



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN
CIENCIAS QUÍMICAS

**“ELABORACIÓN DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS
ORGÁNICAS E HÍBRIDAS PARA LA SEPARACIÓN
DE Au (III)”**

TE S I S
PARA OPTAR POR EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS

P R E S E N T A

Q.F.B. ANEL VERÓNICA GARDUÑO GARCÍA

TUTOR: DR. EDUARDO RODRÍGUEZ DE SAN MIGUEL GUERRERO



MÉXICO, D.F.

2006



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.

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE	Dr. Luis Felipe del Castillo Dávila
VOCAL	Dr. José Manuel Saniger Blesa
SECRETARIO	Dr. Luis Miguel Trejo Candelas
PRIMER SUPLENTE	Dra. Patricia Guadarrama Acosta
SEGUNDO SUPLENTE	Dr. Juan Pablo Bernal Uruchurtu

LUGAR DONDE SE DESARROLLÓ EL TRABAJO:

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

ASESOR

Dr. Eduardo Rodríguez de San Miguel Guerrero

SUSTENTANTE

Q.F.B. Anel Verónica Garduño García

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a la siguiente institución que hizo posible la realización de este trabajo:

Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química, UNAM.

A los integrantes del Jurado, por el tiempo dedicado a la revisión de la tesis y por las contribuciones para la mejora del presente documento.

A demás se agradece el apoyo económico de los siguientes proyectos:

Dirección General de Apoyo al Personal Académico:

DGAPA-UNAM IN106802

DGAPA-UNAM IN211405

Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología:

CONACYT 38061U

Se agradece a la M. en C. María Teresa de Jesús Rodríguez Salazar, la asesoría brindada en el área de Espectroscopía de Absorción Atómica.

DEDICATORIAS

A Dios, por iluminar mi entendimiento y por permitirme lograr este sueño.

A toda mi familia, especialmente a mi padre José Luis quien me ha brindado todo su apoyo, amor y confianza a lo largo de mi vida y a la memoria de la mujer más maravillosa que conocí mi madre María Luisa.

Mil gracias a los dos por haberme dado la vida y la gran herencia de la educación.

A mi hermanos José Luis y Alvaro, con quienes he tenido la fortuna de compartir alegrías, tristezas, juegos y peleas.

A mi hermana Mayra por la fortuna de haberla conocido.

A mi hermanito Marco Antonio por todas las alegrías que me ha brindado.

A Tony por la paciencia, y cariño nos brinda a mí y a mis hermanos.

A mis primos Enrique y Juan Carlos por todos aquellos años vividos juntos en fiestas, estudiantinas, cenas de Navidad y Año Nuevo, por los buenos y malos momentos que hemos pasado.

A mi madrina María Elena, por todo su apoyo, amor y ternura que siempre me ha prodigado.

A la memoria de mi abuela Guadalupe, quien cuidó siempre de mí, y por todos aquellos momentos inolvidables que pasamos juntas.

A mis padrinos Hector y Carmen, por todo el cariño recibido a lo largo de mi vida.

Al resto de la familia, en especial con los que convivo más y con los que paso la Navidad, el Año Nuevo y demás fiestas y festejos.

A mi gran ángel de la guarda la maestra Isaura Luisa Carrera García por todo su apoyo incondicional y cariño, que me permitieron la realización de este sueño.

A Alejandro Camargo López con amor, por ser parte importante en mi vida.

A mi maestra de la primaria, Elena Elisa Alcántara Cárdenas, por sus valiosas enseñanzas.

A mis queridos compañeros del CEU de prepa 7, con los que compartí muchos sueños.

Con el más grande afecto que ellos se merecen, mis amigos entrañables de la Facultad, con los que compartí clases, libros, experimentos, exámenes, fiestas, comidas, desvelos, ayunos, alegrías, tristezas, triunfos y fracasos: Marco Antonio Peña Montiel, Oscar Oliva Romo, Luzmilla Ortiz Ramírez, Verónica Cortés Avilés, Rosalina Ruiz, Guadalupe Díaz Nanclarez, Leticia Pérez de la Cruz, Karina Yescas Huerta, Elena Robles, Donaji Velazco Arias, Faustino Martínez, David Patoni, Mildred; ¡ah! y los que olvidé mencionar.

A la memoria de mi gran amiga Nelly Belmont, gracias por tus enseñanzas.

A mi gran profesor y amigo Víctor Ugalde Saldivar, por su enorme paciencia, enseñanzas, dedicación, ejemplo y ayuda a lo largo de mi carrera y mi vida.

A todas esas personas que con su amistad me han brindado su apoyo y confianza: Zenaida Bravo, Eduardo Granados, Rosario Velázquez, Virginia Quintero, Pedro Hernández, José Serralde, Arturo Avilés, Lourdes Satto, Jossio Satto, Noel Celis, Jorge Guevara, Alejandro Paredes, Mario Matamoros; ¡ah! y los que olvidé mencionar.

A mis grandes amigas Maria Teresa Rodríguez Salazar, Donaji Velasco Arias y Minnie Rodríguez, por su cariño y comprensión brindadas.

A todos aquellos que han luchado con honestidad para conservar y defender nuestra querida universidad, para que sea una realidad el lema: "Por mi raza hablará el espíritu".

Y para terminar, cito algunas palabras de los zapatistas, quienes le han dado a México un claro ejemplo para luchar y defender los derechos humanos más elementales:

"Una guerra no se derrota con iniciativas
de guerra, se derrota con iniciativas de paz
y para preparar esas iniciativas de vida
nos encerramos en nosotros mismos
y levantamos entonces el arma del silencio".



AGRADECIMIENTOS ESPECIALES

A los investigadores que integran mi jurado, por sus valiosos comentarios en la revisión de mi tesis.

A todos mis profesores que con sus enseñanzas a lo largo de mi vida, me permiten hoy alcanzar ésta meta.

Al Dr. Eduardo Rodríguez de San Miguel Guerrero por su valiosa tutoría para la elaboración de este trabajo.

A la Dra. Josefina de Gyves Marciniak, por el apoyo brindado.

Y a la UNAM, "mi alma mater" por darme la oportunidad de cumplir este sueño.

Gracias por todo...

TEMA	PÁGINA
1. Resumen	1
2. Introducción	3
3. Antecedentes	5
3.1 Oro	5
3.1.1 Historia	5
3.1.2 Propiedades	5
3.1.3 Usos	7
3.1.4 Extracción del oro	8
3.2 Reciclado de aparatos eléctricos y electrónicos	10
3.2.1 Descripción de una tarjeta de circuitos impresos	10
3.2.2 Rutas de reciclado para las tarjetas	12
3.3 Membranas	14
3.3.1 Tipos de membranas	15
3.3.2 Tipos de transporte a través de las membranas	19
3.4 Teoría de solubilidades y diagrama de Teas	26
3.4.1 Densidad de energía cohesiva	26
3.4.2 Parámetro de solubilidad	27
3.4.3 Parámetros de Hansen	28
3.4.4 Parámetros fraccionales	29
3.4.5 Diagrama de Teas	31
3.5 Silicio	33
3.5.1 Historia	33
3.5.2 Aplicaciones	33
3.5.3 Polímeros del silicio	35

3.6 Teoría de la percolación	37
4. Objetivos	40
4.1 Objetivo general	40
4.2 Objetivos específicos	40
5. Parte experimental	42
5.1 Reactivos	42
5.2 Equipos	42
5.3 Instrumentos	43
5.4 Metodología	43
5.4.1 Elaboración de membranas poliméricas de inclusión (MPI)	43
5.4.2 Elaboración de membranas poliméricas híbridas (MPH)	44
5.4.3 Determinación de la permeabilidad	45
5.4.4 Experimentos de transporte	
Montaje de la celda	48
5.4.5 Fases utilizadas en las celdas	50
5.4.6 Cuantificación de los metales	51
5.4.7 Selectividad de las membranas MPI y MPH	51
5.4.8 Extracciones sólido-líquido	52
5.4.9 Determinación del mecanismo de transporte de Au (III) a través de las membranas. MPI y MPH	53
5.4.10 Espectros IR	54

5.4.11	Condiciones para la adquisición espectros por microespectroscopía de mapeo de FTIR en las MPI	55
6.	Resultados	56
6.1	Optimización del sistema de separación de oro y elaboración de la membrana polimérica de inclusión	56
6.1.1	Elección de la fase de alimentación y fase de recuperación	56
6.1.2	Optimización del soporte polimérico (TAC)	59
6.1.3	Optimización del plastificante (NPOE)	63
6.1.4	Cantidad óptima del extractante	66
6.1.5	Tiempo de agitación	69
6.1.6	Selectividad de la membrana	70
6.1.6.1	Separación Oro-Zinc	70
6.1.6.2	Separación Oro-Cobre	72
6.1.7	Tiempo de vida de la membrana	75
6.1.8	Determinación del mecanismo de transporte del Au (III) a través de la membrana	76
6.1.9	Extracción sólido-líquido	82
6.1.10	Diagrama de solubilidad	85
6.1.11	Caracterización por microespectroscopia FTIR	88
6.2	Optimización del sistema de separación de oro y elaboración de la membrana polimérica híbrida	90
6.2.1	Elaboración de la membrana polimérica híbrida	90

6.2.2 Elección de la fase de alimentación y fase de recuperación	92
6.2.3 Cantidad óptima de extractante	94
6.2.4 Tiempo de agitación	97
6.2.5 Selectividad de la membrana	98
6.2.5.1 Separación Oro-Zinc	98
6.2.5.2 Separación Oro-Cobre	100
6.2.6 Tiempo de vida de la membrana	102
6.3 Determinación del mecanismo de transporte del Au (III) a través de la membrana	103
6.4 Extracción sólido-líquido	110
6.5 Espectroscopia infrarroja	112
7. Conclusiones	118
7.1 Conclusión general	118
7.2 Conclusiones particulares	119
8. Referencias	122

1. INTRODUCCIÓN

En los últimos años las técnicas de separación a base de membranas han incrementando su importancia dado que han ido resolviendo una amplia gama de problemas de separación. Esto es debido a que las membranas poseen una estructura y composición específica y, por consiguiente, una funcionalidad dirigida, lo que les confiere capacidades de separación especiales hacia ciertos analitos.

La separación con membranas abarca un amplio abanico de procesos susceptibles de suministrar soluciones tecnológicas alternativas a problemas viejos y nuevos. Permite separar fragmentos de materia desde partículas macroscópicas hasta iones y/o moléculas.

Hoy en día se encuentran procesos basados en membranas en todos los sectores industriales, bien sea para la (micro ó ultra) filtración de partículas o bacterias, en la esterilización en frío de productos alimenticios o farmacéuticos, o en la recuperación de pigmentos de pinturas, así como también en la ósmosis inversa para la desmineralización y el tratamiento de aguas, o la estandarización de la leche, como en los procesos de diálisis o electrodiálisis para reconcentrar efluentes valiosos (licores de pulpas, soda, ácidos, baños de galvanoplastia), desacidificar jugos de frutas, o desulfurar gases.

