

Título: LÍQUIDOS IÓNICOS COMO ALTERNATIVA SOSTENIBLE EN LA MICROEXTRACCIÓN LÍQUIDA DE METALES TRAZA EN AGUAS NATURALES MEDIANTE SISTEMAS CAPILARES

Nombre: Herce Sesa, Belen

Universidad: Universidad de Cádiz

Departamento: Química analítica

Fecha de lectura: 13/12/2019

Mención a doctor europeo: concedido

Programa de doctorado: Programa de Doctorado en Gestión y Conservación del Mar por la Universidad de Cádiz

Dirección:

> **Director:** CARLOS MORENO AGUILAR

> **Codirector:** JOSÉ ANTONIO LÓPEZ LÓPEZ

Tribunal:

> **presidente:** ESTEBAN ALONSO ÁLVAREZ

> **secretario:** CAROLINA MENDIGUCHÍA MARTÍNEZ

> **vocal:** Alberto Figoli

Descriptor:

> QUIMICA ANALITICA

> QUIMICA AMBIENTAL

> PROCESOS DE EXTRACCION LIQUIDO-LIQUIDO

El fichero de tesis no ha sido incorporado al sistema.

Resumen: Durante los últimos años, en línea con los objetivos de la Química Verde, las técnicas de microextracción han ganado protagonismo en la preparación de muestras para el análisis de trazas metálicas en muestras ambientales. Entre ellas, se puede destacar la microextracción líquida mediante el uso de capilares de fibra hueca (HF-LPME), que utiliza un soporte para la disolución orgánica, aumentando la simplicidad del proceso y mejorando la reproducibilidad de los resultados con respecto a otras técnicas de microextracción líquida. En esta técnica, el capilar se sumerge en la muestra que contiene el metal y este es transportado a través de los poros del capilar hasta su interior. Para ello, los poros son impregnados con una disolución orgánica, que contiene un reactivo que permite enlazar al metal y transportarlo hasta la disolución receptora en su interior. Los sistemas HF-LPME pueden utilizarse con configuración en dos o en tres fases en función de la disolución receptora empleada.

No obstante, existen una serie de aspectos que deben mejorarse para alcanzar su aplicabilidad como herramienta de rutina en el análisis de metales en aguas naturales. Por una parte, estos sistemas presentan

una estabilidad de la disolución orgánica en los poros del capilar mejorable, al producirse pérdidas hacia la muestra que afectan al proceso de extracción. Por otro lado, en aguas salinas e hipersalinas su aplicabilidad está limitada, debido a la escasa disponibilidad de reactivos eficaces para la extracción de metales en este tipo de muestras.

En esta Tesis Doctoral se plantea el uso de líquidos iónicos (ILs) como alternativa a los disolventes orgánicos tradicionales, con el objetivo principal de desarrollar nuevos sistemas de extracción y preconcentración para la cuantificación de trazas y subtrazas metálicas en aguas naturales, especialmente en agua de mar, de uso sencillo, directo y más respetuoso con el medioambiente.

Para ello, se han incorporado a los capilares de fibra hueca los líquidos comerciales Aliquat® 336 y Cyphos® 101, así como dos líquidos iónicos de síntesis propia basados en tioglicolato: acetato de hexilsulfanil trioctilmetilamonio [N1888] [C6SAc] y acetato de hexilsulfanil trioctilmetilfosfonio [P1888] [C6SAc] (Artículos I, II y III).

En primer lugar, se ha estudiado la capacidad extractiva de los líquidos iónicos frente a diversas matrices reales, evaluando la cantidad de metal retirado de la muestra. En todos los casos se han optimizado los sistemas de extracción, estudiando la influencia del pH de la muestra, la concentración de líquido iónico, así como, el tiempo y la velocidad de agitación. También se ha considerado el efecto de la salinidad y de la presencia de materia orgánica en la muestra sobre las eficacias de extracción, evaluando al mismo tiempo la estabilidad de la fase orgánica mediante la cuantificación de las pérdidas de líquido iónico que se producen desde la barra de disolvente hacia la muestra durante la extracción. Una vez optimizados, estos sistemas de microextracción han sido aplicados en matrices reales con distintas características entre las que destacan: agua de drenaje ácido de minas, aguas salinas e hipersalinas, agua de red y agua procedente de una Estación Depuradora de Aguas Residuales (E.D.A.R).

