

00550



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

“SEPARACIÓN SELECTIVA DE Pd(II) EN MEDIOS
CLORUROS MEDIANTE MEMBRANAS POLIMÉRICAS
DE INCLUSIÓN EMPLEANDO COMO ACARREADORES
SULFURO DE TRIISOBUTIL FOSFINA (Cyanex 471X) Y
TRIS(2-ETILHEXIL)FOSFATO (TEHP)”

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

P R E S E N T A :
Q.F.B. ANA NELLY BAUTISTA FLORES



TUTOR: DRA. JOSEFINA DE GYVES MARCINIAK



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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

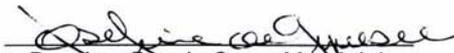
JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE: Dra. Luz Elena Vera Ávila
VOCAL: Dr. José Luz González Chavez
SECRETARIO: Dr. José Saniger Blesa
PRIMER SUPLENTE: Dra. María Aurora Armenta Hernández
SEGUNDO SUPLENTE: Dra. Adriana Morales Pérez

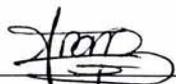
LUGAR DONDE SE DESARROLLÓ EL TRABAJO:

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

TUTOR:


Dra. Josefina de Gyves Marciniak

SUSTENTANTE:


Q.F.B. Ana Nelly Bautista Flores

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la
UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el
contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: Ana Nelly Bautista
Flores

FECHA: 19 / enero / 2009

FIRMA: 

AGRADECIMIENTOS

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

- ❖ Universidad Nacional Autónoma de México, UNAM.
- ❖ Dirección General de Estudios de Posgrado (DGEP) por la beca para estudios de maestría (2001-2003).

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

CONACyT proyecto 38061-U
DGAPA proyecto IN106802

De manera personal:

- ❖ A la Dra. Josefina de Gyves Marciniak por su seguimiento, análisis y evaluación de la presente tesis.
 - ❖ Al Dr. Eduardo Rodríguez de San Miguel G. por su contribución en el desarrollo de este trabajo.
 - ❖ A la M. en C. Ma. Teresa de Jesús Rodríguez Salazar por el apoyo técnico.
 - ❖ A la M. en C. María Elena Nuñez Gaytán por el seguimiento y contribución al presente trabajo.
 - ❖ A la M.C. Guillermina González Mancera, del Depto de I.Q.M. de la Facultad de Química de la UNAM, por los estudios de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).
 - ❖ A la Q. Maricela Gutiérrez, de la USAI por la elaboración de los espectros de IR.
 - ❖ A los H. miembros del Jurado por la revisión y contribuciones efectuadas a la presente tesis.
-

Parte de este trabajo fue presentados en el XXVI Congreso de la Sociedad Química de México, 21-25 de septiembre de 2003, Iztapa-Zihuatanejo, Gro., con el título: "DESARROLLO DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS DE INCLUSIÓN PARA LA SEPARACIÓN SELECTIVA DE Pd (II) DE MEDIOS CLORURO", Q.F.B. Ana Nelly Bautista Flores, Dr. Eduardo Rodríguez de San Miguel, Dra. Josefina De Gyves Marciniak.

RESUMEN	3
JUSTIFICACIÓN	5
I. ANTECEDENTES	
1.1 Paladio	6
1.1.1 Paladio. Historia, origen y propiedades	6
1.1.2 Sectores de utilización del paladio	7
1.1.3 Operaciones de transformación	8
1.2 Membranas	11
1.2.1 Tipos de transporte en membranas	12
1.2.2 Mecanismos de transporte en membranas	12
1.2.3 Tipos de membranas	15
1.3 Generalidades de los componentes de las membranas poliméricas.....	18
1.3.1 Extractante. Cyanex 471X	18
1.3.2 Plastificante. TEHP	20
1.4 Método de cuantificación. FAAS	21
II. OBJETIVOS	
2.1 Objetivo General	23
2.2 Objetivos específicos	23
III. PARTE EXPERIMENTAL	
3.1 Reactivos	24
3.2 Instrumentación	24
3.3 Purificación de Cyanex 471X	25
3.4 Extracción líquido-líquido	27
3.5 Extracción sólido-líquido	27
3.6 Pruebas de solubilidad	27
3.7 Elaboración de membranas	27
3.8 Montaje de la celda	28
3.9 Elección de las fases	28
3.10 Cuantificación del metal	29
3.11 Análisis de membranas mediante MEB	30
3.11.1 Preparación de las muestras	30
3.11.2 Análisis Químico	30
RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	
IV. EXTRACCIONES LÍQUIDO-LÍQUIDO Y SÓLIDO-LÍQUIDO	
4.1 Extracciones líquido-líquido	31
4.1.1 Extracciones líq-líq. Tiempo de agitación. Cyanex 471X.....	31
4.1.2 Extracciones líq-líq. Moléculas de Cyanex 471X.....	32
4.1.3 Extracciones líq-líq. TEHP.....	33
4.2 Extracción sólido-líquido. Membranas nuevas.....	34

4.2.1 Extracción sólido-líquido. Membrana blanco Cyanex 471X-TAC.....	34
4.2.2 Extracción sólido-líquido. Membrana blanco TEHP-TAC.....	34
4.2.3 Extracción sólido-líquido. Membrana estándar.....	34
4.3 Extracción sólido-líquido. Membranas usadas.....	34
4.3.1 Tiempo de agitación.....	35
4.3.2 Extracción sólido-líquido. Moléculas de Cyanes 471X.....	36
V. CELDAS	
5.1 Desarrollo del sistema de paladio y elaboración de las membranas poliméricas de inclusión.....	— 37
5.1.1 Selección de las fases de alimentación y recuperación del sistema Pd(II).....	37
5.1.2 Elección del plastificante.....	38
5.2 Efecto de los componentes de las membranas.....	41
5.2.1 Membrana blanco Cyanex 471X-TAC.....	41
5.2.2 Membrana blanco de TEHP-TAC.....	46
5.2.3 Membrana estándar: Cyanex 471X-TEHP-TAC.....	49
5.3 Optimización de la membrana estándar.....	49
5.3.1 Optimización del soporte poliméricos. TAC.....	50
5.3.2 Optimización del plastificante. TEHP.....	51
5.3.3 Optimización del extractante. Cyanex 471X.....	52
5.4 Rendimientos de la membrana optimizada.....	54
5.4.1 Variación de la concentración de cloruros en alimentación.....	55
5.4.2 Variación en la concentración de paladio en alimentación.....	58
5.4.3 Selectividad de la membrana.....	58
5.4.3.1 Separación paladio-platino.....	59
5.4.3.2 Separación paladio-oro.....	60
5.4.3.3 Separación paladio-oro-platino.....	61
5.4.3.4 Separación paladio-cobre.....	62
5.4.3.5 Separación Paladio-hierro.....	63
5.4.4 Tiempo de vida de la membrana.....	64
5.4.5 Estabilidad de la membrana.....	65
5.5 Caracterización de membranas poliméricas.....	67
5.5.1 Microscopía electrónica de Barrido (MEB).....	67
5.6 Mecanismos de transporte de Pd (II).....	69
5.6.1 Química del Pd ²⁺	69
5.6.2 Mecanismos de transporte de Paladio (II) en extracción líquido-líquido y sólido-líquido. Cyanex 471X.....	70
5.6.3 Mecanismos de transporte de Paladio (II) en la celda de trabajo. Cyanex 471X.....	71
5.6.4 Mecanismos de transporte de Paladio (II) en la celda de trabajo. TEHP-SCN.....	72
5.6.5 Cálculo de la constante de extracción.....	74
VI. CONCLUSIONES	
5.1 Conclusiones.....	76
5.2 Perspectivas.....	77
VII. BIBLIOGRAFÍA.....	78

RESUMEN

Se desarrolló y optimizó un sistema de separación y recuperación selectivo de Pd(II) en medios clorhídrico (1-4 M) mediante membranas poliméricas de inclusión (MPI), utilizando como acarreadores el sulfuro de triisobutil fosfina (Cyanex 471X) y tris(2-etilhexil)fosfato-tiocianato (TEHP-SCN).

La membrana optimizada en la celda de trabajo fue evaluada en función de varios parámetros: a) la concentración de clorhídrico y paladio en la fase de alimentación, b) la selectividad de la membrana hacia paladio de las mezclas Pd(II)-Pt(IV), Pd(II)-Au(III), Pd(II)-Cu(II) y Pd(II)-Fe(III), c) la estabilidad de la membrana en función del tiempo variando la composición química de la solución de alimentación y recuperación.

Mediante extracciones líquido-líquido y sólido-líquido se determinó el número de moléculas de Cyanex 471X participantes en el transporte de Pd(II) y el valor de la constante de equilibrio.

Por microscopía electrónica de barrido (MEB) se determinó el espesor de la membrana. Se estudió por análisis puntual la distribución de Cyanex 471X y TEHP en la superficie de la membrana.

ABSTRACT

A system of separation and recovery of palladium from hydrochloric acid solutions (1-4 M) was developed and optimized through polymeric inclusion membranes (PIM), using as extractants tri-isobutylphosphine sulphide (Cyanex 471X) and tris(2-ethylhexyl) phosphate-thiocyanate (TEHP-SCN).

The analytical conditions used in the membrane cell were optimized studying: a) the recovery percent of palladium, modifying the hydrochloric and palladium concentration in the feed solution, b) the selectivity of the membrane for the analyte, from the mixtures Pd(II)-Pt(IV), Pd(II)-Au(III), Pd(II)-Cu(II) y Pd(II)-Fe(III), c) and the stability of the membrane through the time, by its response to the changes on chemical composition of strip and feed solutions.

The number of molecules of Cyanex 471X involved in the transport of Pd(II) and their equilibrium constants, were evaluated performing liquid-liquid and solid-liquid extractions.

The scanning electronic microscopy (SEM) was employed in order to obtain the thickness of membrane, and the distribution of Cyanex and TEHP on the surface membrane (the last parameter by punctual analysis).

JUSTIFICACIÓN.

La extracción por solventes aplicada a la hidrometalurgia es una operación unitaria para purificación y concentración de una amplia variedad de metales. La extracción por solventes fue inicialmente aplicada a metales de alto valor, aunque en la actualidad ya es aplicada a otros metales. Hace 20 años, la extracción líquido-líquido había sido presentada como una de las más adecuadas y potentes técnicas para la separación y purificación de metales preciosos. Hoy en día, sigue siendo una técnica empleada ante la falta de nuevos métodos útiles.

Los Metales del Grupo del Platino (MGP), especialmente Pd(II), Rh(II) y Pt(IV), son metales importantes en la industria y tecnología. Sin embargo, la separación de estos metales es difícil debido a la similitud de sus propiedades químicas y físicas. Los metales preciosos han sido tradicionalmente recuperados de minerales de baja calidad llamadas fuentes primarias. Con la introducción de paladio, platino y rodio dentro de los convertidores catalíticos de automóviles, la demanda de estos es mayor (fuentes secundarias). El alto precio de estos metales ha incrementado la demanda de técnicas que permitan la separación con altos niveles de purificación y altas cantidades de recuperación. Dada la disponibilidad de nuevos extractantes el desarrollo de nuevas técnicas de recuperación o separación de metales preciosos es un campo de investigación de suma importancia.

Las membranas, como método de separación, actualmente son usadas en diversos campos de aplicación: microfiltración, ultrafiltración, intercambio iónico, destilación, osmosis inversa, etc. Recientemente, sistemas que utilizan membranas poliméricas de inclusión (MPI) han demostrado ciertas ventajas: (a) configuración sencilla, (b) alta selectividad y (c) durabilidad. Por esta razón el desarrollo de membranas poliméricas de inclusión para la recuperación de especies metálicas como paladio y su separación de otros metales como platino, oro, cobre y hierro, de fuentes primarias y secundarias, se perfila como un método de separación práctico y eficiente.

Capítulo I
ANTECEDENTES

I. ANTECEDENTES

1.1 Paladio.

1.1.1 Paladio. Historia, origen y propiedades.

La historia del paladio está muy relacionada con los metales del grupo del platino, los antiguos egipcios y las civilizaciones indias precolombinas ya los valoraban como elementos de gran importancia. El descubrimiento “moderno” de estos metales se atribuye a los conquistadores españoles en el siglo XVII, quienes los descubrieron en depósitos aluviales cuando exploraban minas en busca de oro en la región del Choco en Colombia. Paradójicamente, no lo consideraron importante en su búsqueda de oro³⁵.

W.H. Wollaston, químico británico, descubrió el paladio en 1803. Se dio el nombre del asteroide “Pallas” que fue descubierto en la misma época y también de la diosa griega de la sabiduría “Pallas”. Las técnicas usadas por Wollaston en la separación de los metales del grupo del platino son consideradas como la base de la metalurgia moderna del platino^{7,35}.

El paladio se considera un metal nativo, aunque nunca es 100% puro, la pureza normal del paladio es del 99.95%. Ocupa el lugar 71 en abundancia natural entre los elementos de la corteza terrestre, tiene una concentración promedio de 0.015 ppb³⁵. El paladio, como el resto de los Metales del Grupo del Platino (MGP): Platino (Pt), Rodio (Rh), Rutenio (Ru), Iridio (Ir) y Osmio (Os), aparece en rocas volcánicas, como *peridotita* o *norita*^{31,35}, la primera se considera una fuente invaluable de minerales como cromo, níquel, platino y metales preciosos^{25,32}. También se encuentra asociado con depósitos de níquel y cobre. Los cuarzos auríferos contienen pequeñas cantidades de paladio. Normalmente se encuentra junto al platino, pero existen ciertas diferencias entre ellos⁷. El paladio es el metal menos denso y el que tiene menor punto de fusión entre los MGP. Tiene un color plata blanquecino, es suave, dúctil y no se deslustra con el aire. Es un metal que soporta la corrosión, así como la oxidación, pero es atacado por los ácidos sulfúrico y nítrico. El paladio es un buen

catalizador y se usa para reacciones de hidrogenación y deshidrogenación. Otras de sus propiedades se muestran en la tabla I.1.

Tabla I.1. Propiedades químicas del paladio.

Paladio	
Símbolo químico	Pd
Número atómico	46
Peso atómico	106.4
Estructura cristalina	Cúbico cara centrada
Densidad	12.02 g/cm ³
Punto de fusión	1,554 °C
Punto de ebullición	3,140° C
Conductividad termal	76 watts/metro/°C
Fuerza de tensión	17 kg/mm ²
Configuración electrónica	[Kr]4d ¹⁰
Isótopos	6

1.1.2 Sectores de utilización del paladio.

Las propiedades físicas y químicas particulares de este metal lo hacen esencial en distintas aplicaciones industriales (Fig.I.1). Se usa extensamente en aplicaciones "verdes", especialmente en catalizadores para la industria del automóvil. La demanda de paladio, basada en sus propiedades como catalizador, creció considerablemente desde los años setenta, gracias a la introducción de normas de emisión de gases para automóviles una vez aprobada la Legislación de aire limpio en Estados Unidos, Japón y otros países desarrollados. El paladio junto con el platino y el rodio son los principales componentes de los catalizadores que reducen en los vehículos las emisiones de gases como hidrocarburos, monóxido de carbono u óxidos de nitrógeno. Los catalizadores convierten la mayor parte de estas emisiones en dióxido de carbono, nitrógeno y vapor de agua, que resultan menos dañinos. El segundo sector de mayor demanda para el paladio es la electrónica. En esta área se utiliza fundamentalmente en la producción de capacitores cerámicos multi-capas (MLCC del inglés Multi-layer ceramic capacitors). Estos MLCC se usan en los componentes electrónicos de teléfonos móviles, computadoras. Otras aplicaciones electrónicas del paladio son el plateado para conectores y estructuras de cable y los circuitos híbridos integrados. El

paladio también se usa ampliamente en aleaciones dentales, las cuales son adaptables, maleables, fuertes y no se deslustran con el aire, sin embargo sus precios son elevados. También es muy útil en joyería. Puede usarse por sí mismo o como elemento del "oro blanco", el cual se obtiene cuando el paladio se añade al oro, con o sin otros elementos. El color amarillo del oro se desvanece en aleaciones que contienen 15% paladio, son bastante blancas. El paladio también se usa en la fabricación de relojes.³⁵



Fig. I.1. Sectores de utilización de paladio.

1.1.3 Operaciones de transformación.

La minería del platino presenta dificultades extremas, la extracción, concentración, refinado y separación de los metales requieren procesos de gran complejidad que pueden durar hasta seis meses. Algunas veces, la extracción de los metales preciosos como el platino o el paladio es el principal objetivo de la operación industrial, mientras que en otros casos es un subproducto (Fig. I.2).

Extracción

Normalmente la minería de metales del grupo del platino se realiza bajo tierra, aunque también hay minería a cielo abierto. La etapa de extracción es intensiva en trabajo. Los mineros perforan agujeros con martillos neumáticos manuales y los explosionan. Más tarde, se recoge el mineral y se transporta a la superficie. Generalmente, los grados de BIC (medida del contenido de metales del grupo del platino en el mineral) están entre 4 y 7 gramos por tonelada.

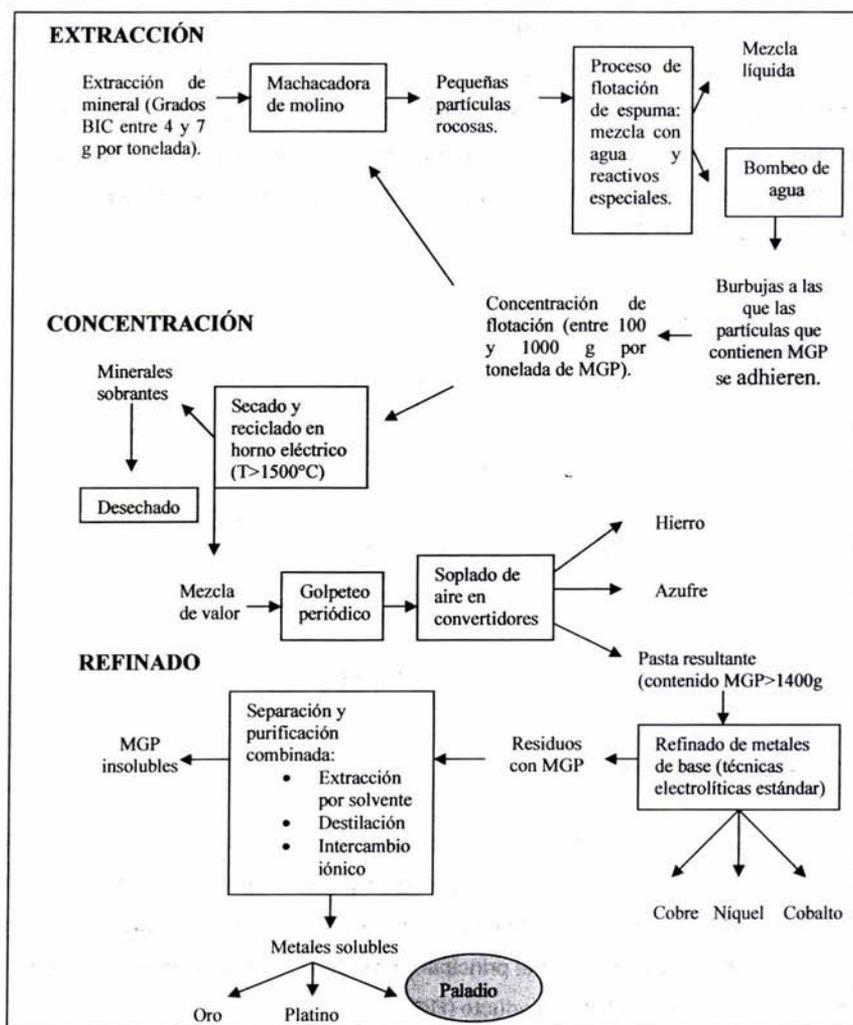


Fig. 1.2 Diagrama de flujo para operaciones de transformación.

Una vez en la superficie, el mineral se tritura y pasa por el molino para obtener partículas rocosas más pequeñas y descubrir los minerales que contienen los metales del grupo del platino. En un proceso de "flotación de espuma", estas partículas se mezclan con agua y agentes especiales. Cuando se bombea aire al líquido resultante se obtienen burbujas, a las que las partículas que contienen los metales del grupo del platino se adhieren, y flotan hacia la superficie. El concentrado de flotación se separa

como una espuma jabonosa. En este momento, el contenido de metales del grupo del platino varía entre 100 y 1000 gramos por tonelada. El material que no ha flotado pasa por un segundo proceso de molino y flotación para poder obtener la mayor cantidad posible de metales del grupo del platino.

Concentración

El concentrado de flotación, una vez seco, se funde en un horno eléctrico a temperaturas que pueden superar los 1500° C. Seguidamente, la pasta que contiene los metales de valor se separa de los minerales no deseados, que son desechados. Después se golpea la pasta periódicamente y se le sopla aire en los convertidores para separar el hierro y el azufre. El contenido de metales del grupo del platino de la pasta resultante de los convertidores es superior a 1400 gramos por tonelada.