De aquí que se han iniciado una serie de estudios encaminados a relacionar la estructura de la membrana con los fenómenos de transporte, y así poder entender los mecanismos por los cuales se lleva a cabo la separación y poder predecir el tipo de estructura necesaria para lograr una separación específica.

2. RESUMEN

Se estudió el transporte de Au(III) mediante membranas poliméricas de inclusión (PIM) en medios de ácido clorhídrico concentrado, usando Kelex 100 como agente acarreador y NPOE como plastificante. Se muestra la optimización de las condiciones experimentales para la recuperación cuantitativa del Au (III) (concentración de HCl en la fase de alimentación, naturaleza y concentración de reactivo empleado, composición de la membrana, contenido de extractante y de plastificante), a demás de evaluar algunos factores de eficiencia: permeabilidad, selectividad, y estabilidad. Se determino el equilibrio de extracción y la constante de equilibrio en la membrana. El mecanismo identificado como responsable del transporte del oro fue el llamado salto a sitio-fijo, la teoría de percolación fue empleada para modelar el sistema. Un estudio del diagrama de solubilidad que se basa en el diagrama de Teas y en los parámetros tri-dimensionales de solubilidad fueron utilizados para comprender las interacciones de los componentes, mientras que los trazos de mapas de las membranas a través de la técnica de Microscopía FTIR (transmisión) permitieron verificar las predicciones teóricas.

De igual manera se desarrolló otro sistema de separación selectivo de Au (III), a partir de medios de ácido clorhídrico, mediante membranas poliméricas híbridas, utizando como acarreador Kelex 100 y como soportes poliméricos híbridos al Polidimetilsiloxano hidroxil terminal y 2-Aminopropiltrietoxisilano. Al igual que el estudio antes

mencionado se optimizó el sistema, se evaluaron los factores de eficiencia. El mecanismo identificado como responsable del transporte del oro para este sistema fue el llamado difusión, la teoría de percolación fue empleada para modelar el sistema.

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

- * Desarrollo y caracterización de un método de remoción/separación de Au(III) de medios de ácido clorhídrico empleando membranas poliméricas de inclusión (MPI) y membranas poliméricas híbridas (MPH), usando como agente acarreador una 8-hidroxiquinoleína comercial sustituida (Kelex 100).

3. ANTECEDENTES

3.1 Oro

3.1.1 Historia

Etimología: del latín *aurum* (aurora resplandeciente).

Era uno de los metales más usados en la antigüedad. Se conocen piezas arqueológicas de oro procedentes del neolítico tanto con fines ornamentales como utilitarios.

Fue utilizado profusamente por los etruscos, los asirios y los egipcios que lo retiraban de las arenas fluviales mediante un simple proceso de lavado ⁽¹⁶⁾.

Antes de la era Cristiana ya tenía una cierta importancia la minería del oro explotándose minas en regiones como Asia central, la India, el sur de los Urales y zonas orientales del Mediterráneo.

Durante la Edad Media se progresó muy poco en la minería y la producción de oro ⁽¹⁷⁾.

3.1.2 Propiedades

Es un metal de color amarillo característico con un alto brillo. El oro puro es el más maleable y dúctil de todos los metales. Pueden obtenerse láminas (panes de oro) de 0,000013 cm de

espesor y con 29 g del metal se puede hacer un cable de 100 Km de longitud. Es uno de los metales más blandos y es un buen conductor del calor y la electricidad (18,20).

El oro finamente dividido, como otros polvos metálicos, es negro y sus suspensiones coloidales tienen toda la gama de colores entre el rubí y el morado. Otras de sus propiedades se muestran en la tabla No. 2.1

PROPIEDAD	VALOR
Masa Atómica	196,96655 uma
Punto de Fusión	1337,58 K
Punto de Ebullición	3080 K
Densidad	19320 kg/m ³
Potencial Normal de Reducción	+ 1,50 V Au ³⁺ Au
Conductividad Térmica	318,00 J/m s °C
Conductividad Eléctrica	446,4 (mOhmcm) ⁻¹
Calor Específico	129,58 J/kg K
Calor de Fusión	12,7 kJ/mol
Calor de Vaporización	343,0 kJ/mol
Calor de Atomización	366,0 kJ/mol de átomos
Estados de Oxidación	-1, +1, +2, +3, +5
1ª Energía de Ionización	890 kJ/mol
2ª Energía de Ionización	1980 kJ/mol
3ª Energía de Ionización	2940 kJ/mol
Afinidad Electrónica	222,7 kJ/mol
Radio Atómico	1,44 Å
Radio Covalente	1,34 Å
Radio Iónico	Au ⁺¹ = 1,37 Å Au ⁺³ = 0,90 Å
Volumen Atómico	10,2 cm ³ /mol
Electronegatividad (Pauling)	2,54

Tabla No. 2.1 Propiedades químicas y físicas del oro (15).

El oro es sumamente inactivo. Es inalterable por el aire, el calor, la humedad y la mayoría de los agentes químicos, aunque se disuelve en mezclas que contienen cloruros, bromuros o yoduro.

3.1.3 Usos

Cerca de tres cuartas partes de la producción mundial del oro se consumen en joyería. Sus aplicaciones industriales, son especialmente en electrónica, las cuales consumen 10-15%. El remanente está dividido entre los empleos médicos y dentales, acuñación y reservas para el gobierno y particulares. Las monedas y demás objetos decorativos de oro son en realidad aleaciones porque el metal es muy blando (2.5 en la escala de Mohs) para ser útil con un manejo frecuente **(20)**.

El ^{198}Au radiactivo se utiliza en radiaciones medicinales, en diagnóstico y en algunas aplicaciones industriales como trazador. También se usa como trazador en el estudio del movimiento de sedimentos sobre el fondo oceánico y en los alrededores de los puertos. Las propiedades del oro hacia la energía radiante han permitido el desarrollo de reflectores eficientes para calentadores infrarrojos y hornos, así como para retención y enfoque de calor en procesos industriales **(20)**.

3.1.4 Extracción del oro

a) El método del cianuro.

El método más utilizado es el "*Cyanide Heap Leach Mining*" en cuya operación participan seis elementos principales: (a) La fuente de mineral. (b) La plataforma ("*pad*") asociada al cúmulo ("*heap*") con un "forro" (el "*liner*" de los sajones). (c) La solución de cianuro de sodio. (d) El sistema de aplicación y recolección. (e) Los embalses de almacenamiento de solución, y (f) La planta de recuperación de minerales.

En la fuente del mineral se utilizan explosivos para la obtención de bloques y fragmentos manejables, y luego se somete este material a molienda para reducir sustancialmente el tamaño de partícula.

El producto molido se dispone en montículos o "*heaps*" sobre plataformas (*pads*). Estas plataformas suelen tener "forros" o membranas de contención. Los "*heaps*" son sometidos a lixiviación. Para lixiviar el material molido suele usarse una solución de cianuro de sodio que tiene de 0.14 a 2.35 kilogramos de cianuro por cada tonelada de agua. La concentración promedio del cianuro es del 0.05%. El producto es un lixiviado denominado "solución encinta".

El método que se utiliza para recuperar el oro de la solución encinta son dos métodos: el *Merrill-Crowe*, y el de absorción con carbón. En el *Merrill-Crowe* se agrega zinc en polvo y sales de plomo a la solución. El oro se separa y precipita, y el zinc en polvo se combina con el cianuro. Luego se funde el precipitado para obtener el oro.

El otro método, el del carbón, suele ser más usado en explotaciones pequeñas y con bajo contenido de plata. En este caso la solución encinta se impulsa a través de columnas de carbón activado. El oro y la plata de la solución se adhieren al carbón, y la solución estéril, que todavía contiene cianuro, se lleva a un embalse de almacenamiento. El oro y la plata se separan del carbón con sosa cáustica caliente, y la solución pasa luego por una celda con ánodo de acero inoxidable y cátodo para chapar el material.

b) El método del mercurio.

El material obtenido de ríos y de zonas mineras pasa por varios tamices. Allí entran en contacto con el mercurio, que al amalgamarse con el oro permite su separación. Esta amalgama se calienta en una retorta para que el mercurio vaporice y quede únicamente el oro ⁽¹⁹⁾.

3.2 Reciclado de aparatos eléctricos y electrónicos

La tarjeta de circuitos impresos es un componente esencial de los aparatos eléctricos y electrónicos. Las tarjetas de circuitos contienen cantidades variables de metales base y metales preciosos que pueden ser recuperados al final de su ciclo de vida. Sin embargo la reutilización de los componentes de las tarjetas es una actividad poco extendida o inexistente en México, de aquí el interés de centrar la reutilización de los componentes más valiosos: memorias, condensadores electrónicos, microprocesadores etc.

3.2.1 Descripción de una tarjeta de circuitos impresos

Una tarjeta de circuitos impresos consta de las siguientes partes: Componentes electrónicos, soldadura y placa de circuitos impresos.

⇒ Componentes electrónicos

No metales: Sílice, cerámicos, plásticos..., etc.

Metales: Básicos (Fe, Ni, Al...) y preciosos (Au, Pt, Ag, Pd..., etc.)

⇒ **Soldadura**

Soldadura común: 63 % Sn / 37 % Pb.

Nuevas soldaduras sin Pb: Sn/Zn/Bi, Sn/Ag/Cu, etc.

⇒ **Placa de circuitos impresos**

Sustrato no conductivo: Resina epoxi no reforzada con fibra de vidrio, resina fenólica.

Estructura conductiva: Normalmente cobre y a veces Ni, Pt, Sn, Au..., etc.

⇒ **Composición típica**

Material	%
No metales	70 %
Cobre	16 %
Soldadura	7 %
Hierro	3 %
Níquel	2 %
Plata	0.05 %
Oro	0.003 %
Paladio	0.0001 %
Otros: Bi, Sb, Ta	

Tabla No. 2.2 Composición típica de una tarjeta de circuitos impresos.

3.2.2 Rutas de reciclado para las tarjetas

En los países del primer mundo existen varios consorcios que utilizan diversas técnicas encaminadas a la reutilización, reciclado, formas de valorización de residuos de circuitos eléctricos y electrónicos.

En el caso de los procesos de reciclado de tarjetas de circuitos impresos se pretende obtener concentrados de metales cuyo destino son las fundiciones secundarias (Cu, Al, Pb, Zn, etc.).

Entre las rutas de reciclado para tarjetas hoy en día en uso se encuentran:

- ⇒ Tratamientos mecánicos: Consiste en operaciones sucesivas de molienda, separación de metales por medios magnéticos, cribado y separación electrostática. Por este medio se obtiene concentrados metálicos y fracciones de no metales.

- ⇒ Tratamientos hidrometalúrgicos: Consiste en lixiviación ácida o cáustica para disolver los metales y posterior recuperación mediante procesos de separación (electrólisis, precipitación, etc.)

- ⇒ Tratamientos por solvólisis: consiste en el ataque de los polímeros termoestables con disolventes. Posteriormente molienda.

- ⇒ Tratamientos pirometalúrgicos: Consiste en la realización de un fundición secundaria de cobre: fusión conversión, afinado térmico y electrólisis. Los metales preciosos se recuperan de los fangos obtenidos en la fase de electrólisis. Por esta ruta de reclinado se estima una recuperación técnica de hasta 98 % del Au, 90 % de Ag, Pt y Pd, y 99% del cobre **(24)**.

