, un electrón es transferido del cátodo a la plata cargada positivamente convirtiéndola a su estado metálico, la cual se adhiere al cátodo. En la mayoría de las soluciones ricas en plata, el electrón proviene del sulfito de sodio, presente en las disoluciones de revelado.

Las reacciones que ocurren durante este proceso son:



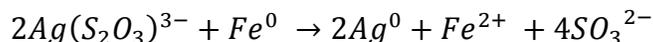
El proceso de electrólisis produce una plata metálica casi pura (mayor al 90%). Dependiendo del efluente que se genere, pueden existir dos tipos de electrólisis: La electrólisis terminal, empleada cuando se trabaja a pH de ocho; y la electrólisis en línea, donde el fijador es recirculado para su reutilización.

Desafortunadamente, este procedimiento no permite recuperar plata de disoluciones en las que su concentración sea menor a los 200 mg/L, y puede en ocasiones generar subproductos nocivos^[70].

1.4.2.2. Sustitución metálica

Para que este proceso se lleve a cabo, es necesaria la reducción del complejo de tiosulfato de plata a plata elemental por medio de hierro metálico. La fuente más común de hierro es viruta fina de hierro, la cual es enrollada y empacada dentro de un cartucho. La plata se queda en el cartucho mientras que el hierro es solubilizado y es llevado fuera de la solución.

La sustitución metálica es un proceso de óxido reducción. Las reacciones para este proceso son:



Si el cartucho funciona adecuadamente, la concentración de la plata puede ser reducida a menos de 5 mg L⁻¹. La desventaja principal de este proceso es el desgaste del cartucho ya que las virutas de hierro pueden deformarse con el paso del tiempo.

1.4.2.3. Precipitación

La precipitación puede remover la plata reduciéndola a un nivel muy bajo. Si se aplica adecuadamente, la plata puede reducirse aún en concentraciones pequeñas (aproximadamente 300 mg L⁻¹)^[66].

Los agentes comunes de precipitación son sales alcalinas metálicas de sulfuro (sulfuro de sodio, sulfuro de potasio, etc.) las cuales forman sulfuro de plata en las soluciones donde éste es removido por filtración. Otros procedimientos de precipitación convierten la plata al estado metálico añadiendo compuestos fuertes como hidruro de boro. La principal desventaja de estos métodos se debe al proceso de precipitación-filtración ya que algunos agentes precipitantes pueden llegar a ser tóxicos si no se usan adecuadamente y, de igual forma, el precipitado obtenido es difícil de filtrar ya que éstos pueden llegar a obstruir el medio de filtración.

No obstante sus grandes cualidades, algunos de estos métodos presentan desventajas, como el requerimiento de una inversión significativa de capital y un control cuidadoso de las condiciones de operación para evitar la creación o el uso de productos indeseados o ambientalmente peligrosos durante el proceso; además, estos métodos de recuperación no siempre disminuyen la concentración de plata a niveles aceptables según las normas existentes ($< 5 \text{ mg L}^{-1}$) y son afectados por interferencias de otros elementos presentes en los residuos^[69]. Debido a esto, en este trabajo se analiza la efectividad de una sílica funcionalizada con 3-mercaptopropiltrimetoxisilano (MPTMS) en la extracción y recuperación de plata, y su aplicación para el tratamiento en lotes de agua de desechos fotográficos, con la finalidad de obtener un material que permita la eliminación de Ag de disoluciones acuosas de una manera eficiente, rápida y a bajo costo, gracias a la gran afinidad que existe entre el azufre presente en la estructura de la sílica funcionalizada y el metal a recuperar.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo general

Evaluar la capacidad de la sílica gel funcionalizada con 3-mercaptopropiltrimetoxisilano (MPTMS) como extractante de plata de disoluciones acuosas sintéticas para su aplicación en la adsorción de Ag(I) de desechos fotográficos.

2.2. Objetivos específicos

- Desarrollar una metodología adecuada para la síntesis de la sílica gel funcionalizada.
- Caracterizar al material obtenido mediante técnicas instrumentales como la espectroscopía infrarroja y RAMAN con el fin de identificar las propiedades con las que cuenta el producto.
- Realizar pruebas de extracción de plata de soluciones acuosas empleando el material sintetizado para evaluar su capacidad adsorbente.
- Evaluar la capacidad de la sílica funcionalizada como extractante de plata de desechos fotográficos.

3. METODOLOGÍA

3.1. Funcionalización de la sílica gel

Para llevar a cabo la funcionalización de sílica se colocó un gramo de sílica amorfa precipitada con un tamaño de poro de 150 Å (Aldrich, ACS) a reflujo con 3-mercaptopropiltrimetoxisilano (Aldrich, ACS) en tolueno (Aldrich, ACS) a diferentes tiempos y concentraciones. Al finalizar, se filtró y lavó con tolueno, etanol anhidro (Sigma-Aldrich) y acetona (Sigma-Aldrich, ACS) para eliminar el exceso de mercaptosilano. El producto se secó en estufa a 60°C por un período de 24 horas, obteniéndose así la sílica funcionalizada (SiO-MPTMS) (Figura 3.1).



Figura 3.1. Proceso de funcionalización de la sílica gel.

Una vez obtenida, la SiO-MPTMS fue caracterizada por microscopía electrónica de barrido (SEM) (JEOL JSM-63000), espectroscopía dispersiva de Rayos X y espectroscopía IR (Perkin-Elementer Spectrum GX NIR FT-Raman).

3.2. Proceso de extracción y re-extracción de plata de disoluciones acuosas sintéticas con la SiO-MPTMS

Para llevar a cabo el proceso de extracción se pesaron 10 mg de la sílica funcionalizada y se pusieron en contacto con 5 mL de una solución de plata de 10 mg L⁻¹ en agitación continua mediante un agitador de muñeca marca

Barnstead/Lab-Line Modelo 3589. Una vez finalizada la extracción se centrifugó a 400 rpm de 10 a 15 minutos con la finalidad de obtener la solución acuosa libre de sólido para su posterior lectura por la técnica de Espectroscopía de Absorción Atómica por atomización en llama con un equipo Varian modelo SpectrAA 880 (Figura 3.2). Cabe resaltar que las disoluciones de plata empleadas para la extracción y para los estándares se prepararon a partir de una disolución patrón marca Aldrich de 1000 mg L^{-1} .



Figura 3.2. Proceso de extracción con SiO-MPTMS.

3.2.1. Proceso de re-extracción

Los experimentos de recuperación de la plata se realizaron mediante el siguiente procedimiento que se muestra en la Figura 3.3.



Figura 3.3. Proceso de recuperación de Ag(I) en medio acuoso.

La SiO-MPTMS posterior a la extracción se mezcló con 5 mL de disolución reextractante (solución ácida), en agitación durante 30 minutos. Transcurrido el tiempo se prosiguió a centrifugar durante 10 minutos a 400 rpm y el sobrenadante se analizó por Espectroscopía de Absorción Atómica. Cada experimento se realizó por triplicado.

3.3. Proceso de extracción y re-extracción de plata de desechos fotográficos con la SiO-MPTMS

Para evaluar el funcionamiento de la SiO-MPTMS en un sistema real se utilizó una muestra de agua fotográfica con alto contenido de Ag(I). Para llevar a cabo el proceso de extracción se pesan 3.6 g de la sílica funcionalizada y se ponen en contacto con 5 mL de la muestra de desecho fotográfico y con 5 mL de agua desionizada. Las condiciones fueron propuestas con base a la capacidad de adsorción de la sílica. La plata extraída se recuperó (re-extrajo) de la forma descrita anteriormente, y se determinó por Espectroscopía de Absorción Atómica, al igual que la cantidad de plata que quedó de la etapa de extracción. Es importante aclarar que la muestra se empleó sin ningún tratamiento previo y que pertenece a desechos de revelado de placas de Rayos X.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Caracterización de la sílica gel

La caracterización de un material permite determinar la estructura y las propiedades morfológicas que este posee, por lo que este punto es muy importante. En este trabajo se aplicaron tres técnicas de caracterización: SEM, espectroscopía dispersiva de rayos X y espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR). Los resultados obtenidos para cada una de estas técnicas se muestran a continuación:

4.1.1. Espectroscopía IR

La primera caracterización realizada fue la de la sílica gel en donde se logran observar las bandas características de los grupos funcionales presentes en este compuesto (Figura 4.1). La banda ubicada entre $3650-3660\text{ cm}^{-1}$ es atribuida a los grupos silanol de la sílica gel, característica principal de silanoles vecinales^[72-73].

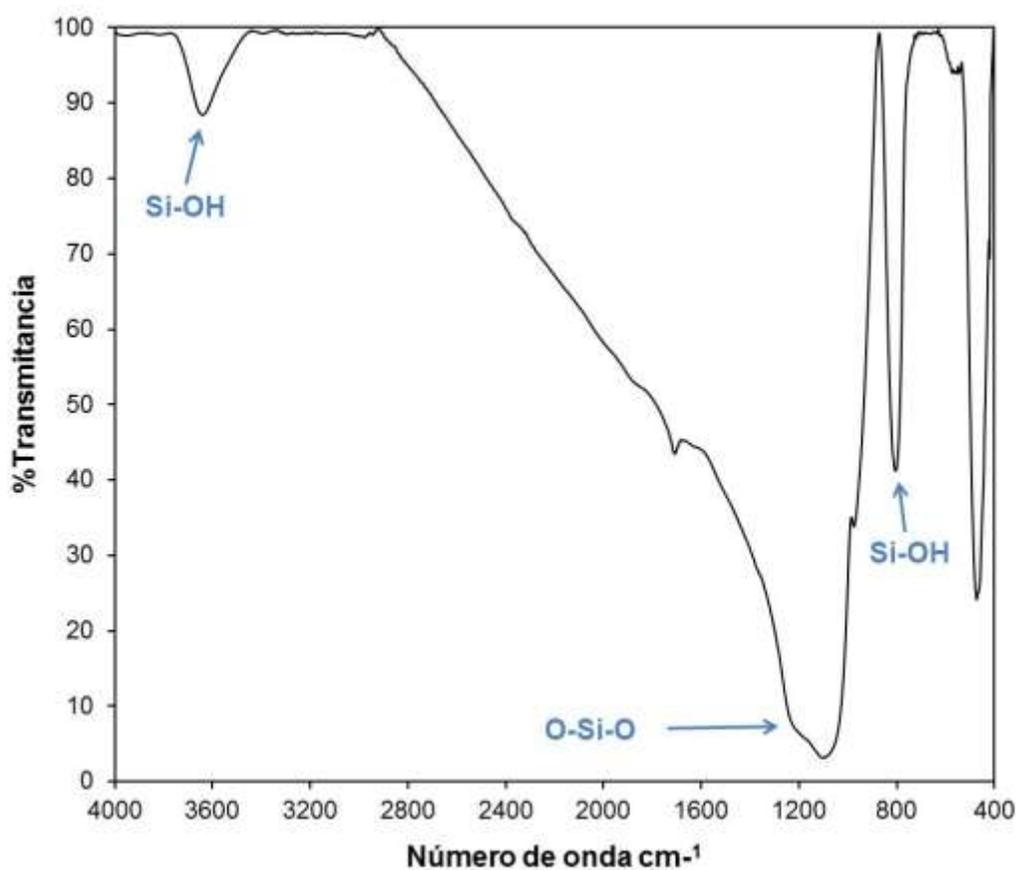


Figura 4.1. Espectro IR de la sílica gel.

