

00550 10

UNAM
POSGRADO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN
CIENCIAS QUÍMICAS

CARACTERIZACIÓN DE LAS MEMBRANAS POLIMÉRICAS
DE INCLUSIÓN PARA LA SEPARACIÓN DE INDIO

T E S I S
PARA OPTAR POR EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA
MINERVA MONROY BARRETO



Ciencias
Químicas

México, D. F.

2002

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES Y ENSEÑANZA DE QUÍMICA
MEXICO, D.F. 1960

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE Dr. Joaquín Palacios Alquisira
VOCAL Dr. José Saniger Blesa
SECRETARIO Dr. José Luz González Chávez
PRIMER SUPLENTE Dra. Josefina De Gyves Marciniak
SEGUNDO SUPLENTE Dra. Adriana Morales Pérez

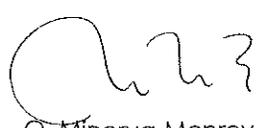
LUGAR DONDE SE DESARROLLÓ EL TRABAJO:

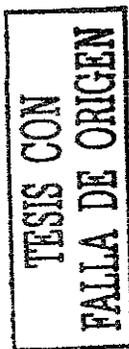
Laboratorio 113, División de Estudios de Posgrado, Facultad de Química,
UNAM.

ASESOR


Dr. Eduardo Rodríguez de San Miguel Guerrero

SUSTENTANTE


Q. Minerva Monroy Barreto





AGRADECIMIENTOS

Agradezco a las siguientes instituciones que hicieron posible la realización de este trabajo:

Universidad Nacional Autónoma de México, UNAM.

Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, CONACyT, por la beca otorgada durante el periodo de (2001-2002).

Dirección General de Estudios de Posgrado (DGEP) por la beca para estudios de maestría (2000-2002).

Así mismo se agradece el apoyo económico de los siguientes proyectos:

DGAPA-UNAM IN 106000
CONACYT 38061-U

A la Q. Margarita Portilla Bauza, por los análisis térmicos realizados en el Laboratorio de Análisis Térmico de la USAI de la Facultad de Química de la UNAM.

Al Dr. José Saniger Blesa y al Físico José Guadalupe Bañuelos Muñeton del Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico de la UNAM por la ayuda en los estudios de microscopía de fuerza Atómica.

Yo, _____ de la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico el contenido de mi trabajo recabado en _____

NOMBRE: Minerva Montoya Barreto

FECHA: 18/11/02

FIRMA: Ch23

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Partes de este trabajo fueron presentados en los siguientes congresos:

Preparación y caracterización de las membranas poliméricas de inclusión para la permeación de indio. M. Monroy, E. Rodríguez de San Miguel, J. de Gyves. XVI Congreso Nacional de Química Analítica Querétaro, Qro., 15-17 de agosto de 2001.

Caracterización de las membranas poliméricas de inclusión (MPI) usadas para la separación de indio mediante análisis térmico. M. Monroy Barreto, J. de Gyves M. Portilla Bauza. E. Rodríguez de San Miguel, Marciniak. XXV Congreso Latinoamericano de Química, 22-26 de septiembre de 2002. Cancún, Q. Roo, México.

ÍNDICE

	Pag.
1. Introducción	1
2. Fundamentos	1
2.1 Clasificación de membranas	1
2.2 Caracterización de membranas	4
2.3 Permeabilidad	6
2.4 Análisis Térmico	8
2.4.1 Calorimetría de barrido diferencial y análisis diferencial	9
2.4.2 Termogravimetría	11
2.4.3 Aplicaciones	12
2.4.4 Caracterización	13
2.5 Microscopía de fuerza atómica	19
2.5.1 MFA de contacto	21
2.5.2 MFA de no contacto	24
2.5.3 MFA de contacto intermitente	26
2.5.4 Aplicaciones	27
2.6 Separación indio/hierro	29
2.6.1 Extracción líquido-líquido de indio	30
2.6.2 Extracción líquido-líquido de hierro	31
2.6.2 Separación cinética In(III)/Fe(III)	32
3. Objetivos	40
3.1 <i>Objetivo general</i>	40
3.2 <i>Objetivos específicos</i>	40
4. Parte experimental	41
4.1 Reactivos	41
4.2 Instrumental	41
4.3 Preparación de las membranas	42
4.4 Determinación de permeabilidad	43
5. Resultados y discusión	47
5.1 Permeabilidad	47
5.1.1 Membranas con NPOE	47
5.1.1.1 Optimización de las cantidades del soporte plastificante y extractante	47
5.1.1.2 Efecto del calor en la preparación de la membrana	49
5.1.1.3 Asimetría de la membrana	51
5.1.1.4 Influencia del agua	53
5.1.1.5 Durabilidad de la membrana	55
5.1.1.6 Influencia del plastificante	56
5.1.2 Membranas con TBEP	61
5.1.2.1 Optimización de las cantidades de extractante	61

5.1.2.2 Asimetría de las membranas	62
5.1.2.3 Efecto de la humectación en las membranas de TBEP	63
5.1.2.4 Durabilidad de la membrana	64
5.1.2.5 Comparación de las membranas con NPOE y TBEP	65
5.1.2.6 Selección del medio	67
5.2 Caracterización de membranas por Análisis Térmico y Microscopía de Fuerza Atómica	70
5.2.1 Membranas	70
5.2.2 Relación entre la composición y permeabilidad	73
5.2.3 Análisis térmico	79
5.2.3.1 Contribución de los componentes de la membrana a los resultados de DSC	80
5.2.3.2 Influencia del agua en las transiciones térmicas de las membranas	83
5.2.3.3 Análisis de las muestras	90
5.2.4 Microscopía de Fuerza Atómica	96
5.2.4.1 Verificación de la asimetría de la membrana	97
5.2.4.2 Análisis de las membranas localizadas en los extremos de composición	99
5.3 Separación Indio/Hierro	105
5.3.1 Influencia de la relación indio/hierro	105
5.3.2 Influencia del plastificante	109
6. Conclusiones	115
7. Perspectivas	116

1. INTRODUCCIÓN

El estudio de membranas se ha desarrollado progresivamente durante los últimos 20 años; éstas han sido aplicadas a varios procesos: tales como: desalinación y purificación de agua, ultrafiltración, pervaporación, separación de gases, hemodiálisis, eliminación controlada de drogas, ingeniería genética, etc.). Este desarrollo ha estimulado la síntesis de polímeros y el diseño de nuevas configuraciones de membranas.

Como se ha mencionado las técnicas a base de membranas pueden resolver una amplia gama de problemas de separación, pues cada membrana (estructura de membrana) ayuda a resolver algún problema en específico. Las membranas pueden diferir significativamente en su estructura y consecuentemente en su funcionalidad. Se han realizado muchos intentos para relacionar la estructura de la membrana (tamaño de poro, distribución, volumen libre, cristalinidad, etc.) a los fenómenos de transporte, en un esfuerzo para entender mejor los problemas de separación y posiblemente predecir el tipo de estructura necesaria para una separación dada.

Recientemente, sistemas que utilizan membranas poliméricas de inclusión (MPI) han demostrado ciertas ventajas para el aspecto de separación: (i) configuración sencilla, (ii) alta selectividad y (iii) alta durabilidad. Por estas razones el presente trabajo se ha enfocado en la preparación de MPI bajo condiciones y postratamiento de membrana diferentes, variando los plastificantes y la composición de la membrana. A su vez se ha realizado la caracterización de ellas usando análisis térmico y microscopía de fuerza atómica para determinar: (i) el cambio que sufre un polímero al calentarse y (ii) la morfología superficial de la membrana, respectivamente. También se determinó el transporte de indio con el objeto de establecer posibles relaciones entre estas propiedades y la

permeación observada para consecuentemente seleccionar la membrana con las características de funcionamiento apropiadas para la separación indio/hierro

REFERENCIAS

¹ Tsujita, Y., The Physical Chemistry of Membranes, en Membrane Science and Technology. Ed. Marcel Dekker, Inc. Cap 1, Nueva York, 1992.

2. FUNDAMENTOS

Las técnicas con membranas permiten la separación, concentración o fraccionamiento de solutos presentes en corrientes fluidas de cualquier naturaleza (acuosa u orgánica) procedentes de la industria química, alimentaria, etc. y ello tanto para corrientes de alimentación como residuales. Son en realidad sistemas de filtración sofisticados en donde se pueden abordar separaciones de especies químicas de tamaños inferiores a una micra (Tabla II.1). Los procesos en las membranas se basan en diferentes principios o mecanismos de separación, donde la membrana es el corazón del proceso y puede considerarse como una barrera permselectiva entre dos fases. Una representación esquemática se muestra en la figura 2.1

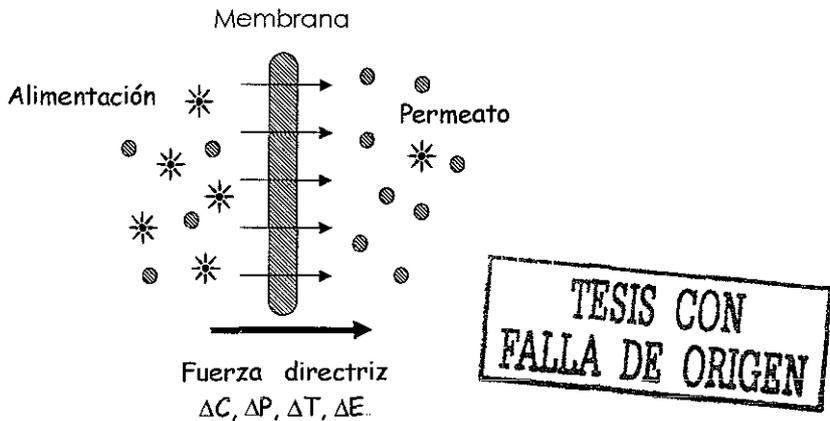


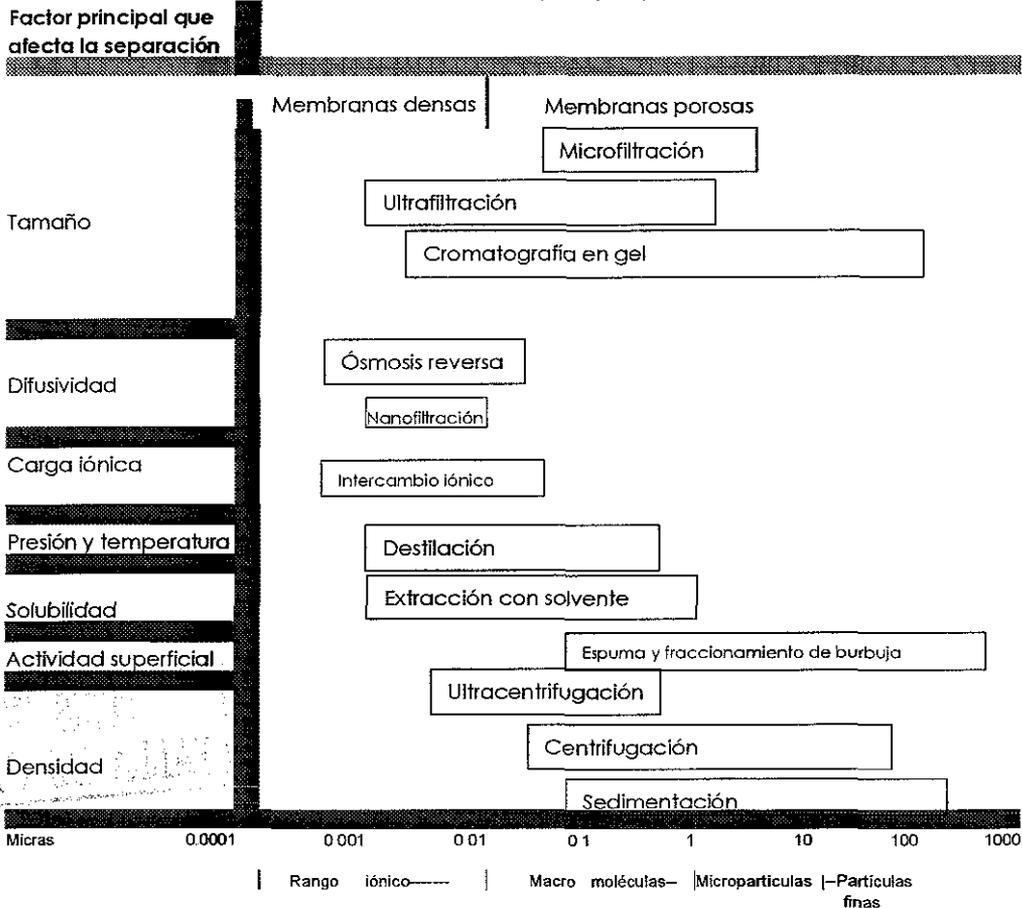
Fig. 2.1 Representación esquemática de un sistema de dos fases separado por una membrana

2.1 Clasificación de membranas

Una membrana puede ser gruesa o delgada, su estructura puede ser homogénea o heterogénea, el transporte puede ser activo o pasivo, el

transporte pasivo puede ser dirigido por una diferencia de presión, concentración o temperatura, las membranas pueden ser naturales o sintéticas, neutras o cargadas¹.

TABLA II.1. Relación entre el diámetro de poro y los procesos de separación².



Las membranas se pueden clasificar desde diferentes puntos de vista atendiendo su:

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

- ♣ **Naturaleza:** biológicas o sintéticas. Difieren tanto en su estructura como en su funcionalidad.
- ♣ **Morfología o estructura:** simétricas o asimétricas. La estructura de la membrana determina sus propiedades de separación y aplicación.
 - ❖ **Simétricas:** Pueden ser porosas o no porosas. Su resistencia a la transferencia se debe a su grosor (10-200 micras).
 - ❖ **Asimétricas:** Compuestas de una capa densa (0.1-0.5 micras). Soportada en un sustrato poroso (50-150 micras). También pueden estar formadas por composites, materiales de distinta naturaleza química³.

La estructura de la membrana es muy importante para entender los mecanismos de separación y permeación de las pequeñas moléculas que pasan a través de las membranas poliméricas. En cuanto a su estructura las membranas pueden ser fundamentalmente porosas y densas.

Membranas porosas. En este tipo de membranas el tamaño de poro (y distribución de poros) determina cuales partículas o moléculas serán retenidas y cuales pasarán a través de la membrana. De aquí, que el material es de poca importancia para determinar el funcionamiento de la membrana.

Membranas densas. Dentro de éstas se encuentran las membranas de polidimetilsiloxano y ésteres de celulosa. Son aquellas cuya estructura se considera en un estado líquido (plástico) o un estado vítreo, dependiendo de su temperatura de transición vítrea, excepto en las membranas densas cristalinas. Las membranas no porosas se usan para efectuar separaciones a nivel molecular. En este caso la naturaleza química y la morfología de la membrana polimérica son los factores importantes a considerar en las interacciones entre el polímero y los permeatos. El transporte a través de

membranas no porosas ocurre por mecanismos de difusión y la separación se alcanza por diferencias de solubilidad o difusividad.

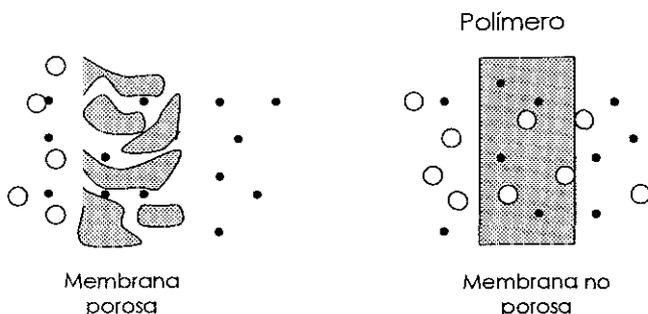


Fig 2.2 Representación de una membrana porosa y una no porosa.

2.2 Caracterización de membranas

La caracterización de la membrana permite la determinación de propiedades estructurales y morfológicas. Por esta razón el primer requerimiento después de la preparación de la membrana es caracterizarla usando diferentes técnicas. Al tener interacciones diferentes con las partículas, cada tipo de membranas (porosas y no porosas) basan su caracterización en diferentes parámetros.

Las membranas porosas basan su caracterización en:

Parámetros relacionados con la estructura. Determinación del tamaño de poro, distribución del tamaño de poro, grosor de la capa y porosidad.

Parámetros relacionados con la permeación. Determinación de los parámetros de separación usando solutos que son más o menos retenidos por la membrana.

Las membranas densas no pueden ser caracterizadas por técnicas que involucren principalmente el tamaño de poro y su distribución en la membrana por lo señalado anteriormente; en este caso es importante la

determinación de propiedades físicas relacionadas a su estructura química. Por esto se usan técnicas que ayudan a describir su permeabilidad, su superficie y otras propiedades físicas

Varias técnicas físicas pueden usarse para caracterizar los parámetros que afectan la permeabilidad. Tales técnicas determinan principalmente la morfología de la membrana. Dos parámetros estructurales que afectan la permeabilidad muy fuertemente son la temperatura de transición vítrea (T_g) y la cristalinidad. Sólo los polímeros exhiben una configuración de cadena regular capaz de cristalizar. Dos factores importantes en la investigación de cristalización de polímeros son: el grado de cristalinidad y el tamaño y la forma de las regiones cristalinas. El grado de cristalinidad da la fracción de material cristalino en el polímero semipermeable. En este caso, la región cristalina está dispersa a través de una fase amorfa (continua). Ya que el transporte procede principalmente vía la región amorfa, es muy importante conocer el grado de cristalinidad en el polímero. De aquí que la caracterización de la cristalinidad proporciona información que puede relacionarse directamente al comportamiento de permeabilidad.

La temperatura de transición vítrea y el grado de cristalinidad son los parámetros más conocidos de polímeros comercialmente disponibles. Estos pueden determinarse con técnicas simples; los valores de T_g pueden determinarse por calorimetría diferencial de barrido (DSC) o análisis térmico (DTA) y el grado de cristalinidad puede determinarse por DSC, DTA, difracción de rayos "X", medidas de densidad y por espectroscopías (IR y RMN).

Es frecuente alterar las propiedades de la superficie de la membrana, por ejemplo, para reducir la adsorción o para introducir grupos específicos que puedan usarse por afinidad con las membranas. La modificación de la superficie puede usarse como un método para cambiar las propiedades

de separación de un material. Algunas técnicas para el análisis de superficie son:

Espectroscopía fotoelectrónica de rayos "X".

Espectrometría de masa de ion secundario.

Espectroscopia electrónica Auger.

Reflectancia total atenuada – FTIR.

Microscopio de fuerza atómica.

En el presente trabajo, la caracterización de MPI se realizó a través del estudio de la permeabilidad, parámetros estructurales (por análisis térmico) y morfología superficial (por microscopia de fuerza atómica).

2.3 PERMEABILIDAD

La permeabilidad es el término que describe la difusión de las partículas a través de la membrana. La permeabilidad es selectiva y dependiente de la presencia de moléculas específicas enlazadas a la membrana con afinidad a un grupo selecto de sustancias relacionadas químicamente. Los sustratos no atraviesan la membrana por ellos mismos pero son transportados como un complejo sustrato-acarreador⁴.

Hasta el momento, se han encontrado dos mecanismos de transporte facilitado para las MPI: difusión y de salto a sitio fijo (de fixed-site jumping).

- ♣ Difusión del acarreador. Este mecanismo ha sido reportado por algunos autores⁵, entre ellos Paugam⁶ y colaboradores para el transporte de iones cobre a través de una membrana de triacetato de celulosa conteniendo ácido láurico como acarreador y tris(2-etilhexil)fosfato como plastificante. En este mecanismo existe una dependencia del flujo del soluto en función de la concentración del acarreador.

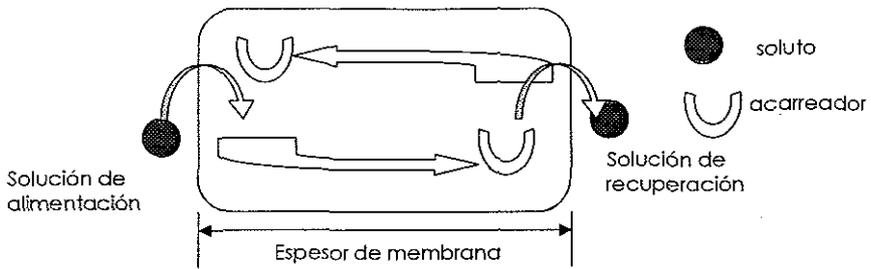


Fig. 2.3 Representación esquemática del transporte por difusión del acarreador.

- ♣ Salto a sitio fijo (fixed-site jumping). Este mecanismo se observó para el transporte de aminoácidos⁷ y sacáridos⁸ a través de membranas de triacetato de celulosa conteniendo una sal de amonio lipofílica, cloruro de trioctilmetilamonio, como acarreador. En este mecanismo, las moléculas transportadoras actúan como "piedras que se ponen para pasar un charco" y el soluto se mueve a través de la membrana brincando de un sitio fijo a otro.

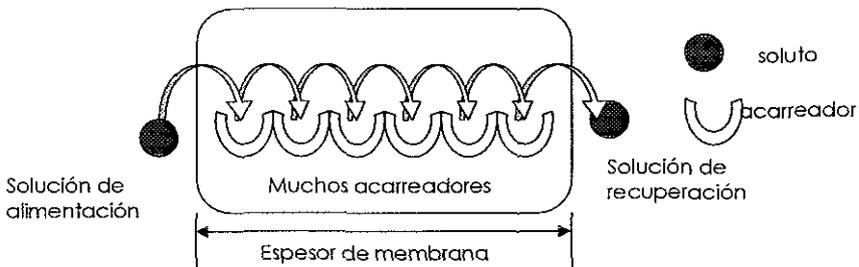


Fig. 2.4 Diagrama que muestra el mecanismo de fixed-site jumping

En este caso, el transporte es despreciable debajo de una concentración crítica observada del acarreador. Esta concentración

corresponde a la distancia entre los pequeños sitios fijos (ocupados por el acarreador) que permiten que el soluto brinque. Este mecanismo también se ha reportado para algunos metales utilizando como acarreador los éteres corona^{9, 10}.

2.4 ANÁLISIS TÉRMICO

El análisis térmico incluye un grupo de técnicas en las cuales se miden las propiedades físicas de un material en función de la temperatura. Un instrumento de análisis térmico moderno, integrado, puede medir temperaturas de transición, pérdidas de peso, energías de transición, cambios dimensionales, cambios modulares y propiedades viscoelásticas¹¹.

El análisis térmico es útil tanto en análisis cuantitativo como cualitativo. Las muestras se pueden identificar y caracterizar mediante investigaciones cualitativas de su comportamiento térmico. A partir del análisis de datos térmicos es posible obtener información respecto a la composición y estructura detallada de las diferentes fases de una muestra dada. Es posible obtener también resultados cuantitativos a partir de los cambios en peso y de entalpía que tienen lugar a medida que la muestra se calienta. Las temperaturas de los cambios de fase y de las reacciones, al igual que los calores de reacción, sirven para determinar la pureza de los materiales.

El uso de microprocesadores ha incrementado y simplificado las técnicas de análisis térmico. La muestra se calienta a una velocidad programada en un ambiente controlado dentro del horno. Los cambios en propiedades específicas en una muestra se monitorean mediante transductores especiales, los que generan señales de voltaje. Posteriormente la señal se amplifica, digitaliza y almacena en un disco magnético junto con las correspondientes respuestas directas de temperatura de la muestra¹². El esquema de la figura 2.5 representa la configuración típica de un DSC

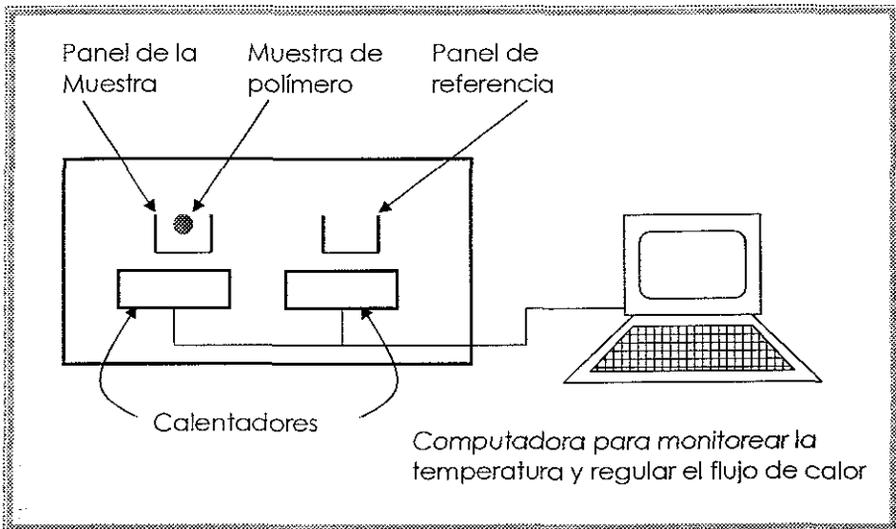


Fig. 2.5 Configuración típica de un DSC.

2.4.1 Calorimetría diferencial de barrido y análisis diferencial.

La calorimetría diferencial de barrido (DSC, de differential scanning calorimetry) se ha convertido en la técnica de análisis térmico más usada.

En esta técnica la muestra y los materiales de referencia están sujetos a un cambio de temperatura programado con precisión. Cuando ocurre una transición térmica (un cambio físico o químico que da lugar a una emisión o absorción de calor) en la muestra (M, fig 2.6), se adiciona energía térmica, bien sea a la muestra o a la referencia (R), con objeto de mantener ambas a la misma temperatura.

Debido a que la energía transferida es exactamente equivalente en magnitud a la energía absorbida o producida en la transición, el balance de energía proporciona una medición calorimétrica directa de la energía de transición. Puesto que la DSC puede medir directamente tanto la temperatura y la entalpía de una transición o el calor de una reacción,

frecuentemente se sustituye por el análisis térmico diferencial como un medio para determinar estas cantidades, excepto en ciertas aplicaciones a altas temperaturas.