Refinado

En la refinería de metales de base se separan el níquel, el cobre y el cobalto de los metales del grupo del platino por medio de técnicas electrolíticas estándar. En el proceso se obtienen residuos en los que los metales del grupo del platino están muy concentrados. La última fase de la producción de paladio requiere la separación y la purificación de los metales del grupo del platino. Esta es la parte más difícil y minuciosa del proceso, en la que se combinan las técnicas de destilación e intercambio iónico y principalmente extracción por solvente^{30,35}. La extracción por solvente ha sido ampliamente estudiada para la recuperación de paladio con extractantes que contienen átomos de oxígeno, nitrógeno, fósforo y azufre. El ácido bis(2,4,4-trimetilpentil)di-tiofosfónico (CYANEX 301) y el ácido bis(2,4,4-trimetilpentil) mono-tiofosfónico (CYANEX 302) fueron estudiados en n-heptano por T. Kakoi obteniendo que ambos extractantes forman complejos 1:1 de paladio:Cyanex 301 y 1:2 paladio:Cyanex 302, además llevaron a cabo procesos de re-extracción con una solución de Tiourea⁸¹. Por otra parte, D. Gourisse concluyó que las especies de paladio se solvataban con dos moléculas de extractante para el caso del óxido de trioctilfosfina (TOPO) en xileno¹⁶. Los organoaminofosfatos p-(1,1,3,3-tetrametilbutil) fenil y [N,N-di(2-etilhexil)amino metilfosfonato fueron sintetizados y utilizados en una región de acidez de 0.01-6M, encontrando que el primero presentaba mayor extracción que N,N-di(2-etilhexil) amino-metilfosfonato. La recuperación de paladio de

la fase orgánica se llevó a cabo con una solución de tiourea⁴⁰. También se reporta la síntesis de derivados Tiofenilos³⁹. Además Rovira y colaboradores utilizaron como extractante el ácido tiosulfónico di(2-etilhexil) comercialmente conocido como DEHTPA disuelto en queroseno, encontrando que a mayor concentración de extractante, mayor es el porcentaje de recuperación en medios ácidos de concentraciones 1 a 3M. También llevaron a cabo procesos de re-extracción con soluciones de NaSCN y tiourea⁵. Finalmente al término de la aplicación de las técnicas de destilación, intercambio iónico y extracción por solvente, se obtienen los metales solubles, que se disuelven en ácido clorhídrico y gas cloro: primero se obtiene el oro y más tarde el paladio y el platino. Los metales insolubles son los últimos que se extraen.

Reciclado

El paladio se puede recuperar de gran diversidad de residuos después de su uso. No hay ninguna técnica universalmente aplicable para reciclar y generalmente la técnica utilizada depende de la proporción de platino que haya en los residuos³⁵. La mayor parte del platino reciclado proviene del sector de catalizadores para automóviles. Normalmente, para fundir el sustrato del catalizador y disolver los metales de grupo del platino, se funde a muy alta temperatura con hierro o cobre. De la aleación resultante se disuelven el cobre o el hierro y se extrae el concentrado de metales del grupo del platino, que se refina en un proceso similar al descrito anteriormente.

1.2 Membranas.

Los procesos de membranas son un método de separación útil para la recuperación de especies metálicas. Actualmente las membranas son usadas en diversos campos de aplicación⁵⁰: microfiltración, ultrafiltración, cromatografía en gel, ósmosis inversa, nanofiltración, intercambio iónico, destilación, extracción con solvente, espuma y fraccionamiento de burbuja, ultracentrifugación, sedimentación, etc.

Una membrana se define como una barrera entre dos fases (1 y 2) y ésta puede ser permeable o semipermeable a diversas especies. Fig. 1.3.

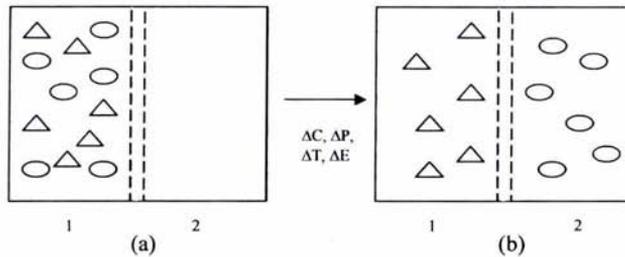


Fig. 1.3 Representación del proceso del transporte en membranas, (a) antes y (b) después del transporte.

La fase (1) usualmente se considera como la alimentación, mientras que la fase (2) es considerada como la de recuperación. El transporte de una molécula o partícula de una fase a otra a través de una membrana se ve impulsado por la diferencia de potenciales, el químico y el eléctrico^{24,50}. La eficiencia de una membrana está determinada por la selectividad, estabilidad y el flujo de la misma.

1.2.1 Tipos de transporte en membranas.

El transporte de un analito a través de la membrana puede ser de tres tipos: *Uniporte*, en el cual solamente una especie migra. *Antiporte*, en él una especie migra hacia un lado mientras que otra avanza en sentido contrario. *Cotransporte*, en este caso dos especies migran en una misma dirección (Fig. 1.4).⁷²

1.2.2 Mecanismos de transporte en membranas (Fig. 1.5).

Transporte pasivo: en este tipo de transporte la especie migra en función de su gradiente de concentración hasta igualar las concentraciones en ambos lados de la barrera.⁷²

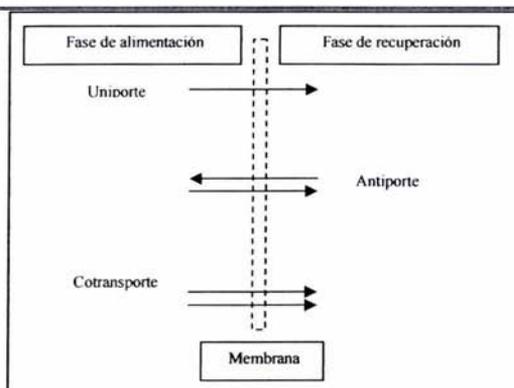


Fig. I.4. Tipos de transporte presentes en una membrana.

Transporte activo: en este transporte la especie migra aún en contra de su gradiente de concentración, esto se debe al transporte acoplado de otra especie, que es la que provee la energía necesaria.⁷²

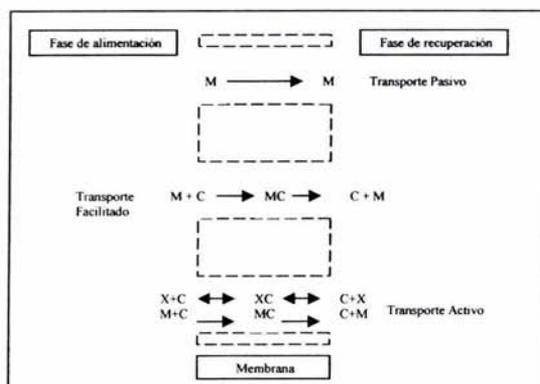


Fig. I.5. Mecanismos de transporte presentes en una membrana.

Transporte facilitado: en este caso la velocidad de transporte se ve aumentada por el uso de acarreadores, los cuales reaccionan con la especie migrante formando complejos sustrato-acarreador⁷². Para las membranas poliméricas se han reportado dos mecanismos de transporte facilitado:⁵³

- a) *Difusión del acarreador*. El flujo del soluto está en función de la concentración del acarreador en la membrana (Fig. I.6). Paugman y colaboradores reportaron este mecanismo en el transporte del cobre a través de una membrana de triacetato de celulosa conteniendo ácido laúrico como acarreador y tris(2-etilhexil) fosfato como plastificante¹⁵.

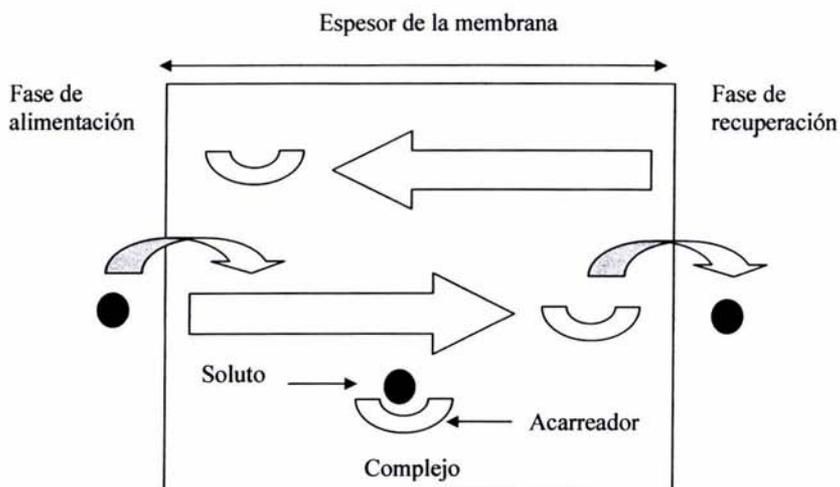


Fig. I.6 Representación del transporte por difusión del acarreador.

- b) *Salto a sitio fijo*. 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 a otro (Fig. I.7).

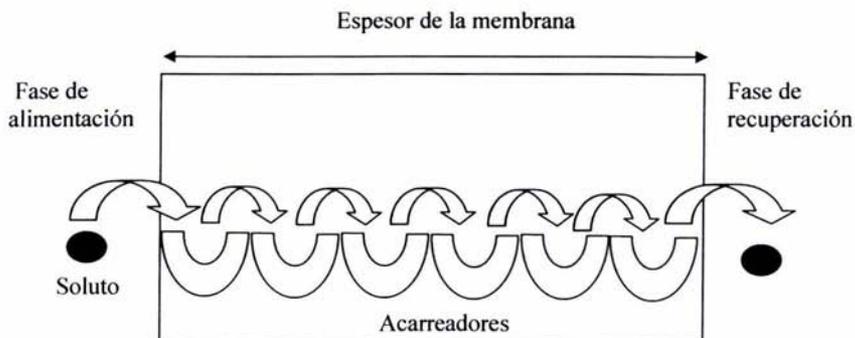


Fig. I.7 Mecanismo de transporte por salto a sitio fijo.

1.2.3. Tipos de membranas.

Existe una variedad de técnicas para la elaboración de membranas. La técnica empleada depende del material usado. Las membranas se han clasificado con base en su estructura y principio de separación. Los tres tipos de membranas básicos son:⁵⁰

I. Membranas porosas; poseen poros fijos de diferentes tamaños. La selectividad está determinada por el tamaño del poro de la membrana en relación al tamaño de la partícula a separar. Su principio es la discriminación entre partículas por su tamaño (Fig. 1.8-a). Son utilizadas en microfiltración y ultrafiltración.

II. Membranas no porosas; están constituidas por una fase líquida o sólida (caso de membranas poliméricas) que se colocan entre otras dos fases, que por lo general son líquidas o gaseosas¹⁹. La separación se debe a diferencias en solubilidad o difusión. Permiten la separación de partículas del mismo tamaño (Fig. 1.8-b). Las propiedades intrínsecas del material polimérico intervienen en la selectividad y permeabilidad. Las membranas líquidas y poliméricas se encuentran dentro de este grupo.

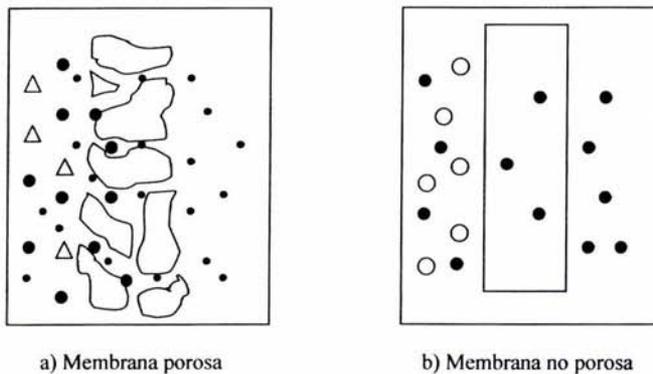


Fig. 1.8 Representación de membranas con base en su estructura.

III. Membranas líquidas.

Las membranas líquidas se clasifican en:⁵⁰

Membranas líquidas no soportadas (N-MLS), se caracterizan porque están formadas por fases líquidas. En esta clasificación se encuentran:

Membranas líquidas de emulsión (MLE). Este sistema originalmente parte de una fase de alimentación acuosa, una fase de membrana formada entre la fase orgánica y el acarreador y una segunda fase acuosa de recuperación, Fig. I.9. La formación de la emulsión se debe a la participación de un surfactante. La fase de membrana presenta un área superficial inmensa lo que permite a este sistema un transporte rápido.

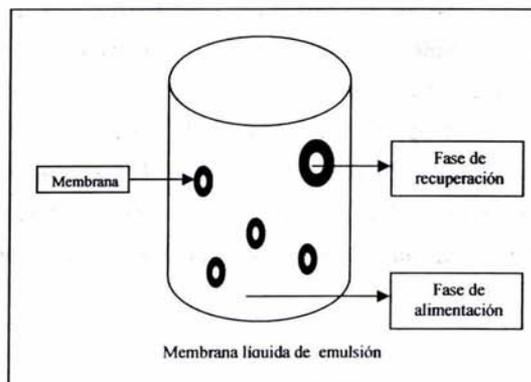


Fig. I.9. Representación de una membrana líquida de emulsión.

Membranas líquidas de bulto (MLB). Estas membranas están constituidas por una fase de alimentación acuosa, una fase orgánica que contiene el acarreador que funciona como membrana líquida y a su vez separa la fase de recuperación también acuosa, ver figura I.10. Las soluciones acuosas poseen diferente composición química. El acarreador modifica la permeabilidad de la especie y facilita la difusión selectiva por la membrana.

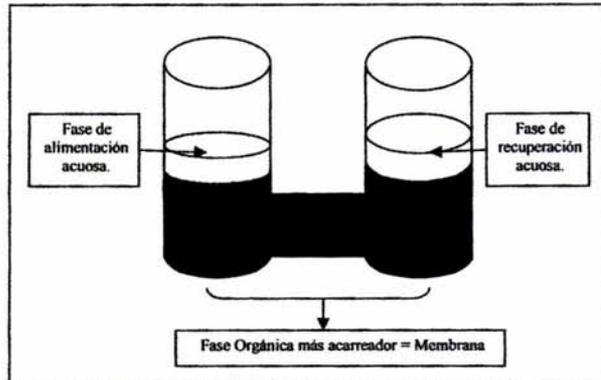


Fig. I.10 Representación de una membrana líquida de bulto.

Membranas líquidas soportadas (MLS). Se caracterizan por poseer un soporte polimérico poroso e hidrofóbico, el cual debe ser químicamente compatible con el acarreador, el diluyente y las fases de alimentación y recuperación. La elaboración de las MLS consiste en impregnar el soporte polimérico con una solución orgánica que contenga el acarreador. Dicho soporte permite la separación de la fase de alimentación y recuperación, Fig. I.11. Una gran desventaja de las MLS es el tiempo de vida de la membrana debido a la pérdida del diluyente y el acarreador.

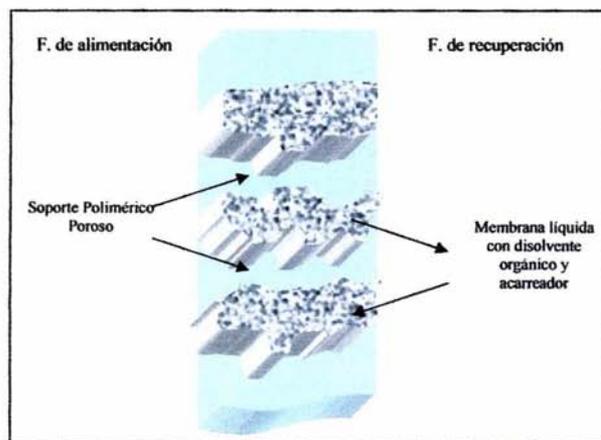


Fig. I.11 Representación de una membrana líquida soportada.

Membranas poliméricas.

Las membranas poliméricas de inclusión en principio inmovilizan el acarreador dentro de una red polimérica⁷⁹, evitando la pérdida del acarreador como en la MLS. La mayoría de las membranas poliméricas están constituidas por un *soporte polimérico*, un *plastificante* y un *acarreador o extractante*.

1.3 Generalidades de los componentes de las membranas poliméricas.

1.3.1. Extractante. Cyanex 471X.

El uso de extractantes en los procesos de separación de metales preciosos ha sido de gran utilidad en técnicas convencionales como extracción por solvente, y en el desarrollo de otras como son las membranas líquidas soportadas y las membranas poliméricas de inclusión (PIM del inglés polymeric inclusion membranes). Es bien conocido que el paladio forma complejos con reactivos que contienen azufre⁴¹, incluso ligandos monodentados o quelatantes que adicionalmente contienen átomos donadores como oxígeno, nitrógeno y fósforo⁹.

Por los años 80's American Cyanamid Co. desarrolló para la industria metalúrgica el extractante comercial Cyanex 471X cuya especie activa es el Sulfuro de triisobutil fosfina (TIBPS de sus siglas en inglés triisobutylphosphine sulfide). Es un cristal sólido blanco, con punto de fusión entre 58-59°C, una gravedad específica a 22°C de 0.91 y una solubilidad en agua destilada a 24°C de 43µg/ml. Este reactivo es particularmente útil para la recuperación selectiva de plata y en la separación de paladio y platino⁶². Su estructura química se presenta a continuación (Fig. I.12).

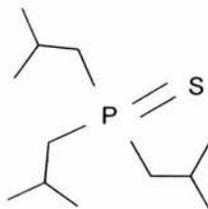
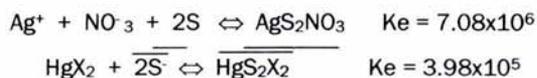


Fig. I.12 Sulfuro de triisobutil fosfina (Cyanex 471X).

Existe una variedad de trabajos de extracción con cyanex 471X. Katsutoshi Inoe trabajó en la recuperación de plata (I) en medios nitratos y recuperación de mercurio (II) de medio clorhídrico, encontrando los siguientes equilibrios de reacción y Ke:⁴²



De igual forma un estudio mediante extracción líquido-líquido el Oro (III) en medios cloruros. Reportando las posibles especies extraídas; HAuCl_4L y HAuCl_4L_2 , con valores de log Ke de 3.79 y 6.34, respectivamente, donde L es equivalente a las moléculas de cyanex⁵⁷.

Para el caso exclusivo de paladio (II) se encuentra reportado por Reed D. Walker que la cinética de extracción de Pd(II) con cyanex 471X es de primer orden⁶⁴. Por otra parte, M. Hidalgo y V. Salvado²⁰ llevaron a cabo extracciones líquido-líquido de cyanex 471X en tolueno partiendo de una solución de paladio (II) en medios clorhídrico con tiocianato, encontrando que el tiocianato juega un papel de sinergismo, ya que al formarse el complejo $\text{PdCl}_{(4-q)}\text{SCN}_{(q)}^{2-}$ en fase acuosa hay una reacción más rápida que el solo complejo PdCl_4^{2-} . Además propusieron el siguiente equilibrio de reacción: donde $q=0-2$.



En años más recientes se ha utilizado el cyanex 471X como extractante en membranas líquidas soportadas, para la recuperación de Pd (II) en medios cloruros con tiocianato. Se encontró que dichas membranas son útiles en la separación del sistema paladio-platino ⁴⁹.

Yukio Sakaiba y colaboradores trabajaron con Aliquat 336 (aldrich) en membranas de cloruro de polivinilo para la recuperación de paladio (II) encontrando que estas membranas extraen rápidamente al metal⁷⁹. Otros metales recuperados a través de MPI son Hg(II)⁵², In(III)⁵³, Au(III)⁵⁷, As(V)⁸. Hasta el momento no existe ninguna referencia de membranas poliméricas utilizando cyanex 471 como extractante.

1.3.2. Plastificante. TEHP.

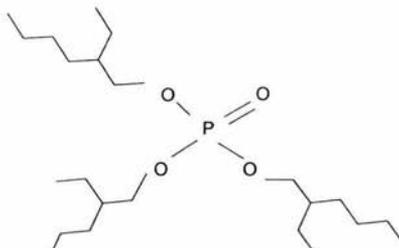


Fig.1.13 tris(2-etilhexil) fosfato (TEHP)

El tris (2-etilhexil) fosfato conocido como TEHP (Fig. 1.13), es un líquido viscoso de $\delta=0.929$ g/ml, con un peso molecular de 434.65 g/mol y $n_D = 1.4440$. Se utiliza como piroretardante y plastificante para el PVC y el acetato de celulosa, y como disolvente⁵⁶. Paugman y colaboradores lo utilizaron como plastificante en la elaboración de membranas con triacetato y ácido laúrico como acarreador en el transporte de cobre¹⁵. La función de un plastificante en las membranas es como diluyente, además de que favorece la disminución de la temperatura de transición vítrea del polímero (T_g), aumentando la movilidad de sus cadenas lo que hace que sea más manejable a temperaturas bajas⁵⁰. Sin embargo, recientemente fue utilizado en un proceso de extracción líquido-líquido por P.N. Pathak quien estudió una serie de extractantes homólogos del tri-n-butil fosfato (TBP-altamente empleado en la industria nuclear), como son el tri-hexil fosfato (THP) y tri(2-etilhexil) fosfato (TEHP) disueltos en n-dodecano para la separación selectiva de uranio y torio en ácido nítrico, encontrando que el TEHP es mejor extractante que el TBP y los otros homólogos⁵⁸. Por otra parte Takashi Katsu y colaboradores encontraron que el tris(2-etilhexil) fosfato (TEHP), puede ser utilizado como acarreador neutro en electrodos de membrana selectiva⁸². Otros fosforados utilizados en extracción son: ácido bis(2-etilhexil) fosfórico (HDEHP)⁵, óxido de trioctilfosfina (TOPO)¹⁶, p-(1,1,3,3,-tetrametilbutil)fenil y [N,N-di(2-etilhexil)amino-metilfosfato]⁴³, etc.

En el presente trabajo, el TEHP presenta una doble función en la elaboración de las membranas poliméricas. Como se verá en el capítulo III es utilizado como plastificante y además participa en el transporte de paladio.