La banda asignada alrededor de 930 cm^{-1} es asociada a la vibración de enlaces Si-OH^[70]. La banda más intensa es para frecuencias altas cerca de 1070 cm^{-1} y es asociada con el movimiento de estiramiento asimétrico de siloxanos, (O-Si-O); en la cual; los dos átomos de oxígeno adyacentes se mueven mutuamente. Además de esta banda principal, otras bandas características han sido reportadas para los siloxanos; con posiciones en aproximadamente 1160 y 1250 cm^{-1} ^[75-76].

De la misma manera se caracterizó el 3-mercaptopropiltrimetoxisilano obteniendo el espectro de la Figura 4.2, donde se observan las bandas características de los grupos metoxi presentes en la estructura del organosilano entre 2830 - 2815 cm^{-1} . Muy cerca, aproximadamente en 2842 cm^{-1} y 1457 cm^{-1} se presentan las bandas características de las grupos $-\text{CH}_2$ del grupo propilo.

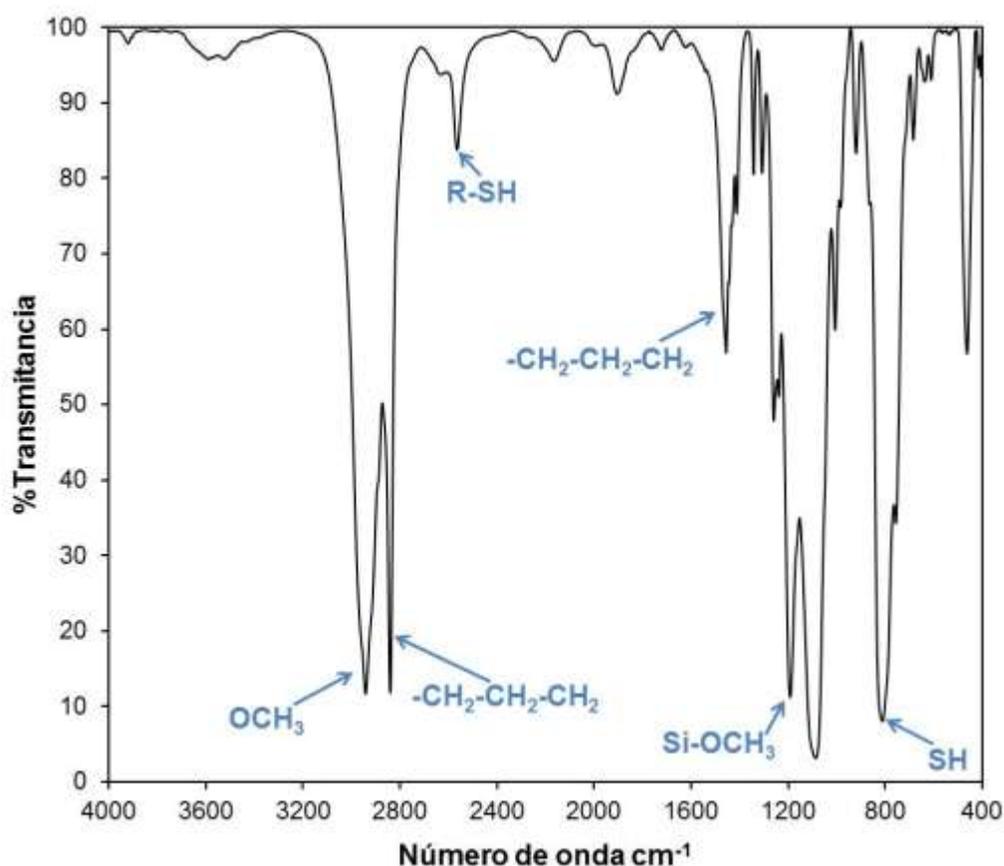


Figura 4.2. Espectro IR del MPTMS.

De igual forma, se muestran bandas a 2560 cm^{-1} y 810 cm^{-1} ; características de la presencia del grupo tiol presente en el mercaptosilano, mientras que a 1080 cm^{-1}

se observa una banda característica de los compuestos de silicio enlazados a oxígeno (Si-O-CH_3).

La SiO-MPTMS también fue caracterizada (Figura 4.3), observándose claramente que se llevó a cabo la funcionalización de la sílica gel ya que existe un aumento en las bandas características de los grupos silanoles vecinales remanentes en la sílica (3400 cm^{-1} y 810 cm^{-1}), así como un ensanchamiento de estas bandas que puede ser debido al aumento de los grupos metoxi del organosilano, ahora inmovilizados en la superficie de la sílica.

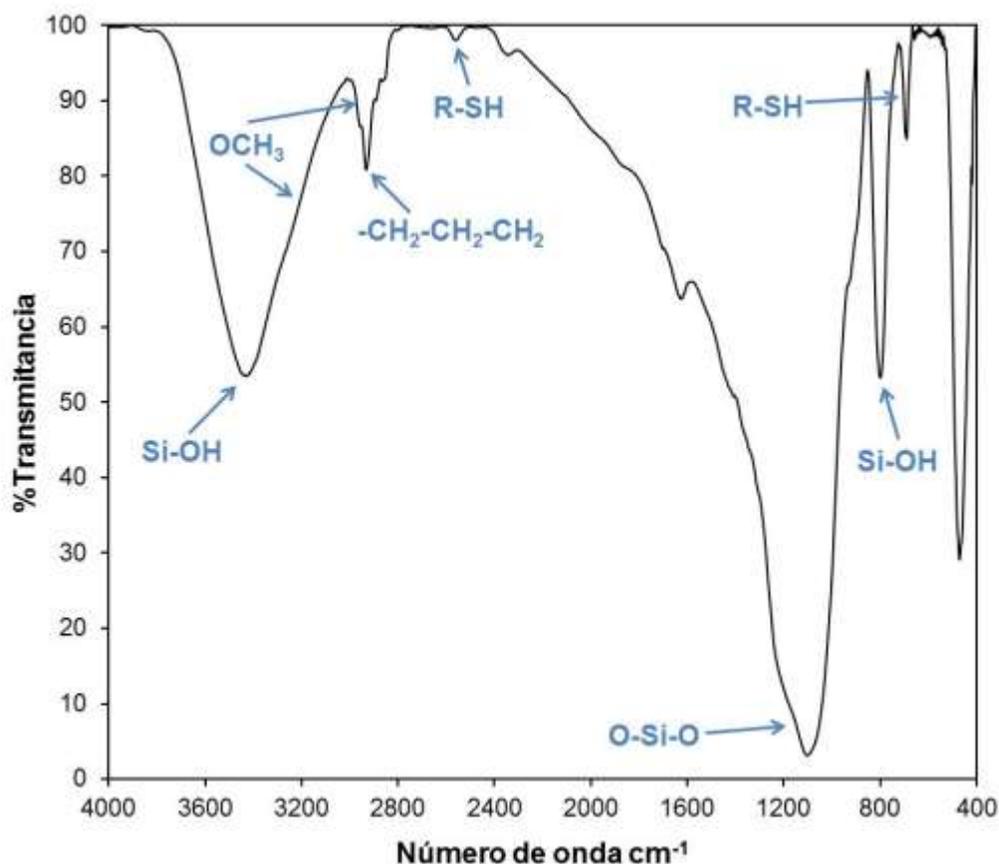


Figura 4.3. Espectro IR de la SiO-MPTMS .

También se tiene una banda a 2890 cm^{-1} la cual puede atribuirse a la presencia de los grupos propilo de la estructura del organosilano. En la región cercana a 2500 cm^{-1} se observa una pequeña banda atribuida al grupo tiol, ahora presente en la sílica funcionalizada, cuya presencia es corroborada con una banda presente entre 600 cm^{-1} y 700 cm^{-1} , la cual también corresponde a este grupo.

De igual forma, pueden observarse las bandas características de la sílica gel para los siloxanos (1100 cm^{-1}) y silanoles (800 cm^{-1}). El ensanchamiento de estas bandas es evidente al aumentar el número de enlaces de los grupos funcionales anteriormente mencionados.

4.1.2. Microscopía Electrónica de Barrido

La Microscopía Electrónica de Barrido es una técnica que permitió estudiar la superficie de la sílica debido a la radiación reflejada y secundaria producida cuando el haz de electrones incide sobre la superficie de estudio. En este caso al tratarse de un material polimérico no conductor fue necesario depositar previamente sobre su superficie un recubrimiento de oro para protegerla de los efectos destructivos del haz e incrementar la producción de electrones secundarios que mejoran la imagen^[77]. Así, se obtuvieron microfotografías de las superficies tanto de la sílica gel como de las sílicas funcionalizadas a diferentes tiempos de reacción, en relación 1:1 mmolar sílica-ligante (Figura 4.4.).