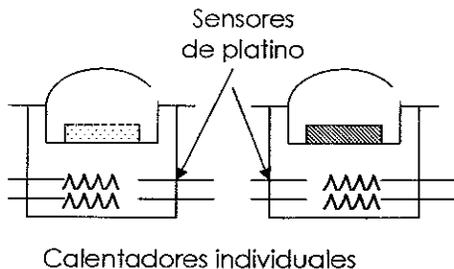


Fig. 2.6 Disposición de los sensores de temperatura en DSC.

En el análisis térmico diferencial (DTA, de differential thermal analysis), la diferencia en temperatura entre la muestra y el material de referencia térmicamente inerte se mide como función de la temperatura (generalmente la temperatura de la muestra).

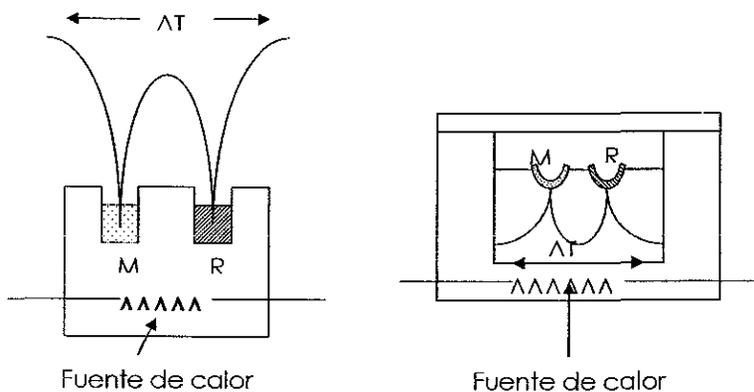


Fig. 2.7 Disposición de los sensores de temperatura en DTA

Cualquier transición que experimente la muestra da como resultado una liberación o absorción de energía por la muestra con la correspondiente desviación de su temperatura en relación a la de la referencia. Una gráfica de la diferencia de temperatura, ΔT , en función de la temperatura programada, T , indica la(s) temperatura(s) de transición y si la transición es exotérmica o endotérmica. El DTA y el análisis termogravimétrico (medición del cambio de peso en función de la temperatura) se realizan a menudo simultáneamente sobre una misma muestra¹³.

2.4.2 Termogravimetría

La termogravimetría (TG) o análisis termogravimétrico (TGA, de thermogravimetric análisis) proporciona una medición cuantitativa de cualquier cambio de peso asociado a transiciones térmicamente inducidas. Por ejemplo, la TG puede registrar directamente la pérdida en peso como una función de la temperatura o del tiempo (cuando se opera en condiciones isotérmicas) para las transiciones que involucran una deshidratación o descomposición. Las curvas termogravimétricas son características de un compuesto o material dado debido a la secuencia única de las transiciones físicas y las reacciones químicas que ocurren sobre intervalos definidos de temperatura. Las velocidades de estos procesos térmicamente inducidos son frecuentemente una función de la estructura molecular. Los cambios de peso resultan de la formación y del rompimiento de los enlaces físicos y químicos a temperaturas elevadas. Estos procesos pueden dar lugar a la formación de productos volátiles o productos de reacción que conllevan a un cambio en el peso de la muestra. Los datos obtenidos por TG son útiles en la caracterización de materiales al igual que en la investigación de la termodinámica y la cinética de las reacciones y transiciones que resultan de la aplicación de

calor a estos materiales. El intervalo de temperatura usual para la TG es desde temperatura ambiente hasta 1200 °C, tanto en atmósfera inerte como reactiva.

En TG el peso de la muestra se registra continuamente a medida que se incrementa la temperatura. Las muestras se colocan en un crisol o platillo poco profundo que se introduce en un horno sobre un soporte de cuarzo unido a una balanza de registro automático. Un brazo de cuarzo horizontal se mantiene en la posición de cero mediante la corriente que circula a través de la bobina del transductor de una balanza electromagnética. Un par de diodos fotosensibles actúa como sensor de posición para determinar el movimiento del brazo. Cualquier cambio de peso de la muestra causa una desviación del soporte, la cual es percibida por uno de los fotodiodos. El brazo regresa a la posición nula original por medio de una corriente de retroalimentación enviada de los fotodiodos a la bobina de la balanza. La corriente es proporcional al cambio de peso de la muestra.

Son típicas las velocidades de calentamiento lineales desde 5 hasta 10 °C/min. Los tamaños de muestra varían desde 1 hasta 300 mg.

2.4.3 Aplicaciones

El análisis térmico encuentra una amplia aplicación en la determinación del comportamiento térmico y de la composición de productos naturales y manufacturados. El número de aplicaciones es impresionante, pues entre otras, el análisis térmico es una herramienta poderosa y ampliamente utilizada para el estudio y la caracterización de polímeros¹⁴, también en el comportamiento térmico de compuestos inorgánicos puros, al igual que de sustancias inorgánicas, tales como silicatos, ferritas, arcillas, óxidos, cerámicas, catalizadores y vidrios. La información la proporcionan procesos como la desolvatación por fusión. la

deshidratación, la oxidación, la reducción, la adsorción y las reacciones en estado sólido. Una de las aplicaciones más importantes del análisis térmico es la obtención de diagramas de fase y el estudio de transición entre fases¹⁵.

2.4.4 Caracterización

Para la caracterización de materiales poliméricos, la termogravimetría ha sido una técnica útil para indagar la composición y rutas de degradación de estas estructuras altamente organizadas¹⁶. Con las curvas termogravimétricas obtenemos información como estabilidad térmica, temperatura a la que se inicia la descomposición y temperatura a la cual se llega a la máxima pérdida de peso¹⁷, así como también información sobre la evaporación del agua y otros solventes absorbidos físicamente¹⁸. Por otro lado se puede obtener mayor información si el equipo de TG se acopla a un equipo FTIR en donde se pueden determinar cambios en la masa de la muestra con respecto a la temperatura e identificar los productos de descomposición volátiles¹⁹.

Al estudiar el comportamiento ideal de transición de fase de un polímero por DSC llevado hasta su descomposición se obtiene una curva esquemática como la mostrada en la figura 2.8, donde se ilustran los posibles efectos del calentamiento.

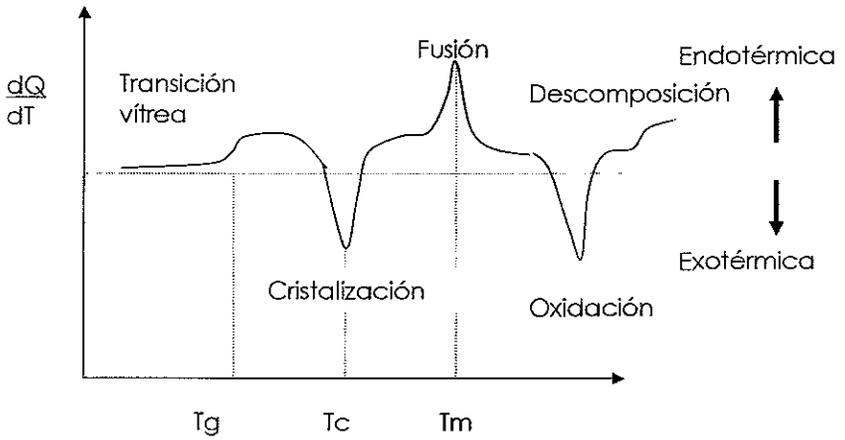


Fig. 2.8 Curva esquemática de DSC para un polímero semicristalino

Estas curvas de DSC nos permiten observar las transiciones tanto endotérmicas como exotérmicas que pueden resultar tanto de cambios físicos como de reacciones químicas, inducidas por cambios de temperatura en la muestra. Los procesos endotérmicos generalmente representan cambios físicos más que químicos; en éstos se incluyen rearrreglos cristalinos, deshidrataciones, fusiones y transiciones al estado sólido para materiales relativamente puros. Los cambios exotérmicos incluyen cristalización (ordenamiento) de un sistema metaestable, polimerización fraguado de resinas termoestables y también pueden provenir de descomposición. Otros parámetros que se pueden obtener son la temperatura de transición vítrea y el grado de cristalinidad.

Las transiciones de primer orden como la cristalización y la fusión dan picos estrechos, el área de pico es proporcional al cambio de entalpía en el polímero. Como el cambio de entalpía en el polímero está relacionado

a la cantidad de material cristalino presente, nos permite una estimación del grado de cristalinidad.

La temperatura de transición vítrea (T_g) corresponde a una transición de segundo orden. Esta transición de segundo orden se caracteriza por un desplazamiento en la línea base resultado de un cambio en la capacidad calorífica. La T_g está relacionada a la microestructura de los polímeros; los estados del polímero se dividen en estado vítreo y plástico. La sorción de pequeñas moléculas en la matriz polimérica frecuentemente disminuyen su T_g , dándose el efecto de plastificación²⁰. Muchas investigaciones²¹⁻²² han indicado que los polímeros vítreos pueden cambiar al estado plástico a una temperatura constante sólo disolviendo el plastificante, usualmente un compuesto orgánico. Las moléculas de agua también reducen la T_g de biomateriales y polímeros hidrofílicos²³ debido a que la sorción de agua modifica la estructura del material polimérico cambiando sus propiedades físicas y mecánicas.

La T_g se usa siempre para interpretar la estructura de una membrana cuando se usa análisis térmico. Un valor alto de T_g indica que la membrana posee una fracción de volumen libre mayor y por lo tanto, una estructura más relajada y viceversa²⁴.

Se sabe que la celulosa seca no muestra una T_g en el intervalo de 20 °C hasta la temperatura de descomposición. Estudios previos sobre las medidas de la capacidad calorífica (C_p) de la celulosa seca muestran que el gradiente de C_p se incrementa dependiendo de la cristalinidad de la celulosa. Cuando los grupos acetil se introducen a la cadena principal de celulosa, se puede observar una T_g . Se piensa que ella es observable cuando la distancia intermolecular se expande por la introducción de cadenas laterales y el espacio geométrico libre mejora el movimiento de las cadenas en la cadena principal²⁵.

El grado de cristalinidad puede obtenerse del área bajo el pico correspondiente a la fusión por unidad de peso del polímero. Éste da la entalpía de fusión (J/g). Para calcular la cristalinidad, debe conocerse la entalpía de fusión para el 100% del material cristalino. Datos de este tipo generalmente no están disponibles en la literatura. En estos casos, la curva de fusión debe compararse con la curva de calibración de muestras de densidad y cristalinidad conocida. La cristalinidad y la densidad están directamente relacionadas. Al aumentar el grado de cristalinidad la densidad también se incrementa porque la densidad de la región cristalina es más grande que la de la región amorfa. Esto implica que puede obtenerse información sobre el grado de cristalinidad a partir de medidas de densidad.

La cristalización del agua dentro de la red polimérica se ha investigado usando análisis térmico y se ha observado que el agua presente en los polímeros hidrofílicos presenta propiedades termodinámicas que difieren del agua libre. Se ha propuesto que el agua está presente en tres estados: (i) agua enlazada no disponible, (ii) agua enlazada disponible y (iii) agua libre^{26, 27}. Ping, Z. y colaboradores²³ reportan que el agua enlazada no disponible se absorbe sobre el polímero pero no cristaliza aún cuando las muestras saturadas de agua sean enfriadas debajo de $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$. El agua enlazada disponible cristaliza a una temperatura debajo de $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, mientras que el agua libre cristaliza a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$. Este efecto 'anómalo' del agua en los materiales poliméricos lo atribuyen al efecto de condensación capilar, al confinamiento de los cúmulos de agua por las cadenas poliméricas o a las fuertes interacciones de las moléculas de agua con los grupos polares del polímero hidrofílico, ya sea directamente o por otras moléculas de agua (fig. 2.9) Estas son las causas del origen del término agua "enlazada" en el caso de los dos primeros casos del agua absorbida

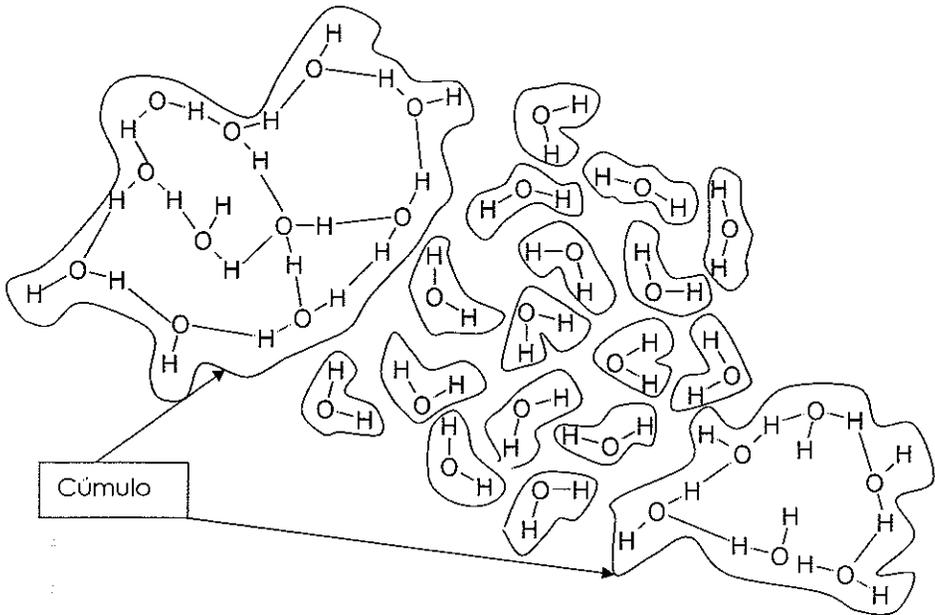


Fig. 29 Representación esquemática del agua líquida mostrando cúmulos por enlace de hidrógeno y moléculas de agua libre²⁸

Por otro lado Okoroafar²⁹ reporta que el agua cristizable en polímeros hidrofílicos entrecruzados sólo está disponible después de que se alcanza una concentración crítica de agua. Esta concentración crítica la asocian con el grado de hinchamiento de la red polimérica que permite que penetre más agua en su estructura por otros medios diferentes a la atracción debida a la hidrofiliidad o a los sitios polares. También mencionan que la temperatura de cristalización del agua libre se decrementará con la disminución del contenido del agua en el polímero debido a la influencia del estado de hidratación del mismo, mientras que la temperatura de fusión del hielo permanecerá constante.

En general, las investigaciones sobre el estado del agua en un polímero pueden darnos valiosa información sobre la sorción, difusión y

propiedades de permeación de especies moleculares en polímeros hidrofílicos.

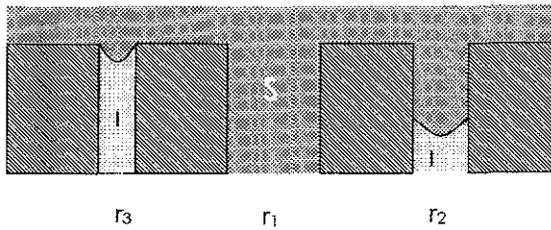
Otro método basado en medidas calorimétricas de una transición sólido-líquido (por ejemplo de agua pura) en un material poroso es la termoporimetría, la cual ha sido ampliamente usada para medir distribuciones de tamaño de poro^{30, 31, 32, 33, 34}.

La temperatura en la cual el agua en los poros se congela (el grado de sobre-enfriamiento) depende del tamaño de poro. Cuando el tamaño de poro decrece el punto de congelación del agua también decrece. Cada poro (tamaño de poro) tiene su propio punto de congelamiento. Para el congelamiento del agua en poros cilíndricos, se puede derivar la siguiente ecuación:

$$r_p = -\frac{64.67}{\Delta T} + 0.57 \quad (2.1)$$

Donde r_p es el radio de poro (nm) y ΔT la diferencia de temperatura en el punto del sobreenfriamiento (K).

La figura 2.10 muestra un esquema del congelamiento del agua líquida como una función del tamaño de poro. Se disminuye la temperatura a tal grado que toda el agua en el poro r_1 se ha congelado, mientras que el agua en el poro r_2 ha iniciado a congelarse y en el poro r_3 el agua es líquida. Si la temperatura disminuye todavía más, el agua del poro r_3 también se congelará. El efecto del calor en la transición líquido-sólido (congelación o fusión) se mide por medio de una calorimetría diferencial de barrido.



L = agua líquida, S=sólido. r = radio de poro ($r_1 > r_2 > r_3$)

Fig. 2.10 Esquema del enfriamiento en relación al diámetro de poro

Se puede decir que la termoporimetría es un método simple si se tiene disponible un DSC. La desventaja es que se asume que la geometría del poro es cilíndrica para calcular su tamaño y distribución en la superficie.

2.5 MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA

La microscopía de fuerza atómica (MFA) es una técnica poderosa con resolución del nivel de nanómetros, la cual ha sido explotada en diversas aplicaciones desde su invención³⁵. El principal uso de MFA es obtener imágenes topográficas al sondear la superficie de una muestra con una punta afilada³⁶, la cual mide un par de micras de largo y generalmente, menos de 100 a 200 Å de diámetro. La punta está localizada en el extremo de un puente de contrapeso (cantilever). La fuerza entre la punta y la superficie de la muestra causa que el cantilever se doble o se desvie. Un detector mide la separación del cantilever mientras la punta examina la superficie de la muestra. Las desviaciones del cantilever permiten a una computadora generar un mapa de la topografía de la superficie. La microscopía de fuerza atómica (MFA)

TESIS CON
FAJ.A DE ORIGEN

puede usarse para estudiar aislantes, semiconductores, además de conductores eléctricos³⁷.

Varias fuerzas contribuyen a la separación de un cantilever de MFA. La fuerza más común, asociada con el microscopio de fuerza atómica es una fuerza interatómica llamada fuerza de Van der Waals. La dependencia de las fuerzas de Van der Waals sobre la distancia entre la punta y la muestra se observa en la figura 2.11.

En la figura 2.11 se han marcado dos regímenes 1) régimen de contacto y 2) régimen de no contacto. En el régimen de contacto el cantilever se mantiene a menos de unos pocos angstroms de la superficie de la muestra, y la fuerza interatómica entre el cantilever y la muestra es repulsiva. En el régimen de no contacto, el cantilever se mantiene del orden de decenas a cientos de angstroms de la superficie de la muestra, y la fuerza interatómica entre el cantilever y la muestra es atractiva (resultado del gran rango de interacciones de Van der Waals³⁶).

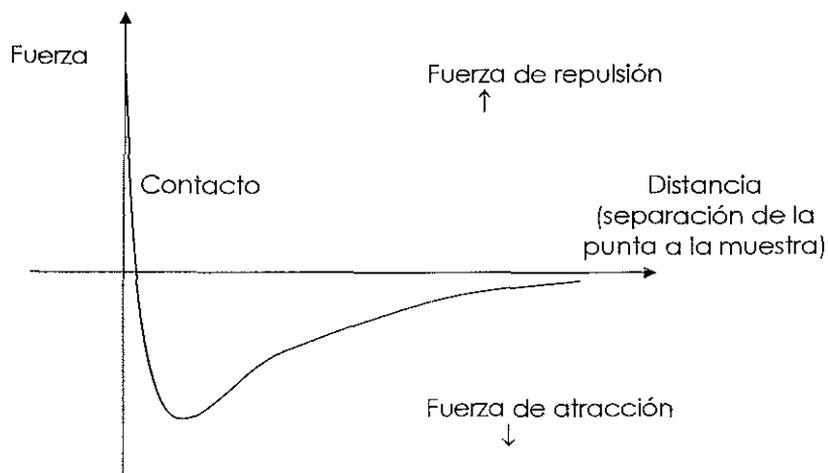


Fig. 2.11 Fuerza interatómica contra distancia.

2.5.1 MFA de contacto

En el modo de MFA de contacto, también conocida como modo repulsivo, la punta del microscopio de fuerza atómica hace "contacto físico" suave con la muestra. La punta se une al extremo de un cantilever con una constante de fuerza más pequeña que la constante de fuerza efectiva que mantiene los átomos de la muestra juntos. Como la punta realiza una exploración suave a través de la muestra, las fuerzas de contacto causan que el cantilever se doble de acuerdo a los cambios en la topografía. Para examinar esto con más detalle se presenta la curva de Van der Waals en la figura 2.11. En el lado derecho de la curva los átomos de la punta y de la muestra están separados por una gran distancia. Al acercarlos primero se atraen débilmente. Esta atracción se incrementa hasta que los átomos están tan cerca que sus nubes electrónicas llegan a repelerse una a otra electrostáticamente. Esta repulsión electrostática debilita progresivamente las fuerzas atractivas. La fuerza tiende a cero cuando la distancia entre los átomos alcanza un par de angstroms, cerca de la longitud de un enlace químico. Cuando la fuerza total de Van der Waals llega a ser positiva (repulsiva), los átomos están en contacto.

La pendiente de la curva de Van der Waals es muy inclinada en el régimen repulsivo o de contacto. En MFA esto significa que cuando el cantilever empuja la punta contra la muestra, el cantilever se dobla en lugar de forzar un acercamiento de los átomos de la punta a los átomos de la muestra. Aun si el diseño del cantilever es muy rígido de manera que llegue a ejercer una gran fuerza sobre la muestra, es improbable que la separación interatómica entre los átomos de la punta y la muestra disminuya. En cambio la superficie de la muestra puede deformarse.

Además de las fuerzas repulsivas de Van der Waals descritas arriba, otras dos fuerzas se presentan generalmente durante la operación de fuerza atómica por contacto: una fuerza capilar ejercida por la delgada

capa de agua frecuentemente presente en la superficie de la muestra debida a la humedad en el medio ambiente, y la fuerza ejercida por el mismo cantilever. La fuerza capilar se eleva cuando el agua se localiza alrededor de la punta. aplicando una fuerza atractiva (alrededor de 10^{-8} N) que mantiene la punta en contacto con la superficie. La magnitud de la fuerza capilar depende de la separación punta muestra. La fuerza ejercida por el cantilever es como la fuerza de un resorte comprimido. La magnitud y el signo (repulsivo o atractivo) de la fuerza del cantilever dependen de la desviación del cantilever y de su constante de fuerza.

Mientras la punta esté en contacto con la muestra, la fuerza capilar debe ser constante porque la distancia entre la punta y la muestra es virtualmente incompresible.

Actualmente la técnica de MFA detecta la posición del cantilever con técnicas ópticas. El esquema más común, se muestra en la figura 2.12.

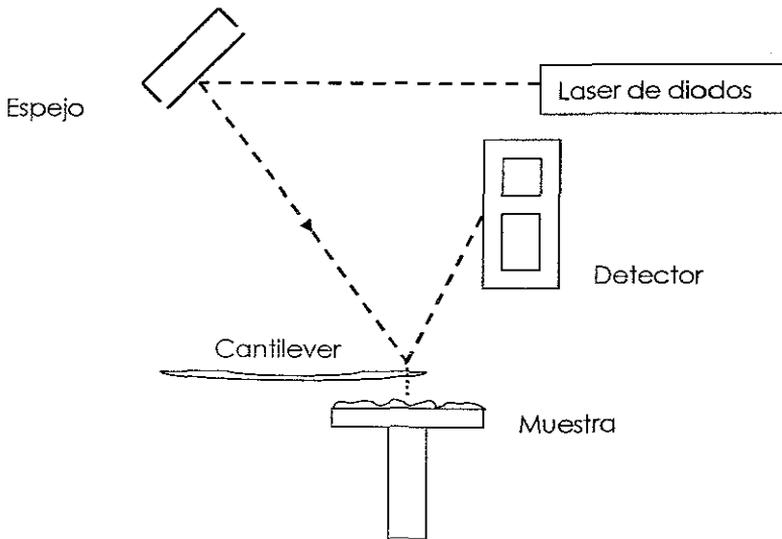


Fig. 2.12 Esquema de detección de haz rebotado.

El haz de un láser de diodo se enfoca en un extremo del cantilever y al retirarse incide sobre un fotodetector sensible a la posición. Como los cantilever se doblan, la posición del haz láser sobre el detector se desplaza. El fotodetector de posición puede medir desplazamientos de luz tan pequeños como 10 \AA . La relación de longitudes entre la distancia del cantilever al detector y la misma longitud del cantilever produce una amplificación mecánica. Como resultado, el sistema puede detectar movimientos verticales de sub-angstroms (de la punta del cantilever).

Otros métodos de detección de la desviación del cantilever dependen de interferencias ópticas. Una técnica particularmente elegante es fabricar el cantilever de un material piezorresistivo de modo que su desviación pueda ser detectada eléctricamente (en materiales piezorresistivos, el esfuerzo de una deformación mecánica causa un cambio en la resistividad del material proporcional a la deformación). Para la detección piezorresistiva no son necesarios un haz láser ni un fotodetector.

El MFA detecta la desviación del cantilever, generando una serie de datos topográficos operando en uno de dos modos, ya sea altura constante o fuerza constante.

En el modo de altura constante, la variación espacial de la desviación del cantilever se usa directamente para generar datos topográficos porque la altura del barrido es fija como su registro.

En modo de fuerza constante, la desviación del cantilever se usa como entrada al circuito de retroalimentación que mueve el scanner arriba y abajo en la dirección z , respondiendo a la topografía manteniendo la desviación constante. En este caso, la imagen es generada por el movimiento del scanner. Al mantener la desviación del cantilever constante, la fuerza total aplicada a la muestra es constante.

En modo de fuerza constante, la velocidad de barrido está limitada por el tiempo de respuesta del circuito de retroalimentación, pero la fuerza total ejercida sobre la muestra por la punta es bien controlada. El modo de fuerza constante se prefiere generalmente para más aplicaciones. El modo de altura constante se usa frecuentemente para tomar imágenes de escala atómica, de superficies atómicamente planas, donde las desviaciones del cantilever y así las variaciones de fuerza aplicada son pequeñas. El modo de altura constante es esencial para registrar imágenes en tiempo real de superficies cambiantes, donde la velocidad del barrido es esencial.