1.4 Método de cuantificación FAAS.

La absorción y la emisión de la energía radiante por los átomos son procesos finos aprobados normalmente para el análisis cualitativo y cuantitativo. La espectroscopía de emisión de flama (FES del inglés flame emission spectroscopy) se ha utilizado desde comienzos del siglo pasado. En la década de los 60' la espectroscopía de absorción atómica (AAS del inglés atomic absorption spectroscopy) fue desarrollada como técnica analítica.

La AAS de flama requiere que el analito se encuentra en solución para efectuar la nebulización. La muestra se introduce a través de un surtidor a base de gas a alta velocidad. El líquido es aspirado al capilar por diferencia de la presión. La corriente del líquido comienza a oscilar, produciendo filamentos. Estos filamentos se colapsan para formar una nube de gotas en el modificador aerosólico o cámara de rocío. En dicha cámara las gotas más grandes se eliminan de la corriente de la muestra con paletas mezcladoras o se dispersan a gotas más pequeñas por bolas de impacto. El aerosol final, que ahora es una niebla fina se combina con la mezcla oxidante/combustible y es transportada hacia el quemador. Las flamas o llamas de combustión son un medio para convertir analitos disueltos en átomos dentro de la fase de vapor. Una vez que las gotitas de aerosol que contienen MX entran a la flama, se evapora el solvente dejando pequeñas partículas sólidas y secas de MX. A continuación el sólido MX es convertido en vapor de MX y finalmente una parte de las moléculas de MX se disocian para dar átomos libres. En la espectroscopía de absorción atómica, la flama que contiene los átomos libres se convierte en una simple celda. Los átomos libres absorben la radiación enfocada en la celda desde una fuente externa a la flama (Fig. I.14). Como en todos los métodos de espectroscopía de absorción, la radiación incidente absorbida por los átomos libres al ir desde el estado basal al de excitación, da lugar a los datos analíticos.^{66,84}

La cuantificación del analito por FAAS se fundamenta en la ley de Lambert-Beer, la cual establece que el valor de absorbancia es proporcional a la concentración del analito ($A=\epsilon lC$).

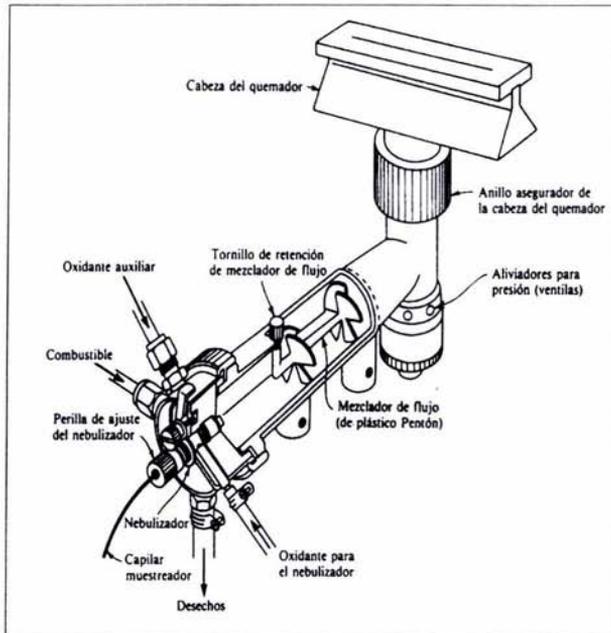


Fig. I.14 Esquema del nebulizador y quemador de un equipo de absorción atómica.

Capítulo II
OBJETIVOS

2.1 Objetivo General:

- Desarrollar un método de separación eficiente a base de membranas poliméricas de inclusión para paladio a partir de medios clorhídrico usando como acarreadores sulfuro de triisobutil fosfina (Cyanex 471X) y tris(2-etilhexil)fosfato (TEHP).

2.2 Objetivos específicos:

- Estudiar la capacidad de extracción de paladio empleando como acarreadores Cyanex 471X y TEHP en sistemas de extracción líquido-líquido, sólido-líquido y membranas poliméricas de inclusión.
 - Establecer las mejores condiciones de permeabilidad y selectividad en sistemas de MPI para la extracción de Pd(II) tanto en soluciones monoelementales como en soluciones multielementales, estudiando la influencia de la composición de las fases en los rendimientos de extracción.
 - Establecer diagramas de $\log D = f[\text{Extractante}]$ para proponer modelos químicos, establecer los mecanismos de transporte y caracterizar las especies responsables del transporte.
-

Capítulo III

PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Reactivos.

Sulfuro de triisobutil fosfina (Cyanamid)
2-Nitrofenil octil éter (Aldrich 99%)
Tris(2-butoxietil) fosfato (Aldrich 94%)
Tris(2-etilhexil) fosfato (Aldrich 97%)
Tetraisopropil metilén-difosfonato (Aldrich 97%)
Triacetato de celulosa (Aldrich)
Tiocianato de potasio (Aldrich 99%)
Tiosulfato de sodio (Aldrich 99.5%)
Sulfato de sodio (Aldrich 99%)
Yoduro de potasio (J.T. Baker 99.93%)
Solución estándar de paladio (II) (Aldrich)
Solución estándar de oro (III) (Aldrich)
Solución estándar de platino (IV) (Aldrich)
Solución estándar de cobre (II) (Aldrich)
Solución estándar de hierro (III) (Aldrich)
Diclorometano (Aldrich 99.6%)
Cloroformo (Aldrich 99%)
Ácido clorhídrico (J.T. Baker (36.5-38%))

3.2. Instrumentación:

- La purificación del agua se llevó a cabo en un purificador de Barnstead Thermolyne, modelo D4741.
- El pH de las soluciones se midió en un pH-Metro marca Corning, modelo 440 con un electrodo combinado Orion 9103 BN.
- Se utilizó una balanza analítica modelo Mettler AE 240.
- Para las extracciones líquido-líquido y sólido-líquido se utilizó un agitador mecánico marca Burrel modelo 75 y embudos de separación.

-
- Agitador electromagnético marca Thermolyne, modelo NUOVA II, Stir Plate.
 - El análisis cuantitativo de los metales (Pd, Au, Pt, Cu, Fe) se realizó mediante un Espectrómetro de Absorción Atómica por Flama (FAAS), Perkin Elmer 3100, de acuerdo con las especificaciones del fabricante.
 - Se obtuvieron espectros de IR a partir de un equipo Perkin Elmer, serie 1600 FTIR, modelo 1605.
 - Para los análisis elementales, espesor y obtención de imágenes de las membranas se utilizó un Microscopio electrónico de bajo vacío (MEB-LV), Jeol-5900. La preparación de la muestra se llevó a cabo en una evaporadora de metales Jeol JEE-4X Vacuum evaporator.
 - Celdas de transporte.

3.3 Purificación de Cyanex 471X.

El cyanex 471X, es un reactivo cuya especie activa sulfuro de triisobutil fosfina no se encuentra pura. Para su purificación se llevó a cabo el siguiente proceso reportado por el fabricante:⁶²

Se disolvieron 500 g de cyanex 471X en 200 ml de una mezcla de 2-propanol:agua a 40 °C. Posteriormente se enfrió a temperatura ambiente y se filtró al vacío. El filtrado se mantuvo por 60 minutos a 0 °C. Para la recristalización se lavó con la misma mezcla al vacío. Finalmente se mantuvo al vacío por 24 h entre 25 y 30 °C.

Una vez terminada la purificación del cyanex 471X, el producto obtenido fue un cristal sólido blanco, se le determinó el punto de fusión el cual coincidió con el reportado (58 °C). Además se obtuvo su espectro de IR (Fig. III.2) el cual como se puede observar presenta todas y cada unas de las bandas características del espectro de IR del cyanex 471X purificado reportado (Fig.III.1).

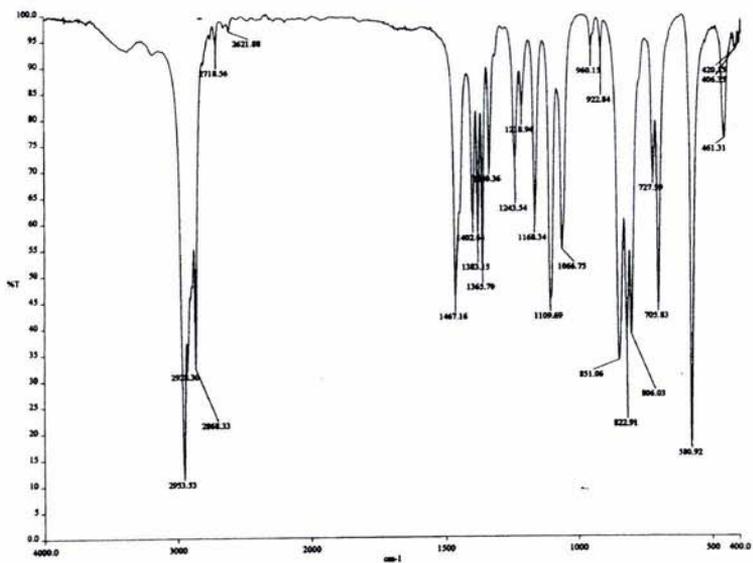


Fig. III.1 Espectro de IR para cyanex 471X (reportado).

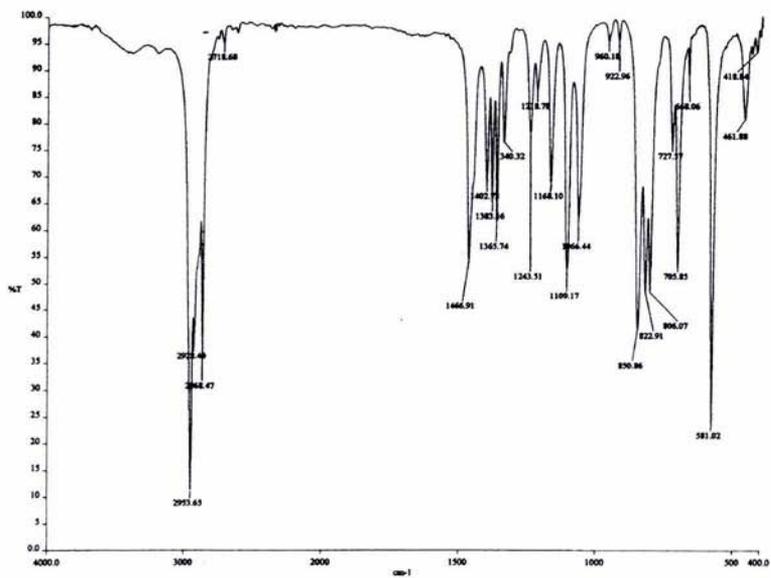


Fig. III.2 Espectro de IR para cyanex 471X, obtenido después del proceso de purificación.

3.4 Extracciones líquido-líquido.

Las extracciones líquido-líquido se llevaron a cabo en un embudo de separación. Se colocaron 10 ml de una solución acuosa de Pd(II) en medio clorhídrico y se pusieron en contacto con 10 ml de fase orgánica (solvente orgánico más extractante). Se agitó vigorosamente durante un tiempo óptimo. Al término de cada experimento la solución acuosa fue cuantificada por FAAS. Para todas las extracciones el proceso fue el mismo.

3.5 Extracciones sólido-líquido.

Las extracciones sólido-líquido se llevaron a cabo en un embudo de separación. Se colocaron 10 ml de una solución acuosa de Pd(II) en medio clorhídrico y se puso en contacto con una MPI de composición conocida, se agitó vigorosamente con la ayuda del agitador mecánico durante unos minutos. Al término de cada experimento la solución acuosa fue cuantificada por FAAS. Para todas las extracciones el proceso fue el mismo.

3.6 Pruebas de solubilidad de Cyanex 471X en los plastificantes fosforados.

En un vaso de precipitado se agregó 1 ml de cada uno de los plastificantes fosforados TBEP, TIMDP y TEHP. Los vasos se colocaron en un agitador magnético y se fue agregando el cyanex 471X hasta la saturación de la solución.

3.7 Elaboración de membranas.

Para la elaboración de las MPI, se parte de pesar de manera precisa cada uno de los componentes. Primero se pesó el soporte polimérico, triacetato de celulosa (TAC), después el extractante sulfuro de triisobutil fosfina (TIBPS-C471X) y por último el plastificante 2-nitrofenil octil éter (NPOE), tris(2-butoxietil) fosfato (TBEP), tetraisopropil metilén-difosfonato (TIMDP) ó tris(2-etilhexil)fosfato (TEHP). Posteriormente, se disuelven

en 6 ml de diclorometano y se agita durante 60 minutos. Finalmente la solución se vierte en una caja petri y se tapa. En el transcurso de 24 horas el solvente se evapora obteniéndose una película delgada, transparente y manejable. Al término de este proceso la membrana está constituida por el extractante, plastificante y soporte polimérico.

3.8 Montaje de la celda. Estudios de transporte.

Las celdas utilizadas están formadas por dos compartimentos, cada uno con un motor de agitación. El volumen agregado a cada uno de los compartimentos es de 80 ml. Entre ellas existe una cavidad en la cual se coloca la membrana y el área efectiva de contacto es de 4.2 cm². Dichos compartimentos son unidos una vez colocada la membrana con la ayuda de pinzas de presión. El primer compartimento se conoce como alimentación y el segundo como recuperación (Fig. III.3). Durante el experimento el transporte de paladio se monitoreó tomando alícuotas a diferentes intervalos de tiempo tanto en la fase de alimentación como en la fase de recuperación. Los valores reportados corresponden al menos a dos réplicas de cada experimento.

3.9 Elección de las fases.

Como fases de alimentación se ensayaron: clorhídrico (de 1 a 5 mol/L) y clorhídrico con tiocianato (variando la concentración de SCN⁻ de 1 a 1X10⁻⁵ mol/L). La fase de alimentación en todos los experimentos de paladio estaba formada por una concentración conocida de 5 hasta 100 mg/L de paladio.

Para determinar la selectividad de la membrana se prepararon mezclas de soluciones de Pd (II) con Au (III), Pt (IV), Cu (II) y Fe (III) de concentración conocida en medio clorhídrico, como fase de alimentación.

Las fases de recuperación ensayadas fueron: clorhídrico, yoduros, sulfatos, fosfatos, tiosulfatos, tiofosfatos, tiocianatos, tiurea, nitritos y mezclas de los mismos a concentraciones variables

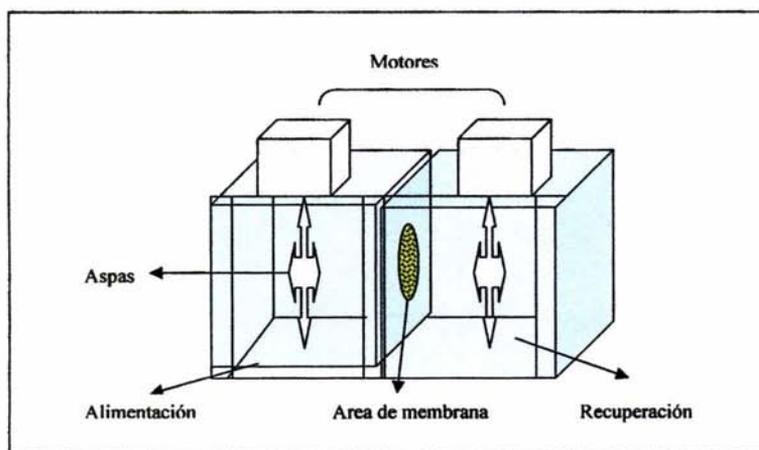


Fig. III.3 Diagrama de una celda de trabajo.

3.10 Cuantificación del metal.

La cuantificación de paladio y de los otros metales se llevó a cabo conforme a las especificaciones del fabricante como se muestra en la tabla III.2.

Tabla III.2 Condiciones de trabajo para la cuantificación de paladio y otros metales por FAAS.

Parámetros/metal	Pd (II)	Pt (IV)	Au(III)	Fe(III)	Cu(II)
λ (nm)	247.6	265.9	242.8	296.7	222.6
Rendija (nm)/High	0.2	0.7	0.7	0.2	0.2
Flama					
Aire-Acetileno	"	"	"	"	"

3.11 Análisis de membranas mediante microscopía electrónica de barrido (MEB).

3.11.1 Preparación de las muestras

Las membranas fueron fraccionadas y montadas en un cilindro de latón con cinta de grafito, después se recubrieron con grafito y oro por medio de una evaporadora de metales.

3.11.2 Análisis químico.

Se realizó el análisis puntual mediante microanálisis por espectrometría por dispersión de energía de rayos-x (EDS).

Se trabajó en el microscopio de bajo vacío (MEB-LV) con un voltaje de 20Kv, aumentos de 3500X a 11000X.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Capítulo IV: Extracciones líquido-líquido y sólido-líquido.

Capítulo V: Celdas

IV. EXTRACCIONES LÍQUIDO-LÍQUIDO Y SÓLIDO-LÍQUIDO.

Comprender el mecanismo mediante el cual ocurre el transporte de paladio en las extracciones y en la celda, requiere de conocer el número de moléculas de extractante que participan en el transporte del metal. Mediante extracciones líquido-líquido y sólido-líquido se puede conocer el número de moléculas a partir de la pendiente obtenida al graficar $\log D = f(\log[\text{Extractante}])$.

En los siguientes apartados se describen una serie de experimentos, importantes para comprender el transporte de paladio en la membrana y el comportamiento de los componentes de ésta.

4.1 Extracciones líquido-líquido.

4.1.1 Extracción líquido-líquido. Tiempo de agitación. Cyanex 471X.

Se optimizó el tiempo de agitación en el cual se alcanza el equilibrio en el proceso de extracción, mediante una serie de extracciones a una $[\text{cyanex 471X}] = 2.7 \times 10^{-3} \text{ M}$ (relación metal:ligante 1:15) disuelto en queroseno (fase orgánica) y ocupando como fase acuosa una solución de $[\text{Pd}] = 1.8 \times 10^{-4} \text{ M}$ en clorhídrico 1 M. Se agitó vigorosamente a diferentes tiempos. Como se observa en la figura IV.1 a partir de los 150 minutos se alcanza el equilibrio. Para determinar el número de moléculas de extractante se tomó como tiempo de agitación 180 minutos.

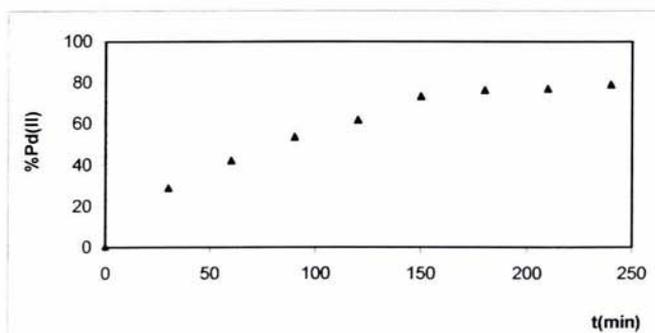


Figura IV. 1 Variación del porcentaje de extracción de Pd (II) en función del tiempo de agitación.

4.1.2 Extracción líquido-líquido. Moléculas de Cyanex 471X.

Se preparó una serie de fases orgánicas variando la cantidad de cyanex disuelto en queroseno, se empleo como fase acuosa $[Pd(II)]=1.8 \times 10^{-4}$ M en clorhídrico 1 M. Se observó que a medida que aumenta la cantidad de cyanex, aumenta el porcentaje de extracción de paladio (Fig.IV.2), este comportamiento ya ha sido reportado en otros trabajos^{20,39,79}.

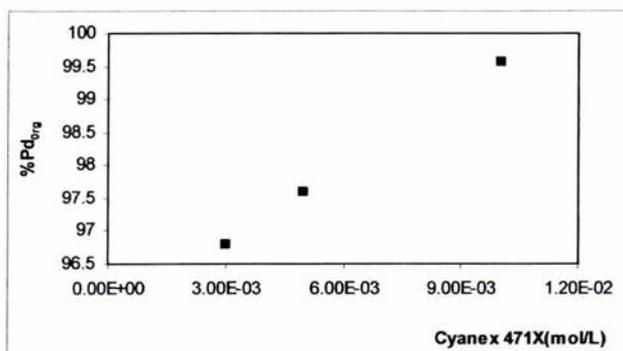


Fig. IV.2 Porcentajes de recuperación de paladio en función de la concentración de cyanex presente en la fase orgánica. Tiempo de agitación 10 minutos.

A partir de la pendiente de la recta de la figura IV.3 se obtuvo el valor del número de moléculas de cyanex 471X que participan en la extracción de paladio (II), el cual es de 2.1. Se considera un valor absoluto de 2 moléculas de cyanex.

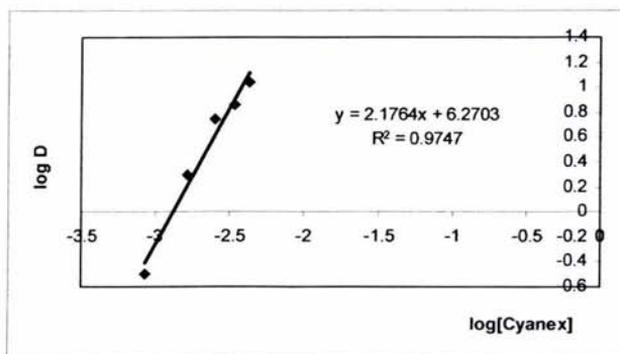


Fig. IV.3 Gráfica de log D en función de log [Cyanex 471X].

Por otra parte, se varió la cantidad de cloruros en la fase acuosa, a medida que aumentan los cloruros en solución, la extracción de paladio disminuye (Fig. IV.4).