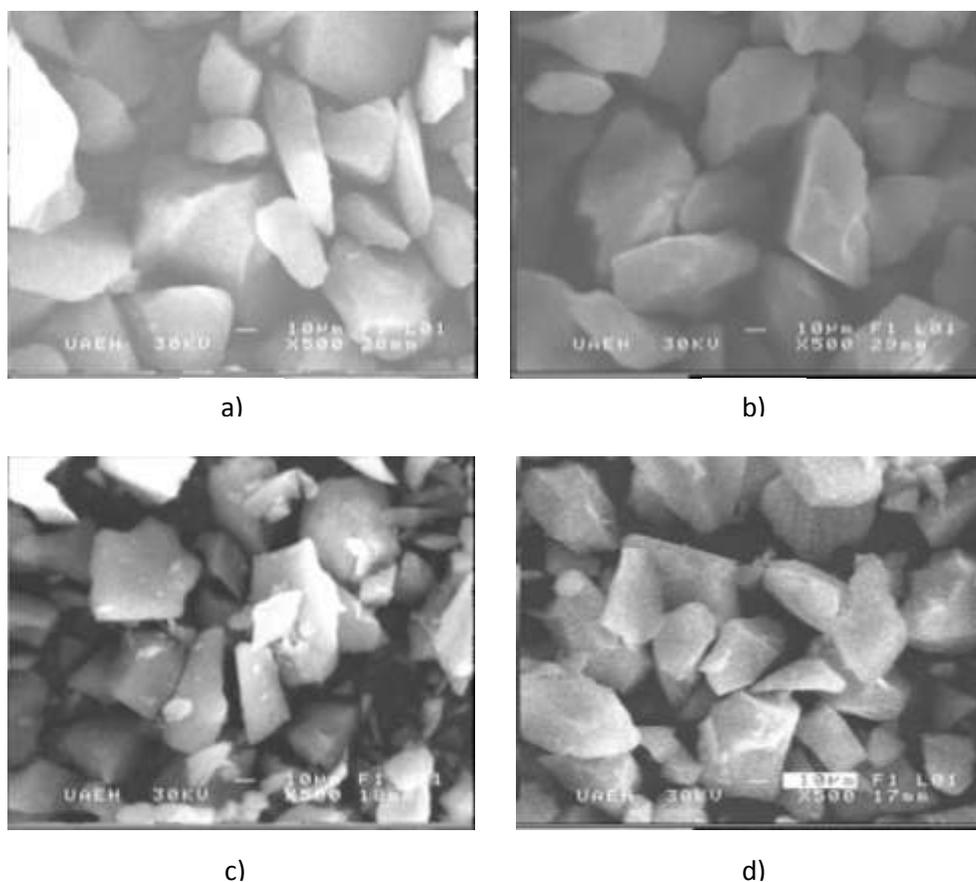


Figura 4.4. Imágenes de SEM (500X) de (a) sílica sin funcionalizar y sílica funcionalizada por (b) 0.5 h, (c) 24 h y (d) 48 h.

Como se puede observar en la figura 4.4a, la sílica tiene una estructura amorfa lo cual podría influir en el proceso de funcionalización ya que no tiene una superficie de contacto regular.

Es importante resaltar que, a simple vista, el material no presenta modificaciones después de realizar el proceso de funcionalización a los diferentes tiempos (Figura 4.5b-d). Para ahondar en este aspecto se realizó el análisis de las diferentes muestras por espectroscopía de energía dispersiva.

4.1.3. Microscopía de Energía Dispersiva

Con la finalidad de confirmar que el organosilano se encuentra inmovilizado en la sílica se realizó un análisis semi cuantitativo de azufre por medio de la técnica de espectroscopía de energía dispersiva por Rayos X a 500x. Para esto se analizó SIO-MPTMS preparada con 1mmol de MPTMS por triplicado con los resultados que se muestran en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1. Variación del porcentaje de átomos de azufre inmovilizados en la sílica, determinado por espectroscopía de energía dispersiva.

| Tiempo de funcionalización (h) | % Átomos de azufre | %DSR (n=3) |
|--------------------------------|--------------------|------------|
| 0 | 0 | 0 |
| 0.5 | 0.88 | 16.8 |
| 1.0 | 0.99 | 22.88 |
| 4.0 | 1.00 | 14.93 |
| 24 | 0.92 | 11.03 |
| 48 | 1.72 | 12.33 |

De lo anterior se puede concluir que hasta las 24 h, el tiempo de funcionalización no influye de forma significativa en la cantidad de azufre presente en la sílica como resultado del proceso de funcionalización lo que puede atribuirse a la gran reactividad de la superficie de la sílica y su habilidad para inmovilizar moléculas orgánicas ^[10,78]. Es importante mencionar que al funcionalizar por un intervalo de 48 h, la cantidad de azufre presente en la sílica aumenta de manera significativa mostrando que es posible aumentar la capacidad de adsorción del material polimérico hacia el agente extractante.

4.2. Evaluación del proceso de extracción de plata empleando sílica gel funcionalizada

El proceso de extracción sólido-líquido es una herramienta eficaz para evaluar la capacidad de remoción de plata por parte de la sílica gel. Este proceso se lleva a cabo cuando la solución de plata se pone en contacto a agitación constante con el sólido modificado. La SiO-MPTMS posee un grupo tiol en la superficie por lo que es capaz de interactuar con los iones de Ag(I) formando enlaces covalentes, logrando extraer así de forma efectiva la plata de la solución.

Considerando lo anterior y con la finalidad de obtener las mejores condiciones del proceso de extracción de plata primero se manipularon diversas variables críticas en la síntesis de la SiO-MPTMS: tiempo de funcionalización, variación de la concentración sílica-ligante, masa de sílica utilizada entre otras. Los resultados obtenidos de estas pruebas se muestran a continuación.

4.2.1. Influencia del tiempo de funcionalización en la extracción de Ag (I)

Como una primera variable, se probaron distintos tiempos de funcionalización y su influencia en el proceso de extracción de plata. Se seleccionaron tiempos de 24 y 48 horas en contraste con tiempos de reacción cortos de 4 horas, 1 hora y 30 minutos, considerando las condiciones en las que se llevó a cabo la funcionalización (Tabla 4.2).

Tabla 4.2. Efecto del tiempo de funcionalización en el porcentaje de extracción de Ag(I).

| Tiempo de funcionalización (h) | %E de Ag(I) | %DSR (n=5) |
|--------------------------------|-------------|------------|
| 0.5 | 99.81 | 0.03 |
| 1.0 | 99.04 | 1.39 |
| 4.0 | 99.43 | 0.05 |
| 24 | 99.91 | 0.23 |
| 48 | 99.87 | 0.12 |

Condiciones: 5 mL Ag(I) 10 mg L⁻¹, pH=3 (sin ajuste); 10 mg de SiO-MPTMS preparada con 1 mmol de MPTMS; 30 min de extracción y 10 min centrifugación a 400 rpm. %DSR=porcentaje de desviación estándar relativa.

Se puede observar que el tiempo de funcionalización no influye en el porcentaje de extracción de plata, lo que corrobora los resultados de la Tabla 4.1, es decir,

que el ligante puede adherirse con facilidad a la superficie de la sílica^[10] generando muchos sitios activos en la SiO-MPTMS que pueden interaccionar con la plata presente en la disolución. Con base en estos resultados, se decidió trabajar con tiempo de 30 minutos.

4.2.2. Variación de la relación sílica:ligante durante la funcionalización y su efecto en la extracción de Ag(I)

Se sabe que cuando un ligante se une directamente en la superficie de la sílica se puede producir un impedimento estérico en el sitio del silanol dando como resultado una restricción en la cantidad de analito que puede ser adsorbido por el mismo ligante, motivo por el cual la relación sílica-ligante es muy importante ya que de esto dependerá el éxito de la extracción de plata^[10]. Debido a esto, se evaluó el efecto de la cantidad de ligante empleada para la funcionalización en el porcentaje de extracción de plata por lo que 1 g de sílica reacciono con las cantidades de ligante: 1, 0.01, 0.005, 0.0025 y 0.001 mmol (Tabla 4.3).

Tabla 4.3. Efecto de la cantidad de ligante durante la funcionalización en el porcentaje de extracción de Ag(I).

| Concentración de MPTMS (mmol) | %E de Ag(I) | %DSR (n=5) |
|-------------------------------|-------------|------------|
| 0 | 26.21 | 0.24 |
| 0.001 | 49.35 | 0.15 |
| 0.0025 | 85.09 | 0.03 |
| 0.005 | 92.71 | 0.03 |
| 0.01 | 99.30 | 0.35 |
| 1 | 99.81 | 0.03 |

Condiciones: 5 mL Ag(I) 10 mg L⁻¹ a pH=3; 10 mg de SiO-MPTMS; 30 min de extracción y 10 min centrifugación a 400 rpm. %DSR= porcentaje de desviación estándar relativa.

La Tabla 4.3 muestra que al aumentar la proporción de ligante también es posible aumentar la extracción del metal debido a que al tener una mayor cantidad de grupos complejantes en la superficie de la sílica se maximiza su poder de extracción^[10]. Por otro lado, se puede observar que al utilizar en el proceso de extracción el soporte sin funcionalizar se recupera el 26.21% de la plata presente en el medio; esto puede deberse a que al pH de trabajo, la sílica tienen grupos silanoles libres que pueden interaccionar con el analito de interés.

Considerando lo anterior, se seleccionó una concentración de 0.0025 mmol de ligante como la concentración a usar en las para próximas funcionalizaciones, ya

que se considera que el porcentaje de extracción es elevado minimizando así el desperdicio de organosilano.

4.2.3. Efecto de la cantidad de masa de SiO-MPTMS empleada para la extracción

Una vez seleccionados los tiempos óptimos de funcionalización y cantidad de ligante, se evaluó el efecto de la cantidad de SiO-MPTMS en el proceso de extracción. Los resultados obtenidos se muestran a continuación (Tabla 4.4).