2.5.2 MFA de no contacto

MFA de no contacto (MFA-NC) es una de las varias técnicas vibrantes en la cual un cantilever MFA vibra cerca de la superficie de la muestra. El espacio entre la punta y la muestra para MFA-NC es del orden de 10 a 100 nm. Este espacio está indicado en la curva Van der Waals de la fig 2.11 como el régimen de no contacto.

La MFA-NC es deseable porque suministra un medio para medir la topografía de la muestra con poco o ningún contacto entre la punta y la muestra. Como en la MFA-contacto, la MFA-no contacto puede usarse para medir la topografía de aislantes y semiconductores, así como la de conductores eléctricos. La fuerza total entre la punta y la muestra en el régimen de no contacto es muy baja, generalmente alrededor de 10^{-12} N. Esta poca fuerza es una ventaja para estudiar muestras suaves o elásticas. Otra ventaja es que las muestras, como el silicio no se contaminan a través del contacto con la punta.

Como la fuerza entre la punta y la muestra en el régimen de no contacto es baja, es más difícil de medir. Además, los cantilevers usados para MFA de no contacto deben ser más rígidos que los usados en MFA

contacto, debido a que los cantilever blandos pueden entrar en contacto con la superficie de la muestra. Los valores pequeños de la fuerza en el régimen de no contacto y la mayor rigidez de los cantilever son factores que hacen que la señal de MFA-no contacto sea muy pequeña, y por lo tanto difícil de medir.

En el modo de no contacto, un cantilever vibra cerca de su frecuencia de resonancia (típicamente de 100 a 400 kHz) con una amplitud de unas pocas decenas a cientos de angstroms. Las fuerzas atractivas entre la punta y la superficie de la muestra modifican la frecuencia y la amplitud de la vibración original del cantilever, y a partir de esta modificación es posible obtener información sobre la topografía de la muestra. La sensibilidad de este esquema de detección suministra resolución vertical de sub-angstroms en la imagen, como con el modo de MFA-contacto.

La relación entre la frecuencia de resonancia del cantilever y las variaciones en la topografía de la muestra pueden explicarse como sigue: la frecuencia resonante de un cantilever varía igual a la raíz cuadrada de su constante de fuerza. Además la constante de fuerza del cantilever varía con el gradiente de fuerza experimentada por el cantilever. Finalmente, el gradiente de fuerza, el cual es la derivada de la fuerza contra la curva de distancia mostrada en la figura 2.11 cambia con la separación punta-muestra. Entonces, cambios en la frecuencia de resonancia del cantilever pueden usarse como una medida del cambio en el gradiente de fuerza, lo cual refleja los cambios en la distancia entre la punta y la muestra, o la topografía de la muestra.

La MFA-no contacto no produce los efectos de degradación de la superficie de la muestra que algunas veces se observan después de tomar numerosos barridos con MFA contacto. Como se mencionó arriba, la MFA-no contacto se prefiere a MFA contacto para medir muestras suaves. En el

caso de muestras rígidas, las imágenes de contacto y no contacto deben de observarse iguales.

Sin embargo, si una monocapa de agua condensada se encuentra situada sobre la superficie de una muestra rígida, por ejemplo, la imagen puede ser bastante diferente. Una operación de MFA contacto penetrará la capa líquida para representar la superficie subyacente, mientras que en el modo de no contacto la representación de la superficie sería la de la capa líquida.

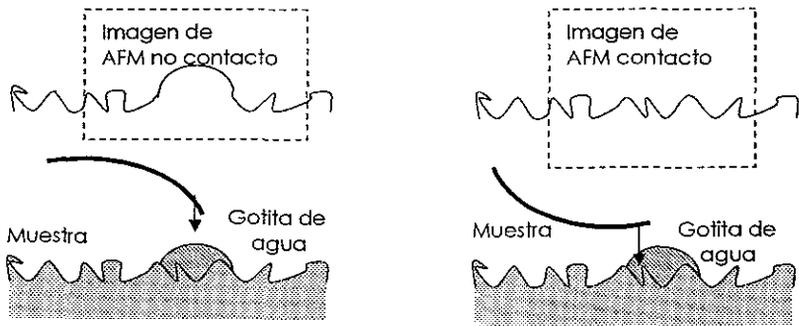


Fig 2.13 Imagen de MFA contacto y no contacto de una superficie con una gotita de agua

2.5.3 MFA contacto intermitente

La microscopía de fuerza atómica de contacto intermitente (MFA-CI) es similar a la MFA-no contacto, excepto que en el contacto intermitente la vibración del cantilever se ajusta de manera que la punta de la aguja quede muy cerca de la muestra en un punto de amplitud máxima, hasta que apenas alcanza o golpea ligeramente la muestra. La región de operación de AFM de contacto intermitente está indicada sobre la curva de Van der Waals en la figura 2.11. Como en la MFA-de no contacto, en MFA de contacto intermitente la amplitud de oscilación del cantilever

cambia en respuesta al espaciado de la punta a la muestra. Monitoreando estos cambios se obtienen las imágenes topográficas de la superficie.

Algunas muestras se manejan mejor usando MFA de contacto intermitente en lugar de contacto o no contacto. Con MFA -CI es menos común dañar la muestra que en MFA contacto, porque éste elimina fuerzas laterales (fricción o el arrastre) entre la punta y la muestra. En general, se ha encontrado que la MFA-CI es más efectivo que MFA-CN para representar barridos de gran tamaño que pueden incluir variaciones grandes en la topografía de la muestra. La MFA-CI ha llegado a ser una importante técnica en MFA ya que ésta supera algunas de las limitaciones de ambos modos, contacto y no contacto.

2.5.4 Aplicaciones

Como se mencionó el uso principal de MFA es obtener imágenes topográficas por barrido con una punta fina sobre la superficie de la muestra. La MFA ha llegado a ser una herramienta importante de representación de superficies de materiales con una resolución de nivel atómico. La ventaja de esta técnica es su habilidad para representar imágenes de materiales no conductores sin preparación especial.

Los trabajos que se han realizado usando MFA para el estudio de membranas es amplio, desde su invención, se han hecho estudios sobre membranas comerciales de policarbonato y polisulfonas. Fritzsche y colaboradores investigaron la estructura de la capa superior de las membranas de ultrafiltración por la MFA modo de contacto. Ellos compararon la morfología de la superficie por microscopía electrónica de barrido (SEM) y MFA concluyendo que las dimensiones del poro son más grandes por MFA debido a la contracción de los poros durante la preparación de la muestra para SEM³⁸ Singh y colaboradores³⁹ reportaron

que las membranas de ultrafiltración presentaban una curva de distribución de poro log-normal. El tamaño de poro fue de 0.7 a 11.12 nm y una densidad promedio de 1.68 a 3.31 poros/ μm^2 calculado de datos de transporte de soluto. El tamaño de poro promedio medido por MFA fue alrededor de 3.5 veces más grande que el calculado con los datos de transporte de soluto. Esto debido a que el tamaño de poro obtenido con el transporte corresponde al tamaño mínimo de la contracción del poro experimentada por el soluto mientras pasa a través del poro. Por otro lado, los tamaños de poro medidos por MFA corresponden a las entradas de poro, las cuales tienen forma de embudo y su máxima abertura en la entrada. Los autores mencionan que es difícil distinguir entre los poros y las depresiones en la superficie de la membrana. Sin embargo Bowen⁴⁰ y colaboradores reportan la medición de tamaños de poro con MFA en membranas de microfiltración, estos datos concuerdan con los obtenidos de permeabilidades hidráulicas.

Stamatialis⁴¹ y colaboradores investigaron la estructura superficial de membranas de acetato de celulosa densas en modo de contacto intermitente. Ellos correlacionaron las características de permeación de membranas preparadas bajo condiciones diferentes con parámetros de rugosidad, observando que al incrementar los tiempos de evaporación y la concentración de formadores de poro orgánicos se lleva a altos flujos, y esto se correlaciona con bajos valores en los parámetros de rugosidad como altura y rugosidad promedio.

Otro estudio demostró que la volatilidad del solvente usado en la solución de preparación de membranas tiene un papel crucial en la morfología de las membranas de acetato de celulosa. Dos efectos paralelos gobiernan este proceso. Uno es la velocidad de evaporación del solvente y el otro es la remoción completa del mismo. Ellos usaron dos solventes para preparar la solución de preparación de las membranas, uno

de muy bajo punto de ebullición. En la primera solución no hay tiempo suficiente para el relajamiento, las moléculas del polímero forman una configuración inestable termodinámicamente a través de un proceso de liofilizado. Bajo tales condiciones, la fase rica en el polímero no tiene tiempo suficiente para la formación de nódulos estables y huecos; consecuentemente, se obtiene una membrana gruesa e inestable con alta porosidad y pequeños huecos. En contraste, si el solvente se evapora lentamente, existe un tiempo suficiente para la relajación resultando en una estructura estable y una configuración bien empacada⁴².

2.6 Separación indio/hierro

En la naturaleza no hay minerales de indio, y éste se encuentra sustituyendo al plomo, zinc y cadmio, preferentemente, en sus minerales sulfurados.

El indio se encuentra en muy bajas concentraciones en muchas gangas y minerales. Primero fue encontrado en la esfalerita, la cual contiene grandes cantidades de zinc, es por esto que se produce comercialmente como un subproducto de la fundición de zinc, lo que llega a ser un importante problema de separación⁴³; también lo encontramos con el plomo (galena), cobre (minerales polimetálicos) y estaño (estanita y casiterita). Algunos minerales (galena, esfalerita, calcopirita, etc.) también van acompañados de pirita, por consiguiente, el proceso de extracción y purificación de indio contempla la separación de hierro en una de sus etapas. La esfalerita pura contiene 67% de zinc y 33% de azufre, pero usualmente se encuentra hierro sustituido en la estructura de zinc y su contenido puede ser tan alto como del 36%. A nivel de traza pueden encontrarse también Cu, Mn, Cd, Ge, Ga, Ag, Sb, Co, As y Sn en diferentes proporciones. La cantidad de indio en las esfaleritas puede

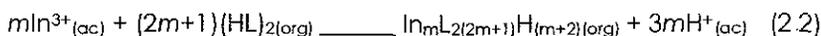
variar entre un depósito y otro, siendo típico de 10 a 20 ppm, pero puede ser tan alto como el 1% (10 000 ppm)⁴⁴.

Actualmente el indio grado comercial se produce industrialmente usando lixiviación, cementación, tecnologías de electrefinería etc⁴⁵. Especialmente tras los procesos de lixiviación la extracción líquido- líquido cobra primordial importancia para la extracción de indio.

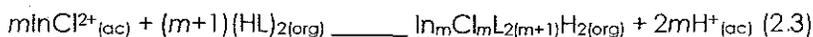
2.6.1 Extracción líquido-líquido de indio.

La mayoría de los estudios de extracción líquido-líquido para indio se han realizado con extractantes del tipo ácido, por ejemplo ácidos carboxílicos y fosfóricos. Los segundos son preferidos por su alta afinidad hacia el indio.

Sato y colaboradores⁴⁶ reportan que el efecto de la solución acuosa en la extracción de indio(III) sigue el orden $\text{HNO}_3 > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{HCl}$ en soluciones con pH altos, pero el orden se invierte en pH bajos. Los datos obtenidos por los análisis de los extractos orgánicos purificados de ácido di(2-etilhexil)fosfórico (D2EHPA) en queroseno mediante espectroscopías de IR y ^1H RMN, les permitieron proponer modelos teóricos adecuados. Así, los autores presentan el siguiente esquema general para la extracción de In(III) de soluciones de ácido sulfúrico y nítrico con (D2EHPA) en queroseno:



en donde m es mayor o igual a 1 y $(\text{HL})_2$ representa la forma dimerica del D2EHPA en el diluyente orgánico. Por otra parte, la siguiente ecuación describe mejor los datos experimentales alcanzados cuando la extracción de In(III) se lleva a cabo en medio de HCl a baja acidez



Este esquema de extracción también lo propone Inoue⁴⁷

Las ecuaciones anteriores (2.2 y 2.3) consideran la posibilidad de la formación de especies polinucleares.

Además en altas concentraciones de HCl, el equilibrio de extracción procede a través de una reacción de solvatación involucrando las especies InCl_3 como se muestra a continuación:



Todas estas ecuaciones fueron soportadas por los resultados de IR y RMN⁴⁵.

Kondo⁴⁸ y colaboradores estudiaron la extracción de In(III) con ácido diisostearyl fosfórico (DISPA) diluido en *n*-heptano y reportaron la extracción de la especie InR_3 .

2.6.2 Extracción líquido-líquido de hierro.

El hierro usualmente está presente como una impureza en soluciones de lixiviación y su separación es de significancia práctica. Las separaciones sólido/líquido usando precipitación de hierro como compuestos de hierro es cara y tediosa.

La remoción de hierro por extracción con solventes, especialmente por extractantes organofosforados y ácidos carboxílicos, es ampliamente estudiada para prevenir la formación de precipitados. Las características comunes de estos extractantes son su alta selectividad para el hierro y difícil recuperación de la fase orgánica cargada con el mismo⁴⁹. Algunas técnicas complicadas tales como una solución de recuperación reductora⁵⁰ o que hidrolice los iones férricos⁵¹ se han sugerido para resolver este problema.

En otra aproximación, algunos trabajos logran la separación indio/hierro reduciendo previamente el hierro(III) a hierro(II) ya que el hierro (II) no se extrae en las mismas condiciones de acidez en las cuales se extrae el hierro trivalente, o bien precipitándolo como hidróxido férrico.

Sin embargo, al reducir el hierro(III) a hierro(II) se corre el peligro de que se vuelva a oxidar con el oxígeno del aire, además de que no se

puede lograr una reducción cuantitativa; por otra parte, si se precipita como hidróxido, se pierde parte del indio por coprecipitación⁵².

Entre los extractantes organofosforados el D2EHPA, ha sido extensivamente estudiado para la extracción de Fe(III)^(53, 54). Esto debido a que es un buen extractante para hierro (III) y se usa ampliamente en la industria.

Se ha reportado que el D2EHPA es un buen extractante para indio (III) y hierro (III) a partir de soluciones ajustadas a pH bajo con ácido sulfúrico, presentando coeficientes de distribución elevados para ambos elementos, lo que constituye un problema para su separación; sin embargo, algunos trabajos logran la separación indio/hierro por extracción líquido-líquido en este medio. Por ejemplo, Fortes y colaboradores⁵⁵ parten de una solución acuosa conteniendo indio y hierro en medio sulfúrico y una solución orgánica preparada con el ácido bis (2-etilhexil) fosfórico diluido en isoparafina. Las principales variables estudiadas fueron la concentración del extractante en la fase orgánica, acidez de la fase acuosa y tiempo de contacto entre la fase orgánica y acuosa. Sus resultados mostraron que el D2EHPA puede usarse efectivamente para separar indio de hierro en soluciones ácidas, ya que se logra obtener un extracto acuoso con una alta concentración de indio (90%), contra una cantidad de hierro insignificante (3%). En un trabajo más reciente, Vega y colaboradores⁵⁶ también lograron la separación indio/hierro mediante extracción líquido-líquido a partir de soluciones acuosas de ácido sulfúrico; se alcanzó una separación del 99% de indio añadiendo a la fase orgánica octanol (3-10%) y también utilizando D2EHPA; los autores mencionan que el octanol modifica las propiedades extractivas del extractante, ya que al variar la polaridad y constante dieléctrica del medio se modifica el coeficiente de actividad de los compuestos a extraer, dando como resultado una variación de sus coeficientes de distribución y separación.

De esta manera, se logra que el hierro(III) se quede en la fase acuosa y el indio (III) pase a la fase orgánica.

2.6.2 Separación cinética In(III)/ Fe(III)

En una aproximación diferente a la situación de equilibrio en que se basa la extracción líquido-líquido se han propuesto diversos dispositivos de no-equilibrio para la separación indio/hierro, fundamentados en el hecho de la muy conocida cinética lenta de extracción del hierro con agentes organofosforados. De esta forma, la separación se ha estudiado variando el tiempo de contacto entre las fases en equipos de contacto centrífugo⁵⁷ y membranas. La separación por medio de membranas es uno de los métodos más prometedores para ahorrar energía - pues algunas de las técnicas usadas para la separación consumen mucho calor y energía eléctrica - que a fechas recientes se ha implementado como técnica alternativa Guerrero⁵¹ y colaboradores desarrollaron un proceso con membranas líquidas soportadas (MLS) para la recuperación de indio de soluciones de lixiviación de cobre a una escala prepioto usando D2EHPA como acarreador. Sus resultados mostraron que estas membranas fueron altamente selectivas para separar y concentrar indio de cobre, sin embargo, presentan el problema de inestabilidad debido a la pérdida del extractante.

Por otro lado Rodríguez de San Miguej⁵⁸ ha optimizado condiciones para llevar a cabo la separación indio(III) de hierro (III) en medio nitrato usando CYANEX 272 como acarreador en membranas líquidas soportadas. En este sistema se observó que la permeabilidad de In(III) depende fuertemente de la concentración de Fe(III); ya que la permeabilidad de indio en la solución de alimentación cae, si la concentración de hierro en la solución se incrementa. Además se observó que durante estos experimentos la cantidad de indio acumulado en la membrana es

constante y que el hierro no fue transportado con las condiciones experimentales empleadas, de estos resultados se infiere que un fenómeno de obstrucción interfacial es el responsable de que la permeabilidad de indio disminuya. También Ballinas⁵⁹ estudió el sistema indio/hierro en medios cloruros, nitratos y sulfatos mediante membranas líquidas soportadas usando D2EHPA como acarreador. En este trabajo se reporta que el hierro no migra durante la permeación de indio en medio nitrato y sulfato, debido a su cinética de extracción lenta, sin embargo, sí afecta la permeabilidad del indio. También se reporta que el hierro migra en medio cloruros, abatiendo bruscamente la permeabilidad del indio; de los resultados se infiere que existe un proceso de saturación probablemente a nivel de interfase.

REFERENCIAS

- ¹ Mulder, M., *Basic Principles of Membrane Technology*, Ed. Kluwer Academic Publishers, Holanda 1991.
- ² <http://acsmedioambiente.com/LoNuevo/membranas.htm>
- ³ http://thales.cica.es/rd/Recursos/rd99/ed99-0526-03/Operaciones_basicas_i.htm#SM
- ⁴ <http://www.biologie.uni-hamburg.de/b-online/e22/22a.htm>
- ⁵ Gumí, T., Oleinikova, M., Palet, C., Valiente, M., Muñoz, M., Facilitated transport of lead (II) and cadmium (II) through novel activated composite membranes containing di-(2-ethyl-hexyl)phosphoric acid as carrier. *Anal. Chim. Acta.* 408 (2000), 65-74.
- ⁶ Paugam, M. F., Buffle, J., Comparison of carrier-facilitated copper (II) ion transport mechanisms in a supported liquid membrane and in a plasticized cellulose triacetate membrane. *J. Membr. Sci.* 147 (1998), 207-215.

- ⁷ Munro, T. A., Smith, B. D. Facilitated transport of amino acids by fixed-site jumping. *J. Chem. Soc. Commun.*, 22 (1997), 2167-2168.
- ⁸ Riggs, J. A., Smith, B. D. Facilitated Transport of small carbohydrates through plasticized cellulose triacetate membranes. Evidence for fixed-site jumping transport mechanism. *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997), 2765-2766.
- ⁹ Elliott, B. J., Brinson, W. W., Bowman, C. N. Pseudo-crown ethers as fixed site carriers in facilitated transport membranes *J. Membr. Sci.* 168 (2000), 109-119.
- ¹⁰ Schow, A. J., Peterson, R. T., Lamb, J. D., Polymer inclusion membranes containing macrocyclic carriers for use in cation separations. *J. Membr. Sci.* 111 (1996), 291-295.
- ¹¹ Willard, H.H., Merritt, L. L., Dean, J. A., Settle, F. A., *Métodos Instrumentales de Análisis*, Grupo editorial iberoamérica, 1991 México. 747.
- ¹² <http://www.psrc.usm.edu/macrog/dsc.htm>
- ¹³ Meyers, R. A., *Encyclopedia of Analytical Chemistry Applications, Theory and Instrumentation*. Vol 15, John Wiley and Sons, U.S.A., 2000, 13143-13150.
- ¹⁴ Dweck, J., Andrade, B. F., Monteiro, E. E. C., Fischer, R., Thermal characterization of polymeric plaster composites. *J. Therm. Anal. Cal.*, 67 (2002) 321-326.
- ¹⁵ <http://www.redquimica.unam.mx>
- ¹⁶ Alexandrova, I., Gjurova, K., Jordanov, G., Thermal behaviour of PVC/Poly(MMA-CO-DVB) polymer system and membranes based on PVC/Poly (MMA-CO-DVB) systems. *J. Therm Anal. Cal.*, 61 (2000), 763-769.
- ¹⁷ Lotti, N., Finelli, L., Siracusa, V., Munari, A., Gazzano M., Synthesis and characterization of poly(butylene terephthalate-co-thiodiethylene terephthalate) copolyesters. *Polymer*. 43 (2002), 4355-4363.
- ¹⁸ Ingo, G. M., Riccucci, C., Bultrini, G., Dire, Chiozzini. G. Thermal and microchemical characterisation of sol-gel SiO₂, TiO₂ and xSiO₂-(1-x)TiO₂ ceramic materials. *J. Therm. Anal. Cal.*, 66 (2001), 37-46.

- ¹⁹ Pielichowski, K., TG/FTIR studies of poly(vinyl chloride) blends. *J. Therm. Anal. Cal.* 55 (1999), 559-563.
- ²⁰ Bao-Guo, W., Yamaguchi, T., Nakao, S., Solvent diffusion in amorphous glassy polymers. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 38 (2000), 846-856.
- ²¹ Sobral, P. J. A., Monterrey-Q, E. S., Habitante, A. M. Q. B., Glass transition study of Nile Tilapia microfibrillar protein films plasticized by glycerol and water. *J. Therm. Anal. Cal.*, 67 (2002), 499-504.
- ²² Schilling, F. C.; Katz, H. E.; Bair, H. E., Structure and morphology of a polyether/polyacrylate semi-interpenetrating polymer network. *J. Therm. Anal. Cal.* 59 (2000), 83-92.
- ²³ Ping, Z. H., Nguyen, Q.T., Chen S. M., Zhou, J. Q., Ding Y. D., States of water in different hydrophilic polymers DSC and FTIR studies. *Polymer.* 42 (2001), 8461-8467.
- ²⁴ Shieh, J., Shung, C. T., Effect of liquid-liquid demixing on the membrane morphology, gas permeation, thermal and mechanical properties of cellulose acetate hollow fibers. *J. Membr. Sci.* 140 (1998), 67-79.
- ²⁵ Hatakeyama, H., Yoshida, T., Hatakeyama, T., The effect of side chain association on thermal and viscoelastic properties cellulose acetate based polycaprolactones. *J. Therm. Anal. Cal.* 59 (2000), 157-168.
- ²⁶ Hatakeyama, H., Hatakeyama, T., Interaction between water and hydrophilic polymers. *Thermochim. Acta.* 308 (1998), 3-22.
- ²⁷ McCrystal, C. B., Ford, J. L., Rajabi-Siahboomi, A. R., A study on the interaction of water and cellulose ethers using differential scanning calorimetry. *Thermochim. Acta.* 294 (1997), 91-98.
- ²⁸ Kesting, R. E., Synthetic polymeric membranes a structural perspective. John Wiley & Sons, U.S.A. 1990.
- ²⁹ Okoroafar, E. U., Newborough, M., Highgate, D., Augood, P., The thermal behaviour of water in crosslinked hydro-active polymeric structures: crystallization of water. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 31 (1998), 3120-3129.

- ³⁰ Ishikiriyama, K., Todoki, M., Motomura, K., Pore size distribution (PSD) measurement of silica gels by means of differential scanning calorimetry. *J. Colloid Interface Sci.* 171 (1995), 92-102.
- ³¹ Ishikiriyama, K., Todoki, M., Pore size distribution measurements of silica gels by means of differential scanning calorimetry. *J. Colloid Sci.* 171 (1995), 103-111.
- ³² Ishikiriyama, K., Todoki, M., Kobayashi, T., Tanzawa, H., Pore size distribution measurements of poly(methyl methacrylate) hydrogel membranes for artificial kidneys using differential scanning calorimetry. *J. Colloid Sci.* 173 (1995), 419-428.
- ³³ Hay, J. N., Laity, P. R., Observations of water migration during thermoporometry studies of cellulose films. *Polymer.* 41 (2000), 6171-6180.
- ³⁴ Rudnik, E., Resiak, I., Wojciechowski, C., Thermoanalytical studies of polymeric membranes for immunoisolation. *J. Therm. Anal. Cal.* 56 (1999), 1041-1046.
- ³⁵ Binning, G., Quate, C. F., Atomic Force Microscope. *Phys. Rev. Lett.* 56 (1986), 930-933.
- ³⁶ Young, K. J., Kwang, L. H., Kim, S., Surface structure and phases separation mechanism of polysulfone membranes by atomic force microscopy. *J. Membr. Sci.* 163 (1999), 159-166.
- ³⁷ [http:// www.intercovamex.com.mx](http://www.intercovamex.com.mx).
- ³⁸ Chung, T., Qin, J., Huan, A., Toh, K., Visualization of the effect of die shear rate on the outer surface morphology of filtration membranes by AFM. *J. Membr. Sci.* 196 (2002), 251-266.
- ³⁹ Singh, S., Khulbe, K. C., Matsuura, T., Ramamurthy, P., Membrane characterization by solute transport and atomic force microscopy. *J. Membr. Sci.* 142 (1998), 111-127.