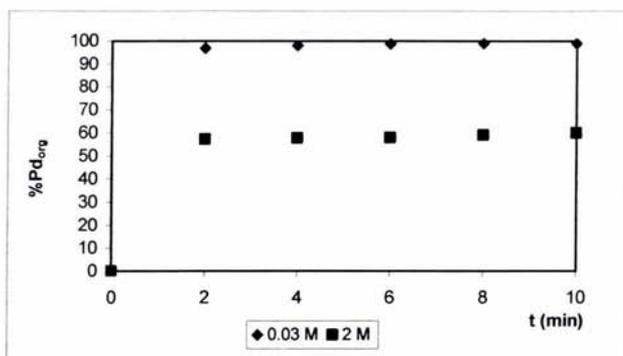


Fig. IV.4 Porcentajes de recuperación de paladio en la fase orgánica en función de la concentración de cloruro presente en la fase acuosa, [Cyanex]= 3×10^{-3} M.

4.1.3 Extracción líquido-líquido. TEHP.

Se llevaron a cabo una serie de extracciones bajo las condiciones que se muestra en la tabla IV.1

Tabla IV.1 Condiciones de trabajo del TEHP para extracciones líquido-líquido.

Fase acuosa (10 ml)	Fase orgánica (10 ml)	Observación
[Pd(II)]= 1.8×10^{-4} M [HCl]=1M	TEHP puro	No hay extracción
[Pd(II)]= 1.8×10^{-4} M [HCl]=1M	TEHP en queroseno	No hay extracción
[Pd(II)]= 1.8×10^{-4} M [HCl]=1M	TEHP en diclorometano	No hay extracción
[Pd(II)]= 1.8×10^{-4} M [HCl]=1M	TEHP en n-dodecano	No hay extracción

Por consiguiente, se constata que TEHP sólo no extrae al Pd(II), ni en presencia de los disolventes ensayados (tabla IV.1).

4.2 Extracción sólido-líquido. Membranas nuevas.**4.2.1 Extracción sólido-líquido. Membrana blanco Cyanex 471X-TAC.**

Se prepararon varias membranas, las cuales sólo contenían cyanex 471X y el soporte polimérico. Las membranas se pusieron en contacto con una solución de Pd(II) 1.8×10^{-4} M en clorhídrico 1 M. Contrario al resultado obtenido en extracción líquido-líquido, la membrana no extrajo el metal.

4.2.2 Extracción sólido-líquido. Membrana blanco TEHP-TAC.

De igual forma que con el cyanex se elaboraron varias membranas las cuales contenían TEHP y el soporte polimérico. Las membranas se pusieron en contacto con una solución de paladio 1.8×10^{-4} M en clorhídrico 1 M. Al igual que por extracción líquido-líquido la membrana de TEHP no extrajo el metal.

4.2.3 Extracción sólido-líquido. Membrana estándar: Cyanex 471X-TEHP-TAC.

Con base en los resultados obtenidos con las membranas blancos de cyanex 471X y TEHP, se elaboraron una serie de membranas las cuales contenía los tres componentes: cyanex 471X-TEHP-TAC (la cual llamaremos membrana o MPI estándar) Se pusieron en contacto con una solución de paladio 1.8×10^{-4} M en clorhídrico 1 M. En este caso la membrana extrajo el metal a un 100% en un tiempo de 120 minutos.

4.3 Extracción sólido-líquido. Membranas usadas en celdas.

Por otra parte, se llevaron a cabo una serie de extracciones sólido-líquido, a partir de membranas utilizadas en un ciclo en las celdas de trabajo. Los resultados obtenidos en estos experimentos se muestran en la tabla IV.2. El tiempo de agitación fue de 60 minutos.

Tabla IV.2 Porcentajes de extracción de Pd(II) en membranas blanco y estándar usadas en celdas.

Membrana	% Ex
Cyanex 471X-TAC	53
TEHP-TAC	74
Cyanex 471X-TEHP-TAC	87

Se observa que las membranas blanco de cyanex y TEHP cuando son nuevas no extraen, en cambio, una vez utilizadas en la celda de trabajo su capacidad de extracción es modificada. Se hace la observación que la única diferencia de éstas, es que las segundas estuvieron en contacto con la fase de recuperación ($[KSCN]=0.1\text{ M}$ $[HCl]=0.1\text{ M}$). Sin embargo, la membrana estándar, nueva o usada sí extrae.

Por otra parte, con base en los resultados anteriores, se decidió determinar el número de moléculas de cyanex 471X a partir de las membranas estándar nuevas.

4.3.1 Tiempo de agitación.

Se optimizó el tiempo de agitación en el cual se alcanza el equilibrio en el proceso de extracción sólido-líquido, mediante una serie de membranas con la siguiente composición en peso: TAC=65.8%. TEHP=32.8% y Cyanex=1.4%, ocupando como fase acuosa una solución de $[Pd]=1.8 \times 10^{-4}\text{ M}$ en clorhídrico 1 M. Las membranas fueron sometidas a diferentes tiempos de agitación. Como se observa en la figura IV.5 a partir de los 90 minutos se alcanza el equilibrio. Para determinar el número de moléculas de extractante se tomó como tiempo de agitación 120 minutos.

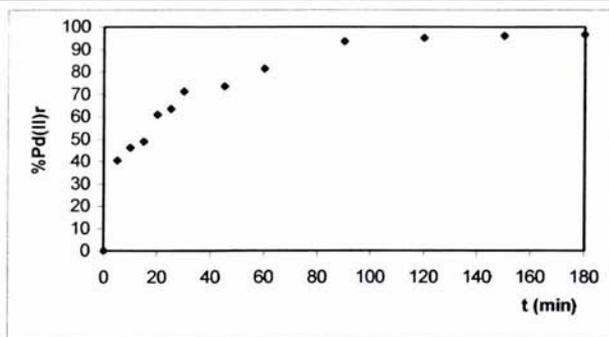


Fig. IV.5 Variación del porcentaje de extracción de paladio (II) en función del tiempo de agitación.

4.3.2 Extracción sólido-líquido. Moléculas de Cyanex 471X.

Se prepararon varias membranas variando la proporción de 0.88 a 7.5 por ciento en peso de cyanex. Las membranas se pusieron en contacto con 10 ml de una solución de paladio 1.8×10^{-4} M en clorhídrico 1 M.

A partir de la pendiente de la recta de la figura IV.6 se obtuvo el valor del número de moléculas de cyanex 471X que participan en la extracción de paladio (II), el cual es de 2.01. Se considera un valor absoluto de 2 moléculas de cyanex, confirmando el número de moléculas obtenidas por extracción líquido-líquido.

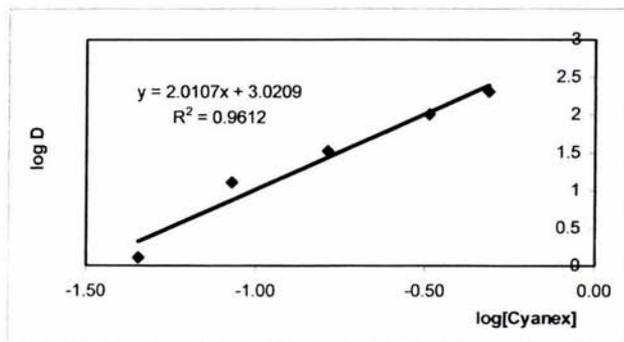


Fig. IV. 6 Gráfica de log D en función de log [Cyanex 471X].

V. CELDAS

5.1 Desarrollo del sistema de paladio y elaboración de las membranas poliméricas de inclusión (MPI).**5.1.1 Selección de las fases de alimentación y recuperación del sistema paladio (II).**

Para la elaboración de las membranas poliméricas de inclusión en la primera etapa del trabajo se utilizó como soporte polimérico el triacetato de celulosa (TAC), como plastificante nitro-fenil-octil-éter (NPOE) y como extractante sulfuro de triisobutil fosfina (TIBPS), mejor conocido como cyanex 471X.

Con el objeto de definir las fases de alimentación y recuperación adecuadas para la extracción de paladio (II) se preparó una membrana con la composición que se indica en la tabla V.1.

Tabla V.1 Composición de la MPI

TAC	32%
Cyanex 471-X	5%
NPOE	63%

Las fases de alimentación ensayadas fueron en medios clorhídrico por ser éste el medio del cual se desea recuperar paladio. La concentración de clorhídrico se varió desde 1×10^{-3} hasta 5 M. También se ensayaron soluciones de clorhídrico en presencia de tiocianatos porque, como se mencionó con anterioridad, se ha reportado que al formarse el complejo $\text{PdCl}_{(4-i)}\text{SCN}_{(i)}^{2-}$ en fase acuosa hay una reacción de extracción más rápida (efecto sinérgico por parte de los tiocianatos) que con solo el complejo PdCl_4^{2-} , cuando se utiliza como extractante cyanex (caso reportado en extracción líquido-líquido)²⁰. Sin embargo, en el caso de las MPI la presencia de KSCN en la fase de alimentación no presentó un efecto sinérgico. Debido a los resultados obtenidos se decidió trabajar en

medios clorhídrico de concentración 1 M. Una vez determinada la fase de alimentación se ensayaron las fases de recuperación que se muestran en la tabla V.2.

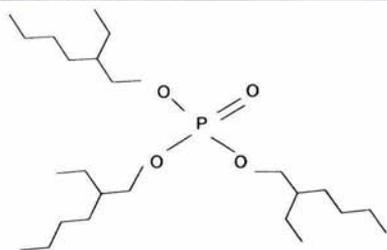
Tabla V.2 Composición de la fase de recuperación ensayada.

Fase de recuperación	Concentración	Observación
HCl	1×10^{-3} - 5 M	Para el sistema de Pd(II) los medios cloruros no funcionaron, se requiere de la presencia de tiocianato en el medio.
KI	0.05-0.1 M	El yoduro migró hacia la fase de alimentación provocando un precipitado café.
SO ₄ ²⁻	0.1 M	No hay re-extracción
PO ₄ ³⁻	0.1 M	No hay re-extracción
S ₂ O ₃ ²⁻	0.1 M	No hay re-extracción
SCN ⁻	1×10^{-5} - 1M	El tiocianato migra hacia la fase de alimentación. Este fenómeno se controló optimizando la concentración a 0.1M.
Tiurea	0.01 - 0.1 M	No hay re-extracción.
NO ₃	0.1 M	No hay re-extracción

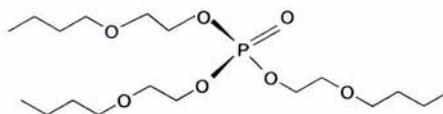
La mezcla cloruros tiocianatos ([HCl]=0.1M y [KSCN]=0.1M) resultó ser la más eficiente en la re-extracción de paladio. Las fases seleccionadas permitieron un transporte del 35% de paladio (II) en 360 minutos.

5.1.2 Elección del plastificante.

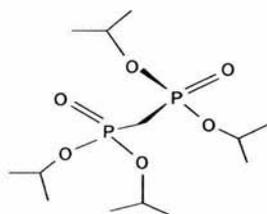
Una vez optimizadas las fases de alimentación y recuperación, se prosiguió a mejorar la permeabilidad de la membrana, con el objetivo de aumentar el transporte de paladio y disminuir el tiempo de trabajo. La permeabilidad de una membrana es un parámetro que está directamente relacionado con la propiedad intrínseca del polímero y las propiedades físicas que le proporciona el plastificante⁵⁰. De este modo se utilizaron otros plastificantes reportados en la elaboración de membranas disponibles comercialmente, a saber:



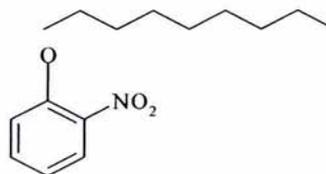
Tris (2-etilhexil) fosfato (TEHP)



Tris (2-butoxi)etil fosfato (TBEP)



Tetraisopropil metilen difosfonato (TIMDP)



2-Nitro fenil óctil éter

Los experimentos realizados para la elección del plastificante se llevaron a cabo bajo las condiciones que se muestran en la tabla V.3.

Tabla V.3 Condiciones de trabajo empleadas para la elección del plastificante.

TAC	32%
Cyanex 471-X	5%
Plastificante	63%
Fase de alimentación	[Pd]= 1×10^{-4} M; [HCl]= 1M
Fase de recuperación	[HCl]=0.1 M; [KSCN]=0.1 M

Como se observa en la figura V.1 la membrana que posee TEHP como plastificante presenta un mayor porcentaje de re-extracción en la fase de recuperación, alcanzando la meseta en un tiempo de 420 minutos. Dicho comportamiento se puede comprender recordando que la función de un plastificante dentro de las membranas es la de un disolvente. En el caso de compuestos no iónicos como es el cyanex 471X la solubilidad

queda determinada principalmente por la polaridad del disolvente. Las sustancias no polares o débilmente polares se disuelven en disolventes no polares o poco polares; los compuestos muy polares lo hacen en disolventes de elevada polaridad. "Una sustancia disuelve a otra similar"⁸⁵. La molécula de cyanex 471X es poco polar, por tanto se disuelve mejor en el plastificante menos polar. Las pruebas de solubilidad de cyanex 471X realizadas en cada uno de los plastificantes fosforados (tabla V.4), muestran que el cyanex se encuentra más solubilizado en el TEHP (considerando que el cyanex es una moléculas poco polar y con base en los resultados obtenidos en la tabla V.4, se propone el siguiente orden de polaridad de los extractantes fosforados TIMDP>TBEP>TEHP) permitiéndole cumplir de mejor manera su función como extractante (más adelante se retomará este tema). De esta manera se seleccionó como plastificante al TEHP.

Tablas V.4 Gramos de Cyanex 471X solubilizados en 1 ml de plastificante.

Plastificante	g/ml
TIMDP	0.53
TBEP	0.69
TEHP	0.77

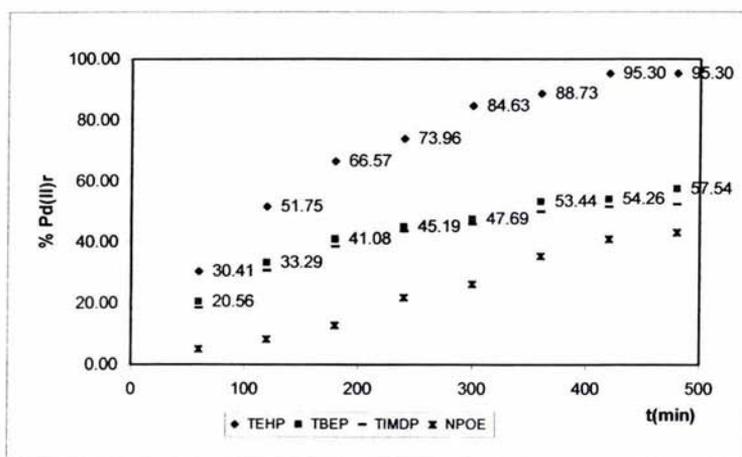


Fig. V.1. Porcentaje de re-extracción de paladio en la fase de recuperación (r) en función del plastificante seleccionado.

5.2 Efecto de los componentes de las membranas. Celdas de trabajo.

Se prepararon membranas blanco de cada uno de los componentes de la membrana: TAC, TEHP y cyanex 471X, para asegurar que el soporte polimérico y el plastificante no extraen paladio sino solamente el extractante (un ciclo de 6h para cada uno). En el caso del TAC se corroboró que no interviene en el proceso, ya que no hubo disminución de paladio en la fase de alimentación de la celda. Sin embargo, la membrana de TEHP demostró un eficiente transporte (78% de extracción de paladio) y el cyanex 471X no presentó extracción de paladio (Fig. V.2). Comparando el resultado obtenido con la membrana que contenía los tres componentes (TAC, TEHP y cyanex 471X, la cual ya hemos denominado membrana o MPI estándar) que al término de 6 h extrajo el 88.73% de paladio con el obtenido por la membrana blanco de TEHP que en el mismo tiempo de trabajo en la celda, extrajo el 78.08% de paladio (Fig. V.2), se observó que existe una diferencia de aproximadamente 10% en la extracción de paladio entre una y otra membrana. Estos comportamientos se explican a continuación, con la ayuda de los espectros de IR obtenidos de cada uno de los componentes de las membranas y de las membranas utilizadas (blancos y estándar). Los espectros de IR se obtuvieron bajo los siguientes parámetros; intervalo de longitud de onda de 4000 a 400 cm^{-1} , resolución de 8 cm^{-1} , apodización débil y 20 barridos. Los espectros de IR fueron obtenidos de muestras en suspensión, pastilla ó película.

5.2.1 Membrana blanco de Cyanex 471X – TAC.

El hecho de que el cyanex 471X no haya transportado paladio como era de esperarse, se puede deber a una posible interacción entre el cyanex 471X y el TAC, de tal forma que la capacidad de extracción del cyanex 471X se inhibe. Para confirmar esta idea se obtuvieron los espectros de IR del polímero. Como se observa en la figura V.3 para el TAC existe un número de bandas características de los grupos funcionales presentes en su estructura como son las bandas de carbonilo, éster y éter a 1747, 1241 y 1049 cm^{-1} respectivamente, además de las ya conocidas bandas de carbono hidrógeno a 2934,

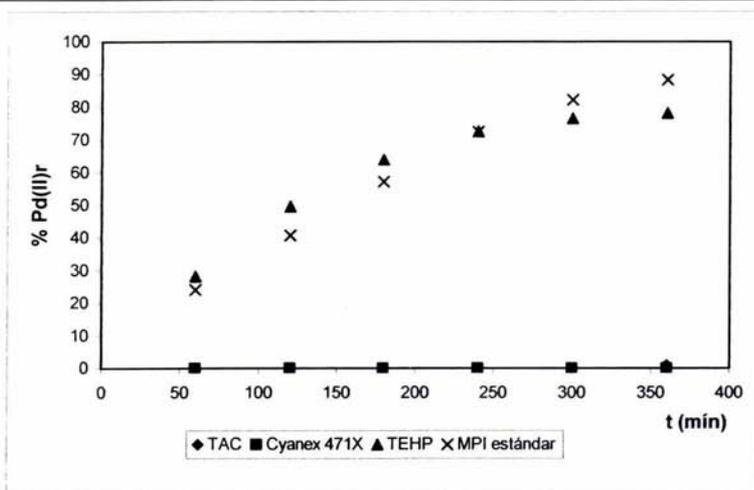


Fig. V.2. Porcentajes de extracción de Pd(II) en fase de recuperación(r). Comportamiento de membranas blanco y estándar.

1432, 1369 y 901 cm^{-1} . De igual manera el espectro de IR obtenido para el cyanex 471X (Fig. V.4) muestra bandas características propias de su estructura como son los radicales alquilo a 2953-2868 cm^{-1} , las bandas presentes de 1466 a 850 cm^{-1} son confirmaciones del grupo alquilo. Sin embargo, las bandas más importantes se encuentran a 806 y 581 cm^{-1} que pertenecen a la interacción P-C y P=S respectivamente. Finalmente se obtuvo el espectro de IR de la membrana constituida por cyanex 471X y TAC (Fig.V.5), donde se observa un desplazamiento y disminución en la intensidad de las bandas asignadas para P-C y P=S (807 cm^{-1} y 586 cm^{-1} , Fig.V.5) en comparación a la figura V.4, además del desplazamiento de la banda del grupo éster de 1241 cm^{-1} (Fig. V.3) a 1227 cm^{-1} (Fig. V.4) por parte del triacetato de celulosa. De estos resultados se establece que probablemente exista una interacción entre el enlace fósforo-azufre del cyanex con el grupo éster del TAC, lo cual impide el funcionamiento del cyanex 471X en la MPI, ya que se sabe que el transporte de paladio por parte del cyanex se lleva a cabo por el átomo de azufre. Por lo tanto, al existir dicho enlace no es posible el transporte de paladio por parte del cyanex 471X en la celda de trabajo y en la extracción sólido-líquido.