3.3 Membranas

Los procesos de membranas son un método de separación útil para la recuperación de especies metálicas que consisten de manera general en hacer pasar a través de una membrana un efluente del metal(es) a separar.

Una membrana puede considerarse como una barrera entre dos fases que puede ser permeable o semi-permeable a diversos analitos.

Actualmente las membranas son aplicadas en diversos campos: microfiltración, ultrafiltración, cromatografía en gel, osmosis inversa, nanofiltración, intercambio iónico, destilación, extracción con solvente, espuma y fraccionamiento de burbuja, ultracentrifugación, sedimentación, etc. (36).

Los procesos en las membranas se basan en diferentes principios o mecanismos de separación, en donde la membrana juega el papel principal.

3.3.1 Tipos de membranas

Las membranas se clasifican en base a su estructura y el principio que emplean para realizar las separaciones, siendo éstas: membranas porosas, membranas no porosas, membranas líquidas (soportadas, no soportadas, de emulsión, de bulto e híbridas) (36).

I. Membrana porosa:

Son aquellas que poseen poros fijos de diferentes tamaños. La selectividad de este tipo de membrana está determinada por el tamaño de poro en relación al tamaño de la partícula a separar. Su principio de funcionamiento es la discriminación de partículas por su tamaño. Aplicación: microfiltración y ultrafiltración.

II. Membrana no porosas:

Están constituidas por una fase líquida o sólida (membranas poliméricas), que se coloca entre otras dos fases que por lo general son líquidas o gaseosas. El principio de separación se debe a diferencias en la solubilidad o difusión. Permiten la separación de partículas que tienen los mismos tamaños. Las propiedades del material polimérico influyen en la selectividad y permeabilidad. Entre éstas encontramos a las membranas poliméricas de inclusión (MPI), que representan una alternativa a las membranas líquidas soportadas.

II.a Membrana polimérica de inclusión:

Las MPI están constituidas por un polímero, un plastificante y un agente acarreador o extractante. Las MPI, en principio, inmovilizan el acarreador dentro de una red polimérica (48), evitando la pérdida del acarreador.

III. Membranas líquidas:

Se clasifican en (36):

a) Membranas líquidas no soportadas (*N-MLS*): Este tipo de membranas se caracterizan porque están formadas por fases líquidas en contacto entre sí.

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

c) Membrana líquida de bulto (*MLB*): Estas membranas están constituidas por una fase de alimentación acuosa, una fase orgánica que contiene el acarreador que funciona como una membrana líquida y a su vez separa la fase de recuperación

acuosa. El acarreador modifica la permeabilidad de la especie y facilita la difusión selectiva de la membrana.

d) Membrana líquida soportada (*MLS*): Están constituidas por un soporte polimérico sobre el cual se impregna en ambas caras de la membrana una solución del agente acarreador, disuelto en un disolvente inerte, insoluble en agua.

e) Membrana líquida híbrida (*MLH*): Este sistema de membranas líquidas propuesto por Kislik (27), incorpora el concepto de extracción líquido- líquido y las membranas de separación. La elaboración de las MLH consiste en contener entre dos soportes poliméricos una solución orgánica del acarreador. Dichos soportes a su vez permiten la separación de la fase de alimentación y recuperación. Las membranas son permeables al soluto e impermeables al acarreador, y pueden ser hidrofílicas, hidrofóbicas o de intercambio iónico. Se establece una diferencia de presión entre las fases inmiscibles, acuosas y orgánicas, para evitar la mezcla de las mismas.

IV. Membranas híbridas:

Las ideas iniciales de usar materiales híbridos a partir de heteropolisiloxanos para preparar membranas fue publicado por Kaiser et al (26) en 1985.

En la actualidad nuevas investigaciones en polímeros híbridos orgánicos-inorgánicos han abierto la posibilidad de adaptar nuevos materiales a la elaboración de membranas con alto potencial en separaciones. Las propiedades mixtas (orgánicas e inorgánicas) de estos materiales han permitido mejorar las características mecánicas, térmicas, de flexibilidad y ductibilidad, permitiendo con esto resolver una serie de problemas operativos de las membranas convencionales **(31)**.

Por otro lado, en los últimos años se ha reportado de manera concreta la preparación de membranas híbridas a través del proceso denominado sol-gel, el cual presenta varias ventajas respecto a otras técnicas de síntesis dada su sencillez y relativa rapidez.

Las membranas híbridas que han sido reportadas presentan variabilidad en su composición orgánico-inorgánico. Dentro de las que cabe mencionar se encuentran: las publicadas por Ho Bum Park et al **(13)** hechas a base de imida-siloxano utilizadas para la separación de gases, las reportadas por Y. Shiroasaki et al **(52)** , membranas a base de quitosan-organosilanos para aplicaciones biomédicas, y las referidas por G. Tishchenko y M. Bleha **(12)** , membranas híbridas de quitosan/silsesquioxanos utilizadas para estudios de transporte de aminoácidos, entre otras.

3.3.2 Tipos de transporte a través de las membranas

El transporte de materia a través de las membranas se clasifica en tres tipos: transporte pasivo, transporte activo y transporte facilitado (difusión del acarreador y salto a sitio fijo).

I. Transporte activo:

En este transporte la especie migra en contra de su gradiente de concentración, el transporte acoplado de otra especie provee la energía necesaria para que éste se lleve a cabo.

II. Transporte facilitado:

En este tipo de transporte la especie migra a favor de su gradiente de concentración hasta igualar las concentraciones en ambos lados de la membrana. La energía es provista por la diferencia entre potenciales químicos o concentraciones de la especie migrante.

III. Transporte pasivo:

En este caso la membrana tiene un acarreador mediante el cual forma un complejo sustrato - acarreador que aumenta la velocidad de transporte. El transporte puede ser activo o pasivo según las características químicas del acarreador y de

las especies permeables. Para las MPI se han reportado tres mecanismos de transporte facilitado:

a) **Difusión del acarreador:** El flujo del soluto está en función de la concentración del acarreador en la membrana acorde con el siguiente diagrama:

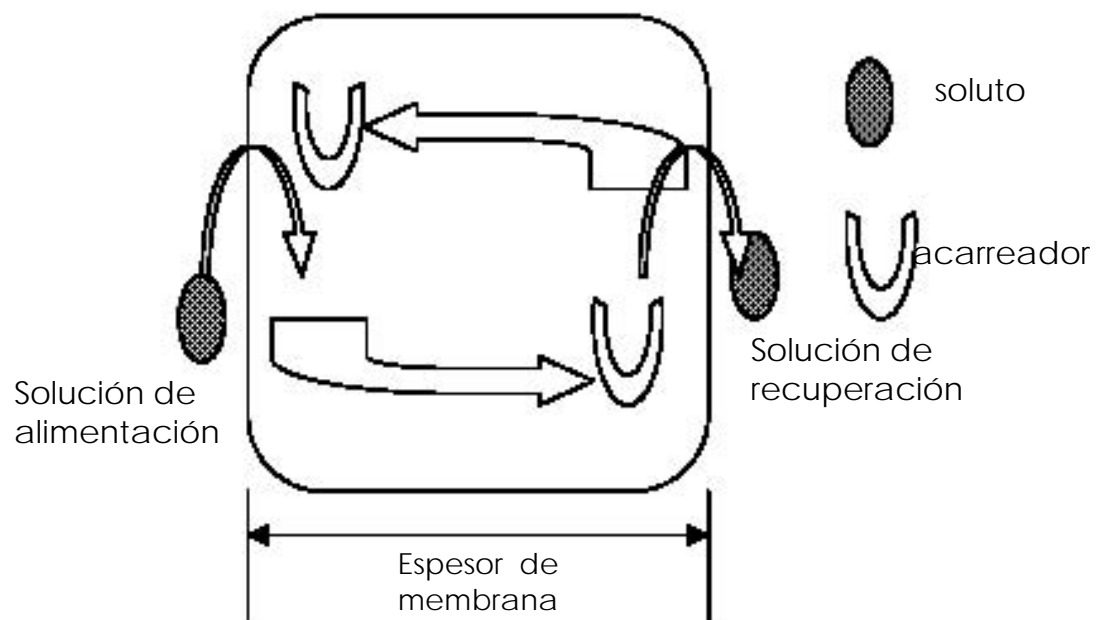


Fig. 2.1 Representación esquemática del transporte por difusión del acarreador.

Este mecanismo se puede distinguir porque la dependencia que guarda el flujo (permeabilidad) con la concentración de acarreador tiene el aspecto (37):

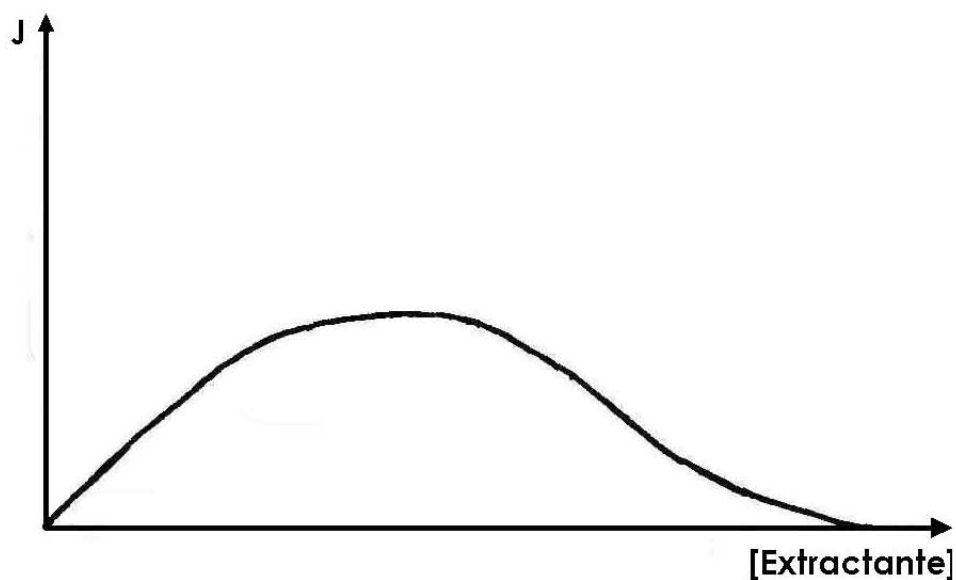


Fig. 2.2 Dependencia de la permeabilidad Vs [extractante], para el mecanismo de transporte por difusión facilitada.