- ⁴⁰ Bowen, R., Hllal, N., Lovitt, R. W., Williams, P. M., Atomic force microscope studies of membranes: Surface pore structures of Cyclopore and Anopore membranes. *J. Membr. Sci.* 110 (1996), 233-238.
- ⁴¹ Stamatialis, D. F., Dias, C. R., De Pinho, M. N., Atomic force microscopy of dense and asymmetric cellulose-based membranes. *J. Membr. Sci.* 160 (1999), 235-242.
- ⁴² Tabe-Mohammadi, A., Garcia, V. J. P., Kim, H. J., Chan, T., Effects of polymer solvents on the performance of cellulose acetate membranes in methanol/methyl tertiary butyl ether separation. *J. Appl. Polym. Sci.*, 82 (2001), 2882-2895.
- ⁴³ Downs, A. J., (Editor). *Chemistry of Aluminium, Indium and Thallium*, Chapman & Hall, Gran Bretaña 1993.
- ⁴⁴ Rodríguez de San Miguel, G. E., Extracción de Cationes metálicos de medios concentrados en ácido con membranas líquidas soportadas. Noviembre de 1998, Tesis de Doctorado. Facultad de Química. UNAM, México.
- ⁴⁵ Paiva, A. P., Recovery of indium from aqueous solutions by solvent extraction, *Sep. Sci. Technol.* 36 (2001), 1395-1419.
- ⁴⁶ Sato, T, Sato, K., Liquid-liquid extraction of indium (III) from aqueous acid solutions by acid organophosphorus compounds, *Hydrometallurgy.* 30 (1992), 367-383.
- ⁴⁷ Inoue, K., Baba, Y., Yoshizuka, K., Equilibria in the solvent extraction of indium (III) from nitric acid with acidic organophosphorus compounds. *Hydrometallurgy.* 19 (1988), 393-399.
- ⁴⁸ Kondo, K., Separation of indium (III) by a supported liquid membrane containing diisostearylphosphoric acid as carrier. *J. Membr. Sci.* 137 (1997), 9-15.

- ⁴⁹ Naik, M. T., Dhadke, P. M., Extraction of iron (III) with bis (2-ethylhexyl)phosphinic acid and bis(2-ethylhexyl)phosphoric acid: experimental equilibrium study. *J. Chem. Eng. Data.* 44 (1999), 1037-1040
- ⁵⁰ Lupi, C., Pilone, D. Reductive stripping in vacuum of Fe(III) from D2EHPA. *Hydrometallurgy.* 57 (2000), 201-207.
- ⁵¹ Yu, S., Chen, J. Stripping of Fe (III) extracted by di(2-ethylhexyl)phosphoric acid from sulfate solutions with sulfuric acid. *Hydrometallurgy.* 22 (1989), 267-272.
- ⁵² Guerreiro, R. Meregalli, L., Zhang, X., Indium recovery from sulphuric solutions by supported liquid membranes. *Hydrometallurgy.* 20 (1998), 109-113.
- ⁵³ Biswas, R. K., Begum, D. S. Solvent extraction of Fe³⁺ from chloride solution by D2EHPA in kerosene. *Hydrometallurgy.* 50 (1998), 153-168.
- ⁵⁴ Sato, T., Nakamura, T., Ikeno, M. The extraction of iron (III) from aqueous acid solutions by di(2-ethylhexyl)phosphoric acid. *Hydrometallurgy.* 15 (1985), 209-217.
- ⁵⁵ Fortes, M. C. B., Benedetto, J. S., Separation of indium and iron by solvent extraction. *Minerals Engineering.* 11 (1998), 447-451.
- ⁵⁶ www.ocpi.cu/doc/1990/t16086.PDF
- ⁵⁷ Zhou, X., Zhou, J., Zhang, C., Yu, W., Application of annular centrifugal contactor on separation indium from iron. *Sep. Sci. Technol.* 32 (1997), 2705-2713.
- ⁵⁸ Rodríguez de San Miguel G. E., (resultados por publicar)
- ⁵⁹ Ballinas, C. M. "Contribución al estudio de la permeación de In(III) en membranas líquidas soportadas utilizando D2EHPA como acarreador químico" Agosto de 1998, Tesis de Maestría, Facultad de Química, UNAM, México.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GENERAL

Preparar y caracterizar membranas poliméricas de inclusión (MPI) empleadas en la separación In/Fe usando D2EHPA como acarreador

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Evaluar los métodos de preparación de las membranas poliméricas de inclusión.
2. Estudiar la permeación del indio a través del sistema de membrana polimérica de inclusión utilizando D2EHPA como acarreador químico.
3. Evaluar la influencia de la composición de la membrana en la permeación de In (III).
4. Estudiar el efecto de la posible interferencia del Fe (III).
5. Caracterizar la membrana por las técnicas de Análisis Térmico y Microscopia de Fuerza Atómica.
6. Correlacionar estructura y transporte
7. Proporcionar información que permita entender los mecanismos del transporte de Indio (III) a través de una membrana polimérica plastificada.

4. Parte Experimental

4.1 Reactivos

Ácido bis(2-etilhexil)fosfórico (Aldrich 97%), o-nitrofenil octil éter (Aldrich 99%), tris(2-butoxi)etil fosfato (Aldrich 94%), tris(2-etilhexil)fosfato (Aldrich 97%), tetraisopropil metilén-difosfonato (Aldrich 97%), triacetato de celulosa (Aldrich).

Se prepararon dos soluciones madre, para una, se empleó cloruro de indio (Aldrich, 99.9%) y se disolvió en ácido clorhídrico; para la solución de nitrato de indio se empleó el óxido de indio (Aldrich, 99.99%) y se disolvió en ácido nítrico con el fin de preparar la solución con una concentración de 1×10^{-2} M. Las soluciones empleadas en los experimentos se preparan a partir de diluciones de la solución madre, empleando agua desionizada.

HCl J. T. Baker R. A.

HNO₃ J.T. Baker R. A.

Diclorometano (Aldrich 99.6%).

4.2 Instrumental

Las mediciones de pH se realizaron con un pH-metro Metrohm modelo 620 con un electrodo combinado Orion 9103 BN

El equipo desionizador de agua usado fue un Barnstead Thermolyne, modelo D4741

Las concentraciones de los metales (indio, hierro) fueron determinadas por espectrometría de absorción atómica de flama (Perkin Elmer 3100) usando las condiciones recomendadas por el fabricante.

Las mediciones calorimétricas se realizaron con un DSC modelo 821^e usando un software Mettler –Toledo Star Thermal Analysis System (Star Software 6.01). Los análisis fueron ejecutados bajo las siguientes condiciones:

atmósfera de nitrógeno. velocidad de flujo 10 ml/min, cápsulas de aluminio para la muestra, cápsula de aluminio vacía para la referencia, tamaño de la muestra de alrededor de los 10 mg, velocidad de calentamiento 10 °C/min, calibración del flujo de calor con indio puro como estándar hasta obtener una entalpía de fusión de 28.45 J/g

Los análisis de termogravimetría fueron ejecutados para analizar la pérdida de masa mediante una termobalanza TGA/SDTA 851^e trabajando con una atmósfera de nitrógeno con un flujo de 10 ml/min. La muestra (≈10 mg) se colocó en una cápsula de cerámica con una capacidad de 70 μl y el rango de temperatura de trabajo fue de 25 °C a 300 °C.

Para estudiar las superficies de las membranas se usó un microscopio de barrido por sonda AUTOPROBE-CP Park Instrument, en el modo de no contacto, usando cantilever UL20a y UL20C.

4.3 Preparación de las membranas

Las MPis son preparadas disolviendo en 6 ml de diclorometano cantidades variables del soporte (triacetato de celulosa [TAC]); de plastificante (o-nitrofenil octil éter [NPOE], tris(2-butoxi)etil fosfato [TBEP], tris(2-etilhexil)fosfato [TEP], tetraisopropil metilén-difosfonato [TIMD]); y de extractante [D2EHPA]. La mezcla se coloca en una caja Petri de 5 cm de diámetro sobre una superficie plana. El solvente se deja evaporar a 20 ± 2 °C durante al menos 24 horas para formar una película polimérica transparente (que contiene un plastificante y un acarreador) que se separa de la placa. Para estudiar un determinado factor se preparan dos membranas con la misma composición.

4.4 Determinación de Permeabilidad

Para llevar a cabo la extracción cuantitativa del analito de la solución de alimentación, el coeficiente de distribución de la especie entre la fase acuosa de alimentación y la membrana debe ser suficientemente alto; por el contrario, entre la solución de recuperación y la membrana el coeficiente de distribución debe ser pequeño para favorecer su reextracción. Como el D2EHPA es un extractante con propiedades ácido-base, la diferencia en el coeficiente de distribución se logra mediante un gradiente de pH.

Los experimentos de transporte se llevan a cabo en una celda de 2 compartimentos con 100 ml de capacidad, separados por una ventana circular que soporta la membrana polimérica. mientras que las soluciones se agitan mecánicamente a 480 rpm. El área de membrana expuesta es de 4.34 cm² (fig. 4.1).

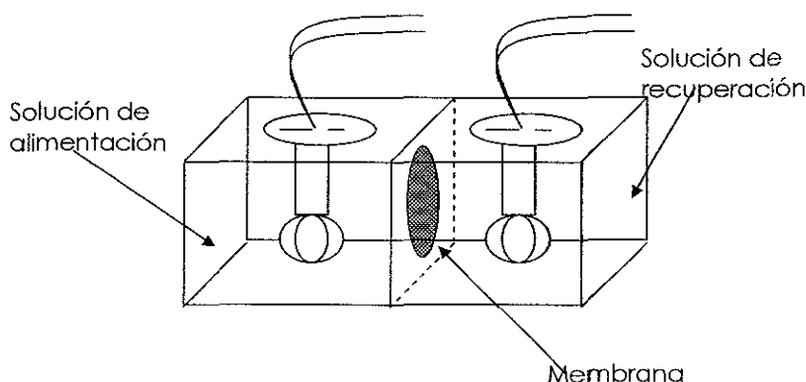


Fig. 4.1. Esquema de la celda empleada en los experimentos.

En el compartimento de alimentación, la concentración inicial corresponde a 1×10^{-4} M de indio (a menos que se especifique lo contrario), en ácido clorhídrico ajustando a un pH de 1 o nítrico a un pH de 2. La solución

de recuperación está constituida de HCl 1M. Experimentos previos mostraron que éstas son las mejores condiciones para favorecer el transporte¹.

La temperatura se mantiene constante a 20 ± 2 °C. La concentración del ion metálico en cada compartimento de la celda (soluciones de alimentación y recuperación) fue determinada por espectrometría de absorción atómica.

La permeabilidad (P) se calculó a partir de la siguiente ecuación, que relaciona los cambios en la concentración del metal con el tiempo:

$$P = \frac{V}{A[M]} \frac{d[M]}{dt} \quad (4.1)$$

en donde V es el volumen en cada uno de los compartimentos de la celda empleada y A es el área geométrica de la membrana en contacto con las soluciones.

Reacomodando e integrando la ecuación 4.1, haciendo la consideración de que la permeabilidad es constante cuando se utilizan bajas concentraciones del metal respecto a la concentración de extractante, lo que obtenemos se muestra en la ecuación 4.2.

$$\frac{PA t}{V} = \ln \left(\frac{[M]}{[M]_{o,a}} \right) \quad (4.2)$$

Se obtuvieron dos permeabilidades diferentes, la medida basada en la disminución de la concentración en la solución de alimentación (P_a) y la determinada a partir del aumento de la concentración en la solución de recuperación (P_r). P_a fue calculada de la pendiente del gráfico $\ln([M]_a/[M]_{o,a})$ en función del tiempo donde $[M]_a$ corresponde a la concentración final en el compartimento de alimentación y $[M]_{o,a}$ a la concentración inicial en el

mismo compartimento. P_r se obtiene a partir del gráfico de $\ln(\frac{([M]_{o,a}-[M]_r)}{[M]_{o,a}})$ en función del tiempo. aquí $[M]_r$ representa la concentración final en el compartimento de recuperación.

El hecho de que se obtengan dos valores diferentes de permeabilidad en el mismo sistema (P_a y P_r) se debe a que el ion metálico puede ser retenido en la membrana. Si no existe acumulación de los iones metálicos en la membrana, P_a es igual a P_r .

Un resumen de los experimentos realizados se muestra en la tabla IV.1.

Tabla IV.1 Resumen de los experimentos efectuados en esta investigación

Propiedad	\plastificante	NPOE	TBEP	TEP	TIMD	NPTB
~ Optimización	TAC	1*	-	-	-	-
	Plastificante	2*	1*	1*	1*	-
	D2EHPA	3*	2*	-	-	-
~ Efecto del calor en la preparación de la membrana		4*	-	-	-	-
~ Asimetría		5*	3*	-	-	-
~ Influencia de la humectación		6*	4*	-	-	-
~ Durabilidad		7*	5*	-	-	-
~ Influencia del medio en la solución de alimentación		-	6* [⊙]	-	-	-
~ Relación entre composición y permeabilidad		-	7 [⊙]	-	-	-
~ Caracterización	AT	-	8	-	-	-
	MFA	-	9	-	-	-
~ Separación indio/hierro	1:1	-	10* [⊙]	-	-	-
	1:5	8* [⊙]	11* [⊙]	-	-	1* [⊙]
	1:15	-	12* [⊙]	-	-	-

NPTB = Mezcla de NPOE y TBEP en cantidades iguales

* Permeabilidad determinada en la solución de alimentación ajustada a un pH de 2 con HCl.

⊙ Permeabilidad determinada en la solución de alimentación ajustada a un pH de 1 con HNO₃.

REFERENCIAS

- ¹ Ballinas, C. M., Contribución al estudio de la permeación de indio en membranas líquidas soportadas utilizando D2EHPA como acarreador químico, Agosto de 1998, Tesis de Maestría, Facultad de Química, México.

5 Resultados y discusión

5.1 Permeabilidad

La estructura y características de permeación de una membrana que se obtiene de un polímero en solución, puede verse muy influenciada por el método de preparación de la misma¹.

Los siguientes análisis se realizaron para estudiar la permeabilidad de indio a los 180 min (a menos que se especifique lo contrario) a partir de una solución 1×10^{-4} M del metal en ácido clorhídrico.

5.1.1 Membranas con NPOE

5.1.1.1 Optimización de las cantidades del soporte, plastificante y extractante.

Partiendo de cantidades establecidas (en trabajos previos²) de soporte (0.05 g de CTA), plastificante (0.05 g de NPOE) y extractante (0.05 g de D2EHPA) para una membrana circular de 5 cm de diámetro se optimizó la cantidad de los 3 componentes en función de la permeabilidad de indio.

Primeramente se optimizó el TAC. Los resultados se muestran en la figura 5.1 y en la tabla V.1.

Tabla V.1 Permeabilidades obtenidas después de 120 min correspondientes a la variación de TAC, manteniendo constantes las cantidades de plastificante (0.05 g) y extractante (0.05 g):

TAC/g	Pa/ (cm/min)	Pr/ (cm/min)
0.030	0.145	0.054
0.053	0.078	0.017
0.070	0.060	0.017

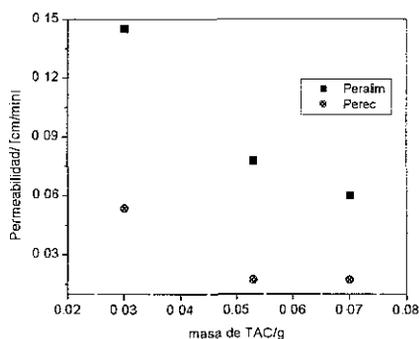


Fig. 5.1 Representación gráfica de la tabla V.1

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

De las membranas preparadas, se observó que el uso de mayor cantidad de triacetato de celulosa/cm² de membrana genera membranas más fuertes y resistentes, con valores de permeabilidad de indio en alimentación más bajos (figura 5.1). El uso de menor cantidad de TAC, resulta en membranas más delgadas con permeabilidades que se incrementan pero que tienen una mayor fragilidad, por esta razón, se decidió trabajar con membranas manejables y con las que se obtienen las permeabilidades más altas en alimentación.

Optimizada la cantidad de TAC se varió la cantidad de NPOE (fig. 5.2 y tabla V 2).

Tabla V 2 Datos de permeabilidades de indio obtenidos después de 120 min para diferentes concentraciones de plastificante.

NPOE/g	Pa/ (cm/min)	Pr/ (cm/min)
0.052	0.145	0.054
0.076	0.119	0.064
0.093	0.097	0.021

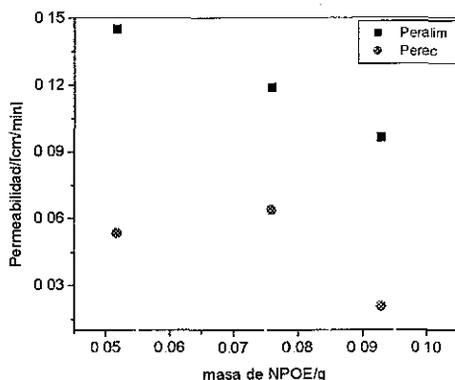


Fig. 5.2 Permeabilidades en función de la cantidad de plastificante, manteniendo constantes las cantidades del soporte (0.03 g) y extractante (0.05 g).

Lo que se observa es que al incrementar la cantidad de plastificante la permeabilidad en alimentación disminuye, sin embargo, la permeabilidad en recuperación alcanza un máximo para comenzar a

disminuir. En este caso se eligió 0.05 g de NPOE para los estudios subsecuentes.

Antes de optimizar la cantidad de extractante se evaluó su influencia en el transporte de indio. Se encontró que no hubo transferencia de indio en ausencia de D2EHPA (blanco de membrana). Por tanto, se optimizó la cantidad de extractante a partir de membranas preparadas con 0.03 g de CTA y 0.05 g de NPOE (fig. 5.3 y tabla V 3).

Tabla V 3 Datos de permeabilidades de indio obtenidos después de 120 min para diferentes concentraciones de extractante.

D2EHPA/ g	Pa/ (cm/min)	Pr/ (cm/min)
0.030	0.059	0.024
0.055	0.145	0.054
0.071	0.118	0.029

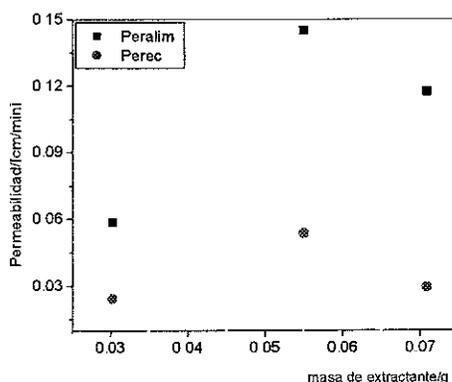


Fig. 5.3 Permeabilidades en función de la cantidad de extractante, manteniendo constantes las cantidades de soporte (0.03 g) y plastificante (0.05 g).

Lo que se observa, tanto en alimentación como en recuperación, es que se alcanza una máxima permeabilidad en aproximadamente 0.05 g de extractante; por tanto los estudios siguientes se efectuaron con estas composiciones.

5.1.1.2 Efecto del calor en la preparación de la membrana.

Algunos factores de preparación que influyen en las propiedades de la membrana son: concentración de la solución, temperatura, humedad

del ambiente y material de la superficie en la que se forma la membrana (vidrio, acero, etc.).

Considerando que las propiedades físicas de la solución polimérica están muy asociadas con la morfología de la membrana resultante y, por consiguiente, con cambios en las condiciones ambientales (temperatura); se estudió el efecto de preparar las membranas al aplicar calentamiento (sin llegar a la ebullición del disolvente) para homogenizar la mezcla de los componentes y sin aplicar calor. Para esto se prepararon membranas con triacetato de celulosa, conteniendo como plastificante el nitrofenil octil éter y extractante ácido bis(2-etilhexil)fosfórico.

Los resultados se muestran en la figura 5.4 y tabla V.4.

Tabla V.4 Permeabilidades obtenidas en función de la preparación de la membrana.

Mem_ brana	Pa/ (cm/min)	Pr/ (cm/min)
scolor	0.045	0.035
ccolor	0.034	0.019

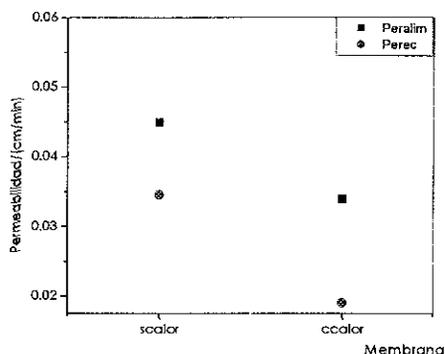


Fig. 5.4. Representación gráfica de la permeabilidad de indio de las membranas vs la forma de preparación; ccolor membranas preparadas aplicando calor y scolor membranas preparadas sin calentar la solución inicial.

En la figura 5.4 la membrana ccalor se preparó aplicando calor y scalar sin aplicar calor a la solución inicial de preparación de las membranas.

De los datos obtenidos se observa que al aplicar calor a la solución inicial, la permeabilidad disminuye con respecto a las membranas que fueron preparadas a 20 ± 2 °C. Esto puede deberse a la diferencia en los tiempos de evaporación, ya que se ha reportado que son cruciales en la formación morfológica de las membranas de acetato de celulosa³. En el caso de aplicar calentamiento para homogenizar los componentes de la mezcla inicial, el solvente se evapora mucho más rápido que en el caso de preparar la mezcla a temperatura ambiente. Por lo tanto, las moléculas del polímero, plastificante y extractante forman una configuración termodinámicamente inestable. Bajo tales condiciones, la solución no tiene el tiempo suficiente para la formación de nódulos estables y huecos.

Sin embargo, en las membranas cuya evaporación del solvente es más lenta, los componentes de la membrana tienden a formar una estructura estable y una configuración bien empacada. Las membranas preparadas de esta manera pueden tener un mayor contacto con la solución de alimentación, y por lo tanto, la permeabilidad es mayor.

5.1.1.3 Asimetría de la membrana

Algunas de las membranas usadas en operaciones a gran escala son asimétricas. Esto implica una película delgada y una densa. la primera usualmente es referida como la capa activa, soportada sobre una subcapa porosa. La capa activa determina las características de separación de la membrana, mientras la subcapa suministra el soporte mecánico⁴. En nuestro caso las membranas elaboradas se consideran densas más que de tipo asimétrico; sin embargo, dadas las características

de la técnica de preparación de la membrana. en la que el solvente se evapora en una sola dirección (hacia arriba), son de esperar diferencias sustanciales entre la morfología de las caras expuesta al aire y la cara expuesta a la caja Petri de las membranas preparadas (esto se demostró por MFA sección 5.2.4.1). Con el fin de determinar la influencia de este factor en el transporte se decidió comparar las permeabilidades obtenidas al colocar la parte expuesta al aire (de la membrana) contra la solución de alimentación y de recuperación. Lo que se obtuvo se muestra en la figura 5.5 y tabla V.5.

Tabla V.5 Permeabilidades correspondientes al lado de la membrana durante su preparación expuesto a la solución de alimentación.

Membrana	Pa/ (cm/min)	Pr/ (cm/min)
aire	0.045	0.035
vidrio	0.035	0.024

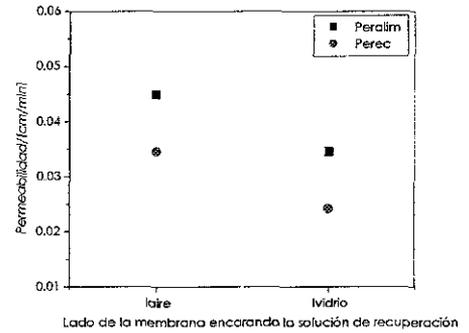


Fig. 5.5 Efecto de la superficie de la membrana expuesto a la solución de alimentación; aire lado de la membrana expuesta al aire y vidrio lado de la membrana expuesto al vidrio durante su preparación.

La permeabilidad cambia ligeramente, dependiendo de la forma en que se coloque la membrana; las mayores permeabilidades se obtienen al colocar la parte expuesta al aire contra alimentación. Los cambios en la permeabilidad nos dan indicios de que las membranas son asimétricas, lo cual se comprobó posteriormente por MFA (sección 5.2.4.1).

5.1.1.4 Influencia del agua

Se llevaron a cabo experimentos de permeación de indio en membranas con la superficie de la membrana expuesta al aire durante la preparación sometida a hidratación, durante 8 días y a temperatura ambiente.

En la figura 5.6 y tabla V.6, se muestran las permeabilidades de indio obtenidas para las membranas que fueron sometidas a hidratación, en comparación con las que se utilizaron inmediatamente tras su preparación.

Tabla V.6 Permeabilidades obtenidas en membranas hidratadas y sin hidratar.

Membrana	Pa/ (cm/min)	Pr/ (cm/min)
sagua	0.045	0.035
cagua	0.083	0.055

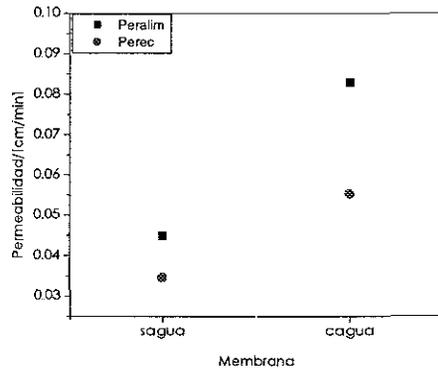


Fig. 5.6 Representación gráfica de la permeabilidad de indio de las membranas cagua sometida a hidratación y sagua preparadas recientemente antes de su uso

Con los datos obtenidos se observa que las membranas que permanecen en agua presentan un incremento en la permeabilidad en alimentación, pero en recuperación se mantiene constante, debido a que solamente la superficie expuesta al vidrio fue hidratada.