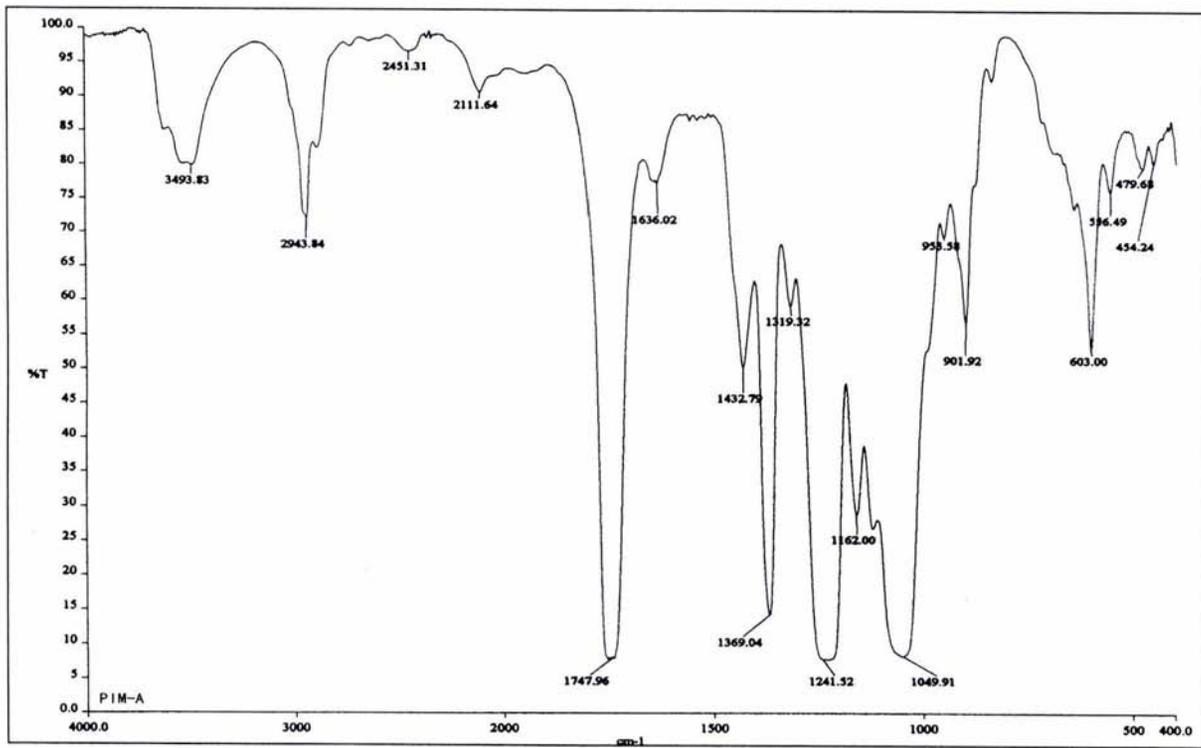


Fig. V.3 Espectro de IR de triacetato de celulosa TAC (película)

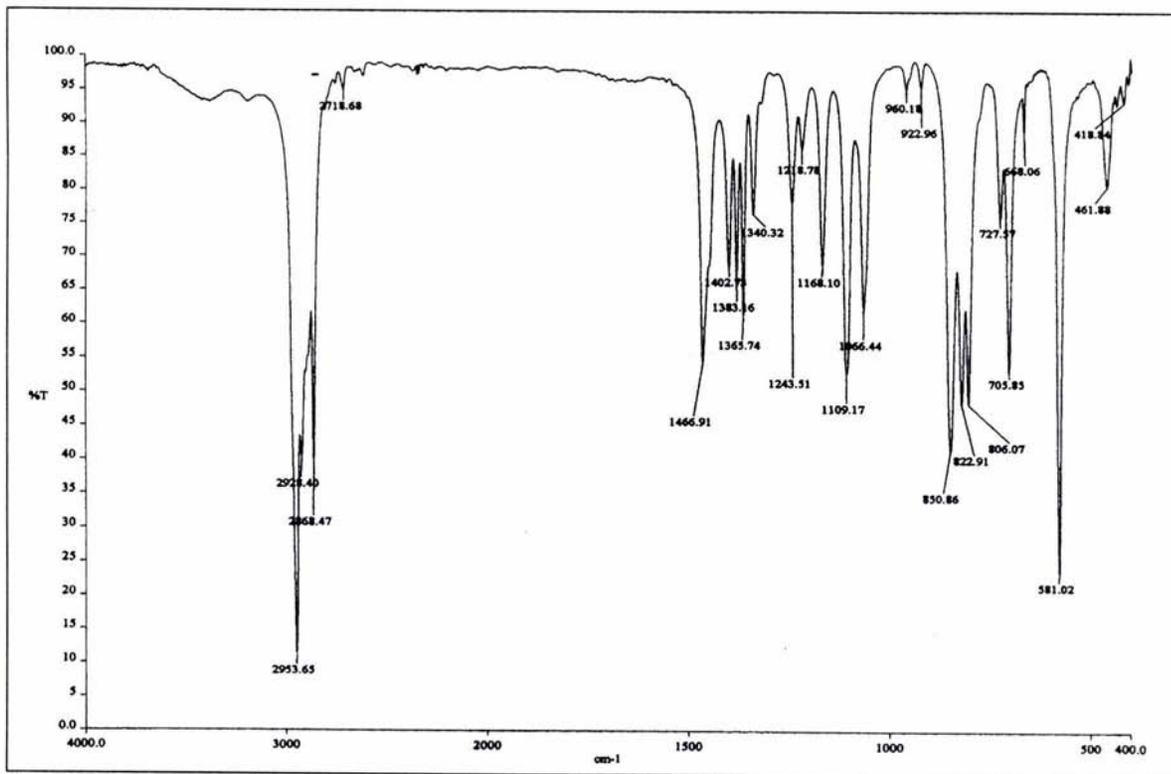


Fig. V.4 Espectro de IR de sulfuro de triisobutil fosfina Cyanex 471X (pastilla)

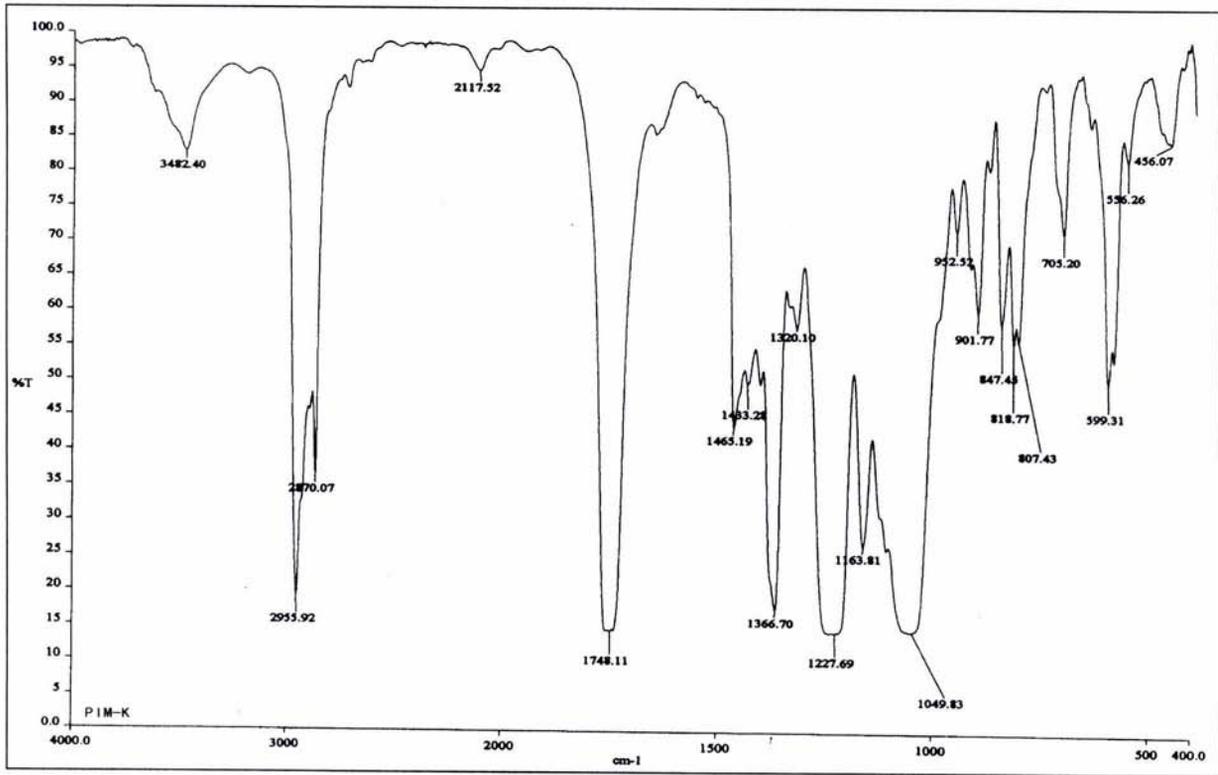


Fig. V.5 Espectro de IR de la membrana de cyanex-TAC (película)

5.2.2 Membrana blanco de TEHP – TAC.

La figura V.6 muestra el espectro de IR del TEHP, en el cual se observan principalmente las bandas de los radicales alquilo a 2958- 2860 cm^{-1} , la banda intensa a 1023 cm^{-1} del enlace P-O-C y la banda a 1284 cm^{-1} del grupo $(\text{RO})_3\text{P}=\text{O}$. De igual forma que en el caso anterior se obtuvo el espectro de la membrana de TEHP-TAC (Fig. V.7) del cual no es posible determinar si existe alguna interacción del TEHP con el TAC, debido al traslape de bandas. En este caso la explicación se hará extrapolando el espectro del TEHP con el del tributil fosfato $(\text{C}_4\text{H}_9\text{-O})_3\text{P}=\text{O}$ (TBP) debido a la semejanza en la estructura química. En la bibliografía se encuentra reportado por A. L. Geddes, quien estudió el plastificante TBP, que el acetato de celulosa posee una escasa compatibilidad con el plastificante por su baja polaridad y la poca capacidad de aceptar electrones por parte de los radicales alquilo, lo cual no favorece la interacción con el átomo donador de oxígeno del acetato de celulosa (en el caso de triacetato de celulosa señala un comportamiento similar)¹⁸.

Con base en los resultados obtenidos se puede decir que el TEHP se encuentra totalmente disperso en el TAC. Sin embargo, los altos porcentajes de transporte de paladio (78%) por parte de la membrana blanco de TEHP, no se le atribuyen al TEHP, porque como se observó en extracción líquido-líquido y sólido-líquido no extrae. En este caso se propone que la extracción es realizada por los tiocianatos presentes en la fase de recuperación, ya que en ausencia de éstos no existe transporte de paladio. Sin embargo, el transporte con tiocianatos depende de la presencia del TEHP en la membrana, ya que, si fueran solamente éstos quienes transportan, la membrana blanco de cyanex hubiese recuperado el metal. Por lo tanto, el 78% del transporte de paladio en la celda está dado por el sistema TEHP-SCN. Además, recordando que en extracción sólido-líquido la membrana blanco de TEHP usada antes en la celda de trabajo extrajo, sería una prueba del papel que juegan los tiocianatos en el transporte.

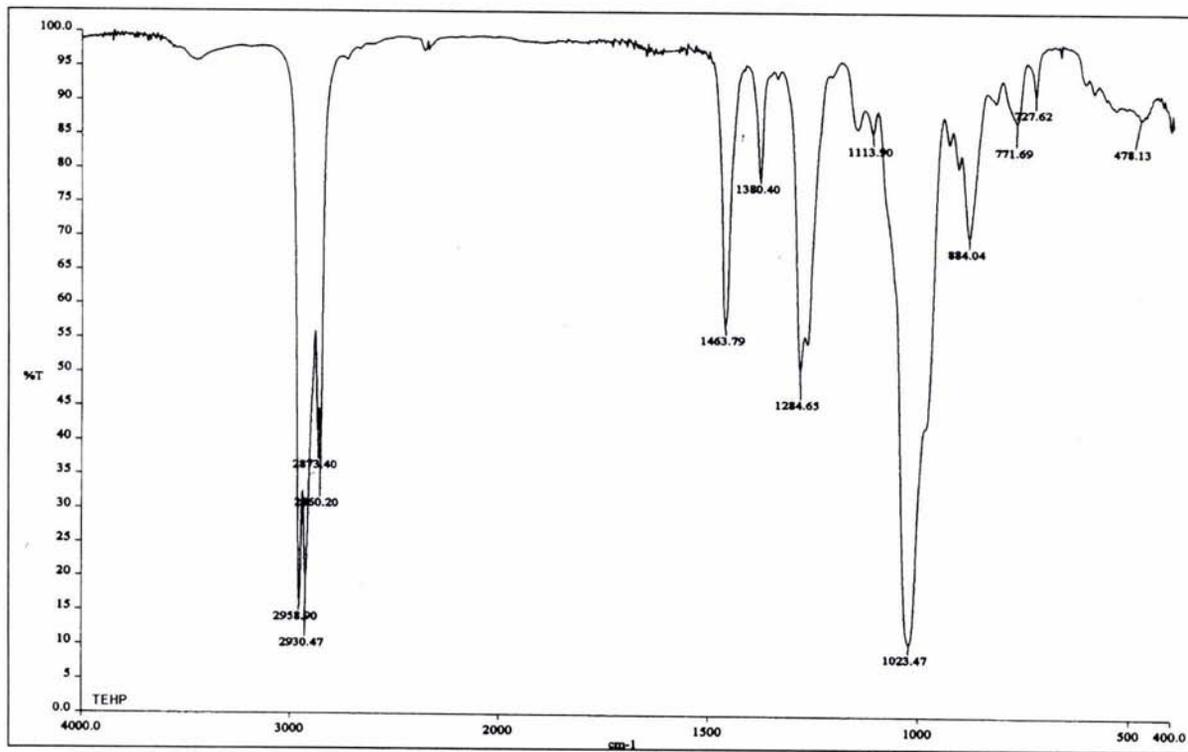


Fig. V.6 Espectro de IR de tris (2-etilhexil) fosfato TEHP (suspensión)

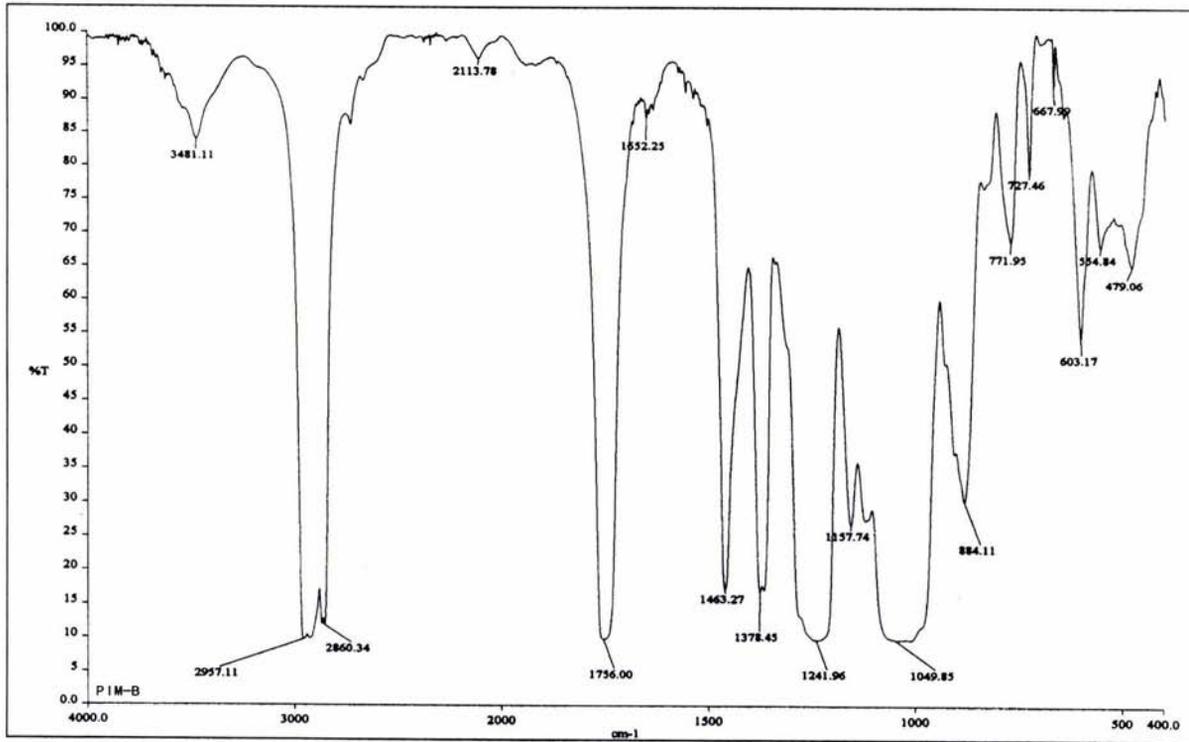


Fig. V.7. Espectro de IR de la membrana TEHP - TAC (película).

5.2.3 Membrana estándar: Cyanex 471X – TEHP- TAC.

Retomando el tema 5.1.2 donde se expuso que el cyanex 471X es una molécula poco polar, y que, por tanto, se encuentra más soluble o dispersa en un solvente de poca polaridad, la diferencia del 10% de extracción entre la membrana blanco de TEHP y la membrana estándar se le atribuye al cyanex 471X teniendo en cuenta que en presencia de algún plastificante el cyanex 471X se solubiliza y no interactúa con el TAC, (principalmente en TEHP) permitiendo el transporte de paladio por parte del cyanex 471X (10%) y el sistema TEHP-SCN (78%). Lo anterior también se observa en los otros plastificantes utilizados TBEP, TIMDP y NPOE (Fig.V.1) los cuales en presencia de cyanex extraen 54, 51 y 35 % de paladio, respectivamente. La disminución en el porcentaje de extracción se atribuye a una variación en la cantidad de cyanex solubilizado debido a las diferentes polaridades de cada uno de los plastificantes. Por otra parte, la capacidad de extracción del cyanex en la membrana estándar se observó en la extracción sólido-líquido (MPI-nuevas), la cual extrajo el 100% del metal en 120 minutos y en este caso no hay participación de los tiocianatos. Por lo tanto, se puede decir que la diferencia de extracción entre la membrana blanco de TEHP y la membrana estándar sí se lleva a cabo por el cyanex 471X.

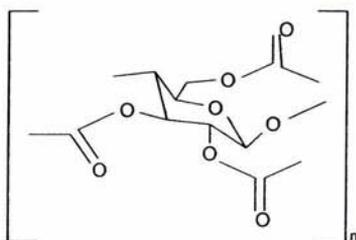
5.3 Optimización de la membrana estándar.

Uno de los objetivos en el desarrollo de métodos de separación por membranas es la probabilidad de ser utilizadas a nivel industrial para la recuperación de metales preciosos. Sin embargo, es bien conocido que la aplicación de técnicas de laboratorio a nivel industrial requiere que la técnica desarrollada sea económica y altamente eficiente. Con base en los resultados obtenidos se decidió trabajar con la membrana estándar (88% de recuperación de paladio) y optimizarla con la finalidad de mejorar los porcentajes de recuperación para el sistema de paladio (II).

5.3.1 Optimización del soporte polimérico. TAC.

La elección de un polímero como material en una membrana polimérica no es un parámetro arbitrario. La flexibilidad de una estructura polimérica está determinada por dos factores, el carácter de la cadena principal y la naturaleza de los grupos presentes en la cadena. La presencia de grupos aromáticos o heterocíclicos disminuye la flexibilidad, aunque muestran excelente estabilidad química y térmica. La presencia de oxígeno y nitrógeno en la cadena principal aumenta la flexibilidad pero la presencia de los grupos aromáticos y heterocíclicos domina la estructura y dan finalmente el carácter rígido en la estructura. Las propiedades químicas y mecánicas son factores estructurales que proporciona un polímero y a su vez intervienen en la permeabilidad de la membrana⁵⁰. La permeabilidad es el término que describe la difusión de las partículas a través de la membrana. Es un parámetro selectivo que depende de la presencia de moléculas específicas enlazadas a la membrana con afinidad por un grupo selecto de sustancias relacionadas químicamente⁵².

El primer parámetro de la membrana que se decidió optimizar fue el soporte polimérico, su estructura química es la siguiente:



Triacetato de celulosa TAC

Para ello se mantuvieron constantes las cantidades de TEHP y cyanex 471X y se varió la cantidad de TAC (19-38 % en peso) obteniéndose los resultados que se muestran en la figura V.8. Físicamente las membranas que contenían mayor cantidad de TAC (38%) eran más gruesas y flexibles a diferencia de las membranas de menor cantidad (19%) las cuales eran mucho más delgadas pero poco flexibles y prácticas, porque al trabajar con ellas se rompían muy fácilmente. Sin embargo, la membrana que contenía 32% en peso

de TAC presentó mayor permeabilidad, además de ser muy fácil de trabajar en el laboratorio. El presentar valores similares de Pa y Pr indica que no existe acumulación de metal en la membrana por parte del TAC, por tanto, se decidió trabajar con la membrana que contiene 32% de TAC.

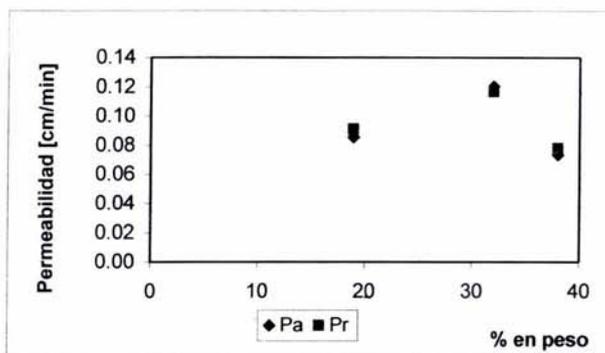


Fig. V.8 Representación gráfica de los valores de permeabilidad en alimentación (Pa) y recuperación (Pr) obtenidos en la optimización de TAC.

5.3.2 Optimización del plastificante. TEHP.

En este caso se mantuvieron constantes las cantidades de TAC (valor ya optimizado), cyanex 471X y se modificó la cantidad de TEHP (13- 74% en peso).

En el caso del TEHP, a medida que aumenta la cantidad de plastificante la permeabilidad en alimentación aumenta, sin embargo la permeabilidad en la fase de recuperación presenta un comportamiento similar hasta la membrana que contiene 63% de TEHP y después disminuye (cuando la PIM contiene 74% de TEHP). Probablemente la disminución de la permeabilidad se deba a que existe una saturación de plastificante en la membrana, recordando que éste se encuentra distribuido dentro de la misma sin ninguna interacción con el soporte. Con base en los resultados anteriores se decidió trabajar con la membrana que contiene 63% en peso de TEHP por presentar una buena permeabilidad en alimentación y recuperación (Fig.V.9).

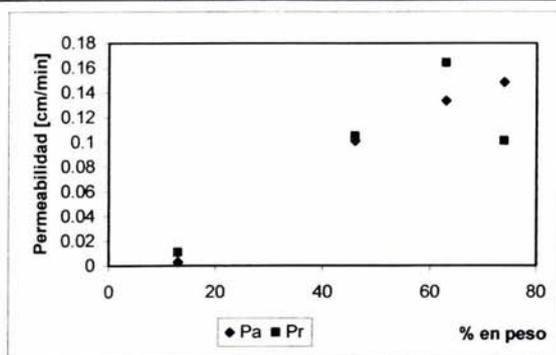


Fig. V.9 Representación gráfica de los valores de permeabilidad en alimentación (Pa) y recuperación (Pr) obtenidos en la optimización de TEHP.