Como se puede observar, cuando se analiza una masa de SiO-MPTMS superior a 0.025 g el porcentaje de extracción no se incrementa de manera significativa. Sin embargo, aunque con 0.01 g de sílica funcionalizada sólo se extrae el 85% de Ag(I), este porcentaje es suficiente para conocer la influencia de los diferentes parámetros sobre el proceso de extracción, por lo que se propone la utilización de esta cantidad para pruebas posteriores.

Tabla 4.4. Efecto de la cantidad de sílica funcionalizada utilizada sobre el porcentaje de extracción de Ag(I).

| Cantidad masa de SiO-MPTMS (g) | %E de Ag(I) | %DSR (n=5) |
|--------------------------------|-------------|------------|
| 0.010 | 85.09 | 4.00 |
| 0.025 | 99.39 | 0.18 |
| 0.050 | 99.27 | 0.36 |
| 0.075 | 99.41 | 0.42 |
| 0.100 | 99.09 | 0.32 |

Condiciones: 5 mL Ag (I) 10 mg L⁻¹ a pH=3; SiO-MPTMS preparada con 0.0025 mmol de MPTS; 30 min de extracción y 10 min centrifugación a 400 rpm. %DSR= por ciento de desviación estándar relativa.

4.2.4. Efecto del pH en la solución de plata

Se sabe que el pH influye de manera importante en la recuperación de iones metálicos en solución, ya que en su mayoría, el aumento de pH ocasiona la formación de hidroxocomplejos solubles e insolubles de metales, lo cual dificulta su estudio.

Para evaluar el efecto del pH en el proceso de extracción de plata se decidió evaluar los siguientes valores de pH: 1, 3, 5, 7 y 10 siendo este último el valor máximo a evaluar antes de observarse un precipitado (Figura 4.5). Así, puede observarse que a pH ácidos el porcentaje de extracción disminuye, esto lo cual puede ser atribuido a que en este medio, el material puede ser cargado positivamente y modificar la afinidad del organosilano utilizado, mientras que en medios básicos, el MPTMS tiene un anión tiolato que favorece la afinidad de éste por la plata. Considerando lo anterior, se decidió trabajar en condiciones básicas (pH=10) puesto que se logra una remoción de plata mayor al 90%.

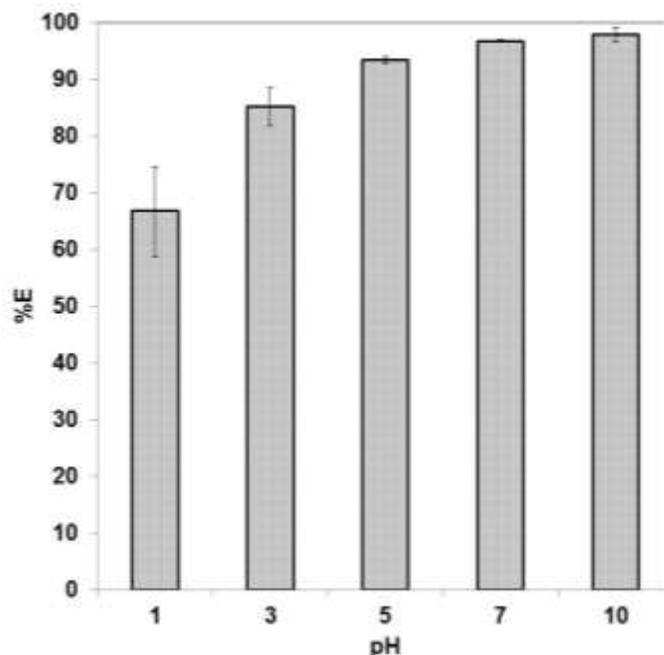


Figura 4.5. Efecto del pH en el %E de Ag(I).

Condiciones: 5 mL Ag(I) 10 mg L⁻¹; 0.01 g de SiO-MPTMS preparada con 0.0025 mmol de MPTS; 30 min de extracción y 10 min centrifugación a 400 rpm.

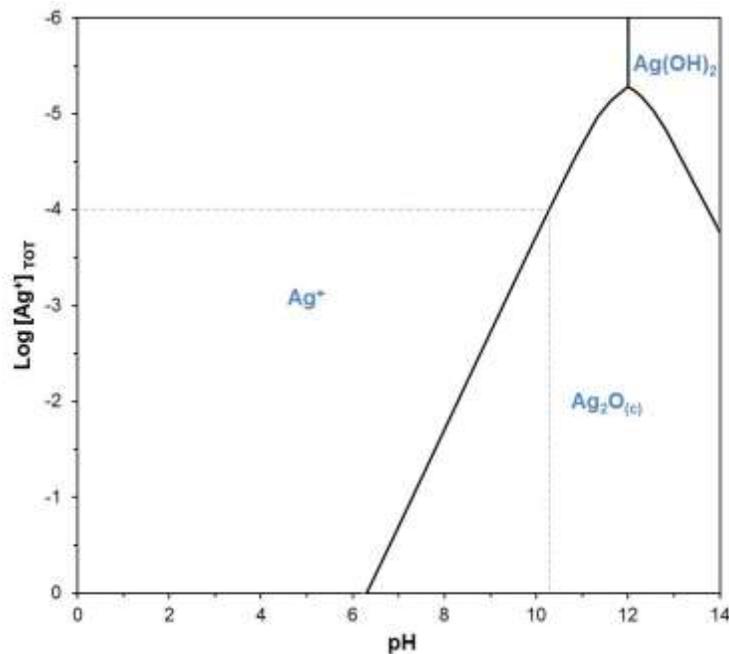


Figura 4.6. Diagrama de distribución de especies de Ag(I) elaborado con el programa Medusa-Hydra ^[79].

De igual forma, es importante recalcar que bajo estas condiciones de trabajo no se observa la precipitación de la plata (Figura 4.6); sin embargo, es recomendable que a concentraciones mayores de 10 mg L^{-1} de Ag ($\log [\text{Ag}^+]_{\text{TOT}}=4.0$), se trabaje a pH neutro para evitar su precipitación, considerando que la disminución del porcentaje de extracción es mínima en comparación a pH 10.

4.2.5. Efecto del volumen de solución de Ag(I)

Para evaluar la influencia que tiene el volumen de solución de Ag(I) en el porcentaje de extracción se seleccionaron volúmenes en un intervalo de 5 a 50 mL (Figura 4.7), observándose que un aumento en la cantidad de volumen provoca una disminución en el porcentaje de extracción debido, principalmente, al incremento en la masa de Ag(I) presente en la disolución acuosa, por lo que la competencia de los sitios activos es mayor. Por ello, en pruebas posteriores, se trabajó con las condiciones iniciales de 5 mL de muestra.

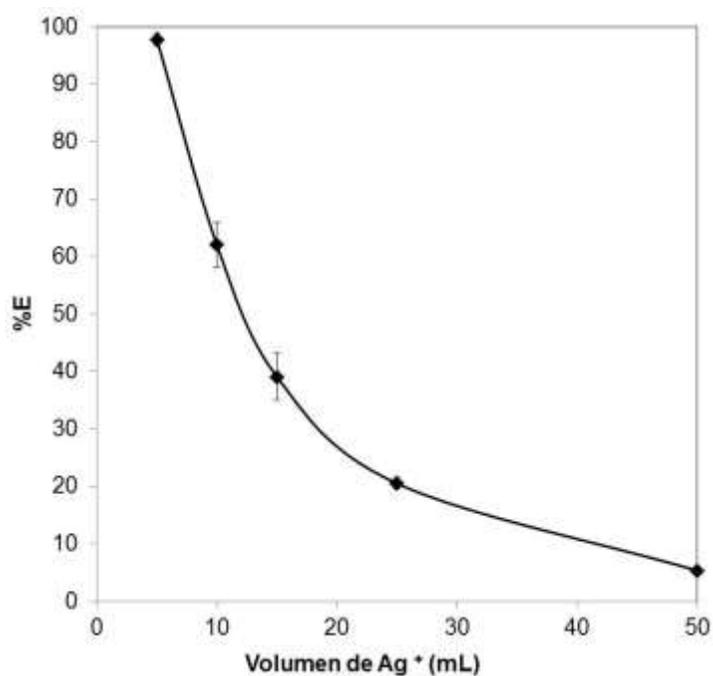


Figura 4.7. Efecto del volumen de solución en el porcentaje de extracción de Ag(I).
Condiciones: Ag (I) 10 mg L^{-1} a $\text{pH}=10$; 0.01 g de SiO-MPTMS preparada con 0.0025 mmol de MPTMS; 30 min de extracción y 10 min centrifugación a 400 rpm.

4.2.6. Efecto del tiempo de extracción

Se prosiguió a evaluar el tiempo óptimo de extracción en los siguientes valores: 5, 10, 20, 30 y 60 min. La variación de tiempos de extracción y su efecto en el porcentaje de extracción de plata se muestran en la Figura 4.8.

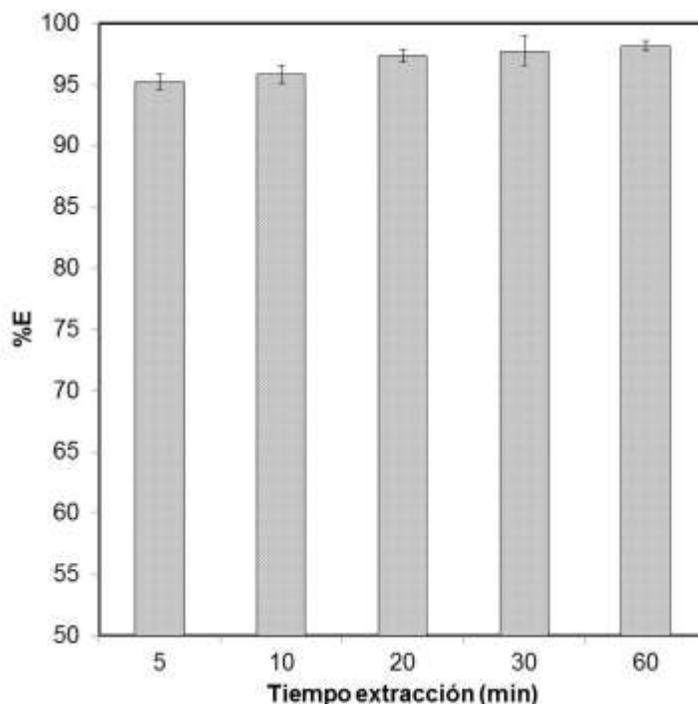


Figura 4.8. Efecto del tiempo de extracción en el porcentaje de remoción de Ag(I).
Condiciones: 5 mL Ag(I) 10 mg L⁻¹ a pH=10; 0.01 g de SiO-MPTMS preparada con 0.0025 mmol de MPTMS y 10 min centrifugación a 400 rpm.