Murphy y de Pinho⁵ mencionan que la creación de superficies intrínsecamente diferentes o capas activas diferentes (caracterizadas por

diferentes estructuras de poro) en una membrana pueden obtenerse por variaciones de las condiciones de preparación y postratamiento.

Está bien establecido que el agua adsorbida en las membranas poliméricas puede existir por lo menos en 3 formas estructurales distintas, generalmente clasificadas como agua unida no disponible, agua unida disponible y agua libre. Dias⁶ y colaboradores, al estudiar membranas de acetato de celulosa utilizando ATR-FTIR, encontraron que la estructura del agua en la capa activa de las membranas depende de la morfología del poro en la superficie de la capa. Los resultados también mostraron que: (i) la cantidad de agua absorbida por la capa superficial de la membrana depende de la morfología de la capa disminuyendo la absorción con el tamaño de poro, (ii) la naturaleza del agua absorbida en la capa activa depende del tiempo de exposición de la membrana seca al agua, también como del tamaño de poro. Durante la rehidratación, ya sea con agua líquida o en un ambiente de humedad relativamente constante, el tamaño de los cúmulos y el grado de las interacciones agua-agua en los cúmulos se incrementa tanto como el agua es sorbida por la capa activa. Los autores concluyen que la estructura del agua en la capa activa está relacionada a la permeación; por ejemplo, que membranas del mismo material (es decir propiedades de superficie iguales) y diferente permeación muestran diferente estructura del agua; y membranas que presentan diferente composición química pero permeación similar (es decir morfología) muestran estructura del agua similar en la capa activa. Los autores mencionan que en este caso la composición química es menos importante que la morfología de la membrana. Además, sus resultados muestran que los parámetros experimentales tales como: (i) la relación hidrofóbico / hidrofílico del polímero, (ii) tiempo de evaporación y (iii)

composición de la solución del polímero, influyen las propiedades del agua en la capa activa de la membrana.

En nuestro caso la presencia de agua inmovilizada en la membrana con bajo valor de constante dieléctrica, puede proveer de un medio de polaridad intermedia entre la membrana hidrófoba y el medio acuoso que en cierta forma facilite la transferencia de iones muy polares al medio hidrófobo tras la formación de las especies In-D2EHPA. La presencia de distintos tipos de agua en la membrana fue confirmada por DSC y TG (sección 5.2.3.1) de acuerdo a lo mostrado por Ishikiriyama⁷.

5.1.1.5 Durabilidad de la membrana

Con el fin de evaluar la durabilidad de las membranas, se llevaron a cabo experimentos de usos consecutivos de ellas con duración de 4 horas por cada ciclo. A partir del segundo uso la membrana se lavó durante 1.5 horas con HCl 1M y posteriormente se enjuagó con agua. Los resultados obtenidos se muestran en las figuras 5.7 y 5.8.

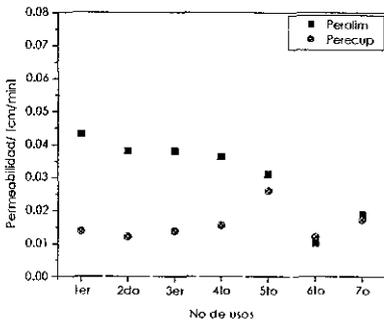


Fig. 5.7 Representación gráfica que muestra las permeabilidades de una membrana utilizada después de su preparación en función de los experimentos realizados.

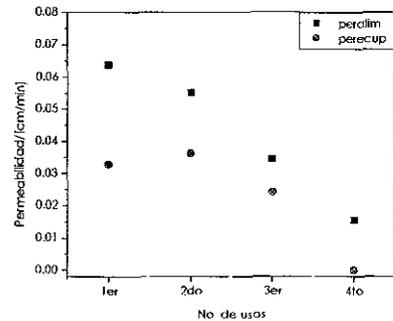


Fig. 5.8 Representación gráfica que muestra las permeabilidades de una membrana utilizada después de permanecer en agua por algunos días, en función de los experimentos realizados.

Se observa (en la figura 5.7) que después de usar cinco veces la membrana pierde eficiencia y las permeabilidades disminuyen conforme al número de usos. Al comparar membranas preparadas recientemente con membranas que permanecieron en agua (figura 5.8), se aprecia un aumento en la permeabilidad de los primeros usos en las previamente humectadas; sin embargo, al incrementar el número de usos la permeabilidad tiende a disminuir rápidamente y ser similar a las usadas inmediatamente después de su preparación. De hecho, la variación en la permeabilidad con el número de usos es más notoria en las membranas humectadas, esto es, su tiempo de vida disminuye más rápidamente en comparación con una membrana preparada recientemente. La pérdida de agua inmovilizada en la membrana, que favorece la transferencia del soluto y aumenta la permeabilidad, puede ser causa del comportamiento observado y explica el hecho de porqué los valores de permeabilidad de las membranas humectadas tienden a las de las usadas inmediatamente después de su preparación.

Desde un punto de vista práctico, el humectar las membranas permite mejorar los valores de permeabilidad; sin embargo, tal ventaja desaparece en el caso de que las membranas sean reutilizadas. Así el humectar o no a la membrana es una decisión que dependerá del número de usos a que ésta sería sometida.

En los estudios posteriores se trabajó con membranas preparadas recientemente con el fin de evitar el efecto de la hidratación en las propiedades que se evaluaron

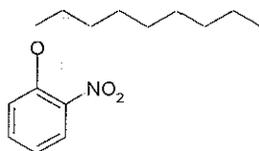
5.1.1.6 Influencia del plastificante

Los plastificantes se incorporan con los formadores de la película polimérica y cambian la flexibilidad, la fuerza de tensión y las propiedades de

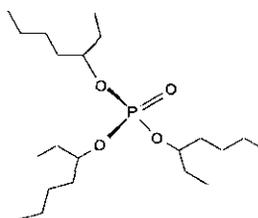
adhesión de la película resultante. Básicamente el plastificante debe ser compatible con los formadores de la película polimérica para producir una buena apariencia y las propiedades físicas deseables de la película final⁸. Los plastificantes no sólo mejoran la flexibilidad y reducen la fragilidad de la película, también pueden controlar la penetración de los analitos a través de ella.

Con el fin de intentar aumentar las permeabilidades obtenidas con NPOE en los experimentos anteriores, se decidió probar otros plastificantes esta vez del grupo de los organofosforados. Los plastificantes analizados fueron:

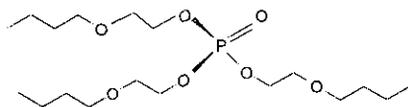
✧ 2-Nitrofenil octil éter



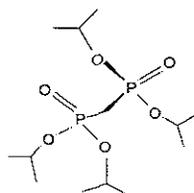
✧ Tris(2-ethylhexil)fosfato



✧ Tris(2-butoxi)etil)fosfato TBEP



✧ Tetraisopropil metilén-difosfonato



Los resultados obtenidos se muestran en los siguientes gráficos:

Tris(2-butoxietil)fosfato (TBEP):

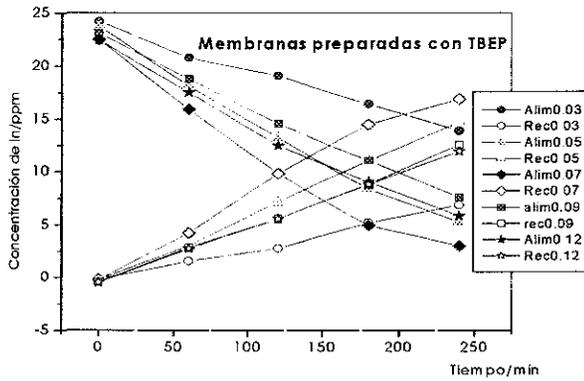


Fig 5.9 Variación de la concentración en las soluciones de alimentación y recuperación en función del tiempo en las membranas preparadas con TBEP

Tris(2-etilhexil)fosfato (TEP)

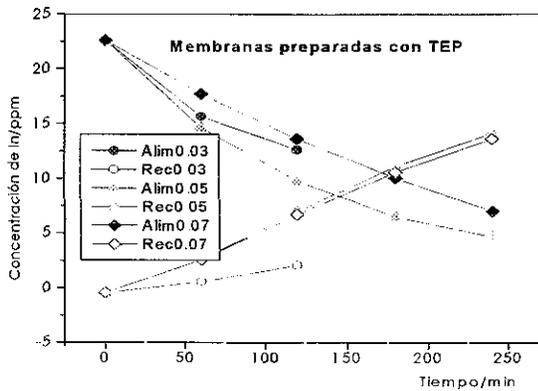


Fig 5.10 Variación de la concentración en las soluciones de alimentación y recuperación en función del tiempo en las membranas preparadas con TEP.



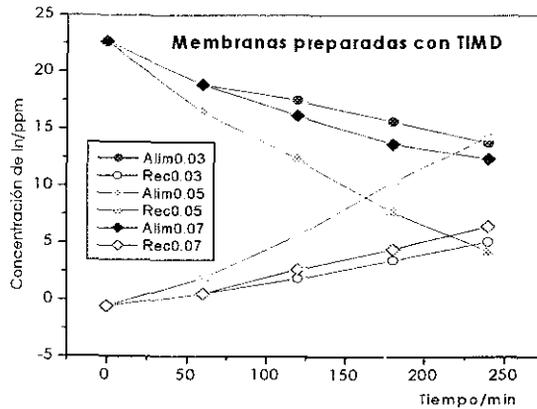
Tetraisopropil metilén-difosfonato (TIMD).

Fig. 5.11 Variación de la concentración en las soluciones de alimentación y recuperación en función del tiempo en las membranas preparadas con TIMD.

La gráfica de la figura 5.12 muestra un resumen de los valores de permeabilidad obtenidos para los diferentes plastificantes

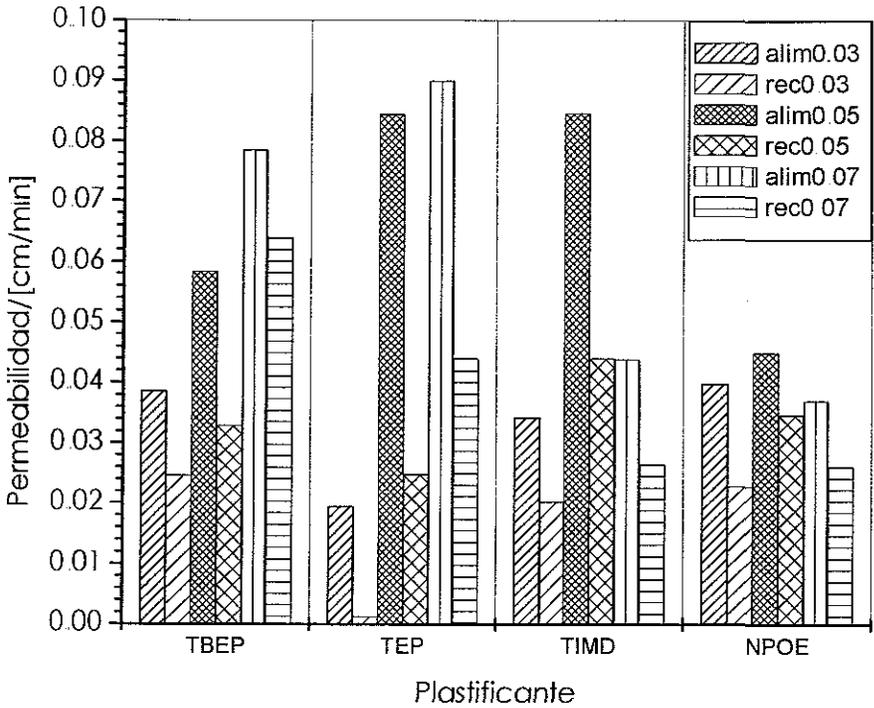


Fig 5.12 Comparación de plastificantes a diferentes concentraciones.

De estos datos obtuvimos las membranas más eficientes para el transporte de indio (valores de permeabilidad mayores) tanto en alimentación como en recuperación con las membranas preparadas con TBEP como plastificante, por lo que se decidió utilizarlo en los siguientes experimentos.

5.1.2 Membranas con TBEP

5.1.2.1 Optimización de las cantidades extractante.

En la sección anterior se llevaron a cabo experimentos variando la cantidad de plastificante con el fin de evaluar el mejor plastificante, pero también se obtuvo una permeabilidad máxima (en el intervalo estudiado) con 0.07 g de TBEP, por lo que se decidió trabajar con esta cantidad y así optimizar el extractante en las nuevas membranas.

Tabla V.7 Permeabilidad de las membranas obtenidas para cantidades diferentes de D2EHPA.

D2EHPA/ g	Pa/ (cm/min)	Pr/ (cm/min)
0.0518	0.074	0.043
0.0696	0.088	0.069
0.0891	0.021	0.016

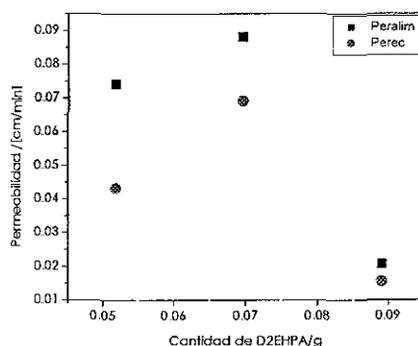


Fig 5.13 Permeabilidad en función de la cantidad de extractante en este caso se mantuvo constante la cantidad de plastificante (0.07 g)

Al modificar la cantidad de extractante para mejorar la permeabilidad, se alcanzó 0.088 cm/min con 0.07 g de D2EHPA. En la fig. 5.13 y en la tabla V.7, se observa que para la región 0.05-0.07 g de D2EHPA, la permeabilidad aumenta con el incremento de la cantidad de acarreador, sin embargo, a partir de aquí se observa un decaimiento de la permeabilidad muy probablemente relacionado al aumento en la viscosidad de la membrana con la consecuente disminución en los coeficientes de difusión de las especies transportadas.

5.1.2.2 Asimetría de las membranas

Optimizada la composición se decidió verificar si en las membranas preparadas con TBEP existía diferencia entre los lados de la membrana. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 5.14.

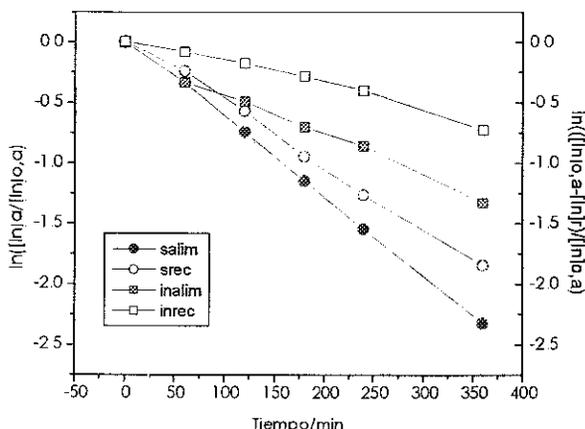


Fig. 5.14 Resultados obtenidos para el transporte de In(III); salim y srec; representan membranas colocadas con la parte superior de la membrana (lado expuesto al aire) contra alimentación; salim indica los datos de transporte obtenidos para la solución de alimentación y srec los datos obtenidos para la solución de recuperación; inalim e inrec representan las membranas colocadas con la parte inferior de la membrana (lado expuesto al vidrio) contra alimentación. inalim indica datos obtenidos en la solución de alimentación e inrec datos obtenidos en la solución de recuperación

Al igual que en las membranas con NPOE se observan diferencias en el transporte entre las superficies, observándose un mayor transporte de indio al colocar la parte expuesta en aire durante su preparación contra la solución de alimentación. con esto se puede inducir que las membranas son asimétricas (esto se comprobó por MFA en la sección 5.2.4.1). Estas diferencias son debidas a la naturaleza de las interfaces (aire-solución y solución-vidrio) durante la preparación y al proceso unidireccional de

evaporación del solvente. Esta asimetría se observa siempre y es dependiente del proceso de solidificación de la membrana.

5.1.2.3 Efecto de la humectación en las membranas de TBEP

En presencia de un exceso de agua, un polímero puede hincharse, exhibiendo cambios en sus propiedades mecánicas y químicas. El agua puede plastificar la matriz del polímero o formar puentes estables a través de los enlaces hidrógeno, resultando un efecto antiplastificante⁹. Debido a que el plastificante y el polímero están relacionados con la absorción de agua⁸, de manera análoga en las membranas con NPOE, se estudió el efecto del agua sobre la permeabilidad en las membranas preparadas con TBEP, obteniéndose los resultados de la figura 5.15 y tabla V.8.

Tabla V.8 Permeabilidad de las membranas sometidas a hidratación y sin hidratar.

Membrana	Pa/ (cm/min)	Pr/ (cm/min)
sagua	0.08811	0.06912
cagua	0.09677	0.07945

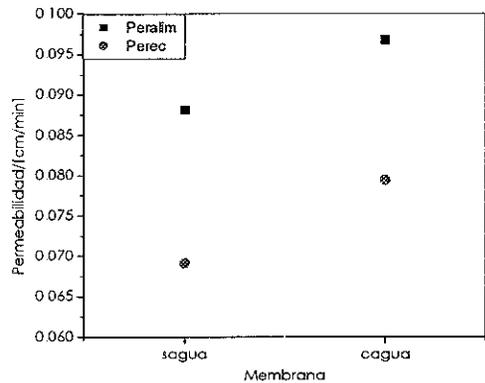


Fig. 5.15 Comparación de permeabilidades obtenidas en función del pretratamiento de la membrana; cagua membrana sometida a hidratación y sagua membrana sin hidratar antes de determinar la permeabilidad

Se verifica nuevamente que las membranas previamente humectadas presentan mejores permeabilidades como en el caso de NPOE (sección 5.1.1.4).

5.1.2.4 Durabilidad de la membrana

Se realizaron experimentos para conocer la vida media de la membrana de TBEP; lo que se observa en las figuras 5.16a y 5.16b es una disminución considerable de la pendiente en los gráficos correspondientes al segundo y tercer uso con respecto al primero, esto nos indica que la membrana pierde su eficiencia para el transporte de indio después del primer uso.

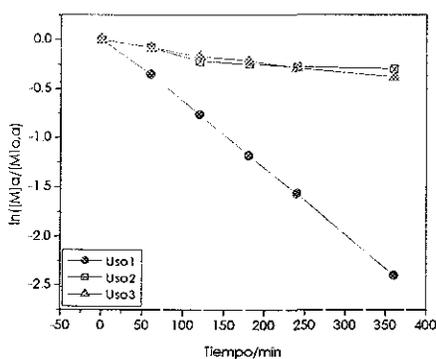


Fig. 5.16a Transporte de Indio en la extracción en función del tiempo para 3 usos consecutivos

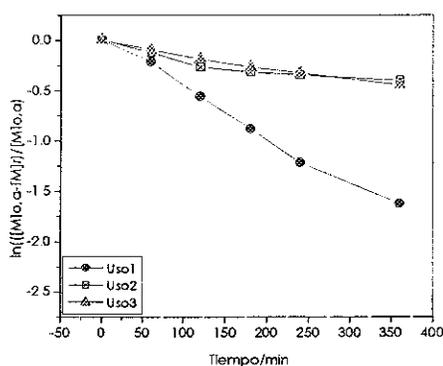


Fig. 5.16b Transporte de Indio en la reextracción en función del tiempo para 3 usos consecutivos.

Así, aunque con las membranas de TBEP el transporte de indio se mejora, la vida de la membrana disminuye considerablemente con respecto a las membranas preparadas con NPOE

5.1.2.5 Comparación de las membranas preparadas con NPOE y TBEP

Los datos de las tablas V.9 y V.10 muestran los porcentajes de indio en las soluciones de alimentación y recuperación después de 360 minutos de efectuar los experimentos de transporte.

Tabla V.9 Datos del % de indio en las soluciones de alimentación (alim) o recuperación (rec) en las 4 membranas.

NPOE			
Mem vs alim		Mem vs rec	
%Inalim	%Inrec	%Inalim	%Inrec
43	48	52	35
Mem vs alimag		Mem vs recag	
%Inalim	%Inrec	%Inalim	%Inrec
15	80	35	44

Tabla V.10 Datos del % de indio en las soluciones de alimentación (alim) o recuperación (rec) en las 4 membranas.

TBEP			
Mem vs alim		Mem vs rec	
%Inalim	%Inrec	%Inalim	%Inrec
12	78	27	52
Mem vs alimag		Mem vs recag	
%Inalim	%Inrec	%Inalim	%Inrec
14	79	12	75

En las membranas con NPOE usadas en los experimentos de transporte encarando la solución de alimentación con el lado expuesto al aire durante su preparación, se favorece la extracción y reextracción de indio al colocarlas en agua. Con la humectación se logra reducir el porcentaje de indio en la solución de alimentación a un 15% de indio a partir del 43% que se tiene en membranas sin humectar, asimismo, la reextracción de indio se incrementa de un 48 a un 80%; además se aprecia una disminución de la acumulación del metal en la membrana.

En los experimentos de transporte con membranas preparadas con NPOE, pero esta vez colocando el lado expuesto al aire encarando la solución de recuperación, se mejora el transporte de indio pero no en la misma proporción, además de que, en este caso la acumulación en la membrana es mayor al colocarla en agua.

Las membranas preparadas con TBEP, colocadas con el lado expuesto al aire (durante su preparación) encarando la solución de alimentación, presentan valores de extracción y reextracción semejantes, para membranas hidratadas y no sometidas a hidratación. Por otro lado, en las membranas preparadas con el mismo plastificante, pero colocando la superficie expuesta al aire (durante su preparación) encarando la solución de recuperación se mejora la extracción y reextracción de indio reduciendo el 27% de indio que se tiene en la solución de alimentación al final de los experimentos de transporte a un 12%; además de que, en este caso, la acumulación en la membrana es menor al colocarla en agua.

En este caso, la razón por la cual hay una mayor resistencia a la transferencia de indio puede deberse a cambios en la estructura de la membrana¹⁰.

En la figura 5.17 se comparan gráficamente los resultados obtenidos para el transporte de In(III) en las membranas preparadas con NPOE y TBEP

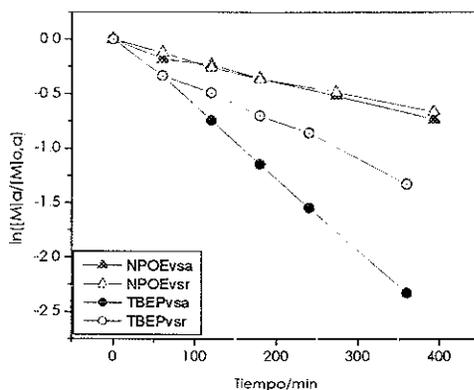


Fig. 5.17 Resultados obtenidos para el transporte de In(III). Las primeras 4 letras indican el plastificante usado en la membrana y vsa representa que el lado superior de la membrana (expuesto al aire) se colocó contra la alimentación o vsr contra la recuperación. Así NPOE vsa representa una membrana a base de NPOE con el lado expuesto al aire contra alimentación.

En la gráfica anterior claramente se observa que el transporte de indio es más eficiente al utilizar como plastificante el TBEP.

5.1.2.6 Selección del medio

La interacción de los iones metálicos con el acarreador es un problema esencial que gobierna la selectividad del transporte a través de la membrana. La interacción del D2EHPA y el In (III) se investigó en la literatura^{11 12} y en un trabajo previo². De lo que se reporta se observa que para el medio de cloruros el indio se encuentra completamente acomplejado por el ligante formando las especies InCl_2^+ , InCl_2^+ e InCl_3 en disolución, por lo que la extracción es más lenta en medio de cloruros que en nitratos o sulfatos, donde la especie extraída es el In^{3+} . A pesar de esto, *el indio se reextrae cuantitativamente en los tres medios, aunque en presencia de sulfatos el equilibrio se alcanza más lentamente.*

Por tal motivo se decidió comparar el medio (en la solución de alimentación) variando las concentraciones de extractante en la membrana para obtener mayor información sobre el mecanismo de extracción de indio (III) con membranas. Los resultados se muestran en las figuras 5.18 y 5.19.

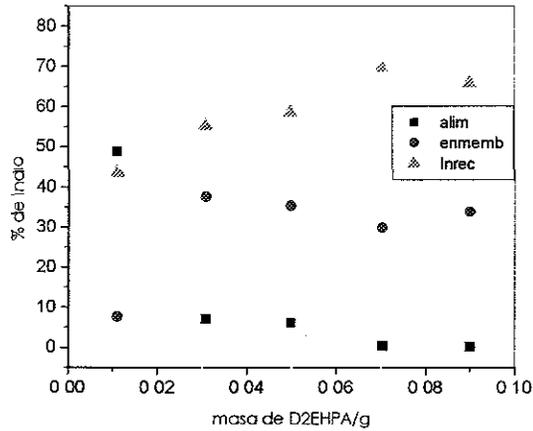


Fig. 5.18 Porcentaje de indio en cada una de las fases del sistema al finalizar los experimentos de transporte. Alimentación $[In]=1 \times 10^{-4}$ M, pH=2 ajustado con HCl. Recuperación: HCl 1M. Duración = 420 min.

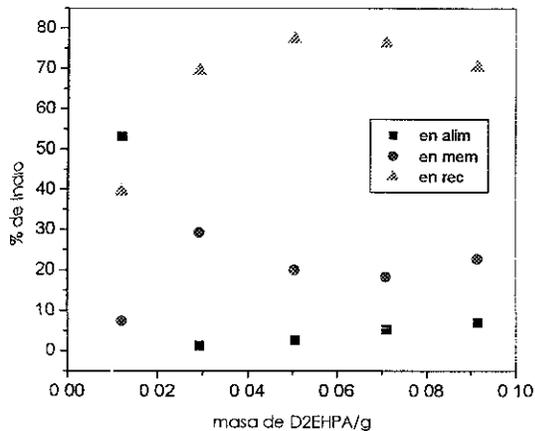


Fig. 5.19 Porcentaje de indio en cada una de las fases del sistema al finalizar los experimentos de transporte. Alimentación $[In]=1 \times 10^{-4}$ M, pH=1.2 ajustado con HNO_3 . Recuperación: HCl 1M. Duración = 420 min.