El líquido iónico Aliquat® 336 se utilizó para la extracción de plata y cadmio en matrices salinas (Artículo I). Los resultados obtenidos en este trabajo mostraron una alta capacidad para extraer los clorocomplejos que forman ambos metales en este tipo de matrices mediante su intercambio iónico con el anión Cl⁻ presente en el líquido iónico, siendo su extracción independiente de la concentración de materia orgánica presente en la muestra. Por otro lado, el líquido iónico Cyphos® 101 se empleó para extraer Ag, Cd y Pd en matrices salinas y no salinas (Artículo II). En este trabajo los resultados obtenidos mostraron una alta capacidad para extraer los clorocomplejos que forman los metales en este tipo de matrices mediante su intercambio iónico con el anión Cl⁻ presente en el líquido iónico en matrices salinas, así como la existencia de un mecanismo de asociación iónica que permite la extracción de estos en matrices no salinas. Además, se observó que la presencia de materia orgánica en la muestra tiene influencia en la eficacia de extracción de los metales, especialmente en matrices no salinas.

Con el objetivo de mejorar la selectividad de los líquidos iónicos, y ampliar a otros metales se sintetizaron los líquidos [N1888] [C6SAc] y [P1888] [C6SAc] que fueron utilizados para la extracción de Ag, Cd, Cu, Ni y Zn en matrices salinas e hipersalinas (Artículo III). Con ambos líquidos iónicos se ha observado que la extracción depende de la especiación del metal, siendo esta más eficiente para cadmio y plata en condiciones salinas. A pesar de que estos líquidos presentan rendimientos algo más bajos que los obtenidos con los líquidos comerciales, los líquidos sintetizados permiten la extracción simultánea, junto a cadmio y plata, de otros metales

no extraídos con Aliquat® 336 y Cyphos® 101, como son Cu, Ni y Zn.

Posteriormente, tras evaluar la capacidad extractiva de los distintos ILs, se ha realizado la aplicación de las barras de disolvente en la preparación de muestras con el objetivo de determinar metales en agua de mar (Artículos IV, V y VI). En este caso se ha tomado como variable respuesta la preconcentración selectiva de los metales dentro de la disolución receptora.

En concreto, dados los buenos resultados obtenidos para la extracción de los clorocomplejos de cadmio, presentes en agua de mar ($\text{CdCl}_n(n-2)^-$), mediante intercambio iónico con el ión Cl^- presente en el líquido iónico Aliquat®336 (Artículo I), se ha llevado a cabo la preconcentración en barras de disolvente (SBME) y posterior determinación del contenido total de cadmio en agua de mar utilizando los sistemas capilares con una configuración en tres fases sin alterar las condiciones naturales en la muestra (Artículo IV).

Igualmente, aprovechando la capacidad del Aliquat®336 para extraer las especies $\text{AgCl}_n(n-1)^-$ de aguas marinas, en el Artículo V se ha utilizado este líquido iónico en las barras de disolvente para la determinación del contenido total de plata en agua de mar, al nivel de los ng/L, utilizando una configuración en dos fases, lo que permite simplificar el montaje y la manipulación del sistema de microextracción.

Asimismo, en el Artículo VI, las barras de disolvente basadas en el líquido iónico Cyphos® 101, con configuración en dos fases, han sido aplicadas para la especiación de plata gracias a la extracción selectiva de las especies $\text{Ag-AgCl}_n(n-1)^-$ presentes en agua de mar, y a la estimación de la fracción de plata complejada con la materia orgánica en el océano en condiciones naturales.

Finalmente, en el Artículo VII se realiza una revisión crítica del uso de los líquidos iónicos para preparación de muestras en el análisis de metales, profundizando mecanismos de extracción y selectividad en relación con su estructura química. Asimismo, se presentan las aplicaciones más recientes de los ILs en distintas técnicas de microextracción para la determinación de metales en aguas naturales.

En definitiva, la incorporación de líquidos iónicos en los sistemas de microextracción líquida con barras de disolvente ha permitido el desarrollo de nuevos sistemas de extracción y preconcentración para el análisis de trazas metálicas en aguas naturales, especialmente en agua de mar, de uso sencillo, directo y más respetuoso con el medioambiente.