Paugman y colaboradores reportaron este mecanismo en el transporte de cobre a través de una membrana de triacetato de celulosa conteniendo ácido laúrico como acarreador y tris (2-etilhexil) fosfato como plastificante (41).

b) Salto a sitio fijo (fixed-site jumping): 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 ⁽²⁸⁾. El esquema del mecanismo es del tipo:

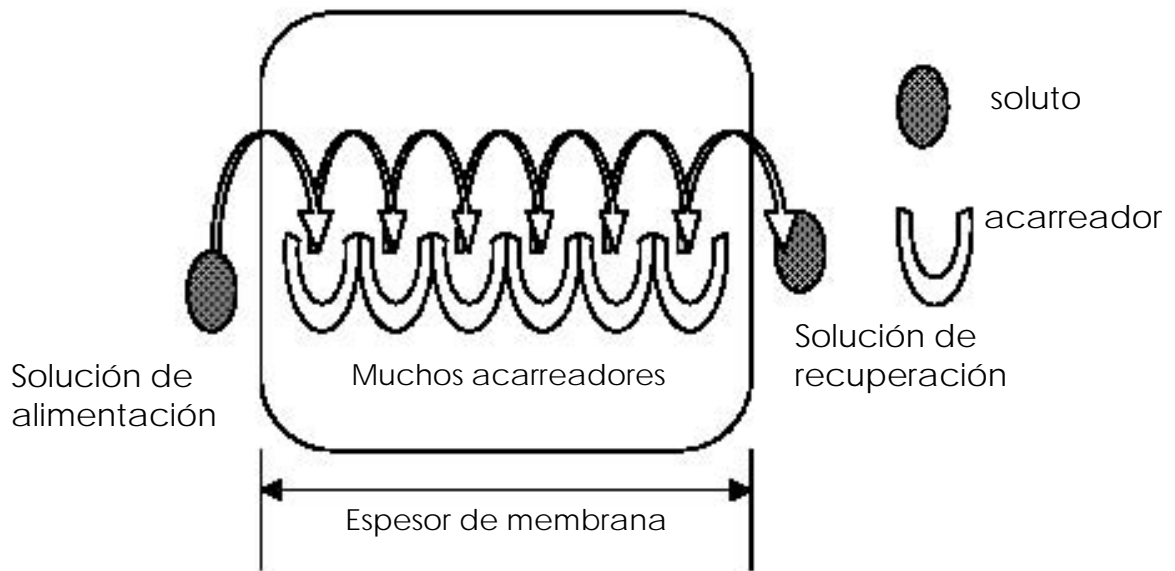


Fig. 2.3 Diagrama que muestra el mecanismo salto a sitio fijo.

Y la dependencia que guarda el flujo o permeabilidad con la concentración tiene el aspecto (28):

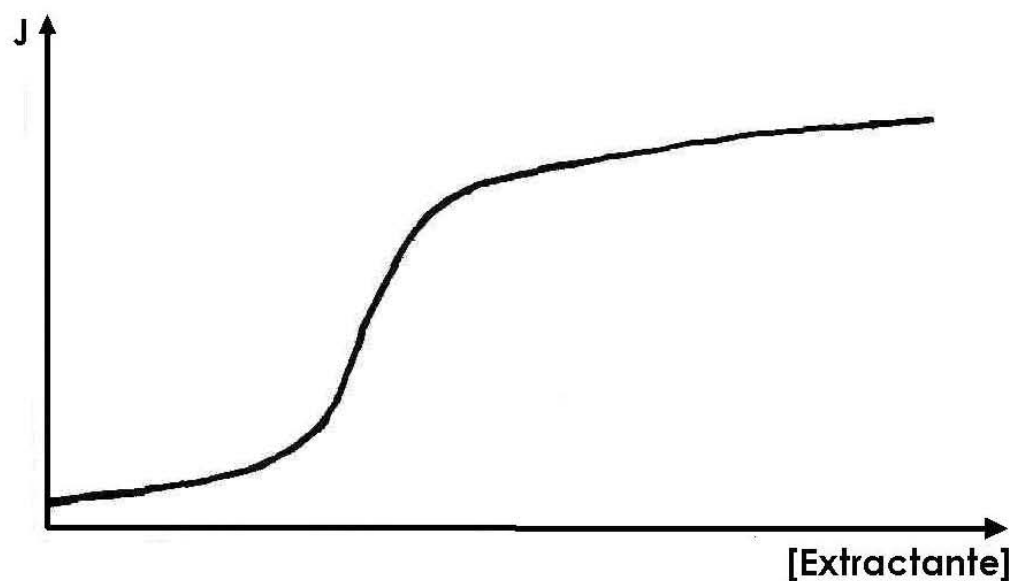


Fig. 4 Dependencia de la permeabilidad Vs [extractante], para el mecanismo de transporte por salto a sitio fijo.

A diferencia del mecanismo anterior se observa la aparición de un valor crítico de concentración a partir del cual el transporte se establece (threshold concentration). Esta concentración corresponde a la distancia entre los pequeños sitios fijos (ocupados por el acarreador) que permiten que el soluto brinque. Este mecanismo también ha sido observado para algunos metales utilizando como acarreador los éteres corona (10,45).

c) Salto a sitio móvil (mobile-site jumping): Este mecanismo es similar al anterior, pero esta vez el sitio al cual saltan las especies permeantes mantiene cierta movilidad dentro de la estructura de la membrana (28,37).

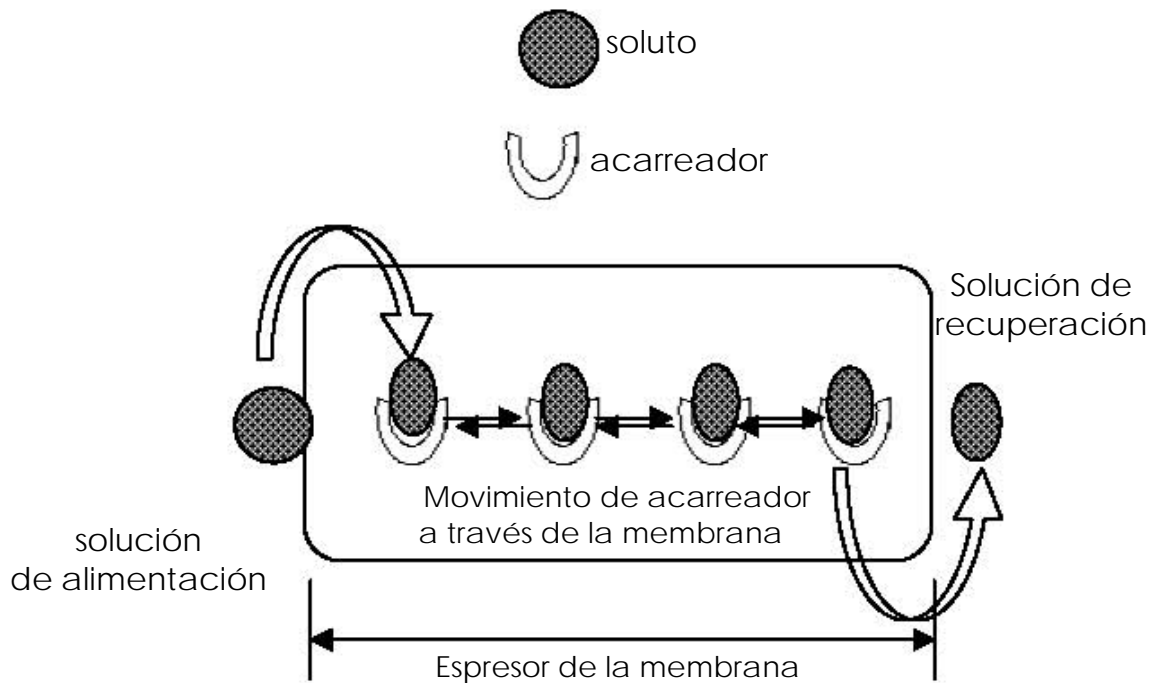


Fig. 2.5 Diagrama que muestra el mecanismo salto a sitio móvil.

En la literatura concerniente a MPI hasta ahora no se ha reportado un estudio sistemático que permita evidenciar los motivos que influyen para que las especies emigren preferentemente mediante alguno de los tres mecanismos descritos. Estudios llevados a cabo en nuestro grupo han permitido establecer que la afinidad entre las diferentes especies químicas que constituyen a la membrana juega un

papel primordial en el transporte, puesto que esta afinidad determina los perfiles de distribución de los componentes en la membrana y las características plásticas del medio. En particular, el estudio de las interacciones entre los diversos componentes a través de un diagrama de parámetros de solubilidad se ha mostrado como una aproximación muy fructífera en el campo de las MPI **(5,8)**, por lo que se describe a continuación.

3.4 Teoría de solubilidades y diagrama de Teas ⁽⁵⁾

3.4.1 Densidad de energía cohesiva

El parámetro de solubilidad es un valor numérico que provee la capacidad de solvencia que posee un disolvente específico. Este valor es obtenido de la densidad de energía cohesiva (c) del disolvente, el cual a su vez resulta del calor de la vaporización (ΔH), dichos valores se relacionan mediante la siguiente ecuación:

$$c = \frac{\Delta H - RT}{V_m}$$

Donde:

c = Densidad de energía cohesiva

h = Calor de vaporización

R = Constante de los gases

T = Temperatura

V_M = Volumen molar

La densidad de energía cohesiva de un líquido es un valor numérico que indica la energía de vaporización en cal/cm^3 y refleja de manera directa el grado de fuerzas de Van der Waals requerido para mantener unidas las moléculas.

3.4.2 Parámetro de solubilidad

Joel H. Hildebrand (quien estableció los cimientos para la teoría de solubilidad en su trabajo sobre la solubilidad de no electrolitos en 1916) en 1936 propuso la raíz cuadrada de la densidad de energía cohesiva como un valor numérico que demostraba el comportamiento de solvencia de un disolvente específico.

$$\delta = \sqrt{c} = \left[\frac{\Delta H - RT}{V_m} \right]^{1/2}$$

No fue hasta la tercera edición de su libro en 1950 que el "Parámetro de solubilidad" fue propuesto para ese valor y la cantidad se representó por el símbolo delta (δ).

El parámetro de la solubilidad es un indicador útil de la compatibilidad, debido a la capacidad de un líquido de plastificar un polímero. Es decir, la compatibilidad depende de la diferencia de sus respectivos valores del parámetro de solubilidad: entre más pequeña es la diferencia mayor es el grado de plastificación (47).

3.4.3 Parámetros de Hansen

El sistema de tres componentes más extensamente aceptado hasta la fecha es el sistema de tres parámetros desarrollado por Charles M. Hansen de 1966.

Los parámetros de Hansen dividen el valor total de Hildebrand en tres porciones: un primer componente de fuerzas de dispersión, una segunda componente de puentes de hidrógeno, y por último una componente de fuerzas polares. Este trabajo se diferencia del de Crowley en dos aspectos importantes: primero, usa los valores de fuerza de dispersión del componente en vez del valor de Hildebrand como el tercer parámetro, y en segundo lugar, propone que el valor total de Hildebrand considera los valores de los tres componentes de fuerzas. Esto significa que los parámetros de Hansen son aditivos según la relación:

$$\delta_t^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2$$

Donde:

δ_t^2 = Parámetro total de Hildebrand

δ_d^2 = Componente de dispersión

δ_p^2 = Componentes polar

δ_h^2 = Componente de puentes de hidrógeno

3.4.4 Parámetros fraccionales

La división del parámetro de Hildebrand respecto a los tres componentes de Hansen (parámetros: fuerza de dispersión, fuerzas polares y la fuerza de puentes de hidrógeno) han incrementado la exactitud con la que las interacciones moleculares no-iónicas pueden ser pronosticadas y descritas.