Se puede observar que con un mayor tiempo de contacto de la solución con la SiO-MPTMS se favorece el porcentaje de extracción de la plata. Sin embargo, es posible conseguir una remoción mayor al 90% incluso a los 5 minutos de extracción, razón que lo convierte en un proceso rápido y sencillo. Debido a esto, el tiempo utilizado en las siguientes pruebas fue de 5 minutos.

4.3. Evaluación del proceso de re-extracción de plata

Otra de las etapas importantes de este trabajo es la recuperación (re-extracción) de la plata. Así, una vez que el analito se encuentra adsorbido en la SiO-MPTMS, se pone en contacto con una solución ácida ya que al contener una alta concentración de protones en la solución se favorece la regeneración del grupo tiol presente en la SiO-MPTMS permitiendo a la vez que la plata se libere.

Considerando lo anterior, se realizaron diferentes pruebas con la finalidad de conocer las mejores condiciones de recuperación de plata; los resultados se muestran a continuación.

4.3.1. Evaluación del tipo de eluyente

Para la recuperación de la plata, se evaluó la reextracción de este metal con distintas disoluciones. Se usó HNO_3 , H_2SO_4 , tiourea (TU) y una solución de H_2SO_4 con tiourea (H-TU), todos en concentraciones de 0.1 mol L^{-1} . El proceso de recuperación de plata consistió en combinar la SiO-MPTMS-Ag obtenida después de la extracción con 5 mL de la disolución de reextractante, manteniendo en agitación por 30 minutos. Transcurrido el tiempo se prosiguió a centrifugar de 10 a 15 minutos a 400 rpm y se determinó la concentración final del sobrenadante mediante FAAS. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 4.5.

Tabla 4.5. Porcentaje de recuperación de Ag(I) de acuerdo al tipo de eluyente.

| Tipo de eluyente | % Recuperación de Ag(I) | %DSR (n=3) |
|-------------------------|-------------------------|------------|
| HNO_3 | 9.63 | 37.34 |
| H_2SO_4 | 14.21 | 41.44 |
| TU | 83.45 | 5.85 |
| H-TU | 85.85 | 2.31 |

Condiciones: 5 mL de extractante 0.1 mol L^{-1} ; 10 mg de SiO-MPTMS preparada con 0.0025 mmol de MPTMS posterior a la extracción con solución de Ag(I) 10 mg L^{-1} pH=10; 30 min de agitación y 10 min centrifugación a 400 rpm. %DSR=Porcentaje de desviación estándar relativa.

En la Tabla 4.5 se puede observar que no se obtienen resultados satisfactorios cuando únicamente se utiliza un medio ácido como eluyente, pero si cuando se usa un complejante en la solución extractante. Así, se deduce que la TU es lo suficientemente fuerte como para romper el complejo formado por SiO-MPTMS-Ag. Es importante mencionar que al combinar un medio ácido y un complejante como la TU (reextractante H-TU) se facilita el proceso de reextracción gracias a la formación de un complejo más estable TU-Ag y a las interacciones electrostáticas entre la Ag^+ y la carga positiva de la sílica^[80].

Considerando todo lo anterior, se decidió trabajar con el eluyente H-TU para pruebas posteriores en donde se espera que mediante la modificación de otras variables en el proceso de recuperación, se consiga aumentar el porcentaje de plata que logra reextraerse.

4.3.2. Evaluación de la concentración del eluyente

Un factor determinante en la eficiencia en el proceso de recuperación es la concentración de TU ya que es la encargada de la formación de un complejo estable con la plata, y de ésta depende la cantidad de metal que puede ser extraído de la SiO-MPTMS-Ag; por esta razón, se evaluaron diferentes

concentraciones de TU (0.05, 0.1, 0.2, 0.4 y 0.6 mol L⁻¹) manteniendo una concentración fija de H₂SO₄ de 0.1 mol L⁻¹. Los resultados de dichas pruebas se muestran en la Tabla 4.6, donde se puede observar que la recuperación de plata incrementa conforme lo hace la concentración de TU, haciendo más el proceso^[81].

Tabla 4.6. Evaluación de la concentración del eluyente en el porcentaje de recuperación de Ag(I).

| Concentración de TU (mol L ⁻¹) | % Recuperación de Ag(I) | %DSR (n=3) |
|--|-------------------------|------------|
| 0.05 | 87.0 | 0.7 |
| 0.1 | 92.3 | 1.84 |
| 0.2 | 93.8 | 3.54 |
| 0.4 | 95.7 | 1.70 |
| 0.6 | 99.5 | 2.97 |

Condiciones: 5 mL de eluyente con H₂SO₄ 0.1 mol L⁻¹, 10 mg de SiO-MPTMS posterior a la extracción con 10 mg L⁻¹ de Ag(I); 30 minutos de agitación, 10 min de centrifugación a 400 rpm.

%DSR= porciento de desviación estándar relativa

Aunque se demostró que a altas concentraciones se logra una mayor reextracción se decidió trabajar con la mínima concentración de TU (0.05 mol L⁻¹) para próximos experimentos. Esto, debido a que la interferencia en las lecturas espectrofotométricas es menor, y además porque se evita una alta contaminación al ambiente debida al re-extractante.

4.3.3. Evaluación del tiempo de re-extracción

Un punto muy importante para que un proceso sea aplicado, es su practicidad y rapidez. Considerando lo anterior es necesario que la recuperación de plata se lleve a cabo en tiempos cortos, por lo que se pusieron en contacto 10 mg de SiO-MPTMS con 5 mL 10 mg L⁻¹ de Ag(I) por 5 minutos. Posteriormente se centrifugó y se puso en contacto el sólido obtenido con 5 mL de solución de ácido sulfúrico 0.1 mol L⁻¹ y 0.05 mol L⁻¹ de TU por un intervalo de 5 a 60 minutos, los resultados se reportan en la Tabla 4.7.

Tabla 4.7. Evaluación del tiempo de re-extracción y su efecto en el porcentaje de recuperación de Ag(I).

| Tiempo de recuperación (min) | % Recuperación de Ag(I) | %DSR (n=9) |
|------------------------------|-------------------------|------------|
| 5 | 85.98 | 3.90 |
| 15 | 86.92 | 7.04 |
| 30 | 90.85 | 9.10 |
| 45 | 92.44 | 14.22 |
| 60 | 86.07 | 9.18 |

Condiciones: 5 mL de Tiourea 0.05 mol L^{-1} con H_2SO_4 0.1 mol L^{-1} , 10 mg de SiO-MPTMS posterior a la extracción con 10 mg L^{-1} de Ag(I), 10 min de centrifugación a 400 rpm. %DSR= porcentaje de desviación estándar relativa.

De acuerdo a los resultados obtenidos, al aumentar el tiempo de recuperación también lo hace la cantidad de plata obtenida en la elución, sin embargo a un tiempo de 60 min la recuperación disminuye debido probablemente a un fenómeno de desorción. También es importante mencionar que en 5 min ya se alcanzó el 85% de recuperación del analito presente en la muestra de manera inicial lo cual es una gran ventaja, ya que esto permite que sea un método rápido y de fácil implementación; motivo por lo que se utilizara este tiempo para pruebas posteriores.

4.4. Pruebas de saturación de la SiO-MPTMS

Se realizaron pruebas de saturación del material para evaluar la capacidad de extracción máxima que posee la sílica gel sintetizada; para ello se realizó una serie de 6 ciclos en donde se colocó la SiO-MPTMS en contacto con 5 mL de una solución de 10 mg L^{-1} de Ag(I) en las condiciones óptimas de adsorción. Se centrifugó y separó el sobrenadante. La SiO-MPTMS (sin descargar) se mezcló con una nueva disolución de 5 mL de 10 mg L^{-1} de Ag(I) y se repitió el paso anterior. Cada filtrado se analizó por Espectroscopía de Absorción Atómica. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 4.9.

Como se puede deducir de la Figura 4.9, la saturación de la SiO-MPTMS se presenta en el ciclo 4, cuando se han adsorbido 0.13 mg de Ag(I). De acuerdo a la Tabla 4.8, el máximo porcentaje de la adsorción de la SiO-MPTMS es de 65% observando además que se logra obtener un buen porcentaje de extracción de plata en los tres primeros ciclos (superior al 90%) lo que lo hace un material versátil, económico y reutilizable.

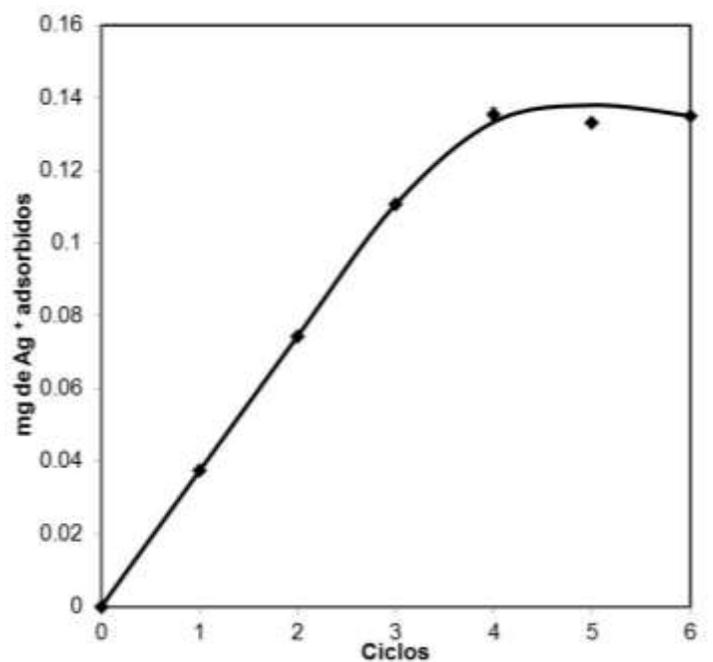


Figura 4.9. Cantidad de Ag(I) (mg) adsorbida por número de ciclos de extracción.