Las concentraciones de indio en la alimentación y recuperación fueron medidas directamente a partir de la solución acuosa, la concentración en la membrana fue calculada de un balance de masa.

Con los resultados mostrados se corrobora la información obtenida previamente: con nitratos en la solución de alimentación se incrementa el porcentaje de recuperación en comparación con el medio de cloruros, además la cantidad que es retenida en la membrana es menor. En los gráficos (fig. 5.18 y 5.19) se observa una tendencia semejante al incrementar la concentración de extractante; esto nos da indicio de un mecanismo de salto sitio fijo. White y colaboradores¹³ reportan que la evidencia de un mecanismo de este tipo viene del perfil que presentan los gráficos del flujo del analito como una función de la concentración del extractante. El perfil lineal refleja un sistema operando solamente por difusión del acarreador y un gráfico del tipo de Michaelis -Menten evidencia un mecanismo del tipo de salto a sitio fijo.

5.2 CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS POR ANÁLISIS TÉRMICO Y MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA

5.2.1 Membranas

Las membranas poliméricas de inclusión son sistemas sólidos de tres componentes donde hay una mutua solubilidad en el estado líquido y sólido. En ellas las moléculas de un compuesto reemplazan las moléculas del otro ya sea en su red cristalina, o bien de manera intersticial donde las moléculas de un compuesto se colocan dentro de la red de otra sin romperlas.

Los componentes de la membrana son:

a) El soporte - triacetato de celulosa (CTA)

La celulosa es un polímero natural. Dos fuentes comunes están disponibles –algodón y pulpa de madera (ambas tienen la misma estructura) Este es un polímero lineal sin uniones cruzadas; sin embargo al calentar se quema más que fundirse.

Los acetatos de celulosa frecuentemente son identificados por el porcentaje de acetato. Si estos tienen por lo menos el 92% de sus grupos OH reemplazados por acetatos legalmente pueden llamarse triacetato de celulosa. Como ya se mencionó, el CTA usualmente es un polímero amorfo y rígido.

b) El plastificante - tris 2-butoxihexilfosfato (TBEP)

Los plastificantes son líquidos o sólidos no reactivos de peso molecular bajo. Ellos pueden agregarse a plásticos rígidos para incrementar su flexibilidad y manejo. Su acción es similar a la del solvente, excepto que los

plastificantes no se evaporan fácilmente. Los plastificantes separan las cadenas de polímero y los lubrican, permitiendo que se muevan más fácilmente. La evaporación del plastificante es minimizada por las fuerzas de Van der Waals entre el plastificante y el polímero (fig. 5.20).

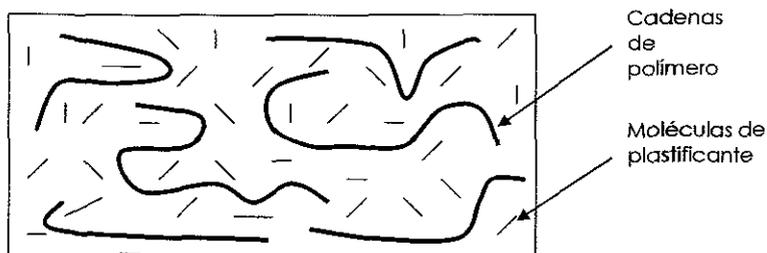


Fig. 5.20 Representación esquemática del sistema polímero-plastificante.

Los plastificantes actúan en la membrana como solventes orgánicos similar a los usados en los sistemas de extracción líquido – líquido como un medio orgánico para el acarreo; son reactivos convenientes para sorber el material de preparación de la membrana y proporcionar propiedades físicas como poder adherente, no-fragilidad, gran elasticidad además de formar materiales suaves y flexibles¹⁴.

c) El extractante- Ácido bis(2-etilhexil)fosfórico (D2EHPA)

El D2EHPA es un importante extractante ácido usado para la extracción de varios metales o como un aditivo para mejorar la velocidad de extracción por la modificación y/o catálisis de la transferencia de fase. Su actividad interfacial, frecuentemente es un parámetro clave en los mecanismos de extracción del metal¹⁵.

Este acarreador químico presenta algunas ventajas particulares en los procesos de extracción líquido-líquido como su estabilidad química, cinética de extracción sencilla, facilidad de manejo en operaciones de extracción y reextracción, baja solubilidad en fase acuosa, versatilidad en la extracción de muchos metales, bajo costo y buena disponibilidad en cantidades comerciales.

Las propiedades extractivas de los compuestos organofosforados residen en el grupo P(O)OH.

Un hecho que afecta la extracción con estos compuestos es la posibilidad que presentan como ácidos para formar polímeros en fase orgánica dependiendo de la polaridad del disolvente y de la factibilidad de formación de puentes de hidrógeno entre las moléculas del extractante y disolvente. Así, los ácidos dialquilfosfóricos como el D2EHPA tienden a dimerizar (fig. 5.21) en disolventes de baja polaridad y los ácidos monoalquilfosfóricos polimerizan en gran proporción.

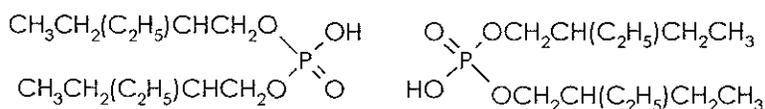


Fig. 5.21 Dímero del ácido bis (2-etilhexil)fosfórico.

La estructura del acarreador afecta su solubilidad en fase acuosa. Así, en la mayoría de los casos, una cadena alquílica corta da como resultado una solubilidad excesiva, mientras que la consecuencia de una cadena larga es una solubilidad baja, pero también puede reducir la extracción debido a efectos estéricos.

Cada uno de los tres componentes en la membrana antes mencionados juega un papel importante en su funcionamiento, esto es debido a las interacciones entre ellos y con los analitos que permean a través de ella. Al variar la proporción de un componente las interacciones en el sistema son diferentes y, por consiguiente, su comportamiento como membrana será diferente. Es por esta razón que se decidió estudiar cómo influye la composición de la membrana en el transporte de indio, además de los cambios que sufre la membrana cuando se calienta (análisis térmico) y caracterizar también su morfología superficial.

5.2.2 Relación entre la composición y permeabilidad

Debido a que la composición global de un sistema ternario puede indicarse por un punto en un triángulo equilátero se decidió trabajar con esta representación (fig. 5.22) en donde cada extremo del triángulo equilátero representa el 100% de un componente de la membrana (CTA, TBEP y D2EHPA). Cada lado del triángulo representa un sistema binario y cada punto dentro del triángulo un sistema ternario.

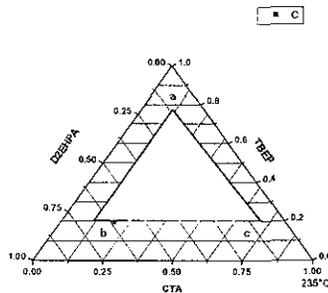


Fig 5.22 Diagrama que muestra la zona en la que se determinó el transporte de indio (área blanca del diagrama), así como las 3 membranas (a,b,c) localizadas en los extremos. a las que se sometió a AT y MFA.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

Los experimentos de transporte de indio se realizaron dentro del área blanca marcada en la figura 5.22, debido a que, fuera de ella, la mezcla preparada no formaba membrana o presentaba una permeabilidad muy baja; cabe mencionar que todas estas membranas fueron preparadas con una cantidad de soporte (TAC) fija, considerando que éste es el componente que impone el espesor de la membrana. En dichos experimentos de transporte la solución de alimentación estaba constituida por 1×10^{-4} M de indio y ajustando el pH a 1.2 con ácido nítrico, la solución de recuperación estaba constituida por HCl 1M. Los resultados de las permeabilidades obtenidas después de 120 minutos se representan en la figura 5.23 en donde el diagrama de 3 componentes se sitúa en el plano xy y la permeabilidad se representa como una línea perpendicular a este plano.

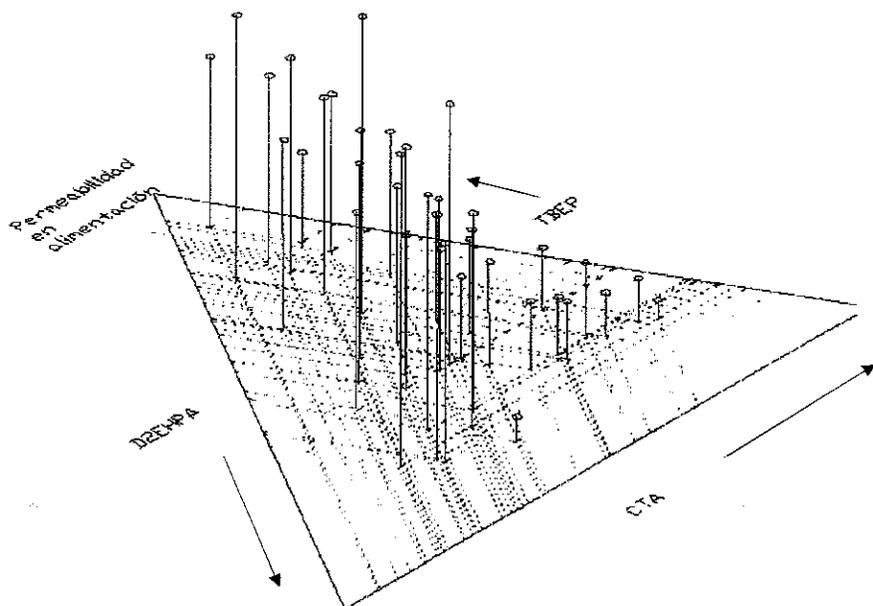


Fig 5.23 Representación gráfica de la permeabilidad en la solución de alimentación de las membranas utilizadas en el transporte de indio.

En el diagrama anterior claramente se observa que al incrementarse la cantidad de CTA la permeabilidad disminuye, además de que las permeabilidades más altas se encuentran en membranas con mayor porcentaje de D2EHPA (hacia el lado izquierdo del triángulo equilátero).

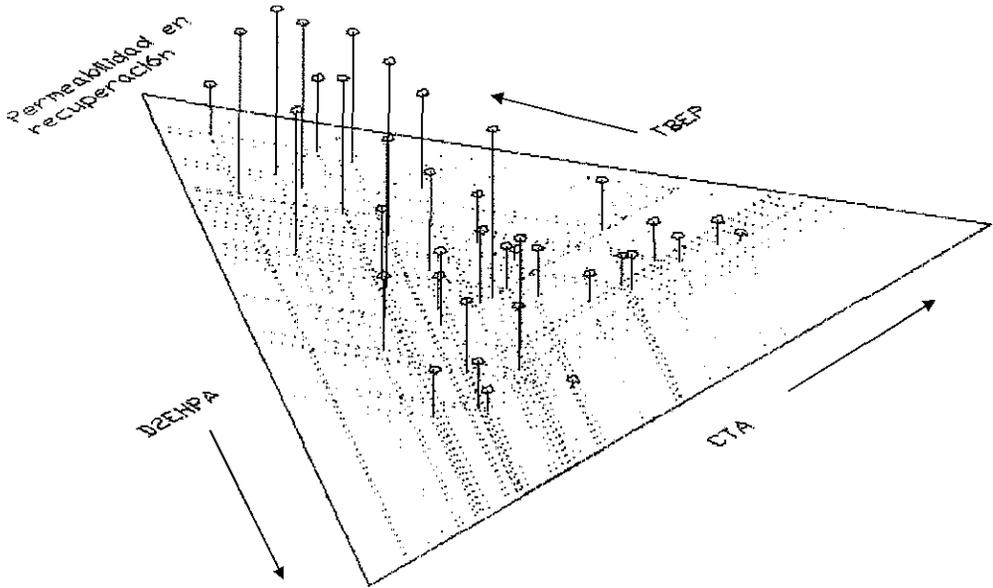


Fig. 5.24 Diagrama donde se representa la permeabilidad en la solución de recuperación de las membranas utilizadas en el transporte de indio.

Al comparar los datos de permeabilidad obtenidos para la solución de recuperación (fig 5.24) se puede observar que las mayores permeabilidades obtenidas en la solución de alimentación no corresponden a las membranas más eficientes, ya que se puede presentar una alta permeabilidad en alimentación y el metal quedarse acumulado en la membrana. Sin embargo, al auxiliarse de los diagramas de las figuras 5.23 y 5.24 resulta más claro definir cuales son las membranas más eficientes en el transporte de indio: son las que presentan composiciones con un mayor porcentaje de plastificante. Además, estas membranas

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

presentan menor acumulación (hacia arriba en el triángulo equilátero) y con una pequeña tendencia hacia el lado izquierdo, que es donde las membranas tienden a disminuir en el porcentaje del soporte.

Una observación en estos diagramas es que, en general, las permeabilidades máximas se encontraron en el área donde la composición de la membrana presentaba porcentajes similares de CTA y TBEP (ver  en la tabla V.11).

Tabla V.11 % de cada componente de membrana y sus respectivas permeabilidades.

% de CTA w/w	% de TBEP w/w	% de D2EHPA w/w	Permeabilidad en alimen/ [cm/min]	Permeabilidad en recup/ [cm/min]
>10 % de TBEP				
25.269	16.984	57.746	0.1279	0.0104
24.4177	18.4975	57.0847	0.1530	0.0230
37.438	13.06	49.502	0.0588	0.0035
31.755	20.667	47.578	0.1158	0.0311
67.478	20.796	11.726	0.0104	0.0035
>20 % de TBEP				
18.1054	21.8507	60.044	0.1832	0.0233
24.906	25.0735	50.0205	0.1374	0.0354
33.0092	23.933	43.0578	0.1150	0.0544
44.611	25.299	30.09	0.0398	0.0138
50.85	22.959	26.19	0.0346	0.0173
49.916	24.791	25.293	0.0346	0.0139
55.37	25.556	19.074	0.0432	0.0190
58.366	23.152	18.482	0.0260	0.0121
64.271	22.199	13.531	0.0260	0.0121
> 30 % de TBEP				
15.586	36.559	47.856	0.1141	0.0691
24.349	35.342	40.309	0.0899	0.0363
25.2077	38.0815	36.7108	0.1331	0.0674

	30.793	35.118	34.089	0.0709	0.0363
	32.591	35.0322	32.3768	0.1529	0.0821
	38.5761	30.6961	30.7278	0.0605	0.0233
	34.924	34.924	30.151	0.0484	0.0207
	37.772	38.924	23.303	0.0553	0.0190
	50.5804	35.4892	13.9303	0.0363	0.0242
>40% de TBEP					
	17.7631	41.3643	40.8726	0.1279	0.0830
	19.7295	46.4144	33.856	0.1331	0.0732
	26.18	45.064	28.755	0.0916	0.0484
	33.776	45.072	21.152	0.0622	0.0242
>50% de TBEP					
✂	23.0841	54.595	22.3208	0.1745	0.0853
	29.931	59.465	10.605	0.0830	0.0467
>60% de TBEP					
	9.9574	60.17	29.872	0.111	0.0709
✂	18.6117	62.4028	18.9855	0.1149	0.0657
	22.6796	69.7605	7.55988	0.0916	0.0639
>70% de TBEP					
	6.2552	74.938	18.807	0.1538	0.0795
	14.925	70.199	14.876	0.1262	0.0812
✂	12.3563	74.8799	12.7638	0.1102	0.0804
	18.914	74.657	6.4295	0.0553	0.0363
>80% de TBEP					
✂	6.2448	87.469	6.2864	0.1002	0.0242

Una vez establecida la relación entre el transporte de indio y la composición de la membrana se seleccionaron 3 de ellas (fig. 5.22) que se encuentran en los extremos de propiedades, tanto de composición como de permeabilidad (marcadas como a, b y c en tabla V.12 y fig. 5.22)

Tabla V.12 Composición de las 3 membranas seleccionadas.

Membrana	% de CTA	% de TBEP	% de D2EHPA
a	12.5	75	12.5
b	20	20	60
c	64	22	14

A estas 3 membranas se les realizó análisis térmico y microscopía de fuerza atómica. El análisis térmico se realizó para explicar la influencia del porcentaje de plastificante sobre la permeabilidad a través del análisis de las transiciones térmicas de la membrana, mientras que la microscopía de fuerza atómica permitió estudiar la topografía superficial de la membrana y sus modificaciones como consecuencia de cambios en las proporciones de sus constituyentes.

5.2.3 Análisis Térmico

Como se ha reportado, el estado del polímero esta muy relacionado con las propiedades mecánicas, químicas, térmicas y de permeabilidad. Cuando se trabaja con membranas densas, el material polimérico influye directamente en el funcionamiento de la membrana y especialmente la temperatura de transición vítrea T_g y la cristalinidad, los cuales son parámetros muy importantes¹⁶. Estos parámetros son determinados por factores estructurales tales como el peso molecular, volumen libre dentro del polímero, la movilidad y las interacciones entre las cadenas. La movilidad parcial de las cadenas del polímero es afectada por la extensión de la insaturación, grado de entrecruzamiento, grado de cristalinidad y naturaleza de los sustituyentes. La temperatura de transición vítrea tiene una profunda influencia sobre las propiedades de transporte.

Se ha observado así que los polímeros con baja temperatura de transición vítrea poseen más alta movilidad parcial y tienen más alta difusividad.

Por otra parte, se ha encontrado que la difusividad de los analitos disminuye cuando el grado de insaturación en el esqueleto del polímero es pequeño debido a procesos de hidrogenación. Este efecto es consecuencia de la insaturación en las cadenas de polímero lo que suministra una movilidad parcial, mientras que la saturación tiende a restringirlas. La introducción de sustituyentes voluminosos o polares sobre la cadena del polímero, influyen también los procesos de transporte¹⁷.

Debido a que las cadenas del polímero pueden mostrar diferentes arreglos dependiendo de su composición química y que la Tg característica podría también modificarse con la concomitante variación en las propiedades de transporte, los objetivos del presente estudio son establecer el efecto que ejercen las propiedades físicas del polímero sobre el transporte de indio empleando la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC).

5.2.3.1. Contribución de los componentes de la membrana a los resultados de DSC.

Los experimentos de DSC se llevaron a cabo con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min desde 25 hasta 300 °C bajo una atmósfera de nitrógeno, la masa de la muestra fue entre 5 -10 mg, y se usaron cápsulas de aluminio con la tapa perforada (50 μ de diámetro del orificio).

Primeramente se analizó por separado cada uno de los componentes de la membrana y luego una membrana con todos ellos. De esta forma es posible aislar cada una de las distintas contribuciones de los componentes

al análisis por DSC. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 5.25a y 5.25b.

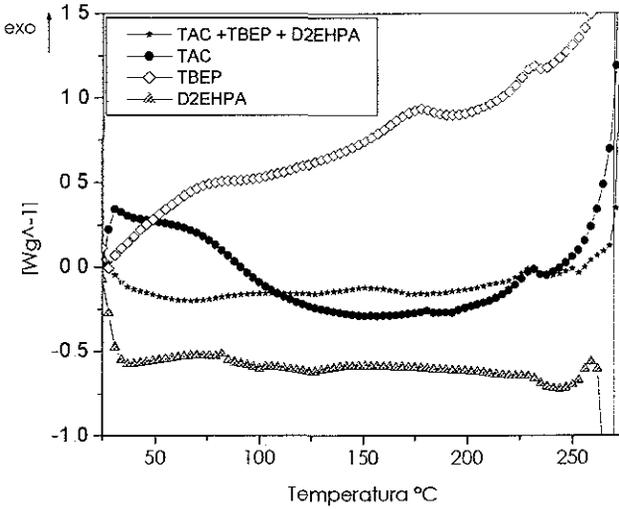


Fig. 5.25a DSC de la membrana y sus componentes de 25 a 275 °C.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

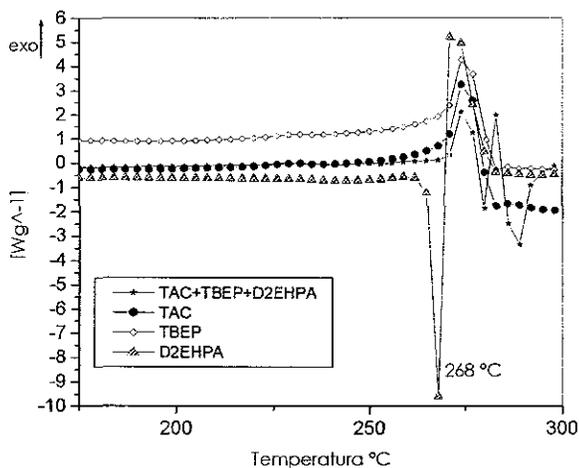


Fig 5.25b. DSC de la membrana y sus componentes de 150 a 300°C.

Se observa que el TAC y el TBEP presentan una exoterma de descomposición que comienza a ≈ 273 °C, el D2EHPA presenta una endoterma antes de la descomposición y la membrana formada por los 3 compuestos y recién preparada presenta transiciones térmicas que corresponden a los tres componentes. En la figura 5.25b se aprecia que el termograma correspondiente a la membrana presenta dos transiciones endotérmicas ($T = 280$ y 290 °C), que pueden ser contribución del D2EHPA, debido a que es el único componente puro que presenta una transición endotérmica bien definida ($T = 268$ °C).

También se observa en la curva de TAC-TBEP-D2EHPA (fig 5.25a) una desviación de la línea base, mostrando una transición vítreo ($T \approx 165$ °C). Es conocido que la T_g del acetato de celulosa depende principalmente del grado de acetilación y no del peso molecular o distribución del mismo¹⁸.

5.2.3.1 Influencia del agua en las transiciones térmicas de las membranas

La interacción del agua con los polímeros y su distribución dentro del material polimérico es un factor crítico respecto a sus propiedades físicas¹⁹.

Debido a que los materiales poliméricos se modifican después de la sorción de agua, las propiedades mecánicas y físicas de los polímeros hidrofílicos puede variar significativamente con la actividad del agua en el medio²⁰. Por esta razón, se decidió verificar si existe algún cambio en la membrana si ésta se mantiene en agua hasta alcanzar el equilibrio, ya que como se recordará (sección 5.1.2.3) el transporte de indio mejora con la impregnación de agua.

En las siguientes figuras (5.26a y 5.26b) se observan los resultados de dos membranas con las mismas composiciones examinadas en seco, una recién preparada y la otra después de permanecer en agua durante 20 días.

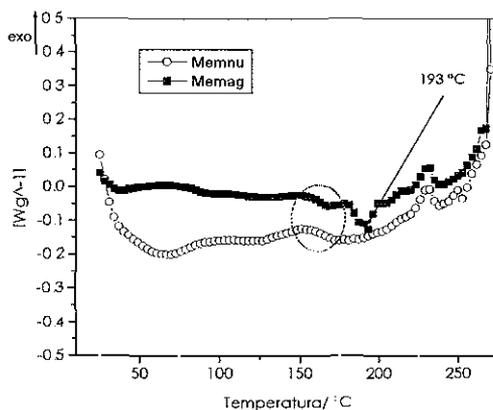


Fig. 5.26a Resultados de DSC para 2 membranas examinadas en seco: una recién preparada (Memnu) y la otra después de permanecer en agua (Memag). Intervalo de temperatura de 25 a 275 °C

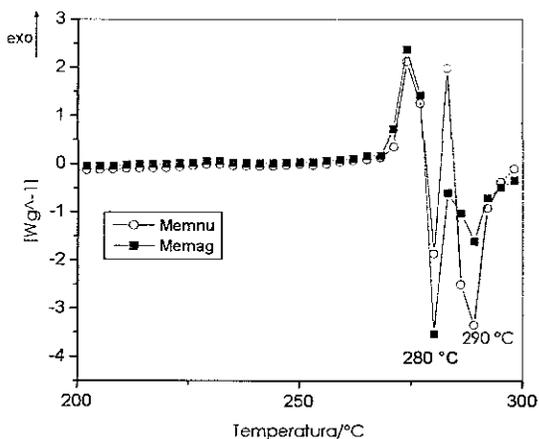


Fig. 5 26b Resultados de DSC para 2 membranas examinadas en seco, una recién preparada (Memnu) y la otra después de permanecer en agua (Memag) Intervalo de temperatura de 200 a 300 °C.

La T_g aparece en ambas membranas y es muy similar, 166°C para la membrana nueva y 163°C para la que se sometió a hidratación (área circular denotada en la figura 5 26a), con estos resultados se deduce que al hidratar las membranas no hay cambios estructurales fuertes, debido a que los termogramas son semejantes, pero si tenemos cambios en sus propiedades físicas y mecánicas debido a que la eficiencia se mejora con la hidratación (sección 5.1.1.4). La diferencia en los termogramas es que ahora aparece una pequeña endoterma ($T = 193^\circ\text{C}$) a la derecha de la T_g en las membranas que permanecen en agua, además de que disminuye la exoterma que aparece en 283°C con respecto a las membranas nuevas. De los resultados se concluye que el agua en el polímero modifica en cierta forma las propiedades de la membrana en su conjunto.

La mayoría de los trabajos publicados^{4 6, 21 22} han distinguido 3 tipos de agua presente en polímeros hidrofílicos. Los tipos son: agua libre (no enlazada), agua enlazada disponible y agua enlazada. Para el agua libre, sus transiciones y formas del pico en las curvas de DSC son parecidas a las del agua pura. El agua enlazada está fuertemente asociada con los grupos hidrofílicos del polímero y el agua enlazada disponible se caracteriza por tener una temperatura de transición de fase más baja que la del agua pura debido a las débiles interacciones con la cadena del polímero.

Con el fin de establecer con certeza el tipo de agua que está presente en las membranas estudiadas, se hidrató una membrana nueva y se colocó en una cápsula de aluminio que previamente fue colocada en un autoclave con agua pura durante varias horas para eliminar la formación de hidróxido de aluminio sobre la superficie de la cápsula, según el procedimiento reportado por Hatakeyama⁹.