Los parámetros de Hansen pueden ser usados para interpretar no sólo el comportamiento de solubilidad, sino también las propiedades mecánicas de polímeros, y la actividad de agentes tensoactivos y emulsificantes.

Un sistema de tres componentes, sin embargo, pone las limitaciones sobre la facilidad con la que esta información puede ser aplicada prácticamente. La traducción de estos tres componentes en un gráfico bidimensional (haciendo caso omiso de uno de los componentes) soluciona este problema pero sacrifica la exactitud al mismo tiempo. Bajo estas circunstancias es necesario un gráfico sencillo y plano sobre el que las áreas de solubilidad de polímero puedan ser dibujados en su totalidad en dos dimensiones.

El gráfico triangular que cubría estos requisitos fue propuesto por Jean P. Teas en 1968, el cual usa un grupo de parámetros fraccionales los cuales se originan matemáticamente de los tres parámetros de Hansen. Debido a su claridad y facilidad de uso, el gráfico de Teas ha permitido solucionar problemas acerca de la Teoría de Solubilidades.

3.4.5 Diagrama de Teas

La construcción del gráfico de Teas está basado en la suposición hipotética de que todos los materiales tienen el mismo valor de Hildebrand. De acuerdo con esta suposición, el comportamiento de solubilidad es determinado, no por las diferencias en el valor de Hildebrand total, sino por las respectivas cantidades de las tres componentes de fuerzas (la dispersión, polar y la de puentes de hidrógeno) que proporcionan el valor total de Hildebrand. Esto permite que se tengan relaciones en porcentajes.

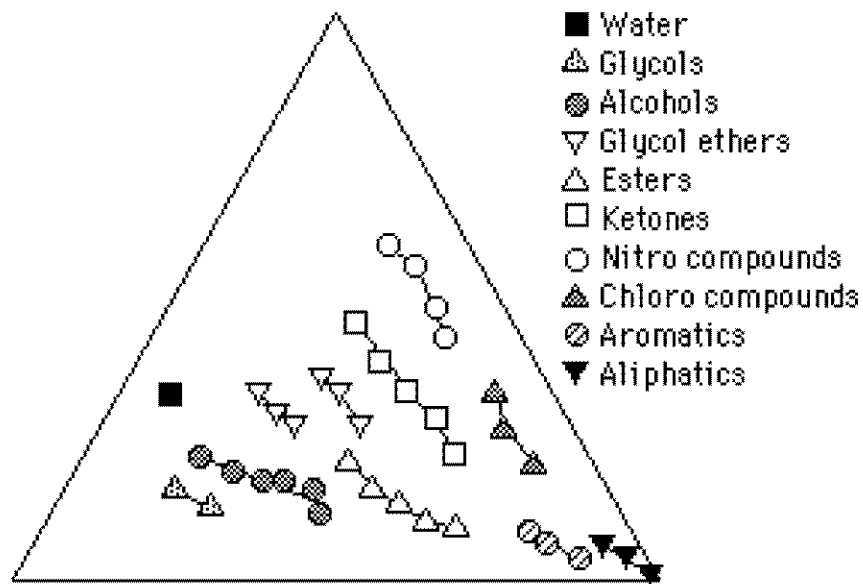


Fig. 2.6a Disposición de diferentes clases de disolventes en un diagrama de Teas. Dentro de cada clase, al incrementar el peso molecular de la especie el disolvente se posiciona hacia el eje lateral derecho debido al aumento en la contribución relativa de fuerzas dispersivas en comparación a la contribución polar.

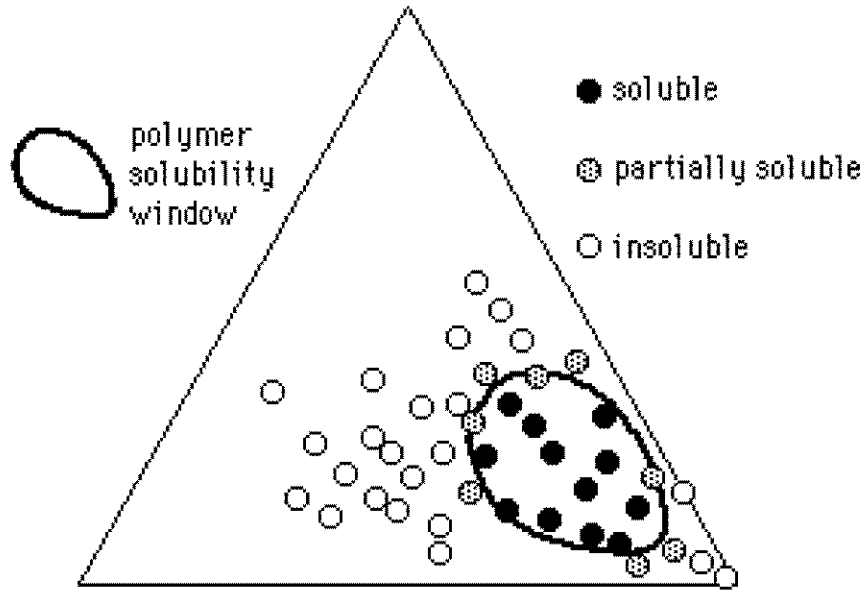


Fig. 2.6b Ventana de solubilidad de un polímero hipotético (los círculos representan diferentes disolventes).

3.5 Silicio

3.5.1 Historia

El silicio (del latín *sillex*, sílice) fue identificado por primera vez por Antoine Lavoisier en 1787, y posteriormente tomado como compuesto por Humphry Davy en 1800. En 1811 Gay-Lussac, y Louis Thenard probablemente, preparó silicio amorfo impuro calentando potasio con tetrafluoruro de silicio. En 1824 Berzelius preparó silicio amorfo empleando un método similar al de Gay-Lussac, purificando después el producto mediante lavados sucesivos hasta aislar el elemento ⁽¹¹⁾.

3.5.2 Aplicaciones

Se utiliza en aleaciones, en la preparación de las siliconas, en la industria cerámica y debido a que es un material semiconductor muy abundante, tiene un interés especial en la industria electrónica y microelectrónica como material básico para la creación de obleas o chips que se pueden implantar en transistores, pilas solares, y una gran variedad de circuitos electrónicos.

El silicio es un elemento vital en numerosas industrias. El dióxido de silicio (arena y arcilla) es un importante constituyente del hormigón y los ladrillos y se emplea además en la producción de cemento portland. Por sus propiedades semiconductoras se usa en la fabricación de transistores, células solares y todo tipo de dispositivos semiconductores; por esta razón se conoce como *Silicon Valley* (*Valle del Silicio*) a la región de California en la que concentran numerosas empresas del sector de la electrónica y la informática.

Otros importantes usos del silicio son:

- Como material refractario se usa en cerámicas y esmaltados.
- Como elemento de aleación en fundiciones.
- Fabricación de vidrio y cristal para ventanas y aislantes entre otros usos.
- El carburo de silicio es uno de los abrasivos más importantes.
- Se usa en láseres para obtener una luz con una longitud de onda de 456 nm.
- La silicona se usa en medicina en implantes de seno y lentes de contacto.

3.5.3 Polímeros del silicio

a) Polisilanos:

Los polisilanos son análogos a los hidrocarburos, por ejemplo, el componente básico de los hidrocarburos es el grupo de CH_4 (metano) mientras que para siliconas es SiH_4 (silano) y la estructura básica es $\text{SiH}_3(\text{SiH}_2)_n\text{SiH}_3$. Estos materiales están formados por enlaces Si - Si - Si. Las estructuras que se forman reciben su nombre de acuerdo al número de átomos de silicio en la cadena por ejemplo: Silano, disilano, trisilano, tetrasilano, etc. Además estos compuestos presentan sustituciones similares a las que tienen los grupos CH_3 en los hidrocarburos, que en el caso de las siliconas es el SiH_3 , como ejemplo la sustitución de H por Cl, etcétera.

c) Polisiloxanos (Siliconas):

Los polisiloxanos son diferentes de los silanos porque estos poseen un átomo de oxígeno en medio de dos átomos de silicio Si-O-Si. El enlace entre el silicio y el oxígeno es muy fuerte, pero muy flexible. Por lo tanto los polisiloxanos pueden soportar altas temperaturas sin descomponerse, pero tienen muy bajas temperaturas de transición vítrea $-T_g$ - (cuando el polímero es enfriado por debajo de esta temperatura, se vuelve rígido y quebradizo, igual que el vidrio) (14).

La fórmula general de los siloxanos es: $\text{SiH}_3 (\text{OSiH}_2)_n \text{OSiH}_3$.

Este tipo de compuestos generalmente posee grupos orgánicos unidos al silicio, y por lo tanto reciben el nombre de poliorganosiloxanos.

d) Silsesquioxanos

Los silsesquioxanos son una clase de compuestos silicio - oxígeno basados en una unidad fundamental Si_8O_{12} cúbica. La síntesis de los silsesquioxanos se puede hacer mediante la hidrólisis de alquiltriclorosilanos en acetona **(11)**.

Estructuralmente los silsesquioxanos se presentan en diferentes formas: estructura aleatoria o estructura de red, estructura de escalera, estructura de jaula y estructura de jaula parcialmente abierta. Dentro de las dos primeras estructuras se agrupan a los poli (silsesquioxanos) y dentro de las dos últimas a los oligosilsesquioxanos **(29)**.

3.6 Teoría de la percolación

Percolación es un método estadístico utilizado para estudiar las características de movimientos fluidos lentos a través de otro medio.

Históricamente el diseño de las formas de liberación modificada ha sido abordado desde la tradicional metodología de "prueba y error", o utilizando los principios del diseño experimental. Estas ecuaciones tienen utilidad práctica limitada y se requiere de un gran volumen de trabajo experimental. En 1991 Leuenberger aplica por primera vez la Teoría de la Percolación para optimizar formulaciones matriciales inertes de liberación modificada de fármacos al desarrollar ecuaciones que permiten calcular los umbrales de percolación de fármacos y excipientes.

La teoría de percolación aplicado al transporte a través de membranas ha permitido modelar el flujo de analitos y a su vez establecer los mecanismos por los cuales éste ocurre. Así en el contexto de este trabajo se aplicará para determinar el tipo de transporte del analito (difusión pura o salto a sitio fijo o móvil).

Esta teoría asume que existe una fracción en volumen crítica, a partir de la cual existen sitios de transporte (sitios ocupados por el acarreador, el cual se encuentra disperso dentro de la membrana). Estos sitios de transporte además pueden asociarse o unirse y formar rutas de transporte.

La teoría de percolación también propone la existencia de una concentración umbral (threshold concentration), la cual es necesaria para que el transporte de los analitos a través de la membrana de inicio. Es decir por debajo de esta concentración los analitos no son permeables a través de la membrana, esto es debido en parte a que no se lograron formar las rutas de transporte con los sitios transporte presentes (34).