5.3.3 Optimización de extractante. Cyanex 471X.

Finalmente se optimizó la cantidad de extractante de 1.4% a 22% en peso, manteniendo constante las cantidades de TAC y TEHP (valores ya optimizados).

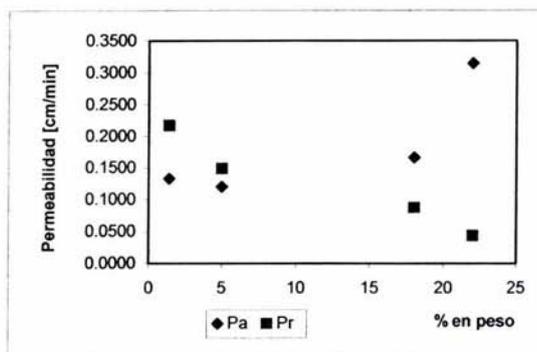


Fig. V.10 Representación gráfica de los valores de permeabilidad en alimentación (Pa) y recuperación (Pr) obtenidos en la optimización de Cyanex.

Como se observa en la figura V.10 la permeabilidad de la membrana en la alimentación aumenta a medida que aumenta la cantidad de extractante. En extracción

5.4 Rendimientos de la membrana estándar optimizada.

Después de haber optimizado cada uno de los componentes de la membrana estándar, como se muestra en el gráfico V.13 el porcentaje de recuperación de paladio mejoró de un 88% a un 96% en 360 minutos. Por lo tanto, finalmente el porcentaje de recuperación de paladio entre la membrana blanco de TEHP (78%) y la membrana estándar ya optimizada es del 18%, porcentaje significativo que se le atribuye al cyanex por ser el único parámetro modificado en la membrana (membrana estándar 5% y membrana optimizada 1.4% en peso de cyanex).

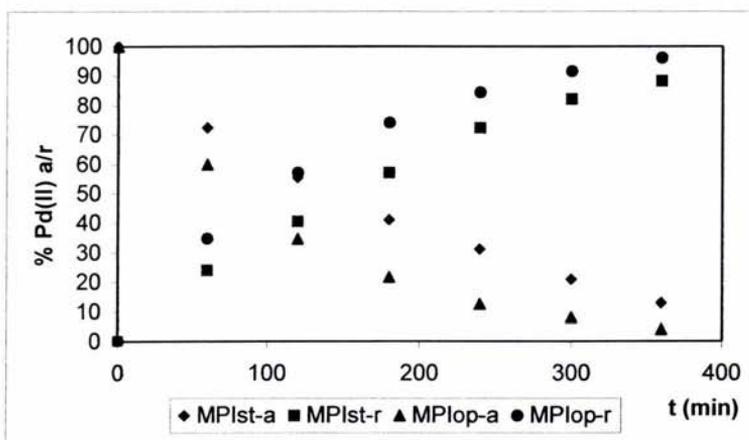


Fig. V.13 Porcentajes de paladio en alimentación (a) y recuperación (r) obtenidos por la membrana estándar (MPIst) y la membrana optimizada (MPlop).

La membrana optimizada fue evaluada modificando varios parámetros importantes para su aplicación como son:

- Variación de la concentración de clorhídrico en alimentación.
- Variación en la concentración de paladio en alimentación.
- Selectividad de la membrana: separación de los sistema Pd(II)-Pt(IV), Pd(II)-Au(III), Pd(II)-Cu(II), Pd(II)-Fe(III).
- Tiempo de vida y estabilidad de la membrana.

5.4.1 Variación de la concentración de cloruros en alimentación.

Considerando que la solución que contiene los metales del grupo del platino al final del proceso de refinado se encuentra altamente concentrada en clorhídrico, es importante estudiar el efecto de estos iones en la eficiencia de la membrana optimizada. La mayoría de los trabajos reportados destacan concentraciones de HCl de 1 hasta 7 M. Como se observa en la figura V.15 los porcentajes de paladio en la solución de recuperación son de 96, 88 y 77% de extracción para soluciones de alimentación 1, 3 y 4 M en cloruros ($[Pd(II)]=1.8 \times 10^{-4}$ M). La disminución en el transporte de paladio se debe a la disminución de la especie $PdCl_4^{2-}$ en la fase de alimentación (especie involucrada en el equilibrio de transporte de paladio, ver sección 5.5), como se observa en los diagramas obtenidos mediante el programa MEDUSA (Fig. V.16, 17 y 18) ya que a medida que aumenta la concentración de cloruros la especie $PdCl_4^{2-}$ disminuye debido a la formación de otras especies de paladio. Salvado V. y colaboradores observaron con la ayuda del programa Hatafall un comportamiento similar⁵¹.

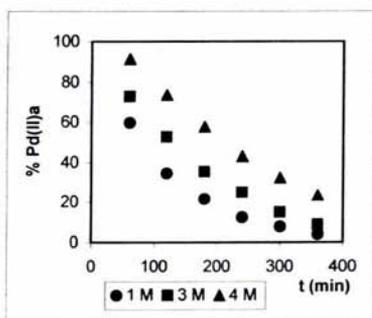


Fig. V.14 Porcentaje de paladio presente en la fase de alimentación en función de la concentración de clorhídrico en alimentación (1 a 4 M).

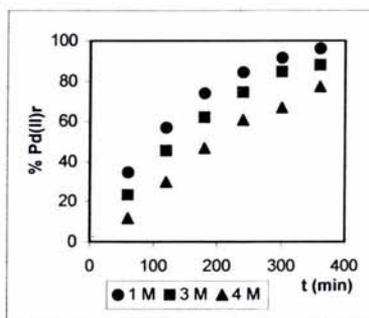


Fig. V.15 Porcentaje de paladio presente en la fase de recuperación en función de la concentración de clorhídrico en alimentación (1 a 4 M).

En soluciones de alimentación a 5 M en cloruros el transporte de paladio fue del 32%, por lo tanto este sistema es útil y eficiente hasta soluciones 4 M en cloruros, donde el transporte de Pd(II) es del 77% en un tiempo de 6h. Trabajos realizados en extracción líquido-líquido reportan extracciones del 47%⁵¹ y 90%¹⁶ de Pd(II), otros del 80% de Pd(II) y Pt(IV) el 75% en medio cloruro 1 molar⁴³ (no hay separación de la mezcla Pd-Pt), y a medida que aumenta la concentración de cloruros disminuye el porcentaje de recuperación. También se encuentra en bibliografía un trabajo en membranas líquidas soportadas, donde se reporta que paladio puede ser separado de platino pero no indican el porcentaje de recuperación⁴⁹.

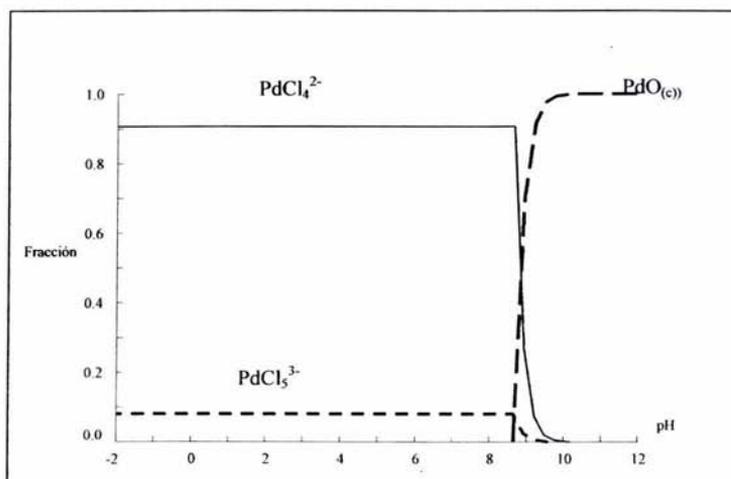


Fig. V.16 Diagrama de distribución de especies para la fase de alimentación bajo las siguientes condiciones $[\text{Pd(II)}]=1.8 \times 10^{-4}$ M y $[\text{HCl}]=1$ M, F.I.=1.

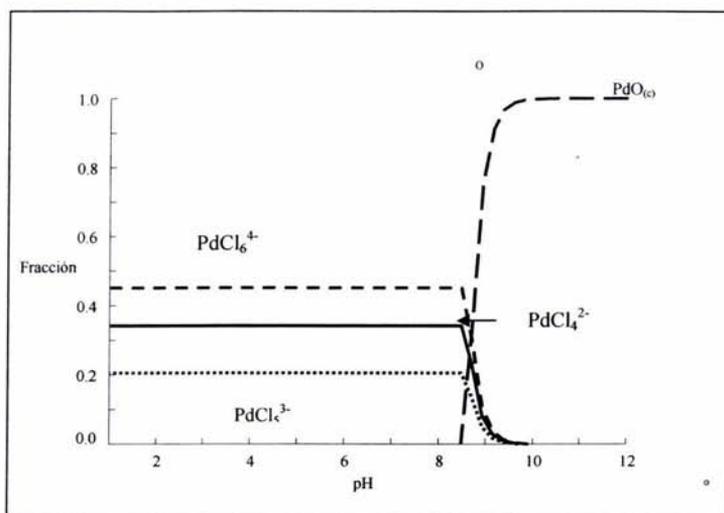


Fig. V.17 Diagrama de distribución de especies para la fase de alimentación bajo las siguientes condiciones $[\text{Pd(II)}]=1.8 \times 10^{-4} \text{ M}$ y $[\text{HCl}]=3 \text{ M}$, F.I.=3.

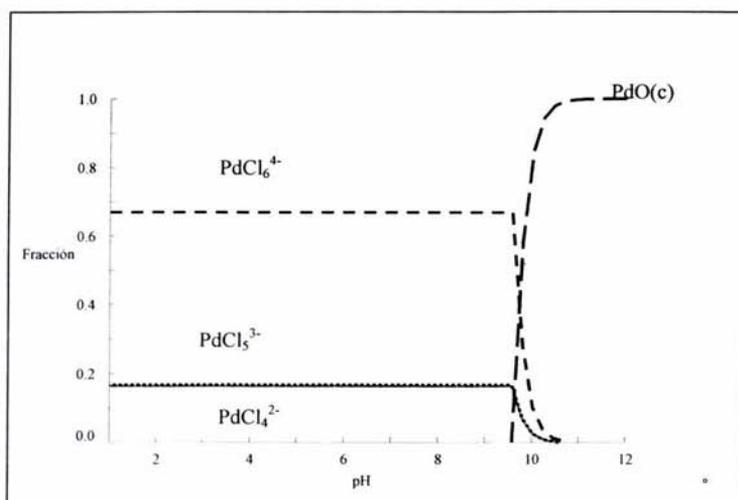


Fig. V.18 Diagrama de distribución de especies para la fase de alimentación bajo las siguientes condiciones $[\text{Pd(II)}]=1.8 \times 10^{-4} \text{ M}$ y $[\text{HCl}]=4 \text{ M}$, F.I.=4.

5.4.2 Variación en la concentración de paladio en alimentación.

Otro de los parámetros a evaluar consistió en determinar la concentración mínima que la membrana puede transportar. Para determinar el límite de concentración de paladio en la fase de alimentación se consideró el intervalo lineal y la sensibilidad del equipo de Absorción Atómica en uso.

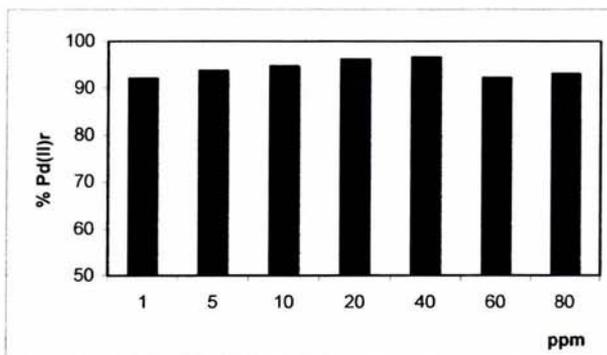


Fig. V.19 Porcentaje de paladio presente en la fase de recuperación en función de la concentración de paladio (ppm) en la fase de alimentación, [HCl]= 1M.

Como se puede observar en la figura V.19 la membrana transporta por arriba del 90% del metal en todos los casos. Por lo tanto, la extracción de paladio no depende de la concentración del metal, lo cual habla de que en la fase de alimentación solo existen especies mononucleares (en este intervalo de concentración).⁶⁵

5.4.3 Selectividad de la membrana.

El paladio es un metal que en su forma natural se encuentra acompañado de oro y platino. Después del proceso de refinado finalmente se obtiene una mezcla de paladio, oro y platino, donde primero se obtiene el oro y posteriormente el paladio y el platino³⁵. Por otra parte, en catalizadores de automóviles se encuentra comúnmente acompañado de platino y rodio^{9,30}. Normalmente en el proceso de reciclado el sustrato del catalizador se funde con hierro o cobre. De ahí el interés de valorar si la membrana y la celda de

trabajo desarrolladas permitan la separación selectiva de paladio para las mezcla paladio(II)-platino(IV), paladio(II)-oro(III), paladio(II)-cobre(II) y paladio(II)-hierro(III).

5.4.3.1. Separación paladio-platino.

Para la separación de paladio-platino se preparó un celda de trabajo bajo las condiciones que se muestran en la tabla V.8 .

Tabla V.8 Condiciones de trabajo para la separación de la mezcla Pd-Pt.

Fase de alimentación	[Pd]=[Pt]= 1.8×10^{-4} M, [HCl] = 1M
Fase de recuperación	[HCl] = 0.1 M [KSCN] = 0.1M
Membrana optimizada	

Como se observa en la figura V.20 bajo las condiciones empleadas es posible la separación de la mezcla paladio-platino, obteniendo porcentajes de recuperación del 85 % y 0% para paladio y platino respectivamente, en un tiempo de 6h. La separación de paladio-platino se debe a un proceso cinético. Los cloro-complejos de platino presentan una cinética mucho más lenta que los complejos de paladio. Además las especies extraíbles de platino no son los cloro-complejos sino los yodo-complejos de platino (II).¹

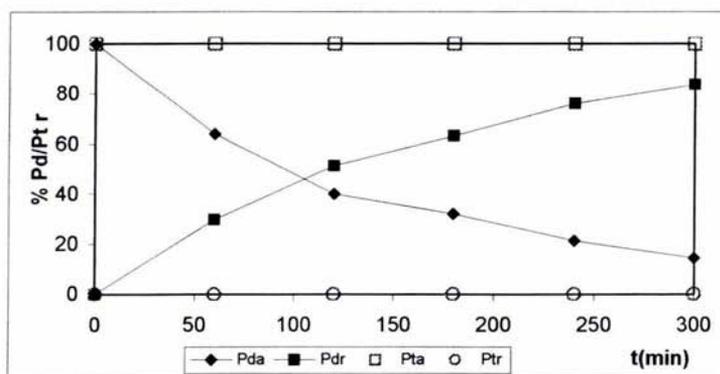


Fig. V.20 Porcentajes de paladio (Pd) y platino (Pt) presentes en las fases de alimentación (a) y recuperación (r) utilizando [HCl]=[KSCN]= 0.1M como fase de recuperación.

5.4.3.2 Separación de paladio-oro.

La separación de la mezcla paladio-oro se llevó a cabo en una celda de trabajo bajo las condiciones de la tabla V.9.

Tabla V.9 Condiciones de trabajo para la separación de la mezcla Pd-Au.

Fase de alimentación	[Pd]=[Au]= 1.8×10^{-4} M, [HCl] = 1M
Fase de recuperación	1) [HCl] = 0.1M KSCN = 0.1M 2) [HCl] = 0.1 M
Membrana optimizada	

Cuando se emplea como fase de recuperación [HCl]=[KSCN]=0.1M ambos metales son transportados a la fase de recuperación (Fig. V.21). Por lo tanto, se modificó la fase de recuperación por [HCl]= 0.1M la cual se sabe no es afín al paladio pero si al oro. La figura V.22 muestra que en medio clorhídrico se lleva a cabo la separación de paladio-oro, transportando solamente al oro en un 72% en un tiempo de trabajo de 5h. Se puede concluir que es posible llevar a cabo la separación de paladio(II)-oro(III) teniendo como fase de recuperación [HCl]= 0.1 M.

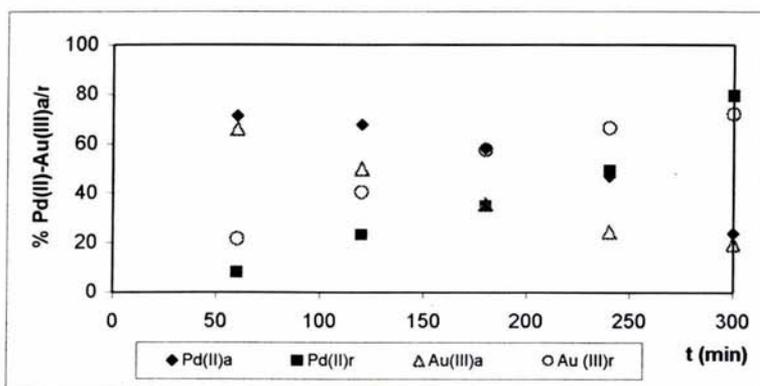


Fig. V.21 Porcentajes de paladio (Pd) y oro (Au) presentes en las fases de alimentación (a) y recuperación (r), utilizando [HCl]=[KSCN]=0.1M como fase de recuperación (r).

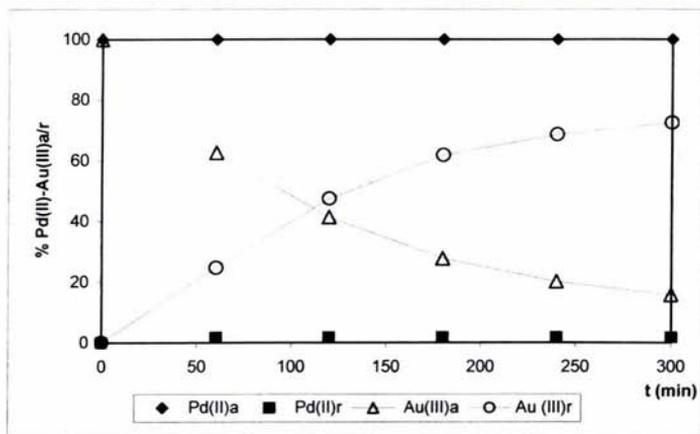


Fig. V.22 Porcentajes de paladio (Pd) y oro (Au) presentes en las fases de alimentación (a) y recuperación (r) utilizando $[HCl] = 0.1M$ como fase de recuperación (r).

5.4.3.3 Separación paladio-oro-platino.

Con base en los resultados obtenidos en el apartado anterior se llevaron a cabo experimentos de una celda triple con el objetivo de separar una mezcla de paladio-oro-platino en un solo paso. Para ello se montaron los experimentos 1 y 2. Los resultados se muestran dentro de las mismas tablas.

Experimento 1:

Fase de recuperación 1	Fase de alimentación	Fase de recuperación 2
$[HCl] = 0.1M$	$[Pd]=[Au]=[Pt] = 1.8 \times 10^{-4} M$ $[HCl] = 1M$	$[HCl] = 0.1 M$ $[KSCN] = 0.1M$
34% de oro	100% de platino 6% de oro 2% de paladio	98% de paladio 60% de oro

Experimento 2:

Fase de alimentación	Fase de recuperación 1	Fase de recuperación 2
[Pd]=[Au]=[Pt]= 1.8×10^{-4} M [HCl]= 0.1M	[KSCN] = 0.1M [HCl] = 1M	[HCl] = 0.1 M
100% de Platino 13% de Paladio	87% de Paladio 86 % de Oro	14 % de Oro

La separación de la mezcla de Pd-Au-Pt por medio de la celda triple no fue posible debido a la afinidad del oro a los cloruros presente en la fase cloruros-tiocianatos. Por lo tanto la separación de estos metales se debe llevar a cabo por partes.

5.4.3.4 Separación Paladio-Cobre.

Para la separación de Paladio-cobre es importante que la cantidad de cobre sea mucho mayor en comparación a la del paladio debido a que en la mayoría de los casos el paladio se encuentra acompañado por grandes cantidades de cobre o hierro. La tabla V.10 muestra las condiciones de trabajo para la separación de paladio-cobre.

Tabla V.10 Condiciones de trabajo para la separación de la mezcla Pd-Cu.

Fase de alimentación	[Pd]= 1.8×10^{-4} M [Cu]= 50[Pd]=0.009M [HCl]= 1M
Fase de recuperación	[HCl]=0.1M [KSCN]= 0.1M
Membrana optimizada	

Después de 6h de trabajo se recuperó el 90% de paladio y menos del 1% de cobre (Fig. V.23), por lo tanto, se puede decir que es posible la separación de paladio en medios concentrados de cobre.

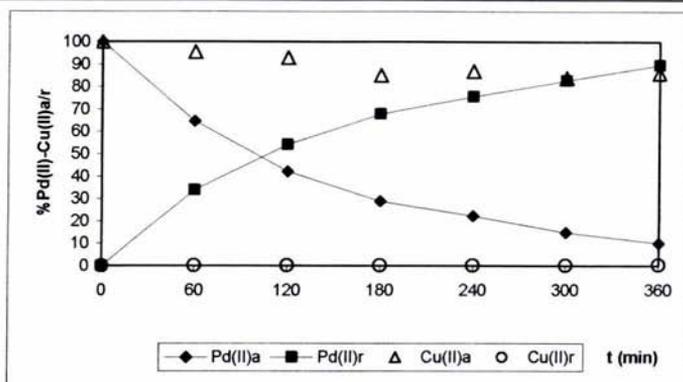


Fig. V.23 Porcentajes de paladio (Pd) y cobre (Cu) presentes en las fases de alimentación (a) y recuperación (r).