En la figura 5.27 se comparan los resultados obtenidos para una membrana nueva y para una membrana sometida a hidratación durante 20 días.

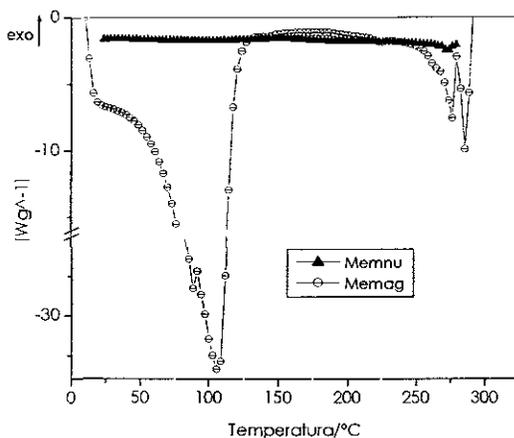


Fig. 5.27 Comparación de las curvas esquemáticas de DSC de una membrana nueva (memnu) y del agua sorbida sobre la membrana (memag).

En el análisis térmico se revela una transición endotérmica en la membrana que permaneció en agua y que no aparece en la membrana seca bajo las mismas condiciones, por lo que es razonable pensar que este pico es resultante del agua. Está transición sobre la curva de calentamiento comienza en 25 °C y termina en 137 °C, debido a esto más que un pico asociado a la liberación de un tipo de agua, se puede pensar en diferentes tipos de agua, que aparecen en temperaturas ligeramente diferentes, que no se alcanzan a definir, debido al exceso de agua existente.

También se ha reportado que la Tg de polímeros hidrofílicos disminuye considerablemente con el contenido de agua; en algunos casos el decremento de Tg es mayor de 150 °C en presencia de 0.10 g de agua/g de polímero²³, sin embargo en este caso no se observó la Tg debido a la gran cantidad de agua absorbida.

Con el fin de precisar los resultados se modificó el programa de temperaturas empleado y se analizaron una membrana preparada recientemente y una membrana hidratada uniformemente durante 30 días (con el fin de alcanzar el equilibrio). Para ello las muestras se colocaron en los paneles previamente tratados y se enfriaron desde 25 °C hasta -50 °C a una velocidad de enfriamiento de -10 °C/min después de ello se mantuvieron a -50 °C durante 2 minutos y posteriormente se calentaron hasta 175 °C.

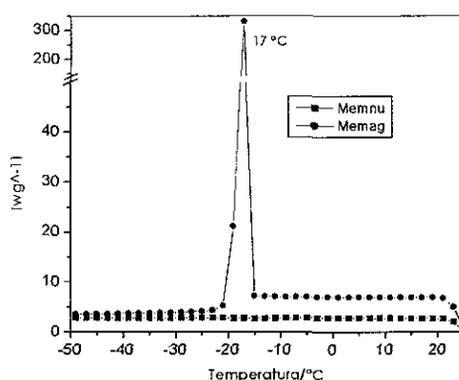


Fig 5.28 Comparación de una membrana nueva e hidratada en un barrido de enfriamiento a -10 °C/min. en atm. de N₂.

En la figura 5.28 se observa que las membranas que fueron hidratadas presentan una exoterma de solidificación del agua a -17 °C; este comportamiento "anómalo" del agua en las membranas puede atribuirse al confinamiento de cúmulos de agua en las cadenas del polímero o a las fuertes interacciones de las moléculas de agua con los grupos hidrofílicos del polímero, ya sea directamente o a través de otra molécula de agua. Además la figura denota que este pico no es simétrico por lo que se puede

inducir que no sólo es un tipo de agua la que está involucrada en esta transición. También se observó que la temperatura del pico depende de la membrana y del contenido de agua.

Los resultados del barrido de calentamiento se muestran en la figura 5.29.

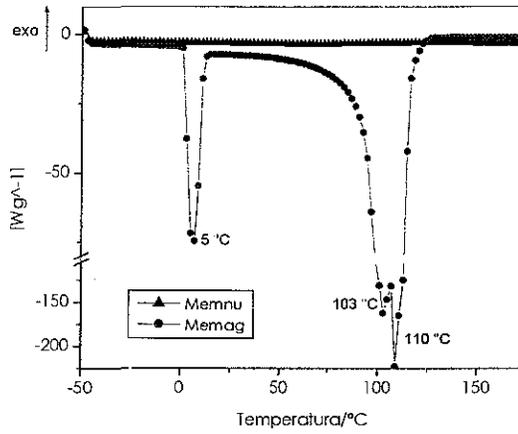


Fig 5.29 Comparación de una membrana nueva e hidratada en un barrido de calentamiento a 10°C/min en atm. de N₂.

Se observa una endoterma de fusión del agua en 5 °C y la evaporación del agua comienza desde 18 °C y termina en 138 °C, en este caso se observan 2 picos que pueden corresponder a las diferentes interacciones entre el agua y la membrana (la ebullición del agua pura en las condiciones de trabajo se llevaría a cabo a 93 °C).

Las muestras también se analizaron por termogravimetría, efectuando el barrido a la misma velocidad que los experimentos de DSC (10 °C/min) desde 25 a 300 °C. Con esta técnica se determinó el contenido total de

humedad del polímero a partir de la pérdida de masa en el secado, y por DSC se determinó el contenido de agua libre a partir de la entalpía de fusión dada por el área bajo el pico de fusión del agua localizado cerca de 0 °C. La diferencia entre los dos valores es la cantidad de agua químicamente enlazada al polímero²⁴, debido a que los grupos hidrofílicos en la superficie de la membrana impiden la cristalización del agua unida a la membrana, al disminuir la temperatura, el agua enlazada es obstaculizada, inhibiendo la cristalización de esta fracción de agua²⁵.

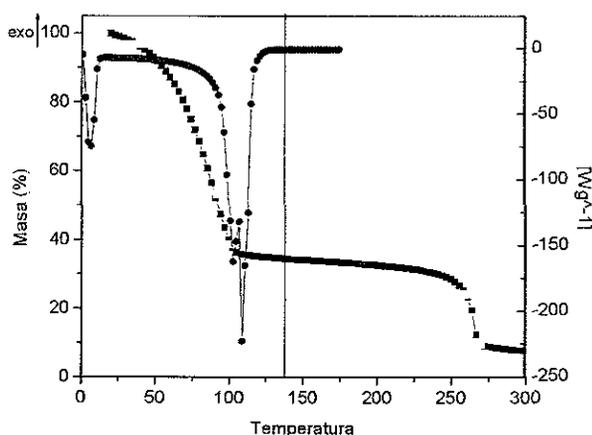


Fig 5.30 Resultados de DSC (gráfico cuyas marcas son círculos) y Termogravimetría (gráfico con marcas de cuadros) de una membrana hidratada. Barrido de calentamiento a 10 °C/min en atm. de N₂.

De DSC se obtiene que en 138 °C (fig. 5.30) se lleva a cabo la evaporación total del contenido de agua y a esta temperatura el porcentaje de masa seca es del 35%, por lo que la pérdida de agua fue del 65%. Este resultado demuestra el carácter altamente hidrofílico de la membrana. Además, se determinó que de este 65% la cantidad de agua químicamente enlazada al polímero es de 26%.

5.2.3.2 Análisis de las muestras

Mediante DSC se analizaron las 3 membranas localizadas en los extremos del área en la que se determinaron las permeabilidades y, para ello, se estableció el siguiente programa de temperaturas:

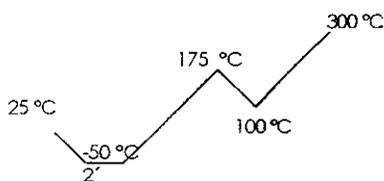


Fig. 5.31. Programa de temperatura utilizado en los análisis de DSC

La velocidad de calentamiento y enfriamiento fue de 10 °C/min en todos los casos. Se trabajó con este programa con el fin de conocer si las transiciones térmicas en la membrana eran reversibles.

Los resultados del primer calentamiento de la membrana "a" se muestran en la figura 5.32a; se observa una transición térmica bien definida en 157 °C que no es apreciablemente reversible, ya que en los barridos de enfriamiento y en el segundo calentamiento (fig. 5.32b) no se alcanza a definir esta misma transición; sin embargo, lo que se alcanza a definir en este diagrama es que la membrana sufre una serie de transiciones térmicas (endo, exo, endo y exo térmicas) antes de su degradación. El pico endotérmico más grande, que se puede considerar que proviene del comienzo de la fusión de la membrana aparece en 263 °C

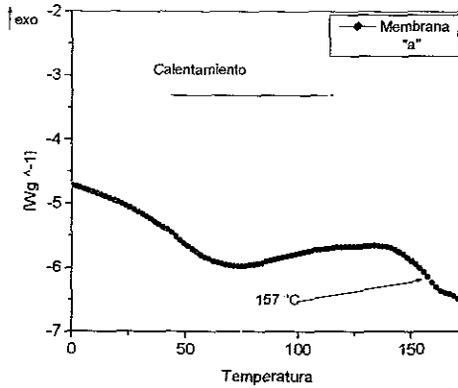


Fig. 5.32a Resultados de los análisis de DSC en el primer calentamiento.

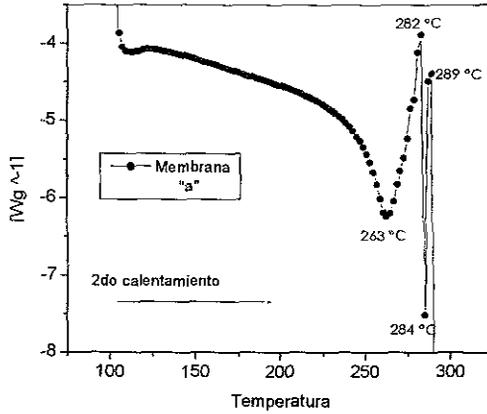


Fig 5.32b Resultados de los análisis de DSC en el segundo calentamiento

Utilizando el mismo programa de temperaturas se analizaron las otras dos membranas. Al analizar la membrana "b", en cuya composición predomina el D2EHPA, no se observan transiciones térmicas bien definidas en el primer calentamiento y en los enfriamientos, pero en el segundo calentamiento se observa una pequeña transición que tiende a la forma característica de una transición vítrea y al calcular la derivada se encuentra un mínimo en 213 °C (fig 5.33a)

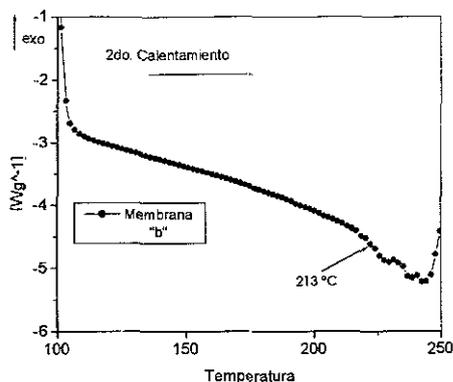


Fig 5.33a DSC de la membrana "b" en el segundo calentamiento mostrando el intervalo de temperatura de 100 °C a 250 °C

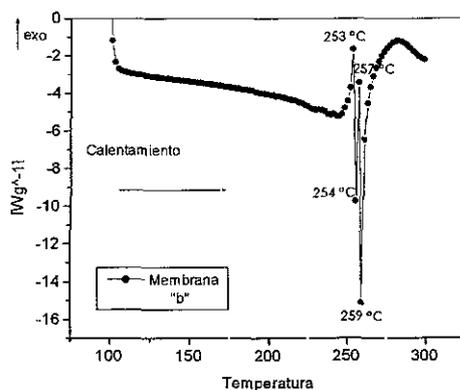


Fig. 5.33b DSC de la membrana "b" en el segundo calentamiento mostrando el intervalo de temperatura de 100 °C a 300 °C

Lo que se observa son transiciones endo-exo-endo-exo-endo térmicas antes de la descomposición de la membrana a las temperaturas marcadas en la figura 5.33b.

Al analizar la membrana "c", cuya composición contiene mayor cantidad de CTA, no se observa la temperatura de transición vítrea en el

primer calentamiento (del programa mostrado en la figura 5.31); esta transición aparece hasta el segundo calentamiento (fig 5.34a).

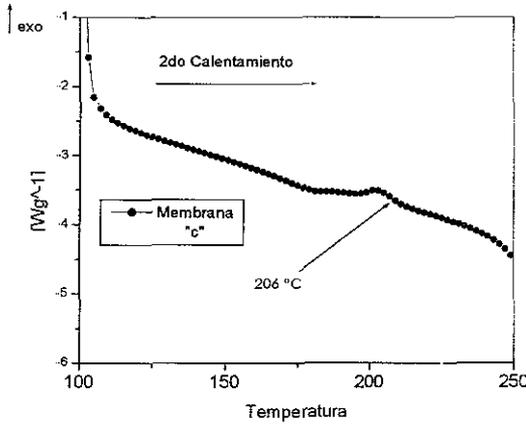


Fig 5.34a DSC de la membrana "c" en el segundo calentamiento. intervalo de temperatura de 100 a 250 °C

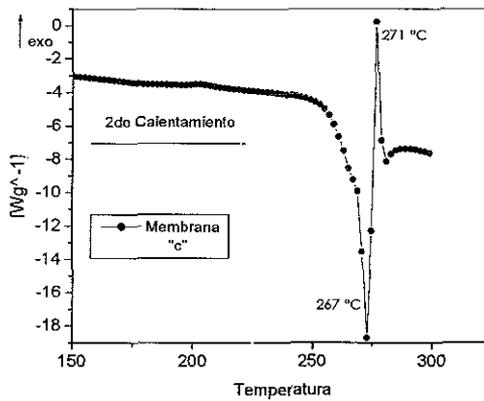


Fig 5.34b DSC de la membrana "c" en el segundo calentamiento. intervalo de temperatura de 150 a 300 °C

En el segundo calentamiento también se observan otras transiciones térmicas antes de la degradación de la membrana y aparece un pico endotérmico en 267 °C que puede deberse a la fusión de la membrana.

Con estos datos se puede corroborar que si cambia la composición de la membrana existen cambios en su estructura, debido a que las transiciones térmicas son regidas por factores estructurales principalmente y las 3 membranas presentan transiciones térmicas diferentes.

Otro parámetro importante de mencionar es la temperatura de transición vítrea, la cual está muy relacionada a la microestructura del polímero y donde la sorción de pequeñas moléculas en la matriz de la membrana disminuye la Tg debido a la plastificación. Este fenómeno fue corroborado con estas membranas, ya que la membrana colocada en el punto "a", que posee mayor cantidad de plastificante, presenta una transición vítrea bien definida a una temperatura menor.

Se analizaron otras muestras sólo aplicando un barrido de calentamiento desde 25 hasta 300 °C para membranas con diferente composición y se calcularon las Tg aplicando el método de la primera derivada para localizar con precisión el punto de inflexión asociado con la temperatura de transición vítrea. Los resultados se muestran en el diagrama de la figura 5.35.

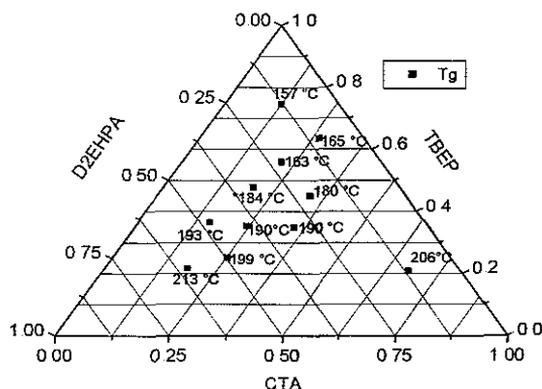


Fig. 5.35 Representación de la Tg para membranas con diferente composición.

En este diagrama se observa una clara tendencia a disminuir la Tg al incrementarse la cantidad de TBEP, además de los resultados gráficos de DSC, la Tg se define mejor en las membranas que contienen más cantidad de plastificante por gramo de membrana, asimismo, como se recordará, las membranas preparadas con mayor cantidad de plastificante transportan indio más eficientemente. Con esto se encuentra una dependencia entre el transporte y la Tg, que puede explicarse atendiendo a factores estructurales del polímero y por consiguiente de la membrana: entre más plástico sea ésta (menor Tg) mayor permeabilidad. Esta relación seguramente se encuentra estrechamente ligada al mecanismo de transporte, los coeficientes de difusión de las especies y la viscosidad del medio.

Otro fenómeno observado en estas membranas es que cuando la razón masa D2EHPA/masa TBEP es mayor a 1, las membranas tienden a ser menos homogéneas, dando lugar a regiones opacas en la superficie; para establecer si las regiones eran diferentes se realizaron análisis de DSC en las

superficies transparentes y opacas y lo que se obtuvo se muestra en la figura 5.36.

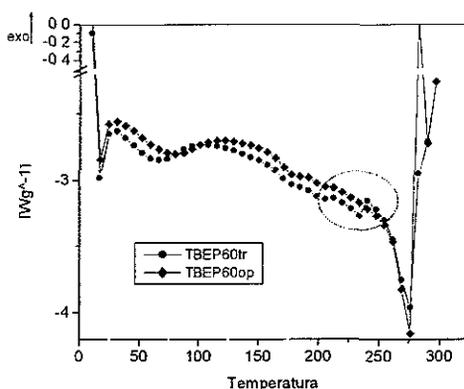


Fig. 5.36 Diagrama DSC en donde se muestran los resultados de una misma membrana con dos fases.

Los cambios que ocurren en el material al ser calentado son muy semejantes, excepto por el cambio denotado por un círculo. En los estudios efectuados a las membranas con poca cantidad de extractante en esta región se define mejor una pequeña transición endotérmica con respecto a las formadas con mayor cantidad, además, la transición exotérmica que aparece inmediatamente para la parte opaca también corresponde a las membranas con más extractante, esto se le puede atribuir a que las partes opacas corresponden a una región más rica en extractante que las partes transparentes.

5.2.1 Microscopía de fuerza atómica

El microscopio de fuerza atómica es una técnica que permite obtener imágenes de muestras con resolución por debajo del nanómetro, por esta razón es muy útil para caracterizar la estructura superficial de membranas.

Diferencias en la morfología superficial de la membrana pueden expresarse en términos de varios parámetros morfológicos medidos por el software del equipo, tales como la rugosidad promedio (R_{ave}), la raíz cuadrada de los valores z (R_{rms}), la altura promedio \bar{z} y la distancia pico valle (R_{p-v}). Una breve descripción de estos parámetros se da a continuación.

La rugosidad promedio (R_{ave}), está definida como el valor promedio del perfil de superficie relativa al centro del plano, en donde se incluye el volumen de la imagen por arriba y abajo del plano y se calcula como:

$$R_{ave} = \sum_{n=1}^N \frac{|z_n - \bar{z}|}{N}, \text{ donde } \bar{z} = \text{altura promedio } z \text{ en unidades de distancia } (\mu\text{m}).$$

La raíz cuadrada de los valores de z es la desviación estándar de los valores de z dentro del área específica y se calcula como:

$$R_{rms} = \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^N (z_n - \bar{z})^2}{N-1}} \quad \text{donde } \bar{z} = \text{altura promedio } z$$

Se debe mencionar que todas las imágenes fueron aplanadas de la misma forma y, por tanto, los valores de los parámetros de rugosidad son relativos y no absolutos.

5.2.4.1 Verificación de la asimetría de la membrana

Mediante microscopía de fuerza atómica (MFA) se analizaron ambas caras de la membrana. Las micrografías obtenidas en modo no contacto con cantilever UV20 se muestran en las figuras 5.37a y 5.37b.

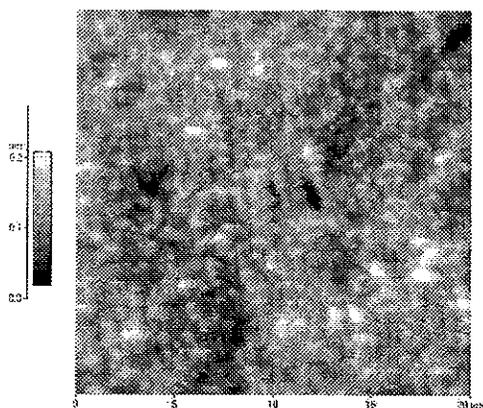


Fig. 5.37a. Membrana preparada con TBEP lado expuesto al aire en la preparación.

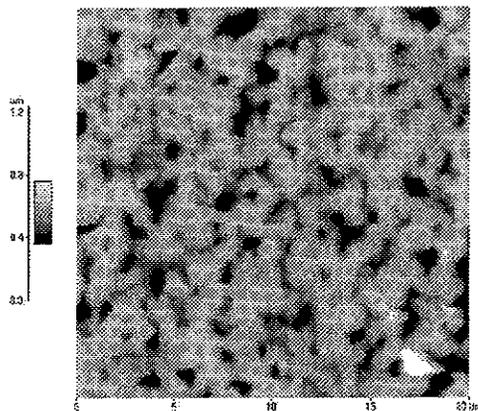


Fig. 5.37b. Membrana preparada con TBEP lado colocado sobre el soporte en la preparación.

Ambas superficies muestran una estructura relativamente uniforme y claramente diferenciable, sin embargo los parámetros estadísticos R_{ave} y \bar{z} (tabla V.13) son más altos para la superficie de la membrana que permaneció en contacto con el vidrio durante su formación que para la superficie expuesta al aire; estas diferencias en morfología física, como ya se mencionó anteriormente, se deben a las distintas interfaces involucradas (aire-solución y solución-vidrio).

En la imagen que muestra la superficie del lado expuesto al aire (figura 5.37a) se puede observar la existencia de pequeñas áreas negras. Estas se asocian a depresiones de la superficie y están rodeadas por regiones de mayor elevación creando una especie de granos. Estos granos probablemente corresponden a nódulos agregados. En el caso de la superficie del lado expuesto al vidrio durante la formación de la membrana (fig. 5.37b), en donde se observan zonas relativamente planas de alto relieve (contraste blanco) con grandes áreas negras que representan depresiones en canales.

Al correlacionar el transporte de indio con los datos obtenidos por microscopía de fuerza atómica, técnica con la que obtenemos información sobre la morfología de la superficie de la membrana, se encuentra (tabla V.13) que colocando la cara expuesta al aire (en la preparación) encarando la solución de alimentación, se obtienen mayores permeabilidades; pero sus parámetros de rugosidad, tales como altura pico valle y rugosidad promedio, son más bajos.

Tabla V 13 Muestra la permeabilidad y algunos parámetros de rugosidad de las caras de la membrana.

Membrana	Per_alim [cm/min]	Per_rec [cm/min]	Rp-V	Rugosidad prom	Altura prom	Área	Volumen
TBEPvsalim	0.11	0.09	0.237 μm	190 Å	0.116 μm	101 μm^2	11.5 μm^3
TBEPvsrec	0.07	0.03	0.514 μm	604 Å	0.339 μm	107 μm^2	33.4 μm^3

5.2.4.2 Análisis de las membranas localizadas en los extremos de composición.

Por MFA se analizaron las tres membranas localizadas en los extremos del área en la que se determinó el transporte de indio (figura 5.22) y a las que se les realizó análisis térmico.

Las imágenes obtenidas por MFA se realizaron en el modo de contacto con cantilevers UL20C. Las imágenes obtenidas fueron del rango de $5 \times 5 \mu\text{m}$. Lo que se observa son diferentes morfologías, que se atribuyen a la diferente composición de la solución inicial:

(i) Membrana "a", cuyo componente mayoritario es el plastificante. es la que presenta mayor transporte de indio (fig. 5.38a y 5.38b).



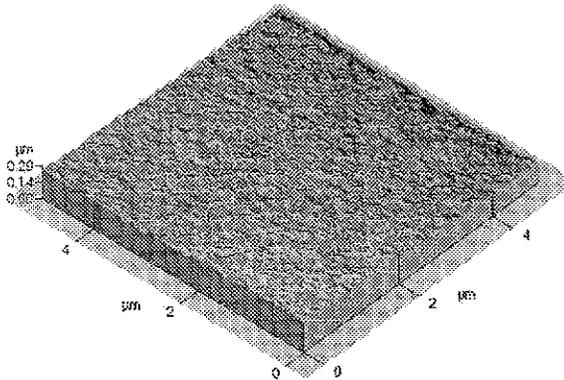


Fig. 5.38a Micrografía de la membrana "a" vista en 3 dimensiones.

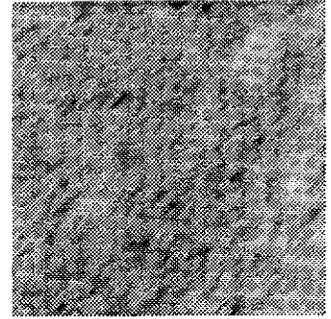


Fig. 5.38b Micrografía de la membrana "a", después del aplanado.

(ii) Membrana "b", cuyo componente mayoritario es el D2EHPA, presenta menor transporte respecto a "a" pero mayor respecto a "c" (figura 5.39a y 5.39b).

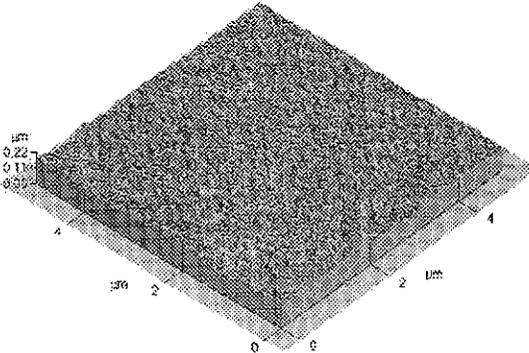


Fig. 5.39a Micrografía de la membrana "b" vista en 3 dimensiones.