Por consiguiente, los datos de la permeabilidad pueden ser ajustados a una ecuación del siguiente tipo:

$$P_i = P_0 (\Phi_i - \Phi_c)^\tau$$

Donde: P_i es la permeabilidad, P_0 un pre-factor constante, τ es un exponente crítico, Φ_i y Φ_c son las fracciones del volumen del acarreador en cualquier concentración y en la concentración del umbral de la percolación (concentración umbral), respectivamente. El exponente τ es una constante universal que depende solamente de dimensiones espaciales y es

aplicable a cualquier modelo de percolación sin importar sus características químicas, estructurales, morfológicas, y estadísticas. En contraste, el pre-factor depende de la dimensionalidad y de la manera en como se encuentran dispersos los componentes **(34)**.

Esto significa que la información topológica de las conexiones de los sitios transportadores está contenida en el factor $(\Phi_i - \Phi_c)^{\tau}$ mientras que los detalles de cómo se mueve la especie dentro de los sitios transportadores de la membrana está dada en el pre-factor P_0 .

4. OBJETIVOS

4.1 Objetivo General

- ✱ Desarrollo y caracterización de un método de remoción/separación de Au(III) de medios de ácido clorhídrico empleando membranas poliméricas de inclusión (MPI) y membranas poliméricas híbridas (MPH), usando como agente acarreador una 8-hidroxiquinoleína comercial sustituida (Kelex 100).

4.2 Objetivos Específicos

- ✱ Síntesis de membranas poliméricas orgánicas e híbridas con ciertas características mecánicas, físicas y químicas que permitan su uso en un proceso de separación de Au(III) basado en ellas.
- ✱ Estudio de la capacidad de acarreador del extractante Kelex 100 en MPI y MPH, caracterización del equilibrio de extracción (estequiometría y constantes de equilibrio) e identificación de los mecanismos de transporte.

- * Estudio de la influencia de la composición de las fases acuosas y de la composición de las membranas en el transporte de Au(III).
- * Establecimiento de condiciones óptimas de migración y determinación de parámetros de eficiencia (permeabilidad, selectividad y estabilidad) de los sistemas de MPI y MPH desarrollados.

5. PARTE EXPERIMENTAL

5.1 Reactivos

Solución estándar de oro (III) (Aldrich)
Solución estándar de zinc (II) (Aldrich)
Solución estándar de cobre (II) (Aldrich)
2-Nitrofenil octil éter (Aldrich 99.0%)
Triacetato de celulosa (Aldrich)
Tiocianato de potasio (Aldrich 99.0%)
Tiosulfato de sodio (Aldrich 99.5%)
Sulfato de sodio (Aldrich 99.0%)
Cloruro de sodio (Aldrich 99.0%)
Diclorometano (Aldrich 99.6%)
Ácido clorhídrico (J.T. Baker 36.5 -38%)
Éter (J.T. Baker 99.9%)
Polidimetilsiloxano hidroxil terminal (Aldrich)
2-Aminopropiltriétoxosilano
Kelex 100 (Sherex)

5.2 Equipos

Purificador Barnstead / Thermolyne. Modelo D4741
Agitador mecánico
Celdas de transporte
Agitador mecánico Burrel modelo 75

5.3 Instrumentos

Balanza analítica modelo Mettler AE 240

Espectrómetro de Absorción Atómica por Flama (FAAS), Perkin Elmer 3100

Espectrofotómetro de infrarrojo por transformada de Fourier Perkin-Elmer (Spectrum GX) con accesorio de muestreo de ATR de diamante con sensor de presión electrónico (DuraSampl/R II)

Microscópio AutoIMAGE acoplado al FTIR

5.4 Metodología

5.4.1 Elaboración de membranas poliméricas de inclusión (MPI)

La elaboración de las membranas poliméricas de inclusión se llevó a cabo mediante el siguiente procedimiento:

Primeramente se pesó de manera precisa cada uno de los componentes, siendo el lugar número uno el soporte polimérico, triacetato de celulosa (TAC), después el extractante Kelex 100, y por último el plastificante 2-Nitrofenil octil éter (NPOE).

Posteriormente la mezcla de los componentes fue disuelta en 5 mL de diclorometano, permaneciendo en agitación durante 1

hora. Finalmente la solución se vierte en una caja petri de vidrio de 5 cm de diámetro.

Se deja evaporar el disolvente a temperatura ambiente durante 24 h.

La membrana ya formada (película delgada y transparente) se despega de la base de la caja adicionando unas pequeñas gotas de agua para facilitar la operación.

Este proceso permitió la obtención de una membrana constituida por el soporte polimérico en donde el plastificante y el extractante se encontraban ocluidos.

5.4.2 Elaboración de membranas poliméricas híbridas (MPH)

La elaboración de las membranas híbridas se llevó a cabo mediante el siguiente procedimiento:

Primeramente se pesó de manera precisa cada uno de los componentes, siendo el lugar número uno los soportes poliméricos orgánico-inorgánicos 2-aminopropiltriétoxissilano y en segundo lugar el polidimetil siloxano hidroxil terminal, y por último el extractante Kelex 100.

Posteriormente fueron disueltos en 4 mL de éter anhidro, permaneciendo en agitación durante 30 minutos. Finalmente

la solución se vierte en una caja petri de teflón de 5 cm de diámetro.

Se deja evaporar el disolvente a temperatura ambiente durante 24 h.

La membrana ya formada (película delgada y translúcida) se despega de la base.

Este proceso permitió la obtención de una membrana constituida por el soporte polimérico híbrido en cuyo interior se encontraba confinado el extractante.

5.4.3 Determinación de la permeabilidad

La estructura y características de permeación de una membrana que se obtiene a partir de un polímero, puede verse muy influenciada por el método de preparación así como de las características químicas de los componentes de la misma **(33)**.

Para llevar acabo la extracción cuantitativa del analito de la solución de alimentación, el coeficiente de distribución de la especie entre la fase de alimentación y la membrana debe ser alto, caso contrario debe ocurrir entre la fase de recuperación y la membrana para así favorecer su re-extracción **(33)**.

La permeabilidad se evaluó a través de la siguiente ecuación (1):

$$P = \frac{J}{[Au(III)]} \quad (1)$$

dónde:

$$J = \frac{d [Au(III)]}{dt} \frac{V}{Q} \quad (2)$$

donde V es el volumen de cada compartimiento de la celda y Q es el área de la membrana. La ecuación (1) se puede integrar considerando el hecho de que P es constante cuando las concentraciones empleadas del ion metálico son bajas dando:

$$\ln \frac{[Au(III)]}{[Au(III)]_{0,f}} = -P \frac{Q}{V} t$$

Dos diferentes valores de los coeficientes de la permeabilidad fueron determinados: uno midió la disminución de la concentración del metal en la solución de alimentación (P_f) y el otro determinó el aumento de la concentración del ion del metal en la solución de salida (P_s).

El P_f fue evaluado de la pendiente del gráfico $\log = \frac{[Au(III)]_f}{[Au(III)]_{0,f}}$ contra tiempo.

y la P_s de la pendiente del gráfico $\log = \frac{[Au(III)]_{0,f} - [Au(III)]_s}{[Au(III)]_{0,f}}$ contra el tiempo.

Las diferencias en los valores del P_f y de P_s indican la retención del ion del metal dentro de la fase de la membrana. A menos que no se indique otra cosa, las permeabilidades o los porcentajes de transporte fueron obtenidos considerando que los datos fueron tomados durante 4 h.

5.4.4 Experimentos de transporte. Montaje de la celda

El sistema utilizado para los estudios del transporte de Au (III) (Fig. 1) está constituido por una celda de acrílico que consta de dos compartimentos, los cuales se encuentran interconectados por una cavidad circular que tiene una área efectiva de contacto de 4.2 cm². En dicha cavidad es colocada la membrana.

Ambos compartimentos se unen a través de la presión que ejercen dos pinzas.

La capacidad en volumen por cada compartimento fue de 85 mL.

Al primer compartimento se le denomina compartimento de alimentación y al segundo compartimento de recuperación. Cada compartimento cuenta con un agitador mecánico independiente cuya velocidad de giro durante los ensayos se mantuvo a unas 200 rpm.

Durante los estudios de transporte el oro se monitoreó tomando alícuotas a diferentes intervalos de tiempo (0 segundos a 300 minutos), tanto en la fase de alimentación como en la fase de recuperación.

Los valores que fueron reportados corresponden a por lo menos tres réplicas de cada experimento con una desviación estándar de 5%.

Sólo se hizo uso de una celda con la intención de minimizar las posibles interferencias que alteraran la reproducibilidad del experimento.

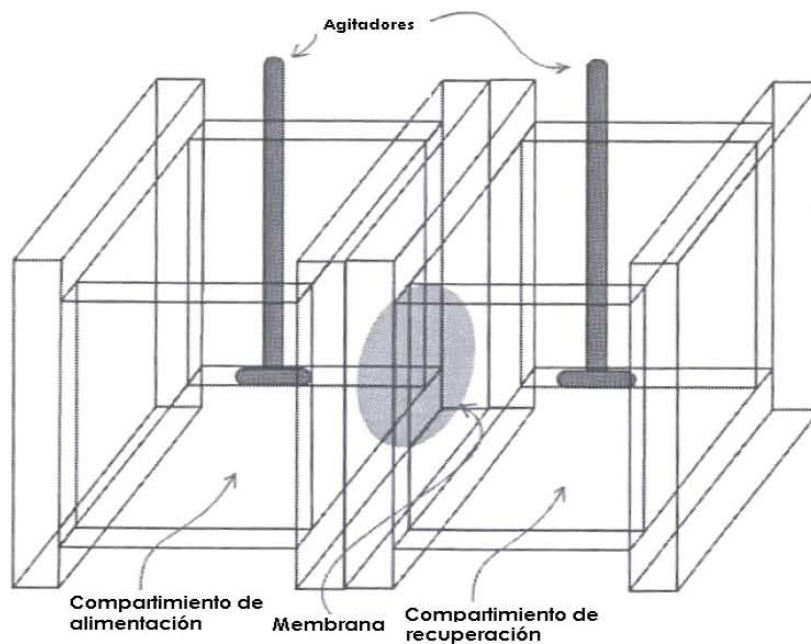


Fig. 4.1 Celda utilizada en los experimentos de permeación de oro.

5.4.5 Fases utilizadas en las celdas

La fase de alimentación en todos los experimentos estuvo constituida por una solución de Au (III) de concentración igual a 10^{-4} M. En casi todos los experimentos el oro se mantuvo en medio de HCl 1.0 M, a excepción de cuando el efecto de la composición de la solución de alimentación fue estudiado en cuyo caso este parámetro fue variado.

La fase de recuperación utilizada en la mayoría de las MPI fue una solución de NaCl 0.1M, a excepción de cuando la naturaleza de esta fase fue estudiada y se emplearon soluciones de Na_2SO_4 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, y NaSCN.

Las fases de recuperación ensayadas para la MPH fueron: soluciones de cloruro de sodio, sulfato de sodio, tiourea y tiocianato de potasio, a concentraciones variables.

5.4.6 Cuantificación de los metales

La cuantificación del oro y de los otros metales se llevó a cabo mediante las especificaciones del equipo de medición utilizado (FAAS) como se muestra en la tabla No. 3.