5.4.3.5 Separación Paladio-Hierro.

La separación de paladio-hierro bajo las condiciones de la tabla V.11 fue posible. Como se muestra en la figura V.24 se recuperó el 96% de paladio (en 6h de trabajo) y no hubo recuperación de hierro. Sin embargo, los valores de concentración medidos en la solución de alimentación indicaron pérdida de este metal en un 35%. Al mismo tiempo se apreció que la membrana se coloreó de rojo, color propio de los complejos hierro-tiocianato. Este hecho reafirma la presencia de tiocianatos a nivel de membrana.

Tabla V.11 Condiciones de trabajo para la separación de la mezcla Pd-Fe.

Fase de alimentación	$[Pd]=1.8 \times 10^{-4} \text{ M}$ $[Fe]=70[Pd]=0.0126 \text{ M}$ $[HCl]=1 \text{ M}$
Fase de recuperación	$[HCl]=0.1 \text{ M}$ $[KSCN]=0.1 \text{ M}$
Membrana optimizada	

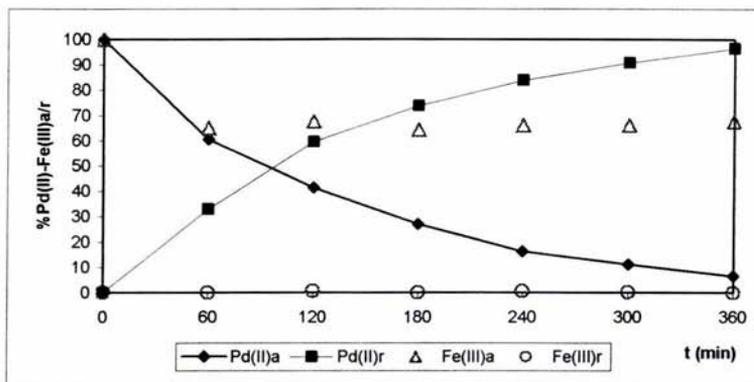


Fig. V.24 Porcentajes de paladio (Pd) y hierro (Fe) presentes en las fases de alimentación (a) y recuperación (r).

5.4.4 Tiempo de vida de la membrana

Para valorar el tiempo de vida de la membrana se llevaron a cabo 30 ciclos en una misma celda de trabajo (misma membrana) cada uno de 6h. Como se observa en la figura V.25 los porcentajes de paladio presentes en la fase de recuperación después de cada ciclo se mantuvieron en un intervalo del 99 al 91% en los primeros 28 ciclos, en los dos últimos ciclos disminuyó a un 83%, valor que resulta aceptable en un proceso de recuperación. Por tanto, para recuperaciones mayores del 90% la membrana es altamente eficiente en un tiempo de vida de 168 h (28 ciclos).

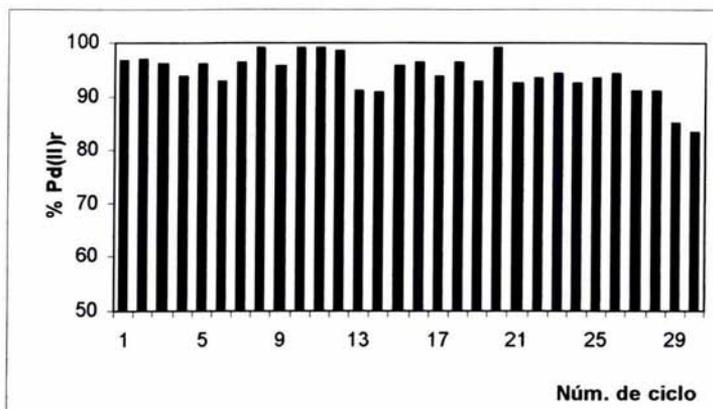


Fig. V.25 Porcentaje de paladio en fase de recuperación (r) en función del número de ciclos llevados a cabo en un misma celda de trabajo.

5.4.5 Estabilidad de la membrana.

Otra de las pruebas a la que fue sometida la membrana fue su estabilidad en función del tiempo de fabricación. Para ello se elaboró una membrana y al cabo de un mes de su fabricación se colocó en una celda de trabajo, después de 6h de trabajo el sistema recuperó el 90% de paladio, se dejó la membrana en la celda conteniendo solo agua destilada en ambas fases. En los siguientes tres meses, cada mes se montaba la celda obteniéndose porcentajes de recuperación del 93, 93 y 90% (Fig. V.26).

También en una misma celda de trabajo se realizaron los experimentos que se encuentran listados en la tabla IV.12. En el experimento 1 se recuperó un 91% de paladio en 5h y en el experimento 4 se obtuvo un 90%. Se puede observar que la membrana responde eficientemente en el experimento 1 y 4 aun después de llevarse a cabo los los experimentos 2 y 3 entre ellos. Se concluye así que una misma membrana puede ser utilizada en diferentes condiciones de trabajo.

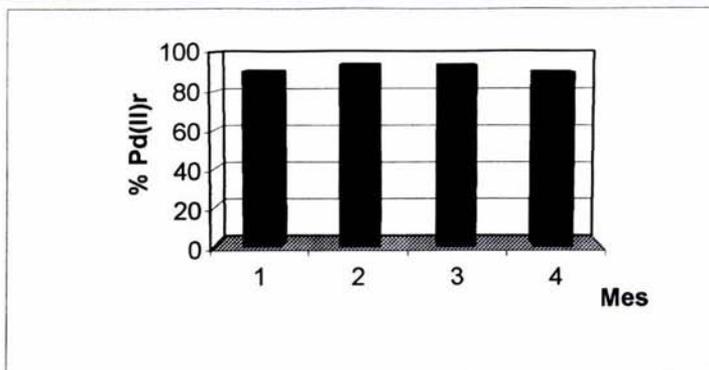


Fig. V. 26 Representación gráfica de los porcentajes de paladio en la fase de recuperación (r) en función de los meses de uso de la membrana. (Fase de alimentación: $\text{Pd}=1.8 \times 10^{-4}$ M en cloruro 1 molar, Fase de recuperación: $\text{HCl}=\text{KSCN}=0.1\text{M}$).

Tabla V.12 Experimentos realizados en una misma celda de trabajo.

No Exp.	Fase de alimentación	Fase de recuperación	Resultado en 5 h.
1	$[\text{Pd}] = 1.8 \times 10^{-4}$ M $[\text{HCl}] = 1\text{M}$	$[\text{HCl}] = 0.1\text{M}$ $[\text{KSCN}] = 0.1\text{M}$	Recuperación del 91% de Pd
2	$[\text{Pd}]=[\text{Au}] = 1.8 \times 10^{-4}$ M $[\text{HCl}] = 1\text{M}$	$[\text{HCl}] = 0.1\text{M}$ $[\text{KSCN}] = 0.1\text{M}$	Recuperación del 80% de Pd y el 72% de oro.
3	$[\text{Pd}]=[\text{Au}] = 1.8 \times 10^{-4}$ M $[\text{HCl}] = 1\text{M}$	$[\text{HCl}] = 0.1\text{M}$	Recuperación del 72% de oro.
4	$[\text{Pd}] = 1.8 \times 10^{-4}$ M $[\text{HCl}] = 1\text{M}$	$[\text{HCl}] = 0.1\text{M}$ $[\text{KSCN}] = 0.1\text{M}$	Recuperación del 90% de Pd

5.5 Caracterización de Membranas Poliméricas.

5.5.1 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).

Se determinó por MEB el espesor de la membrana, el cual fue de 14.7 μm (Fig. V.31). Mediante el análisis puntual por MEB se estudió la distribución del cyanex 471X y TEHP en la superficie de la membrana. Para ello se analizó una membrana nueva (PIM-A Fig. V.32), una membrana utilizada en un solo ciclo de trabajo (PIM-B Fig. V.33) y una membrana utilizada en 30 ciclos de trabajo (PIM-C Fig. V.34).

Como se observa en las figuras V.32, V.33 y V.34 existe una superficie extensa rugosa y unas pequeñas vejigas. Se realizó en las tres membranas el análisis puntual de fósforo y azufre tanto en la superficie como en las vejigas, encontrándose en ambas partes fósforo. Dentro de la superficie rugosa se encontraron pequeñas partículas definidas, de igual forma se realizó el análisis puntual y se encontró que estas pequeñas partículas contenían fósforo y azufre. Por otra parte en la membrana con la cual se realizaron 30 ciclos se encontraron, mediante el análisis puntual, fósforo y azufre, tanto en la superficie rugosa y como en las pequeñas partículas ya mencionadas. La presencia de azufre en toda la superficie de la membrana puede ser una prueba de la formación del sistema TEHP-SCN. También se puede observar que con el uso la superficie rugosa de la membrana se atenúa.

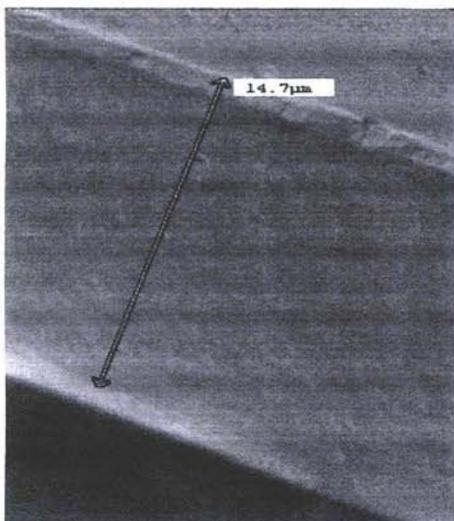


Fig. V.31 Espesor de la membrana.

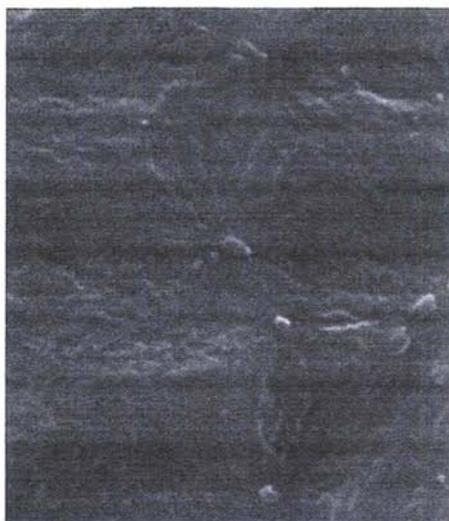


Fig. V.32 Membrana nueva. Aumento 3500X.



Fig. V.33 Membrana con un ciclo. Aumento 3500X.

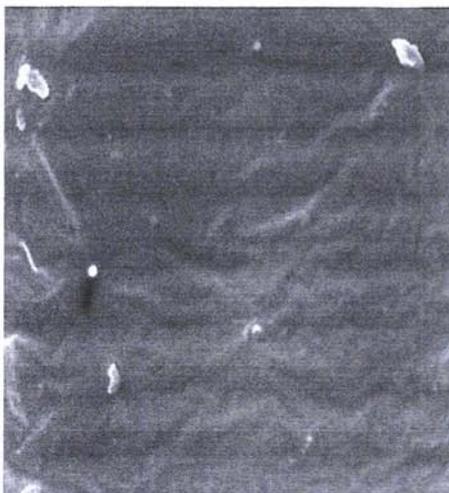


Fig. V.34 Membrana con 30 ciclos. Aumento 3500X.

5.6 MECANISMOS DE TRANSPORTE DE PALADIO.
5.6.1 Química del Pd²⁺.

Desde hace bastante tiempo los profesionales dedicados a la química de coordinación han tenido conocimiento de ciertas tendencias en la estabilidad de los complejos metálicos. Una de las primeras correlacionadas fue la de las series de estabilidad de Irving-Williams. Los ligantes y los iones metálicos se clasifican como pertenecientes al tipo (a) o (b) de acuerdo con sus preferencias para enlazarse. Los iones metálicos del tipo (a) incluyen los iones de los metales alcalinos, alcalinotérreos y a los metales de transición más ligeros en estados de oxidación más altos, como Ti⁴⁺, Cr³⁺ y al ion hidrógeno. Los iones metálicos del tipo (b) incluyen a los de los metales de transición más pesados y a los que se encuentran en bajos estados de oxidación como son Cu⁺, Ag⁺, Hg⁺, Hg²⁺, Pd²⁺ y Pt²⁺. Según sus tendencias hacia los iones metálicos del tipo (a) o (b), los ligantes se pueden clasificar como del tipo (a) o (b), respectivamente. Es posible resumir la estabilidad de estos complejos de la siguiente manera:

Tendencia a acomplejarse con iones metálicos del tipo (a)	Tendencia a acomplejarse con iones metálicos del tipo (b)
N >> P > As > Sb	N << P > As > Sb
O >> S > Se > Te	O << S < Se ~ Te
F > Cl > Br > I	F < Cl < Br < I

Pearson sugirió los términos “duro” y “blando” para describir a los miembros del tipo (a) y a los del tipo (b) respectivamente. Pearson ha señalado una regla sencilla para predecir la estabilidad de los complejos que se forman entre los ácidos y las bases: “los ácidos duros prefieren unirse a las bases duras, en tanto que los ácidos blandos a las bases blandas”. Por otra parte se encuentra la serie espectroquímica que se basa en el incremento de la fuerza del campo de los ligantes: I⁻ < Br⁻ < S²⁻ < SCN⁻ < Cl⁻ < N₃⁻, F⁻ < urea, OH⁻ < oxalato < O²⁻ < H₂O < NCS⁻ < piridina, NH₃ < etilendiamina < 1,10 fenantrolina, 2,2-bipiridina < NO₂⁻ < CH₃⁻, C₆H₅⁻ < CN⁻ < CO.

El Pd²⁺ posee una configuración d⁸. Los complejos de Pd²⁺ en general son tetracoordinados, cuadrados planos y diamagnéticos. Existe una teoría que se denominó el criterio magnético del tipo de enlace, que permite predecir la geometría de un complejo d⁸ tetracoordinado cuando se conocen sus propiedades magnéticas: diamagnético = cuadrado plano; paramagnético = tetraédrico. La geometría cuadrada plana es favorable en iones metálicos que tienen configuración d⁸ en presencia de un campo fuerte. Esta combinación produce complejos de espín bajo. Algunos complejos de espín bajo representativos son [PdCl₄]²⁻, [PtCl₄]²⁻, [AuCl₄] todos ellos son especie d⁸.

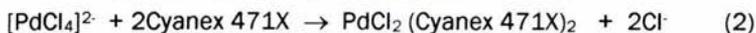
5.6.2 Mecanismos de transporte de Paladio (II) en extracción líquido-líquido y sólido-líquido. Cyanex 471X.

A continuación se proponen con base en los resultados obtenidos en la extracción líquido-líquido y sólido-líquido, el posible mecanismo de extracción de paladio. Al graficar logD "vs" log [cyanex] se obtuvo una pendiente de dos, correspondiente al número de moléculas de extractante involucradas tanto en extracción líquido-líquido como sólido-líquido.

A concentraciones de clorhídrico 1 M el complejo [PdCl₄]²⁻ es la especie presente en la fase de acuosa (Ver diagrama de MEDUSA sección 5.4.1.), el equilibrio es el siguiente:



El cyanex es un extractante de tipo solvatante de especies neutras. En el caso del paladio en condiciones 1 M se propone lo siguiente (la barra superior sobre las especies indica que se encuentran en fase orgánica):



En extracción líquido-líquido se llevó a cabo una re-extracción de paladio de la fase orgánica. Se puso en contacto la fase orgánica con una solución de tiocianato 5X10⁻³,

0.01 M y, recuperándose el 65 y 72 % de paladio en 20 minutos. Con base en estos resultados se propone lo siguiente.

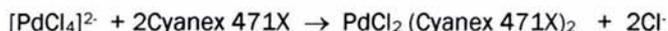


La especie $[\text{PdCl}_2(\text{SCN})_2]^{2-}$ es muy probable que sea la especie extraída considerando que Pd^{2+} tiende a teracoordinarse, y además que la solución de re-extracción solo contenía tiocianato.

5.6.3 Mecanismos de transporte de Paladio (II) en la celda de trabajo. Cyanex 471X

Fase de alimentación y membrana:

En celda el transporte entre la fase de alimentación y la membrana es igual que el propuesto en las extracciones líquido-líquido y sólido-líquido.



Fase de recuperación:

El principal promotor en el proceso de re-extracción en la fase de recuperación es el tiocianato. Sin embargo, la presencia de clorhídrico en ella es importante para el transporte de paladio, ya que en ausencia de cloruros el proceso de re-extracción se detiene y el tiempo de trabajo en la celda aumenta*. Por otra parte con la ayuda del programa MEDUSA se sabe que bajo las condiciones de la fase de recuperación seleccionada ($[\text{HCl}] = [\text{KSCN}] = 0.1 \text{ M}$) la especie predominante es el complejo $[\text{PdCl}_4]^{2-}$. En base a estos hechos se proponen los siguientes equilibrios:

* Cuando se llevó a cabo un experimento en ausencia de cloruros en la fase de recuperación, al cabo de las 6h de trabajo, se realizó, en esta fase, la prueba de AgNO_3 , donde se observó un precipitado blanco propio del AgCl indicando que existe migración de cloruros de la fase de alimentación hacia la fase de recuperación.

Equilibrio entre la membrana y fase de recuperación:

El proceso de re-extracción en la fase de recuperación es iniciado por los tiocianatos presentes en solución. Sin embargo, estos a su vez actúan como complejos intermediarios, es decir, no son la especie predominante o final en solución.



El segundo equilibrio presente en la fase de recuperación es llevado a cabo por los cloruros. Por que en ausencia de cloruros el transporte de paladio se lleva a cabo hasta que existe migración de cloruros de la fase de alimentación hacia la fase de recuperación. En presencia de cloruros el transporte es continuo, debido a un intercambio iónico de tiocianatos por cloruros formando así el cloro-complejo y los iones tiocianatos quedan libres y siguen extrayendo (equilibrio 5). Por lo tanto, las especies presentes en la fase de recuperación son $[\text{PdCl}_2(\text{SCN})_2]^{2-}$ y $[\text{PdCl}_4]^{2-}$, o alguna otra especie.



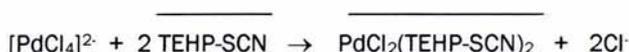
5.6.4 Mecanismos de transporte de Paladio (II) en la celda de trabajo. TEHP-SCN

En este caso, se considera que el equilibrio entre la fase de alimentación y la membrana es iniciado por el sistema TEHP-SCN. Sin embargo, hasta este momento no ha sido posible demostrar como participan estos dos compuestos. Pero por otra parte la importancia del sistema TEHP-SCN ha sido tangible durante el desarrollo del presente trabajo como fue la coloración rojiza que tomo la membrana en el transporte de hierro, al hecho que el sistema TEHP-SCN solamente extraiga cuando se encuentran ambos y la presencia de azufre en toda la membrana detectada por MEB.

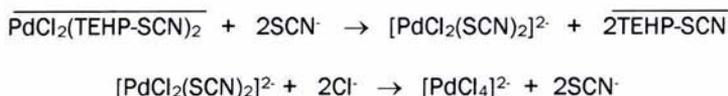
Fase de alimentación y membrana:

A nivel de membrana en la celda de trabajo, se esperaría que el transporte del metal se lleve a cabo a través del tiocianato. A continuación se propone el posible mecanismo:

Equilibrio entre la fase de alimentación y membrana:



Equilibrio entre la membrana y la fase de recuperación. En éste caso se proponen dos equilibrios; el primero involucra a los tiocianatos que se encuentra en la fase de recuperación y el segundo a los cloruros.

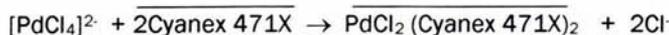


Finalmente en la fase de recuperación se puede considerar la presencia de ambas especies $[\text{PdCl}_2(\text{SCN})_2]^{2-}$ y $[\text{PdCl}_4]^{2-}$, o alguna otra especie.

Algo muy importante en el transporte de paladio en celdas son las especies extraídas a nivel de membrana. En el caso del cyanex la especie es $\text{PdCl}_2(\text{Cyanex } 471\text{X})_2$ y para el sistema TEHP-SCN es $\text{PdCl}_2(\text{TEHP-SCN})_2$. Sin embargo, estas dos especies son considerando a ambos acarreadores como independientes. Tomando en cuenta todo el sistema en la celda, a nivel de membrana se pueden presentar otras dos especies: $\text{PdCl}(\text{SCN})(\text{Cyanex } 471\text{X})_2$ y $\text{Pd}(\text{SCN})_2(\text{Cyanex } 471\text{X})_2$, estas especies fueron reportados por M. Hidalgo y colaboradores, al realizar extracciones líquido-líquido. La fase acuosa contenía paladio en medio clorhídrico con tiocianato y la fase orgánica cyanex 471X en tolueno²⁰. Como se puede observar el mecanismo de transporte de paladio en la celda de trabajo es complejo, por ello, se requiere de otros estudios para comprender mejor todo el transporte, principalmente la función del sistema TEHP-SCN.