Tabla 4.8. Evaluación de la saturación de la SiO-MPTMS y su efecto en el porcentaje de extracción de Ag(I).

| Ciclo | %E de Ag(I) | Q (mg/g) | %DSR (n=3) |
|-------|-------------|----------|------------|
| 1 | 95.18 | 3.60 | 1.86 |
| 2 | 95.09 | 3.59 | 0.29 |
| 3 | 93.20 | 3.52 | 1.49 |
| 4 | 63.52 | 2.40 | 2.19 |

Condiciones: 10 mg de SiO-MPTMS, 5 mL de 10 mg L⁻¹ de Ag (I), pH=10, 5 minutos de agitación y 10 minutos de centrifugación a 400 rpm. %DSR=porcentaje de desviación estándar relativa.

4.5. Isotermas de adsorción

Para investigar cómo es que se lleva a cabo la adsorción de la plata en la SiO-MPTMS se analizaron tres diferentes modelos matemáticos debido a su gran campo de aplicación: isoterma de Langmuir, Freundlich y Dubinin-Radushkevich (D-R).

De esta forma, se utilizó una gama de soluciones de distintas concentraciones de Ag(I) desde 10 mg L⁻¹ a 75 mg L⁻¹ realizando la extracción con 5 mL de las soluciones anteriores en condiciones óptimas (10 mg de SiO-MPTMS, pH=10) y

30 minutos de agitación tiempo necesario para asegurar que el sistema se encuentra en equilibrio. Los resultados se muestran en la Figura 4.10, mientras que los parámetros teóricos se reportan en la Tabla 4.9.

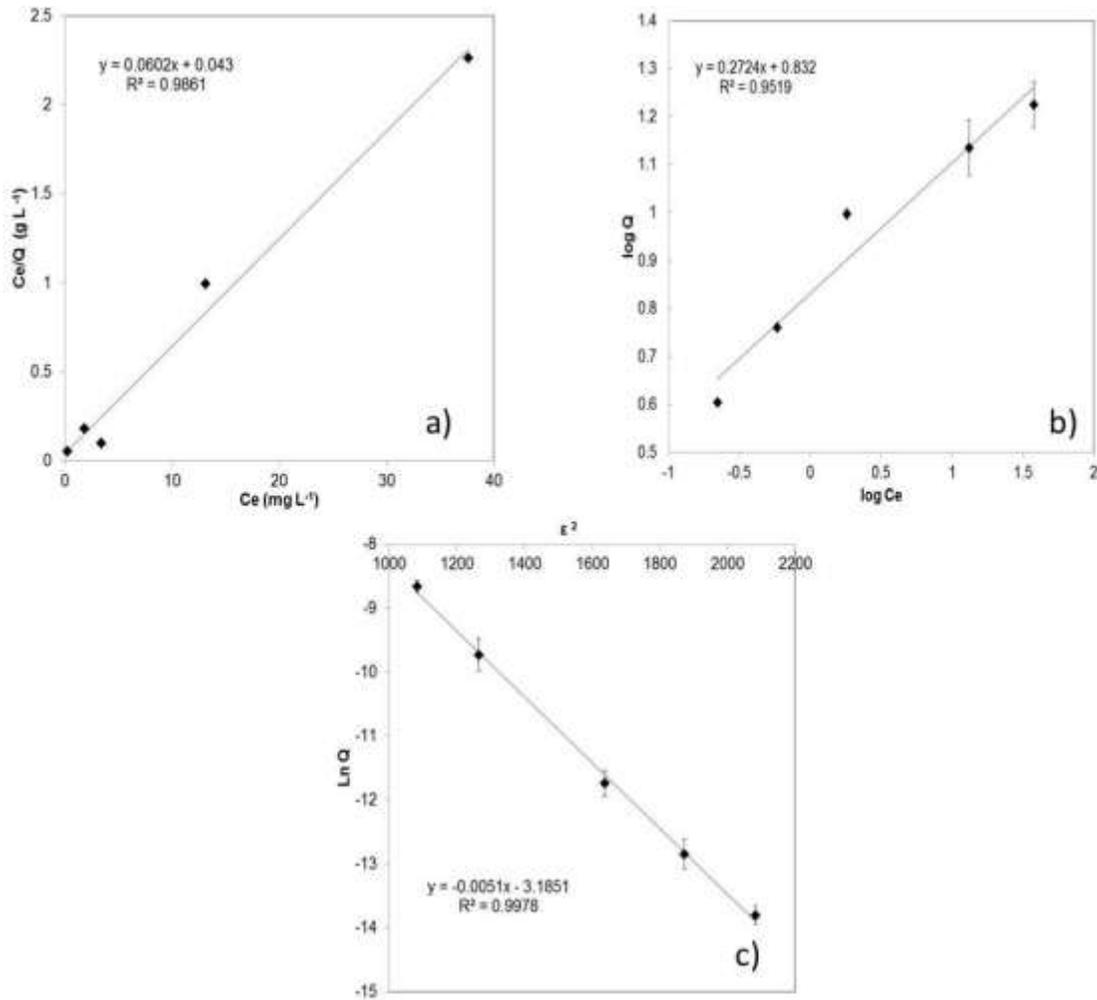


Figura 4.10. Isothermas de absorción para la SiO-MPTMS: a) Langmuir; b) Freundlich; c) Dubinin-Radushkevich (D-R).

Tabla 4.9 Parámetros de adsorción de los distintos modelos de isothermas.

| | | |
|------------|-------------------------------|---------|
| Langmuir | Q_{MAX} ($mg\ g^{-1}$) | 16.61 |
| | K ($mg\ L^{-1}$) | 1.4 |
| | R^2 | 0.9861 |
| Freundlich | n | 3.67 |
| | K ($mg\ L^{-1}$) | 3.12 |
| | R^2 | 0.9515 |
| D-B | β ($mol^2\ J^{-2}$) | -0.0051 |
| | ϵ ($KJ\ mol^{-1}$) | 9.90 |
| | R^2 | 0.9978 |

Como se observa en la Tabla 4.9, cuando se aplica el modelo de Langmuir se tiene un mejor factor de correlación ($R^2=0.9861$) que el modelo de Freundlich ($R^2=0.9519$), indicando que la adsorción de la Ag(I) en la SiO-MPTMS se lleva a cabo mediante la formación de una monocapa por parte del analito en la superficie del adsorbente de una manera favorable.

Por otra parte, como se puede observar en la Tabla 4.9, la regresión lineal obtenida para el modelo D-R ($R^2=0.9978$) muestra un buen ajuste entre el modelo y los datos experimentales. Lo anterior es importante ya que permite concluir que el proceso de adsorción entre la SiO-MPTMS-Ag(I) se lleva a cabo de manera química, debido a que el valor de energía obtenido fue de 9.90 kJmol^{-1} y de acuerdo a lo reportado por Cabuk *et. al.* una fisisorción se presenta con $\varepsilon < 8 \text{ kJmol}^{-1}$, mientras que una quimisorción se tiene con $8 < \varepsilon < 16 \text{ kJmol}^{-1}$ [55-56, 82].

4.6. Evaluación de la capacidad de adsorción de Ag(I) de la SiO-MPTMS en una muestra de desechos fotográficos

Para evaluar el funcionamiento de la SiO-MPTMS en un sistema real se utilizó una muestra acuosa de residuos fotográficos del revelado de placas, que contiene 2091 mg L^{-1} de Ag(I). Las condiciones de experimentación fueron, 5 mL de la solución de plata con 5 mL de agua desionizada a pH=7 con 5 minutos de agitación para los proceso de extracción y recuperación y 3.6 g de SiO-MPTMS. Los resultados de esta prueba muestran que es posible extraer un $38.64 \pm 2.64 \%$ de la plata presente en la solución, mientras que es posible recuperar el $82.21 \pm 3.05 \%$ del total adsorbido.

Con la finalidad de saber si existe un envenenamiento de la SiO-MPTSMS debido a los diferentes componentes del agua fotográfica (compuestos orgánicos y sales inorgánicas)^[65] se realizó una prueba bajo las mismas condiciones de experimentación con 2800 mg L^{-1} de Ag^+ únicamente, observándose un porcentaje de extracción del 99.65 ± 0.38 . Lo anterior permite concluir que la matriz de trabajo sí causa interferencia en el proceso de recuperación de plata mediante la SiO-MPTSMS, debido probablemente, a la competencia de la Ag(I) con los diferentes iones presentes en la muestra por los sitios activos de la sílica.

Si bien no se conoce información cuantitativa sobre los líquidos de revelado o fijadores, sí se sabe su composición cualitativa^[83]. Así, es importante considerar que en los residuos líquidos de procesos fotográficos hay componentes como AEDT y amoniaco ($\log\beta_1=7.3$ y $\log\beta_2=7.4$, respectivamente^[84]). Sin embargo, la principal interferencia tal vez, sean otros compuestos azufrados, hacia los cuales la plata tiene gran afinidad. Así, se tienen sulfitos, sulfatos, isotiazolinas, así como iones tiocianato, con los que la plata puede formar un complejo bastante estable ($\log\beta_3=10.1$ ^[84]) al igual que con tiosulfato ($\log\beta_2=13.5$ ^[84]).