Metal	Oro	Cobre	Zinc
λ (nm)	242.8	222.6	213.9
Rendija (nm)/ High	0.7	0.2	0.7
Flama aire-acetileno	Si	Si	Si

Tabla No. 4.1 Condiciones de trabajo para la cuantificación de oro y otros metales por FAAS.

5.4.7 Selectividad de las membranas MPI y MPH

Para determinar la selectividad de las membranas MPI y MPH, se prepararon mezclas de soluciones de Au (III) con Zn (II) y Cu (II) de concentración conocida en medio de ácido clorhídrico 1 M como fase de alimentación.

Las fases de recuperación ensayadas fueron NaCl, Na₂SO₄, Na₂S₂O₃, NaSCN a concentraciones variables.

5.4.8 Extracciones sólido-líquido

Con el fin de determinar la afinidad química de las membranas por el kelex100, así como de caracterizar los equilibrios químicos de extracción y evaluar sus constantes de equilibrio se realizaron los siguientes experimentos:

A) Membrana polimérica de inclusión

Se prepararon varias membranas variando la proporción de 1.8 – 5 por ciento en peso de Kelex 100, y en cantidades constantes de plastificantes (0.12g) y de soporte polimérico (0.04g). Las membranas se pusieron en contacto con 10 mL de una solución de Au (III) 100 ppm en ácido clorhídrico 1M dentro de tubos de centrifuga los cuales fueron agitados vigorosamente, durante 120 minutos, tiempo en el cual se alcanzó el equilibrio en el proceso de extracción sólido-líquido.

B) Membrana polimérica híbrida

Varias membranas se prepararon variando la proporción de Kelex 100 de 0.5 a 1 por ciento en peso. Las membranas se pusieron en contacto con 20 mL de una solución de Au (III) 100 ppm en ácido clorhídrico 1M, dentro de tubos de centrifuga los cuales fueron agitados vigorosamente, durante 180 minutos, tiempo en el cual se alcanzó el equilibrio en el proceso de extracción sólido-líquido.

5.4.9 Determinación del mecanismo de transporte de Au (III) a través de las membranas. MPI y MPH

Para determinar el mecanismo de transporte por el cual el Au (III) es transportado a través de las membranas MPI y MPH en presencia del acarreador Kelex 100, se aplicó la teoría de percolación, para lo cual fue necesario calcular las fracciones de volumen del extractante.

Primeramente, los volúmenes de algunas de las membranas MPI y MPH fueron determinados a través de conocer el desplazamiento del agua que provocaron éstas, a través del uso de un picnómetro de 25 cm³.

A partir de conocer los datos de volumen de las membranas se evaluaron los valores de fracciones de volumen del extractante, el cual correspondía al cociente de los volúmenes de Kelex 100 adicionados durante la preparación de la membrana y el volumen correspondiente determinado en cada una de las membranas.

La correlación entre la concentración de KELEX 100 en las membranas (C_{KELEX} , mmol g⁻¹) y las fracciones del volumen del KELEX 100 (Φ_{KELEX}) es:

$$C_{KELEX} = \frac{\rho_{KELEX} 1000}{\rho_{PIM} M} \Phi_{KELEX} = k \Phi_{KELEX}$$

en donde ρ_{KELEX} y ρ_{PIM} ó ρ_{HPM} son las densidades del extractante y de la membrana, respectivamente, y M es la masa molecular del extractante.

Las fracciones del volumen del extractante fueron estimadas para la aplicación del modelo de percolación tomando un valor constante de k (2.9), para ambas membranas. Se justifica tal aproximación debido a que las diferencias en las densidades de la membrana con respecto a la variación de la concentración de KELEX 100 que fueron observadas bajo condiciones experimentales empleadas no fueron significativamente diferentes.

Las cantidades empleadas de Kelex 100 en este experimento fueron las ensayadas en los puntos 5.2.4 y 5.3.3, para las MPI y MPH respectivamente.

5.4.10 Espectros IR

Los espectros IR se realizaron en un espectrofotómetro de infrarrojo por transformada de Fourier Perkin-Elmer (Spectrum GX) con accesorio de muestreo de ATR de diamante con sensor de presión electrónico (DuraSampl IR II), en el intervalo de 400 a 4000 cm^{-1} . Para la adquisición de los datos se utilizó el programa software Spectrum QUANT+ v4.5.1. y origin 7.1.

5.4.11 Condiciones para la adquisición de espectros por microespectroscopia de mapeo de FTIR en las MPI

El mapeo de las membranas fue realizado con una abertura de 100x100 micrómetros en una área de 1300 x 1300 micrómetros con 4 cm^{-1} de resolución, realizando 40 escaneos por punto en la región 4000-700 cm^{-1} . Las membranas hechas de CTA sirvieron como blanco, para el suavizado de los espectros se utilizó un algoritmo de bloque de cinco puntos y la línea base de todas las medidas se corrigió usando la absorbancia de 4000 cm^{-1} como referencia. La distribución de los componentes fue medida usando las bandas siguientes: 1528 cm^{-1} para NPOE, y 829 cm^{-1} para KELEX 100.

6. RESULTADOS

6.1 Optimización del sistema de separación de oro y elaboración de la membrana polimérica de inclusión

6.1.1 Elección de la fase de alimentación y fase de recuperación

Como se mencionó anteriormente las membranas poliméricas de inclusión estudiadas en este trabajo estuvieron constituidas por los siguientes componentes:

1. Soporte polimérico: Triacetato de celulosa (TAC).
2. Plastificante: 2-Nitrofenil octil éter (NPOE).
3. Extractante: Kelex 100.
4. Disolvente: Diclorometano.

La concentración del oro en las fases de alimentación para todos los ensayos fue $[Au]= 20$ ppm.

La composición empleada en la primera etapa de este trabajo fue: 0.0707 g de Kelex 100, 0.0459 g de TAC y 0.0963g de NPOE. La fase de recuperación fue una solución de NaCl 0.5 M y un tiempo de agitación 270 min. Las fases de alimentación que se probaron fueron soluciones de ácido clorhídrico, por ser este el medio del cual se desea recuperar

el oro. Estas primeras condiciones se seleccionaron acorde con un estudio preliminar existente dentro del grupo de trabajo (40).

Las concentraciones de las disoluciones de ácido clorhídrico en la fase de alimentación se variaron desde 0.5 hasta 3 M.

[HCl]	Porcentaje de extracción de Au (III).
0.5 M	62 %
1.0 M	71 %
1.5 M	61%
2.0 M	65%
2.5 M	66%
3.0 M	68%

Tabla No. 5.1 Efecto del HCl en el transporte de Au (III).

Debido a los resultados obtenidos se decidió trabajar en medios de ácido clorhídrico 1 M.

Una vez determinada la fase de alimentación se probaron diferentes fases de recuperación que se muestran en la siguiente tabla No. 5.2.

Fase de recuperación	Concentración	Observaciones
NaCl	$1 \times 10^{-3} \text{ M} - 1 \text{ M}$	Se observa que el transporte de Au(III) mejora cuando la concentración de cloruros disminuye, teniendo un mayor porcentaje de recuperación cercano al 85% cuando la fase de recuperación es una solución de NaCl 0.1 M.
Na ₂ SO ₄	0.1 M	No hay re-extracción.
Na ₂ S ₂ O ₃	$1 \times 10^{-3} \text{ M} - 1 \text{ M}$	Se observa que el transporte de Au(III) mejora cuando la concentración de tiosulfatos disminuye, teniendo un mayor porcentaje de recuperación cercano al 62% cuando la fase de recuperación es una solución de Na ₂ S ₂ O ₃ 0.1 M.
NaSCN	$1 \times 10^{-3} \text{ M} - 1 \text{ M}$	No hay re-extracción.

Tabla No. 5.2 Comparación de las fases de recuperación empleadas.

La fase de recuperación de NaCl 0.1 M resultó ser la más eficiente en la re-extracción de oro. La fase seleccionada permitió obtener una recuperación de oro en un 85%, con un tiempo de agitación de 300 minutos. Lo anterior puede deberse a la mayor tendencia que presenta el oro 100 veces más por la formación de complejos con cloruros que con tiosulfato según sus valores de constantes de formación.

6.1.2 Optimización del soporte polimérico (TAC)

Las propiedades que posee una membrana son de tipo físico, químico y mecánico. Dentro de las primeras se encuentra la flexibilidad, la cual está dada por el carácter de la cadena principal y la naturaleza de los grupos presentes en las cadenas de poliméricas. Dentro de las propiedades químicas que debe poseer una membrana, además de la permeabilidad, que permite la difusión de las partículas a través de ella, se encuentra el que también permita que se establezcan enlaces entre ella y las moléculas que posean una afinidad selectiva hacia un grupo de sustancias relacionadas químicamente. Las propiedades mecánicas que se desea que tenga una membrana son: resistencia, fácil manipulación, elasticidad, etc., las cuales sin duda están íntimamente relacionadas con el soporte polimérico.

Con el fin de evaluar la influencia de la composición química en el transporte de Au (III) y determinar las propiedades de las membranas preparadas, se realizó una optimización entre las cantidades de los constituyentes químicos de ellas. El primer parámetro que se decidió optimizar fue la cantidad de soporte polimérico.

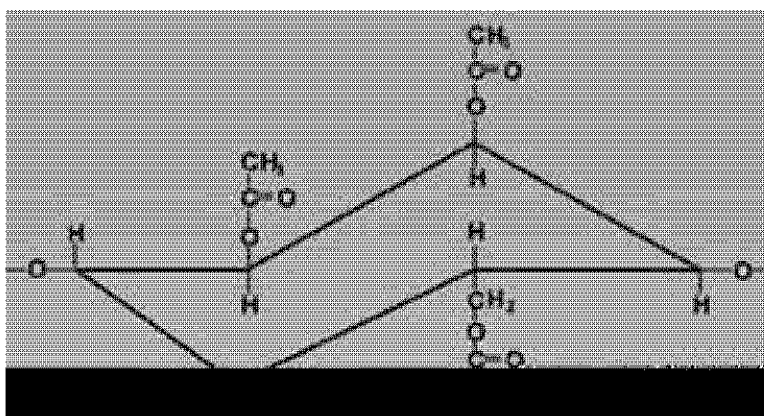


Fig. No. 5.1 La estructura química del soporte polimérico triacetato de celulosa (TAC).

Para determinar la cantidad óptima de TAC, se mantuvieron constantes las cantidades de extractante y plastificante, y se varió la cantidad de soporte polimérico en un intervalo de 0.0200 g – 0.0800 g el cual corresponde a un porcentaje de 10 % - 45% en peso de TAC.

Los resultados se muestran en la tabla No. 5.3 y la gráfica No. 5.1.

TAC (g)	P_a (cm/min)	P_r (cm/min)
0.0204	0.061	0.034
0.0320	0.075	0.056
0.0440	0.084	0.081
0.0506	0.096	0.085
0.0610	0.132	0.091
0.0750	0.131	0.087
0.0799	0.121	0.072

Tabla No. 5.3 Permeabilidades obtenidas después de 180 min, en función de la variación de TAC, manteniendo constantes las cantidades del plastificante (0.0963 g) y extractante (0.0707 g).