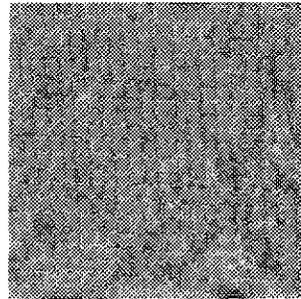


Fig. 5.39b Micrografía de la membrana "b" después del aplanado.

(iii) Membrana "c", cuya composición presenta mayor cantidad de CTA, presenta el menor transporte (fig. 5.40a y 5.40b).

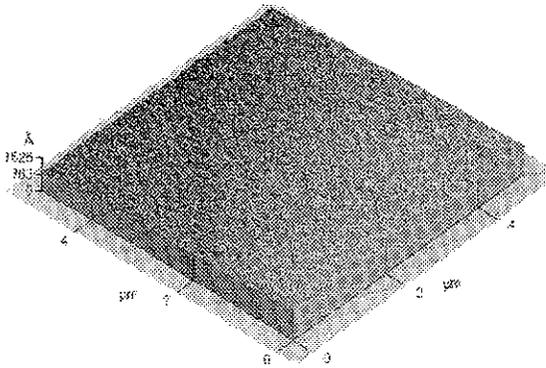


Fig 5.40a Micrografía de la membrana "c" vista en 3 dimensiones.

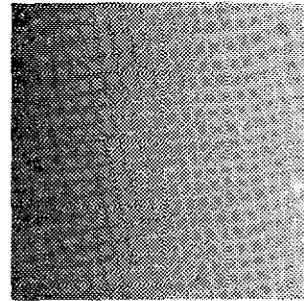


Fig 5.40b Micrografía de la membrana "c" después del aplanado.

La tabla V.14 lista los parámetros de rugosidad calculados de las imágenes de MFA, así como también los resultados de la permeabilidad obtenidos en las tres membranas.

Tabla V 14 Muestra la permeabilidad y algunos parámetros de rugosidad de las 3 membranas.

Membrana	Peralim/ [cm/min]	Perec/ [cm/min]	Rugosidad Promedio	Altura promedio	Área superf/μ ²	Rp-v
a	0.11	0.08	97 Å	472 Å	25.7	1030 Å
b	0.18	0.02	62 Å	562 Å	25.6	1000 Å
c	0.03	0.01	137 Å	416 Å	25.3	804 Å

De estos resultados se observa que el parámetro de rugosidad promedio en este caso es inversamente proporcional a la permeabilidad; pero la altura promedio dentro del área influye directamente en la permeabilidad. a mayor altura promedio mayor permeabilidad.

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

5.3. SEPARACIÓN INDIO/HIERRO

Debido a la importancia estratégica del indio, en este trabajo se han hecho algunos esfuerzos para desarrollar la separación indio/hierro usando membranas poliméricas de inclusión.

5.3.1 Influencia de la relación Indio/hierro

Basados en resultados previos (sección 5.1.2.6), se examinó la separación de indio y hierro en las MPI tanto en medio clorhídrico como nítrico. Con el fin de investigar el efecto de la relación de la concentración de hierro a la concentración de indio sobre el comportamiento de la extracción de ambos se usaron soluciones de alimentación conteniendo una mezcla de indio y hierro en relaciones, equimolares 1:1, 1:5 y 1:15. La concentración de indio en todas las soluciones fue constante e igual a 1×10^{-4} M y la de hierro se varió como se mencionó previamente, en medio clorhídrico el pH se ajustó a 2 y en medio nítrico a 1.2. Los resultados del transporte de indio y hierro en medio clorhídrico se muestran en las figuras 5.41a y 5.41b.

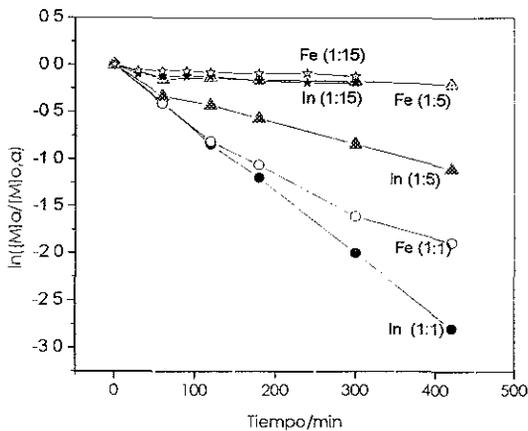


Fig. 5.41a Resultados obtenidos del transporte de indio y hierro en alimentación en medio clorhídrico con diferentes relaciones del sistema In/Fe

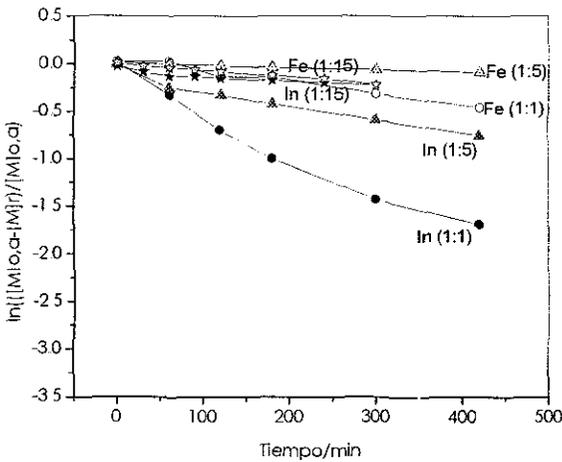


Fig. 5.41b Resultados obtenidos del transporte de indio y hierro en recuperación en medio clorhídrico con diferentes relaciones del sistema In/Fe.

En este caso se observa que en estas condiciones la selectividad de la membrana por el indio con respecto al hierro es pobre y al incrementarse la concentración de hierro el transporte de indio disminuye considerablemente.

Se evaluó el factor de separación como una medida de la separación entre indio y hierro. Este queda definido por la ecuación:

$$F_{Fe}^{In} = \frac{[In(III)]_{rec} [Fe(III)]_o}{[In(III)]_o [Fe(III)]_{rec}}$$

Para el medio clorhídrico el F_{Fe}^{In} más grande a los 420 minutos fue de 20 y ocurrió para el caso de la relación In/Fe 1:5. Un hecho interesante de notar es que la selectividad en el lado de recuperación es mayor a la del lado de alimentación. Como se deduce al comparar las figuras 5.41a y 5.41b el transporte favorable de Fe de la solución de alimentación a la membrana se ve menguado por la lenta salida de éste de la membrana hacia la solución de recuperación, lo que favorece la recuperación. En el transcurso del experimento el transporte de indio también se ve disminuido. La posible competencia entre ambos cationes por la disponibilidad de

acarreador y el conocido hecho de la compleja cinética de extracción de Fe en estos medios^{26 27 28}, pueden ser los factores causantes del comportamiento observado.

Las gráficas de las figuras 5.42a y 5.42b muestran los resultados del transporte de indio y hierro obtenidos en medio nitrato.

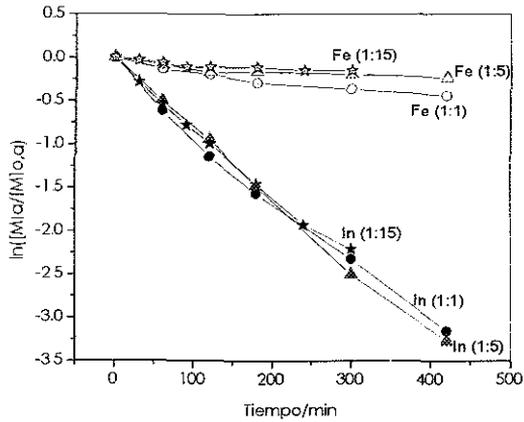


Fig. 5.42a Resultados obtenidos del transporte de indio y hierro en alimentación en medio nitrato con diferentes relaciones del sistema In/Fe.

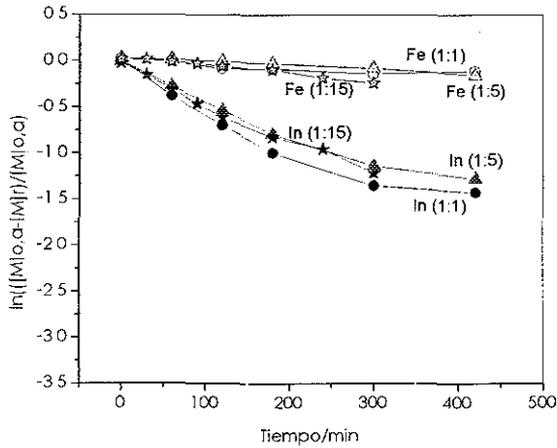


Fig. 5.42b Resultados obtenidos del transporte de indio y hierro en recuperación en medio nitrato con diferentes relaciones del sistema In/Fe.

De estos resultados experimentales se observa que la membrana tiene una mayor selectividad para indio sobre hierro en medio nítrico, ya que al incrementar la concentración molar de hierro hasta 15 veces más que el indio su permeabilidad no se ve afectada considerablemente.

Los factores de separación obtenidos para este sistema se muestran en la tabla V.15

Tabla V. 15 Factores de separación para las varias relaciones indio/hierro.

Relación indio/hierro	Factor de separación
1:1	3
1:5	23
1:15	4

Obtenemos un factor de separación mayor para la relación 1:5, al igual que en medio clorhídrico. A diferencia del medio de cloruros se observa que en medio nitratos (bajo las condiciones experimentales seleccionadas) el hierro no se extrae prácticamente de la solución de alimentación hacia la membrana; sin embargo, se presenta un fenómeno de obstrucción en el transporte de indio, el cual se acumula dentro de la membrana. Un fenómeno similar de naturaleza interfacial ha sido reportado en esta misma separación empleando membranas líquidas soportadas².

De los resultados obtenidos en ambos medios se observó que el indio permea más selectivamente en la relación In/Fe 1:5 por lo que en los experimentos posteriores se trabajó con esta relación de metales.

5.3.2 Influencia del plastificante

Para conocer la influencia que tienen los plastificantes en la selectividad del sistema indio/hierro (Fig. 5.43a y 5.43b). Se prepararon membranas con TBEP, NPOE y una mezcla de TBEP-NPOE (con el fin de obtener una membrana con características de ambos plastificantes).

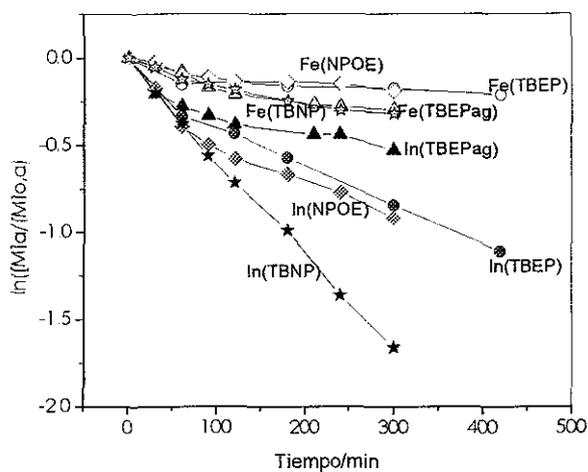


Fig. 5.43a Resultados obtenidos del transporte de indio y hierro en alimentación en medio clorhídrico en membranas preparadas con diferentes plastificantes.

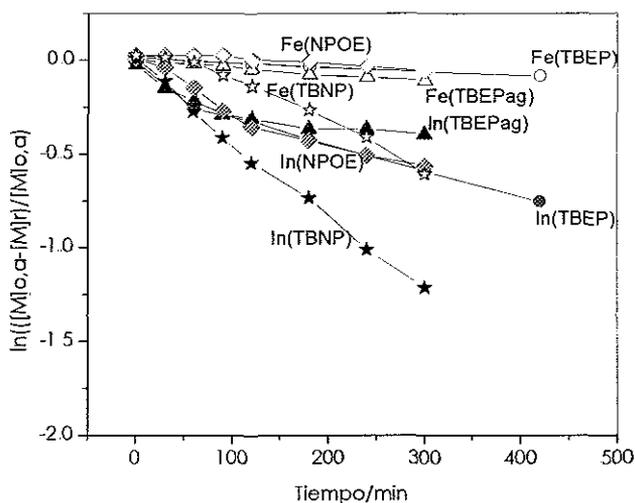


Fig. 5.43b Resultados obtenidos del transporte de indio y hierro en recuperación en medio clorhídrico en membranas preparadas con diferentes plastificantes.

Se observó que, al igual que en los experimentos previos, no existe una buena selectividad del indio con respecto al hierro en medio clorhídrico en los 4 casos. Otro fenómeno que se observó es que mientras en las membranas que se hidratan (TBEP_{ag}) el transporte de indio se incrementa (sección 5.1.1.4 y 5.1.2.3), la selectividad disminuye con respecto a las que no fueron hidratadas, esto debido a que el transporte de hierro también se incrementa. Por otra parte, las membranas preparadas con NPOE y TBEP (NPTB) presentan un comportamiento similar entre ellas. Respecto a las membranas preparadas con una mezcla de NPOE – TBEP, preparadas con el fin de tener una membrana con características de ambos plastificantes, presentan una menor selectividad debida a un mayor transporte de hierro.

Se efectuó la misma comparación de plastificantes para el medio nítrico y los resultados obtenidos están representados en las figuras 5.44a y 5.44b.

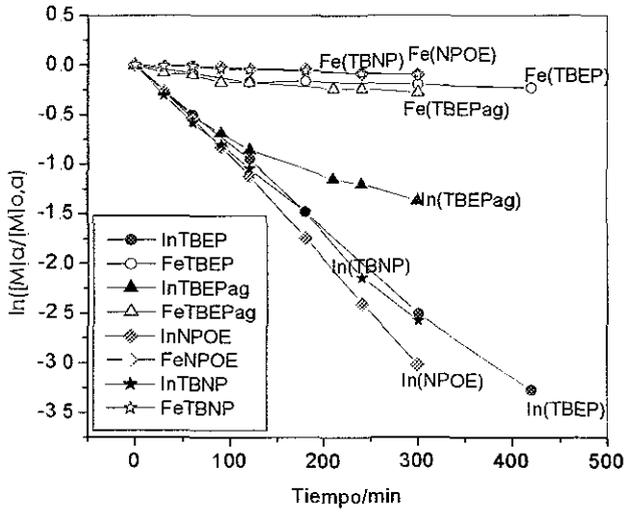


Fig. 5.44a
Resultados obtenidos del transporte de indio y hierro en alimentación en medio nítrico en membranas preparadas con diferentes plastificantes.

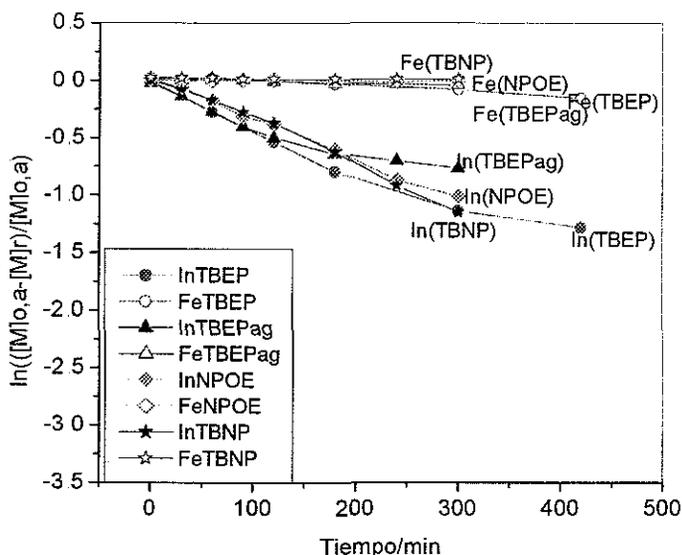


Fig 5.44b Resultados obtenidos del transporte de indio y hierro en recuperación en medio nítrico en membranas preparadas con diferentes plastificantes.

Con estos experimentos nuevamente se corrobora que el medio nítrico es más selectivo para la separación indio-hierro que el medio clorhídrico, indistintamente del tipo de plastificante empleado. El transporte de indio y hierro en las membranas preparadas con NPOE, TBEP y la mezcla de ambos es muy similar. Además se observa el mismo fenómeno que en medio clorhídrico, esto es: las membranas que fueron hidratadas presentan una selectividad ligeramente menor que las que no fueron hidratadas. Al analizar los factores de separación para las membranas preparadas con diferentes plastificantes tanto en medio clorhídrico como nítrico (fig 5.45), observamos la gran diferencia entre los medios y así mismo, que aunque el transporte de indio es mejor en las membranas de TBEP, con las membranas preparadas con NPOE se obtiene una selectividad mayor, al

igual que con la membrana preparada con una mezcla de los dos plastificantes.

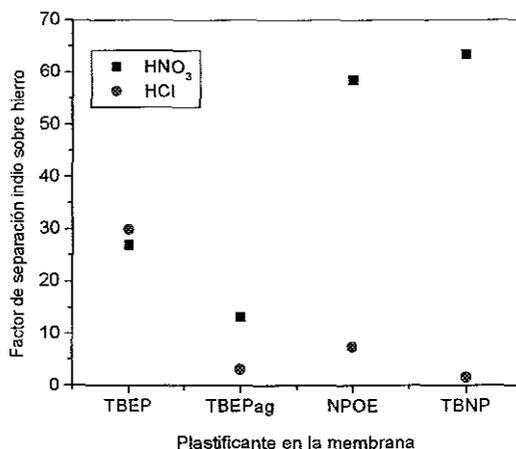


Fig 5.45 Representación gráfica de los factores de separación después de 300 minutos de transporte en las membranas preparadas con TBEP, TBEP y después de hidratarlas, NPOE y una mezcla de TBEP y NPOE

De los resultados presentados se concluye que en vistas de una separación práctica — In/Fe en este caso — la optimización de las condiciones de operación de los sistemas así como la composición de las membranas para favorecer tal separación resulta ser un proceso laborioso, pues, aunado a las condiciones intrínsecas o propias de la membrana debemos considerar los fenómenos reactivos y difusivos de las especies que se transportan. Considerando que todos estos factores no son totalmente independientes entre sí y se correlacionan al momento de la separación, puede decirse que una membrana debe ser diseñada para la separación específica en que se utilizará bajo condiciones experimentales determinadas.

En el sistema estudiado se encontró que la mejor separación In/Fe puede obtenerse en medio nitratos a pH = 1.2 empleando una membrana compuesta por 18.42 y 40 % P/P de CTA, TBEP y D2EHPA, respectivamente.

REFERENCIAS

- ¹ Khulbe, K.C, Matsuura, T., Noh, S.H., Effect of thickness of the PPO membranes on the surface morphology, *J Membr. Sci.* 145 (1998), 243-251.
- ² Ballinas, C. M., Contribución al estudio de la permeación de indio en membranas líquidas soportadas utilizando D2EHPA como acarreador químico, Agosto de 1998, Tesis de Maestría, Facultad de Química, México.
- ³ Tabe-Mohammadi, A., Garcia, V. J. P., Kim, H. J., Chan T., Rauw, V., Effects of polymer solvents on the performance of cellulose acetate membranes in methanol/tertiary butyl ether separation, *J. Appl. Polym. Sci.*, 82 (2001), 2882-2895.
- ⁴ Dias, C., De Pinho, M. N., Water Structure and Selective Permeation of Cellulose-Based Membranes, *J. Molec. Liquid.* 80 (1999), 117-132.
- ⁵ Murphy, D., De Pinho, M. N., An ATR-FTIR study of water in cellulose acetate membranes prepared by phase inversion, *J. Mem Sci.* 106 (1995), 425.
- ⁶ Dias, A., João, M., De Pinho, M. N., Structure of water in asymmetric ester membranes- an ATR-FTIR study, *J. Mem Sci.*, 138 (1998), 259-267.
- ⁷ Ishikiriya, K, Todoki, M., Kobayashi, T., Tanzawa H., Pore Distribution Measurements of Poly(methyl methacrylate) Hydrogel Membranes for Artificial Kidneys Using Differential Scanning Calorimetry, *J. Colloid Interface Sci.* 173 (1995), 419-428
- ⁸ Shan-Yang, L., Ko-Shan, C., Liang, R., Organic esters of plasticizers affecting the water absorption, adhesive property, glass transition temperature and

-
- plasticizer permanence of Eudragit acrylic films, *J. of controlled release*. 68 (2000), 343.
- ⁹ Hatakeyama, H., Hatakeyama, T., Interaction between water and hydrophilic polymers, *Therm. Acta* 308 (1998), 3-22.
- ¹⁰ Luo, G. S., Xia, F., Dai, Y.Y., Effect of Swelling on Mass Transfer Performance in Membrane Extraction, *J. Appl. Polym. Sci.*, 73 (1999), 1555-1561.
- ¹¹ Inoue, K., Baba, Y., Yoshizuka, K., Equilibria in the solvent Extraction of Indium (III) from Nitric acid with acid organophosphorus compounds, *Hydrometallurgy*. 19 (1988), 393-399.
- ¹² Paiva, A. P., Recovery of indium from aqueous solutions by solvent extraction, *Sep Sci. Tech* 36 (2001), 1395-1419.
- ¹³ White, K. M., Smith, B. D., Duggan, P. J., Mechanism of facilitated saccharide transport through plasticized cellulose triacetate membranes, *J. Membr. Sci.* 104 (1995), 197-203.
- ¹⁴ Driver, W. E., *Plastics chemistry and technology*. Ed Van Nostrand Reinhold Company., EUA, 1979.
- ¹⁵ Szymanowski, C. G., Blondet, I., Bouvier, C., Bauer, D., Sabot, J. L., Interfacial activity of bis(2-ethylhexyl)phosphoric acid in model liquid-liquid extraction systems, *Hydrometallurgy*. 44 (1997), 163-178.
- ¹⁶ Mulder, M. H. V., *Basic Principles of Membrane technology*. Kluwer, Dordrecht. 1991.
- ¹⁷ Soney, C. G., Sabu, T., Transport phenomena through polymeric systems, *Prog. Polym. Sci.* 26 (2001), 985-1017.
- ¹⁸ Hatakeyama, H., Yoshida, T., Hatakeyama, T., The effect of side chain association on thermal and viscoelastic properties, *J. Therm. Anal. Cal.* 59 (2000), 157-168

-
- ¹⁹ McCrystal, C. B., Ford, J. L., Rajabi-Siahboomi, A. R.. A study on the interaction of water and cellulose ethers using differential scanning calorimetry, *Thermochim. Acta*, 294 (1997), 91-98.
- ²⁰ Ping, Z. H., Nguyen, Q. T., Chen, S.M., Zhou, J. Q., States of Water in different hydrophilic polymers- DSC and FTIR studies *Polymer*. 42 (2001), 8461-8467.
- ²¹ Pontié, M., Lemordant D., Water characterization in composite organic membranes by thermal analysis, *J. Membr. Sci.*, 141 (1998), 13-17.
- ²² Hay, J. N., Laity, P. R., Observations of water migration during thermoporometry studies of cellulose films, *Polymer*. 41 (2000), 6171-6180.
- ²³ Okoroafar, E. U., Newborough, M., Highgat, D., Augood, P., The thermal behaviour of water in crosslinked hydro-active polymeric structures: crystallization of water. *J. Phys. D: Appl. Phys* 31 (1998), 3120-3129.
- ²⁴ Meyers, R.A., *Encyclopedia of Analytical Chemistry Applications Theory and Instrumentation*. Vol 15, John Wiley and Sons, U.S.A., 2000, 13143-13150
- ²⁵ Guang, L. W., De Yao. K., What causes the unfrozen water in polymers: hydrogen bonds between water and polymer chains?, *Polymer*. 42 (2001), 3943-3947.
- ²⁶ Biswas, R. K., Begum, D.A., Solvent extraction of Fe³⁺ from chloride solution by D2EHPA in kerosene, *Hydrometallurgy*. 50 (1998), 153-168.
- ²⁷ Biswas, R.K., Begum, D. A., Kinetics of stripping of Fe³⁺ - D2EHPA complexes from D2EHPA-kerosene phase by aqueous HCl - Cl⁻ phase using the single drop technique. *Hydrometallurgy*. 60 (2001), 81-97.
- ²⁸ Rodríguez de San Miguel, G. E.. "Extracción de cationes metálicos de medios concentrados en ácidos con membranas líquidas soportadas", Noviembre de 1998. Tesis de Doctorado, Facultad de Química. UNAM, México
-

6.0 CONCLUSIONES

Las condiciones de preparación de la membrana, así como la cantidad de agua absorbida son variables muy importantes que afectan la permeabilidad observada, por lo que son variables que se deben controlar en los experimentos. Para fines del presente estudio, se recomienda la preparación de las membranas a temperatura ambiente y no se recomienda la hidratación de las mismas en caso de que sean reutilizadas.

La composición de la membrana se encuentra muy relacionada con sus propiedades mecánicas, químicas, térmicas y su permeabilidad. MFA y análisis térmico resultaron técnicas convenientes para el estudio de este tipo de membranas.

Se observa que, en general, las permeabilidades obtenidas son más bajas en el estado menos plástico (T_g mayores).

Se encontró que existe una relación óptima para los componentes CTA y D2EHPA en la región $TBEP > 35\%$. Tal relación es % de CTA = % de D2EHPA.

Se observó mayor permeabilidad en membranas con menor rugosidad, la cual depende de la región del diagrama trifásico en que se trabaje. De hecho, la estructura de la membrana – tanto topológica como interna- es dependiente de la relación de cantidades entre los distintos componentes

Se encontró que el D2EHPA es un efectivo acarreador de In(III) en el transporte a través de una membrana polimérica plastificada, ya que mostró una buena selectividad para In(III) sobre Fe(III) bajo las condiciones especificadas

PERSPECTIVAS

Estudiar el efecto de otros parámetros en la preparación de las membranas (volumen de solvente, temperatura de evaporación)..

Establecer diagramas de tres componentes para las membranas utilizadas en la separación de metales y verificar si el comportamiento es similar.

Elucidar la estructura de la membrana por medio de otras técnicas como RMN de sólidos, ATR-FTIR, etc, para poder entender los fenómenos de transporte