Sin embargo, es importante considerar que las condiciones de trabajo son muy sencillas y que no es necesario llevar a cabo ningún pretratamiento de la muestra, por lo cual no hay generación de gases tóxicos o de otros productos indeseables. Así, aunque no se ha conseguido un alto porcentaje de extracción de plata, este método es una buena alternativa para la recuperación de plata, sobre todo si se considera que aun sería posible optimizar la composición de la SiO-MPTSMS para aumentar la extracción de Ag(I).

4. *CONCLUSIONES*

En el presente trabajo se ha desarrollado una metodología para la funcionalización de la sílica gel con el 3-mercaptopropiltrimetoxisilano; ya que la adición del ligante elegido se logró exitosamente lo cual hizo posible la extracción de la Ag(I) debido a la gran afinidad que tiene con analito de interés.

Por otro lado, después de haber estudiado la influencia de diferentes variables en el proceso, se concluye que los parámetros más adecuados para el proceso de recuperación de plata son: 5 mL de 10 mg L⁻¹ de Ag(I) con 10 mg de SiO-MPTMS 0.0025 mmol por cada 1000 mg de SiO₂ por 5 min de extracción y con un tiempo de re-extracción de 5 minutos con 5 mL de tiourea 0.05 mol L⁻¹ en H₂SO₄ 0.1 mol L⁻¹, con lo cual se logró recuperar el 94.2% de Ag(I) bajo condiciones ideales.

Bajo estas condiciones de trabajo, se pudo concluir que la adsorción de la plata en la SiO-MPTMS se lleva a cabo de manera favorable y por monocapas con presencia de quimisorción. Mientras que la capacidad máxima de la sílica funcionalizada es de 3.28 mg g⁻¹.

Finalmente se obtuvo que al utilizar la SiO-MPTMS en muestras de agua fotográfica fue posible extraer un 38.64% con un 82% de recuperación, demostrando así que la sílica gel funcionalizada es un material efectivo para la extracción de plata y otros iones metálicos de una matriz acuosa de una manera fácil, rápida y económica en comparación con otros métodos analíticos de recuperación de plata.

5. *REFERENCIAS*

1. Valcárcel Cases, M. y Gómez Hens, A. (1988). *Técnicas analíticas de separación*. Barcelona: Reverté.
2. Canosa Rodríguez, M. P. (2010). *Desarrollo de Metodología Analítica para la determinación de Triclosán y Parabenes. Aplicación al estudio de su distribución y transformación en muestras ambientales*. Tesis Doctoral. Santiago de Compostela, España.
3. Unger, K.K. (1979). *Porous Silica-Its Properties and Use as a Support in Column Liquid Chromatography*. Amsterdam: Elsevier.
4. Scott, R.P.W. (1993). *Silica Gel and Bonded Phases*. New York: John Wiley & Sons.
5. Krayden Inc. (2009). *A guide to silane solutions: Silane Coupling Agents*. Consultado el 15 de octubre de 2015, en http://krayden.com/pdf/xia_silane_chemistry.pdf.
6. Iler, R.K. (1979). *The Chemistry of Silica*. New York : Wiley Interscience.
7. Bocian, S., Nowaczyk, A., Buszewski, B. (2012). New alkyl-phosphate bonded stationary phases for liquid chromatographic separation of biologically active compounds. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 404, 731-740.
8. Klein, L. C. (1994). *Sol-gel optics: processing and applications*. Boston: Academic Publishers.
9. Bergna, H.E. (1994). *The Colloid Chemistry of Silica. Advances in Chemistry*. Washington D.C.: American Chemical Society.
10. Jal, P., Patel, S., Mishra, B. (2004). Chemical modification of silica surface by immobilization of functional groups for extractive concentration of metal ions. *Talanta*, 62, 1005-1028.
11. Kisely, A.V., Lygin, V.I. (1975). *Infrared Spectra of Surface Compounds*. New York: Wiley.
12. Peri, J.B., Hensley, A.L. (1968). The surface structure of silica gel. *Journal of physical chemistry*, 72, 2926-2933.
13. Fisher Scientific (1998). *Silica Gel Desiccant*.
14. Vansant, E.F., Van Der Voort, P., Vrancken. (1995). *Characterization and Chemical Modification of the silica Surface*. Amsterdam: Elsevier.
15. Grupo Haiyang. Sílica gel para separaciones cromatográficas. Obtenida el 22 de Octubre de 2015, de <http://www.geldesilice.com/es/productos/productos-de-gel-de-silicesilicagel/gel-de-silice-para-cromatografia-en-columnas/27/10/11>.
16. Madrakian, T., Zolfigol, M.A., Solgi, M. (2008). Solid-phase extraction method for preconcentration of trace amounts of some metal ions in environmental samples using silica modified by 2,4,6-trimorpholino-1,3,5-triazin. *Journal of Hazardous Materials*, 160, 468-472.
17. Guibal, E., Jansson-Charrier, M., Saucedo, I., Le Cloirec, P. (1995). Enhancement of Metal Ion Sorption performance of chitosan: Effect of the structure on the Diffusion Properties. *Langmuir*, 11, 591-598.

18. Pyell, U., Stork, G. (1992). High-performance ligand-exchange liquid chromatography (HPLEC) of aromatic amines with copper (II), nickel (II) and zinc (II) loaded chelating silica gel columns. *Journal of Analytical Chemistry*, 343, 576-581.
19. Hernández, G., Rodríguez, R. (1999). Adsorption properties of silica sols modified with thiol groups. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 209, 209-215.
20. Mottola, H.A., Steinmetz, J.R. (1992). *Chemically Modified Surfaces*. New York: Elsevier.
21. Cestari, A.R., Vieira, E.F., Nascimento, A.J., de Oliveira, F.J., Bruns, R.E., Airoidi, C. (2001). New factorial designs to evaluate chemisorption of divalent metals on aminated silicas. *Journal of Colloid Interface Science*, 241, 45-51.
22. Sarkar, A.R., Datta, P.K., Sarkar, M. (1996). Sorption recovery of metal ions using silica gel modified with salicylaldehyde. *Talanta*, 43, 1857-1862.
23. Leyden, D.E., Luttrell, G.H. (1975). Preconcentration of trace metals using chelating groups immobilized via silylation. *Analytical Chemistry*, 47, 1612-1617.
24. Seshadri T., Kettrupt, A., Fresenius Z. (1982). Synthesis and characterization of silica gel ion-exchanger bearing 2-amino-1-cyclopentene-1-dithio-carboxylic acid (ACDA) as chelating compound. *Analytical Chemistry*, 310, 1-5.
25. Chang, X., Li, Z., Cui, Y., Zhu, X., Zang, Z. (2008). Silica gel immobilized-vainillin derivatives as selective solid-phase extractants for determination of chromium (III) in environmental samples by ICP-OES. *Microchemical Journal*, 90, 71-76.
26. Zaporozhets, O. A., Gaver, O. M., Sukhan, V. V. (1997). Immobilization of analytical reagents on support surfaces. *Russian Chemical Reviews*, 66:7, 702-712.
27. Sarkar, A.R., Datta, P.K., Sarkar, M. (1996). Sorption recovery of metal ions using silica gel modified with salicylaldehyde. *Talanta*, 43, 1857-1862.
28. Zaporozhets, O.A. (1994). Analytical Application of Silica Gel Modified with Didecylaminoethyl- β -Tridecylammonium Iodide. *Talanta*, 41, 2067-2071.
29. Zaporozhets, O. A., Petrunick, N., Sukhan, V. (1999). Determination of Ag(I), Hg(I) and Pb (II) by using silica gel loaded with dithizone and zinc dithizonate., *Talanta*, 50, 865-873.
30. Kocjan, R. (1999). Retention of some metal ions and their separation on silica gel modified with Acid Red 883-4. *Microchimica Acta*, 131, 153-158.
31. Ferreira S.L.C, Brito C.F. (1999). Separation and Preconcentration of Cobalt after Sorption onto Amberlite XAD-2 Loaded with 2-(2-Thiazolylazo)-p-cresol. *Analytical Sciences*, 15, 189-192.
32. Tong, A., Akama, Y., Tanaka, S. (1990). Pre-concentration of copper, cobalt and nickel with 3-methyl-1-phenyl-4-stearoyl-5-pyrazolone loaded on silica gel. *Analyst*, 115, 947-949.
33. Mahmoud, M.E., Soliman, E.M. (1997). Silica-immobilized formylsalicylic acid as a selective for the extraction of iron (III). *Talanta*, 44, 15-22.

34. Liu P., Pu Q., Su Z. (2000). Synthesis of silica gel immobilized thiourea and its application to the on-line preconcentration and separation of silver, gold and palladium. *Analyst*, 125, 147-150.
35. Liu, P., Q., Su, Z. (1998) Application of 2-mercaptobenzothiazole-modified silica gel to on-line preconcentration and separation of silver for its atomic absorption spectrometric determination. *Analyst*, 123, 239-243.
36. Kubota, L.T., Moreira, J.C., Gushiken, Y. (1989). Adsorption of metal ions from ethanol on an iminosalicyl-modified silica gel. *Analyst*, 114, 1385-1388.
37. Garg, B.S., Sharma, R.K., Bist, J.S., Bhojak, N., Mittal, S. (1999). Separation and preconcentration of metal ions and their estimation in vitamin, steel and milk samples using o-vainillin-immobilized silica gel. *Talanta*, 48, 49-55.
38. Kim, J.S., Yi, J. (1999). The removal of copper ions from aqueous solution using silica support immobilized with 2-hydroxy-5-nonylacetophenoneoxime. *Separation Science and Technology*, 34, 2957-2971.
39. Goswami, A., Singh, A. (2002). 1,8-Dihydroxyanthraquinone anchored on silica gel: synthesis and application as solid phase extractant for lead (II), zinc (II) and cadmium (II) prior to their determination by flame atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 58, 669-678.
40. Pourreza, N., Zolgharnein, J., Kiasat, A.R., Dastyar, T. (2010). Silica gel-polyethylene glycol as a new adsorbent for solid phase extraction of cobalt and nickel and determination by flame atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 81, 773-777.
41. Khan, A., Mahmood, F., Younas Khokhar, M., Ahmed, S. (2006). Functionalized sol-gel material for extraction of mercury (II). *Reactive and Functional Polymers*, 66, 1014-1020.
42. Bois, L., Bonhommé, A., Ribes, A., Pais, B., Raffin, G., Tessier, F. (2003). Functionalized silica for heavy metal ions adsorption. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 221, 221-230.
43. Hassanien, M.M., Abou-El-Sherbini, K.S. (2006). Synthesis and characterisation of morin-functionalized silica gel for the enrichment of some precious metal ions. *Talanta*, 68, 1550-2559.
44. Cui, Y., Chang, X., Zhu, X., Luo, H., Hu, Z., Zou, X., He, Q. (2007). Chemically modified silica gel with p-dimethylaminobezaldehyde for selective solid-phase extraction and preconcentration of Cr(III), Cu(II), Ni(II) Pd (II) and Zn(II) by ICP-OES. *Microchemical Journal*, 87, 20-26.
45. Ngeantae, W., Aeungmaitrepirom, W., Tuntulani T. (2007). Chemically modified silica gel with aminotiocamidoanthraquinone for solid phase extraction and preconcentration of Pb(II), Cu(II), Ni(II), Co(II) and Cd(II). *Talanta*, 71, 1075-1082.
46. Zhu, X., Chang, X., Cui, Y., Zou, X., Yang, D., Hu, Z. (2007). Solid phase extraction of trace of Cu(II), Fe(III) and Zn(II) with silica gel modified with curcumin from biological and natural water samples by ICP-OES., *Microchemical Journal*, 86, 189-194.