5.6.5 Cálculo de la constante de extracción. Cyanex 471X.

Considerando el siguiente equilibrio, la K_{ex} es:



$$K_{ex} = \frac{\overline{[PdCl_2 * (E)_2]}}{[Pd^{2+}][Cl^-]^2[E]^2} \dots\dots\dots Ec.1$$

donde \overline{E} = Cyanex 471X y su coeficiente de distribución D:

$$D = \frac{\overline{[Pd(II)]}}{[Pd(II)]} \dots\dots\dots Ec. 2$$

En fase acuosa a concentración de cloruro 1 M la especie $PdCl_5^{3-}$ es despreciable. Por lo tanto la concentración de paladio en fase acuosa es:

$$[Pd(II)]_T = [Pd(II)] + \sum PdCl_i^{2-i} = [Pd(II)] \{ 1 + \beta_1[Cl^-] + \beta_2[Cl^-]^2 + \beta_3[Cl^-]^3 + \beta_4[Cl^-]^4 \}$$

$$\overline{[Pd(II)]}_T = \overline{[Pd(II)]} + \sum \overline{PdCl_i^{2-i}} = \overline{[Pd(II)]} \left\{ 1 + \sum \beta_i [Cl^-]^i \right\}$$

$$[Pd(II)]_T = [Pd(II)] \alpha_{Pd(Cl)} \dots\dots\dots Ec.3$$

Sustituyendo la ecuación 2 y 3 en 1, se obtiene lo siguiente:

$$D = \frac{K_{ex}[Cl^-]^2[E]^2}{\alpha_{Pd(Cl)}} \dots\dots\dots Ec. 4$$

La expresión logarítmica de la ecuación 4 es:

$$\log D = \log K_{ex} + 2\log[Cl^-] - \log \alpha_{Pd(Cl)} + 2\log\overline{[E]} \quad Ec.5$$

A partir de la ecuación 5 se calculo el valor de la K_{ex} . Al graficar $\log D$ "vs" $\log[\text{cyanex}]$ se espera obtener ecuaciones del tipo $y = mx + b$, donde el valor de $\log D$ corresponde al

valor de (b) de la recta, la concentración de clorhídrico es 1M y en la tabal V.15 se encuentran los valores de las constantes de equilibrio de formación de los cloro-complejos de paladio para calcular $\alpha_{Pd(Cl)}$. La constante de extracción para Cyanex 471X tiene un valor de 1.86×10^{22} y 1.02×10^{19} en líquido-líquido y sólido- líquido respectivamente.

Tabla IV.15 Valores de $\log \beta$ para los cloro-complejos de paladio (II).

Metal	$\log \beta_1$	$\log \beta_2$	$\log \beta_3$	$\log \beta_4$	$\log \beta_5$	$\log \beta_6$
Pd (II)	6.1	10.7	13.0	16.0	14.0	12.0

Capítulo VI

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

6.1 Conclusiones

Se desarrolló un método de separación para Pd(II) en medios clorhídrico usando como acarreadores sulfuro de triisobutil fosfina (cyanex 471X) y tris(2-etilhexil) fosfato (TEHP). La membrana y la celda de trabajo desarrolladas permiten el transporte de Pd(II) de medios clorhídricos de 1 a 4 M del 96% al 77% en un tiempo de 6h, teniendo como fase de recuperación la mezcla de KSCN 0.1 M y HCl 0.1 M. También permiten el transporte y la separación selectiva de paladio de las siguientes mezclas: paladio(II)-platino(IV) el 85%, paladio(II)-cobalto(II) 90% y paladio(II)-hierro(III) el 96%, teniendo como fase de recuperación KSCN 0.1 M y HCl 0.1 M (en 6 h). Para la mezcla Pd(II)-Au(III) el transporte fue de Au(III) en un 72% usando como fase de recuperación HCl 0.1 M (en 5 h). Por otra parte, para recuperaciones mayores del 90% de Pd(II), la membrana desarrollada es altamente eficiente en un tiempo de vida de 168 h. Además, presenta una alta estabilidad en un periodo de 4 meses y puede ser utilizada bajo diferentes condiciones de trabajo.

A partir de extracciones líquido-líquido y sólido-líquido de Pd(II) en medios cloruro 1 molar, y mediante diagramas de $\log D=f[\text{Extractante}]$ se determinó el número de moléculas de cyanex 471X que participan en el transporte de paladio, y se propusieron los mecanismos de transporte presentes en la membrana y la celda de trabajo. También se propuso el posible mecanismo de transporte del sistema TEHP-SCN.

6.1.1 Conclusión General

El desarrollo de membranas poliméricas de inclusión (MPI) como método de separación y recuperación de Pd(II) de medios cloruros, resultó una técnica práctica y eficiente.

6.2 Perspectivas

- ❖ Sería interesante profundizar en el estudio del sistema TEHP para elucidar el mecanismo mediante el cual permite la extracción de paladio (II) por medio del tiocianato. También resulta interesante destacar la importancia de los plastificantes en la composición de las membranas poliméricas.

- ❖ Realizar los estudios pertinentes para demostrar de manera más tangible la presencia de tiocianatos en la membrana.

- ❖ Aplicar el sistema de separación estudiado, a muestras reales.

Capítulo VII
BIBLIOGRAFÍA

1. Al -Bazi S. J. and Chow A., Platinum Metals- Solution Chemistry and Separation Methods (ion-exchange and solvent extraction), *Talanta*, Vol.31, No.10, pp. 815-836 (1984).
 2. Albella J.M.; Cintas A.M.; Miranda T.; Serratosa J.M.; *Introducción a la ciencia de Materiales*, Consejo Superior de Investigación Científica, Madrid 1993.
 3. Ashok H. and Purushottam D., Extraction Studies of Platinum Group Metals with Cyanex 925 in Toluene-role of Tin(II) Chloride in their separation, *Separation Science and Technology*, Vol. 37(8), pp. 1861-1875 (2002).
 4. Beamish F.E. and Van Loon J.C., *Analysis of noble metals, Overview and Selected Methods*, Academic Press, London 1977.
 5. Bhandare A.A. and Argekar A.P., Separation and recovery of platinum and rhodium by supported liquid membranes using bis(2-ethylhexyl) phosphoric acid (HDEHP) as mobile Carrier, *Journal of Membrane Science*, Vol. 201, pp. 233-237 (2002).
 6. Birrel S.J. and Hummel J.W., *Multi-sensor ISFET System for Soil Analysis*.
 7. Burriel M.F., Arribas J.S., *Química Analítica Cualitativa*, 14ed., Editorial. Paraninfo, Madrid 1992.
 8. Ballinas Casarrubias Ma. L., *Recuperación de As(V) mediante compuestos organofosforados de matrices ácidas*, Tesis de Doctorado en Ciencias Químicas, Facultad de Química, UNAM, 2002.
 9. Compañõ Laura, Fontàs Clàudia, Polo Alfonso, Salvadó Victòria and Hidalgo Manuela, Benzyl (2-Methoxy-3-Diphenylphosphino) Propyl Ether as a Carrier for the Selective Transport of Pd(II) through a solid supported liquid membrane, *Solvent extraction and ion exchange*, Vol. 19(2), pp. 239-344 (2001).
 10. Conley R.T.; *Espectroscopía Infrarroja*, Editorial Alambra, Madrid 1979.
 11. Cotton y Wilkinson, *Química Inorgánica Avanzada*, Segunda edición, Ed. Limusa, México.
 12. Crespo Sosa Alejandro, Muñoz Manuel, Cheang-Wong Juan Carlos, Oliver Alicia, Sániger José M., Bañuelos José G., High energy ion irradiation induced surface roughening in Ag and Cu films, *Applied Surface Science*, Vol. 206, pp.178-186 (2003)
-

-
13. De Pinho M.N., Días C., Water Structure and selective Permeation of Cellulose Based Membranes, *Journal Molecule Liquid*, Vol. 80, pp. 117-132 (1999).
 14. De Pinho M.N., Murphy D., An ATR-FTIR Study of Water in Cellulose Acetate membranes prepared by phase inversion, *Journal Membrane Science*. Vol. 106, pp. 425(1995),
 15. De Pinho M.N., Días A., Hoáo M., Structure of water in asymmetric Ester membranes- an ATR-FTIR study, *Journal Membrane Science*, Vol.138, pp.259-267 (1998).
 16. Dominiquez Zvequintzoff, Daniel Gourisse, Extraction liquide-liquide du palladium (II) en milieu chlorhydrique par le Système oxyde de trioctylphosphine-xylène, *Bulletin de la Société Chimique de France*, No. 3-4, pp.1-37 ;1-143 (1980).
 17. Fontàs Clàudia, Salvadó Victòria and Hidalgo Manuela, Separation and Concentration of Pd, Pt and Th from Automotive Catalytic Converters by Combining Two Hollow-Fiber Liquid Membrane Systems, *Ind. Engineer Chemical Research*, Vol. 41, pp.1616-1620 (2002).
 18. Geddes A.L.; The interaction of organo-phosphorus compounds with solvents and cellulose acetate, *Journal Physical Chemical*, Vol. 58, pp. 1062-1066 (1954).
 19. Gutiérrez Ruiz M.E.; Moreno Turrent M.; Los residuos en la minería Mexicana, en residuos Peligrosos en México, *Publicaciones del Instituto Nacional de Ecología*, Primera edición, Marzo 1997.
 20. Hidalgo M., Massana A., Salavado V., Muñoz M. and Valiente M., Extraction of Palladium with Tri-Isobutylphosphine Sulphide (Cyanex 471) in Toluene from Chloride solutions containing Thiocyanate, *Talanta*, Vol. 38, No. 5, pp.483-488 (1991).
 21. http://greco.fmc.cie.uva.es/ayuda/contenido/intr_miner/intr_miner2_4_1_1.html
 22. <http://www.cpmgroup.com/PGMS.HTM>
 23. <http://www.chemweb.com>
 24. <http://www.fortuecity.com/athena/girls/2148/geología>
 25. <http://www.geocities.com/peridotite>.
 26. <http://www.halwachs.de/solvent-extraction.htm-12k>
 27. <http://www.lmi.com.mx/revista/analogica/7.html> .
 28. <http://www.nbng.edu/nl/nl10a.htm-6k>
 29. <http://www.química/metales.com>.
-

-
30. <http://www.sxkinetics.com/sxprocess>.
 31. http://www.geocities.com/RainForest/Canopy/1080/igneous_formation.htm
 32. <http://www.geocities.com/RainForest/Canopy/1080/peridotite.htm>
 33. <http://www.sxkinetics.com/spanish/sxprocess.sp.htm>
 34. Huheey E. J.; Keiter E.A.; Química Inorgánica (Principios de estructura y reactividad) Cuarta edición, Editorial UOP-HARLA, México 1997.
 35. INFO COMM , Información de mercado sobre productos básicos, UNCTAD.
 36. Jaguar-Grodzinski, Marian S. And Vofsi D., The Mechanism of a Selective Permeation of Ions through "Solvent Polymeric Membranes", Separation Science, Vol. 8(1), pp. 33-44 (1973).
 37. Jönsson J., Mathiasson L., Liquid membrane extraction in analytical sample preparation, I.Principles, Trends in Analytical Chemistry, Vol 18 No. 5 , pp. 318-334 (1999).
 38. Jian-Ming Ouyang, Solvent extraction of palladium (II) with a Schiff base and separatio of palladium from Pd(II)-Pt(VI) mixture, Solvent extraction and ion exchange, Vol. 17(5), pp. 1255-1270 (1999).
 39. Kaikake Kastsuya and Baba Yoshinari, Selective Extraction of Palladium (II) with Theophylline Derivates, Analytical Sciences, Vol. 17, pp. 411-415, March 2001.
 40. Katsutoshi Inoue, Baba Yoshinari and Makoto Tafagi, Sulfur containing extractants, ISEC 86, paper II, pp. 65-75, Munich 1986.
 41. Katsutoshi Inoue and Baba Yoshinari, Extraction kinetics of palladium with sulfur containing extractants, ISEC 86, paper II, pp. 263-269, Munich 1986.
 42. Katsutoshi Inoue, Ritsu Yasukawa, Nobuaki Miura, Solvent extraction of Mercury (II) with some Sulfur-Containing extracting Reagents, Solvent extraction and ion exchange, 10(5). 769-785 (1992).
 43. Katsutoshi Inoue, Ohto Keisuke, Nagata Junji, Honda Seii, Yoshizuka Kazuharu, and Baba Yoshinari, Solvent extraction of Precious Metals with an Organoaminophosphonate, Solvent extraction and ion exchange, Vol. 15(1), pp. 115-130 (1997).
 44. Kislik V.S. and Eyal A.M., Hybrid liquid membrane (HLM) and supported liquid membrane (SLM) based transport of titanium (IV), J. of Membrane Science 111 (1996) 273-281.
-

-
45. Kimberly M.W., Smith D.B., Duggan P.T., Sheahan S.L. and Tyndall E.M., Mechanism of facilitated saccharine transport through plasticized cellulose triacetate membranes, *Journal of Membrane Science* Vol. 194, pp. 165-175 (2001).
 46. Komasawa Isao and Tsutao Otake, The effects of diluents in the liquid-liquid extraction of Copper and Nickel using 2-Hydroxy-5-Nonylbenzophenone Oxime, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, Vol. 16, No. 5, pp. 377-383 (1983).
 47. Koros W.J., Ma Y.H. and Shimidzu T., Terminology for membranes and membrane processes, *IUPAC Recommendations 1996*.
 48. Krystyna Pyrsynska, Recent advances in solid-phase extraction of platinum and palladium, *Talanta*, Vol. 47, pp. 841-848 (1998).
 49. Massana A., Hidalgo M., Salavado V., Freiser H. and Al-Bazi S.J., Accelerated mass transfer of Palladium(II) through a selective solid-supported liquid membrane containing Cyanex 471, *Analytical Chemical Acta*, Vol. 251, pp. 233-239 (1991).
 50. Mulder Marcel, *Basic Principles of Membrane Technology*, Ed. Kluwer Academic Publisher, Holanda 1991.
 51. Masana A., Hidalgo M., Salvado V., Muños M. and Valiente M., Separation of Palladium(II) from Aqueous Chloride Solution Using Tridodecylammonium Chloride in Toluene as Extractant, *Analytical Sciences*, April 1989, Vol.
 52. Mercader Trejo Flora Emperatriz, "Transporte de Hg(II) a través de Membranas Poliméricas usando Compuestos Sulfurados como Acarreadores", Tesis de Maestría en Ciencias Químicas, Facultad de Química, UNAM, 2002.
 53. Monroy Barreto Minerva; "Caracterización de la Membranas Poliméricas de Inclusión para la separación de Indio", Tesis de Maestría en Ciencias Químicas, Facultad de Química, UNAM, 2002.
 54. Nakamoto Kazuo, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Asóciate Profesor of Chemistry Illinois Institute of Technology, 1963.
 55. New macropores Polymers for the Selective Adsorption of Gold (III) and Palladium (II). I. The synthesis Characterization, and Effect of Spacers on Metal Adsorption, *Polymer Chemistry*, Vol. 38, pp. 269-278 (2000).
 56. New Publications Chemistry International, Vol. 23 No 6, November 2001. Flame Retardants: Tris (2-butoxyethyl) Phosphate.
-

-
57. Núñez Gaytan María Elena, "Estudio de la extracción de Au(III) con acarreadores selectivos en sistemas de membranas poliméricas", Tesis de Doctorado en Ciencias Químicas, Facultad de Química, UNAM.
 58. Pathak P.N., Veeraraghavan R., Manchanda V.K., Separation of Uranium and Thorium using Tris (2-ethylhexyl) phosphate as extractant, *J. Of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Vol. 240, No. 1, pp. 15-18 (1999).
 59. Pardon K. Kuipal and Michael A. Hughes, Diluents Effect on the solvent Extraction rate of Cooper, *Separation Science and Technology*, Vol. 37(5), pp. 1135-1152 (2002).
 60. Pier R. Danesi, Separation of Metals Species by Supported Liquid Membranes, *Separation Science and Technology*, Vol. 19(11&12), pp. 587-894 (1984-1985).
 61. Pretsch E.; Clerc T.; Seibl J.; Simon W.; Tablas para la elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos, Alhambra, Madrid 1985.
 62. Publication of Cytec Cananda Inc., Titulado Cyanex 471X Extractant.
 63. Quere T. Alain, Folleto Extracción Líquido-líquido, Facultad de Química, UNAM, 1998.
 64. Reed D. Walker and Renato G. Bautista, Liquid-liquid extraction of palladium (II) from the $PtCl_4$ - $PdCl_2$ - HCl - H_2O -Xylene-Cyanex 471X system, ISEC 86, paper II, pp. 107-112, Munich 1986.
 65. Ringbom A., Formación de Complejos en Química analítica, Alhambra, Madrid 1979.
 66. Robinson-Robinson, Química Analítica Contemporánea, Editorial Pearson Educación, 2000.
 67. Rodríguez Salazar Ma. Teresa "Evaluación de metodología analíticas para la determinación de arsénico en muestras sólidas ambientales", Maestría en Ciencia Químicas, Facultad de Química, UNAM (2001).
 68. Rovira M., Cortina J.L. and Sastre A.M. and. Arnaldos A., Recovery and Separation of Platinum Group Metals Using impregnated Resins Containing Alamine 336, Solvent extraction and ion exchange, Vol. 16(5), pp. 1279-1302 (1998).
 69. Rovira M., Cortina J.L. and Sastre A.M., Impregnated resins containing Di-(2-Ethylhexyl) Thiophosphoric acid for the extraction of Palladium (II). II. Selective
-

-
- Palladium (II) recovery from hydrochloric acid solutions, Solvent extraction and ion exchange, Vol. 17(2), pp. 351-366 (1999).
70. Rovira M., Cortina J.L. and Sastre A.M., Selective liquid-liquid extraction of Palladium from Hydrochloric acid media by Di-(2-Ethylhexyl) Thiophosphoric acid (DEHTPA), Solvent extraction and ion exchange, Vol. 17(2), pp. 333-349 (1999).
71. Ruiz, A. Sastre and E. Guibal, Pd and Pt Recovery Using chitosan Gel Beads. I. Influence of the Drying Process on diffusion Properties, Separation Science and Technology, Vol. 37(9), pp. 2143-2166 (2002).
72. Salazar Álvarez Germán, "Recuperación de Cd(II) mediante membranas poliméricas de inclusión", Tesis de licenciatura, Facultad de Química, UNAM.
73. Sánchez J.M., Hidalgo M. and Salvadó V., Synthesized phosphine sulphide-type macroporous polymers for the preconcentration and separation of gold (III) and palladium (II) in a column system, Reactive & Functional Polymers 49 (2001) 215-224.
74. Sánchez J.M., Hidalgo M. and Salvadó V., The separation of Au (III) and Pd (II) in hydrochloric acid solutions by strong anion type II exchange resins: the effect of counter ion concentration and Temperature, Solvent extraction and ion exchange, Vol. 18(6), pp. 1199-1217 (2000).
75. Sang Ho Lee and Koo Soon Chung, Synergistic Extraction of Palladium (II) with Thenoyltrifluoroacetone and Tri-n-octylphosphine oxide, Bull. Korean Chem.Soc., 16, 479-483 (1995).
76. Shun-Ichi Murahashi, Tekeshi Naota and Yoshio Tanigawa, Palladium-Phosphine-Complex-Catalyzed reaction of organolithium Compounds and alkenyl Halides: (z)- β -[2-(N,N-Dimethylamino) Phenyl] Styrene., Organic Syntheses, CV 7, 172.
77. Skoog and Leary; Análisis Instrumental, 4ta edición, 1994, Mc Graw Hill.
78. Sławomir Siekierski, Mieczysław Taube, General Remarks in Synergic effects in the extraction of uranium and plutonium compounds, Nukleonika- TOM VI, Nr 7-8 (1961).
79. Spas D. Kolev, Yukio Sakai, Robert W. Catrall, Rohani Paimin, Ian D. Potter, Theoretical and experimental study of palladium (II) extraction from hydrochloric acid solutions into Aliquat 336/PVC membranes, Analytical Chimica Acta, Vol. 413, pp. 241-246 (2000).
-

-
80. Surakitbanharn Y., Muralidharan S. and Freiser H., Separation of Palladium (II) from Platinum (II), Iridium (III) and Rhodium (III), Using Centrifugal partition Chromatography, Solvent extraction and ion exchange, 9(1), 45-59 (1991).
 81. Takahiko Kakoi, Masahiro Goto and Fumiyuki Nakashio, Solvent extraction of Palladium with Bis(2,4,4-trimethylpentyl) dithiophosphinic acid and Bis(2,4,4-trimethylpentyl) monothiophosphinic acid, Solvent extraction and ion exchange, Vol. 12(3), pp. 541-555 (1994).
 82. Takashi Katsu, Dafeng Xu, Kotoyo Tsuji and Tomohisa Nagamatsu, Organic Ammonium ion-selective Membrane Electrode Based on Posparte Ester, Chemical Sensor Symposium 25th, Vol. 13, Supplement B September, pp. 10-11 (1997).
 83. Tsukube H. Characteristics of Synthetic Liquid membrane, in Liquid Membranes: Chemical Applications, T. Araki, H. Tsukube, Eds., CRC Press Inc., Boca Raton, Florida, pp. 27-50 (1991).
 84. Willard Hobart H; Merrit Lynne L. Jr; Dean John H; Settle Frank A. Jr, Métodos Instrumentales de análisis, Grupo editorial Iberoamérica, 1991.
 85. Wingrove Alan S. and Caret Robert L.; Química Orgánica, HARLA, 1990.
 86. Yuko Hasegawa, Isao Kobayashi and Sachiko Yoshimoto, Extraction of Palladium (II) and Platinum (IV) as Chlorocomplex acids into Basic Organic Solvents, Solvent extraction and ion exchange, Vol. 9 (5), pp. 759-768 (1991).
 87. Zeev B. A., Chien M. W., Preconcentration Techniques for trace elements, Boca Raton, Florida, 1992.