47. Simpson, N.J.K. (2000). *Solid Phase Extraction Principles, Techniques and Applications*. New York: Marcel Dekker.
48. Addolmohammed-Zadeh, H., Galeh-Assadi, M., Shabkhizan, S., Mousazadeh H. (2011). Sol-gel processed pyridinium ionic liquid-modified silica as a new sorbent for separation and quantification of iron in water samples. *Arabian Journal of Chemistry*, doi:10.1016/j.arabjc.2011.07.006
49. Yu, H., Sang, H., Chen, M. (2011). Dithizone immobilized silica gel on-line preconcentration of trace copper with detection by flame atomic adsorption spectrometry. *Talanta*, 85, 625-630.
50. Safani, A., Iranpoor, N., Saghir, N., Momeni, S. (2006). Glycerol-silica gel: A new solid sorbent for preconcentration and determination of traces of cobalt (II) ion. *Analytica Chimica Acta*, 569, 139-144.
51. Li, M. (2014). Preparation and characterization of multi-carboxyl-functionalized silica gel for removal of Cu(II), Cd(II), Ni(II) and Zn(II) from aqueous solution. *Applied Surface Science*, 314, 1063-1069.
52. Fang, G., Chen, J., Wang, J., He, J., Wang., S. (2010). N-Methylimidazolium ionic-liquid functionalized silica as a sorbent for selective solid phase extraction of 12 sulfonylurea herbicides in environmental water and soil samples. *Journal of Chromatography A.*, 1217, 1567-1574.
53. Han, D., Fang, G., Yun, X. (2005). Preparation and evaluation of a molecularly imprinted sol-gel material for on-line solid phase extraction coupled with high performance liquid chromatography for the determination of trace pentachlorophenol in water samples. *Journal of Chromatography A.*, 1100, 131-136.
54. Xie, F., Lin, X., Wu, X., Xie, Z. (2008). Solid phase extraction of Pb(II), Cu(II), Cd(II) and Ni(II) using gallic acid-modified silica gel prior to determination by flame atomic adsorption spectrometry. *Talanta*, 74, 836-843.
55. Ofudje, E.A., Williams, O.D., Asogwa, K. K., Awotula, A.O. (2013). Assessment of Langmuir, Freundlich and Dubinin-Radushkevich adsorption isotherms for the biosorption of Mn (II) ions from aqueous solution by untreated and acid-treated corn shaft. *International Journal of Scientific & Engineering Research*. 4, 1628-1634.
56. Dada, A.O., Olalekan, A.P., Olatunya, A.M., Dada, O. (2012). Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of Zn²⁺ unto phosphoric acid modified rice husk. *IOSR Journal of Applied Chemistry*. 3, 38-45.
57. Foo, K.Y., Hameed, B.H. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, 156, 2–10
58. Kiran I, A. T. (2006). Biosorption kinetics and isotherm studies of Acid Red 57 by dried *Cephalosporium aphidicola* cells from aqueous solution. *Biochemistry Engeneering Journal*, 197-203.

59. Burriel Martí, F., Lucena Conde, F., Arribas Jimeno, S., Hernández Méndez, J. (1985). *Química analítica cualitativa*. Thomson: España.
60. Hampel, C.A. (1968). *The Encyclopedia of the Chemical Elements*. Illinois: Reinhold Book Corporation.
61. Castrejón, R. (2014). Los 10 mayores productores de plata, listado del 2014. California, E.U.: White Digital Media. <http://www.businessreviewamericalatina.com/top10/1146/Los-10-mayores-productores-de-plata-listado-del-2014>.
62. Mendoza-Tolentino Y., Galán-Vidal C., Páez-Hernández M.E. (2014). *Avances recientes en técnicas de recuperación de plata*. Boletín PADI. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo: Hidalgo.
63. Mees, C.E.K, James, T.H. (1996). *The Theory of the Photographic Process*. Nueva York: The Macmillan Co.
64. Comisión Nacional del Medio Ambiente Región Metropolitana. (1998). *Guía para el control y la prevención de la Contaminación Industrial*. Santiago de Chile. Consultado el 27 de octubre de 2015, en http://www.sinia.cl/1292/articles-37620_pdf_aves.pdf.
65. Norasikin, O., Hanapi, M., Masahiro, G. (2006). Separation of silver from photographic wastes by emulsion liquid membrane system. *Journal of Membrane Science*. 282, 171-177.
66. Eastman Kodak Company. (1996). *Recovering Silver from Photographic Processing Solutions*. Agosto 16, 2014, de KODAK Publications, U.S.A. [En línea]. <http://www.kodak.com/ek/uploadedFiles/J215ENG.pdf>.
67. Gobierno de Argentina. (17 enero 1992). LEY NACIONAL N° 24051 de “Residuos Peligrosos”. Generación, Manipulación, Transporte, Tratamiento y Disposición Final de Residuos. Boletín Oficial.
68. Secretaría de Medio Ambiente y Recurso Naturales. (2 de marzo de 2007). *Criterios para determinar las concentraciones de remediación de suelos contaminados por arsénico, bario, berilio, cadmio, cromo hexavalente, mercurio, níquel, plata, plomo, selenio, talio y/o vanadio*. Norma Oficial Mexicana NOM-147-SEMARNAT/SSAI-2004. Diario Oficial de la Federación.
69. Kodak Eastman Company. (1999). *La tecnología de la recuperación de la plata en las plantas de procesamiento Fotográfico*. Consultado el 15 de octubre de 2015 en http://www.kodak.com/eknec/documents/ff/0900688a80054aff/J-220_ESL.pdf.
70. Petrova, T. M., Tzaneva B., Fachikov L., Hristov J. (2013). Silver recovery from spent photographic solutions by a magnetically assisted particle bed. *Chemical Engineering and Processing*. 71, 83-96.
71. Dornelles, A. F. A., Dos Santos, V. S., Moura, B. A. (2014). Metals recovery from galvanic sludge by sulfate roasting and thiosulfate leaching. *Minerals Engineering*, 60, 1–7.
72. Yurkanis Bruice, P. (2008). *Química Orgánica*. México: Prentice Hall.

73. Smirnov, K.S. (1993). Vibrational spectrum of the geminal hydroxyl groups on a silica surface. A molecular dynamics study. *Vibrational Spectroscopy*, 4, 255-259.
74. Durán, A., Serna, C., Fornes, V., Fernandez-Navarro, J.M. (1986). Structural considerations about SiO₂ glasses prepared by sol-gel. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 82, 69-77.
75. Boyd, I.W. (1987). Deconvolution of the infrared absorption peak of the vibrational stretching mode of silicon dioxide: Evidence for structural order. *Applied Physics Letters*, 51, 418.
76. Lange, P., Schnakenberg, U., Ullerich, S., Schliwinski, H. J. (1990). Disorder in vitreous SiO₂: The effect of thermal annealing on structural properties. *Journal of Applied Physics*, 68, 3532-3537.
77. Mulder, M. (1996). *Basic Principles of Membrane Technology*. New York: Kluwer Academia Publishers.
78. Pérez-Quintanilla, D., Del Hierro, I., Fajardo, M., Sierra I. (2007). Cr(VI) adsorption on functionalized amorphous and mesoporous silica from aqueous and non-aqueous media. *Materials Research Bulletin*, 42, 1518–1530.
79. Puigdomenech, I. (1998). Medusa-Hydra Chemical Equilibrium Software. Estocolmo, Suecia: Inorganic Chemistry Department, Technology Institute.
80. Wang, L., Xinga, R., Liu, S., Yu, H., Qina, Y., Li, K., Feng, J., Li, R., Pengcheng, L. (2010). Recovery of silver (I) using a thiourea-modified chitosan resin. *Journal of Hazardous Materials*, 180, 577-582.
81. Gherrou, A., Kerdjoudj, H., Molinari, R., Drioli, E. (2002). Removal of silver and copper ions from acidic thiourea solutions with a supported liquid membrane containing D₂EHPA as carrier. *Separation and Purification Technology*, 28, 235–244.
82. Cabuk, A., Akar, T., Tunali, S., Tabak, O. (2006). Biosorption characteristics of Bacillus sp. ATS-2 immobilized. *Journal of Hazardous Materials*, 136, 317-323.
83. Comisión Nacional del Medio Ambiente (CONAMA). (1999). Guías para el control y prevención de la contaminación ambiental. Laboratorios Fotográficos, Santiago de Chile, Chile. <http://docplayer.es/7402577-Laboratorios-fotograficos.html>.
84. Ringbom, A. (1979). Formación de complejos en química analítica. Madrid: Alhambra.