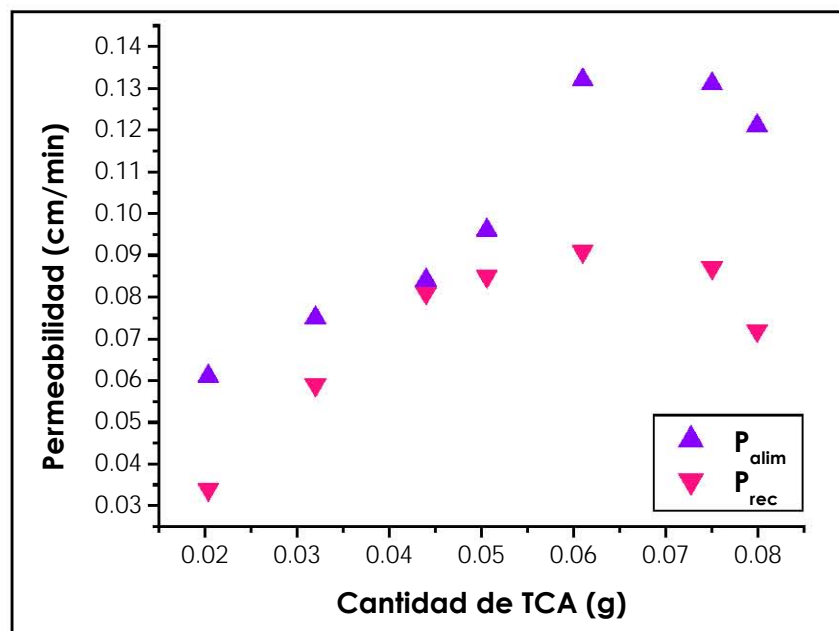


Fig. No. 5.2 Permeabilidades en función de la cantidad del TAC.

Físicamente se observó que las membranas que contenían mayor cantidad de TAC (35%) eran más gruesas y mostraban ser más flexibles y resistentes a la manipulación manual. Las que poseían menos cantidad de TAC (10%) eran muchos más delgadas, poco flexibles y muy frágiles a la manipulación lo que provocaba que se rompieran fácilmente.

Sin embargo la membrana que contenía 25% en peso (alrededor de 0.0450g de TAC), presentó una permeabilidad alta, además de mostrar valores similares de P_{alim} y P_{rec} lo que indica que no existe acumulación del oro en la membrana; la membrana es resistente a la manipulación manual y mostró una buena elasticidad, permitiendo con ello poder trabajar con ella en la celda. Razones por la cuales se decidió trabajar con esta composición de TAC en la membrana en experimentos posteriores.

La presencia de un máximo en el gráfico de permeabilidad vs. la cantidad de TAC es un resultado interesante que no era de esperarse al tenerse en cuenta que las membranas tienen mayor espesor al incrementarse la cantidad de soporte polimérico, y acorde con un mecanismo de difusión facilitada, el flujo (permeabilidad) es inversamente proporcional al valor de este parámetro. Más adelante se profundizará en la explicación de este comportamiento.

6.1.3 Optimización del plastificante (NPOE)

Una vez optimizada la fase de alimentación y la fase de recuperación, se procedió a determinar la concentración óptima de plastificante con la finalidad de mejorar la permeabilidad de la membrana y con ello aumentar el transporte del oro. Esto a partir de que se conoce que la permeabilidad de una membrana es un parámetro que está directamente relacionado con las propiedades del plastificante empleado (39,44).

Se ensayaron membranas que tenían la siguiente composición: 0.0760 g de Kelex 100, 0.0450 g de TAC y cantidades variables del plastificante (NPOE). El tiempo de agitación probado fue de 240 min.



Fig. No. 5.3 Estructura química del plastificante nitrofenil octil éter.

Cantidad de NPOE (g)	Porcentaje de extracción de Au (III).
0.0601	62 %
0.0708	65 %
0.0801	71%
0.0902	75%
0.1061	86%
0.1518	87%
0.1725	76%

Tabla No. 5.4 Efecto del plastificante en el transporte de Au (III).

NPOE (g)	P_a (cm/min)	P_r (cm/min)
0.0601	0.043	0.011
0.07008	0.054	0.042
0.08015	0.084	0.065
0.09021	0.098	0.077
0.1061	0.102	0.08
0.1518	0.104	0.081
0.1725	0.076	0.064

Tabla No. 5.5 Permeabilidades obtenidas después de 180 min, en función de la variación de NPOE, manteniendo constantes las cantidades del soporte polimérico (0.0359 g) y extractante (0.0707 g).

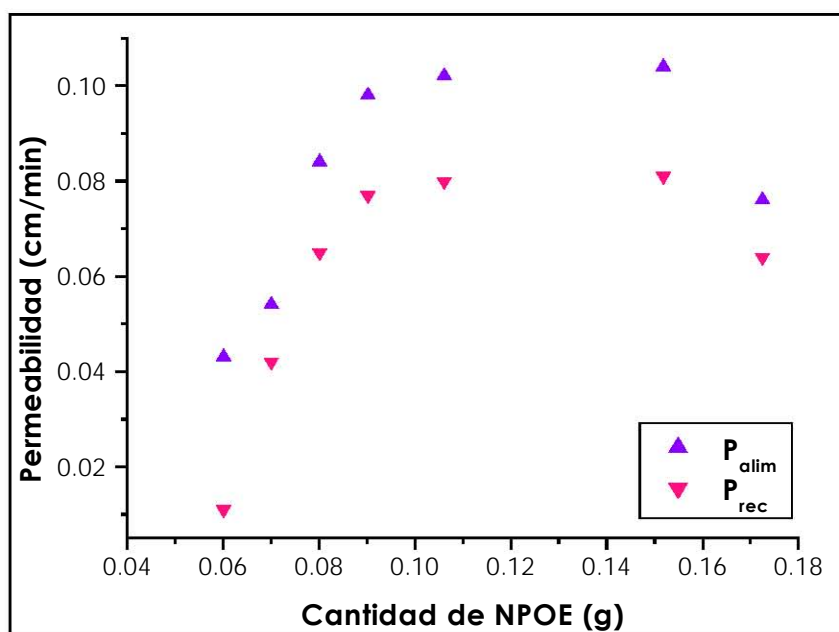


Fig. No. 5.4 Permeabilidad en función de la cantidad de NPOE.

De acuerdo a los resultados se observa que la cantidad óptima de plastificante se encuentra entre 0.1000g y 0.1500 g. Por lo cual se decidió trabajar con una cantidad de de 0.1250 g de plastificante para las membranas siguientes.

La presencia de un máximo en el gráfico de permeabilidad en función de la cantidad de plastificante se explica considerando las características de plastificación del NPOE. El incremento en la permeabilidad con el aumento de NPOE se racionaliza al tener en cuenta que el plastificante “suaviza” a la membrana, es decir, tiene la propiedad de reducir las fuerzas de interacción intermolecular entre las cadenas del polímero, lo que permite aumentar la movilidad de los

componentes ocluidos dentro de éste. La disminución en la permeabilidad con el aumento posterior en la cantidad de NPOE debe estar relacionada con un aumento en la viscosidad del medio que reduce la movilidad de las especies transportadas. Este tipo de transporte ha sido observado en el transporte de lantánidos con éteres POE como plastificantes (30).

6.1.4 Cantidad óptima del extractante

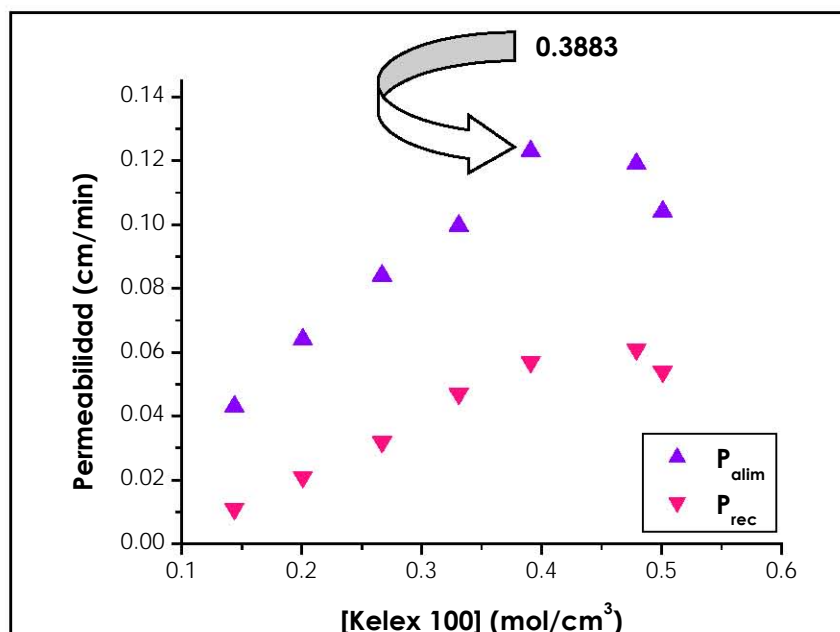
Para la evaluación de la cantidad óptima de extractante que debía contener la membrana se realizó una serie de membranas que diferían en las cantidades de Kelex 100, las cuales se probaron en las celdas y se determinó la cantidad de oro que fue capaz de extraer cada una en un tiempo fijo de 240 min. Las cantidades de TCA y de NPOE fueron 0.0450 g y 0.1250g respectivamente, las cuales se mantuvieron fijas durante todos los ensayos. La fase de alimentación fue una solución de 10^{-4} M de Au (III) en HCl 1.0 M y la fase de recuperación fue una solución de NaCl 0.1 M.

Cantidad de Kelex 100 (g)	Porcentaje de extracción de Au (III).
0.0407	42 %
0.0501	55 %
0.0606	61%
0.0703	75%
0.0807	91%
0.0922	92%
0.0955	82 %
0.1014	77%

Tabla No. 5.6 Efecto del extractante en el transporte de Au (III).

Kelex 100 (g)	P_a (cm/min)	P_r (cm/min)
0.0407	0.043	0.011
0.0501	0.064	0.021
0.0606	0.084	0.032
0.0703	0.0997	0.047
0.0807	0.123	0.057
0.0922	0.119	0.061
0.0955	0.104	0.054

Tabla No. 5.7 Permeabilidades obtenidas después de 180 min, en función de la variación de Kelex 100, manteniendo constantes las cantidades del soporte polimérico (0.0450 g) y de plastificante (0.1250 g).



I.

II. **Fig. No. 5.5** Permeabilidades en función de la [Kelex 100].

De los resultados obtenidos se tiene que a mayor cantidad de extractante se observa mayor transporte de oro, sin embargo éste tiene un límite (0.0800g) el cual puede deberse a la solubilidad del Kelex en el plastificante y al incremento en la viscosidad del medio. La cantidad de extractante óptima seleccionada fue por tanto de 0.0807g.

6.1.5 Tiempo de agitación

Para la optimización del tiempo de agitación se realizó una serie de membranas con la siguiente composición: 0.0807 g de Kelex 100 0.0440 g de TAC y 0.1250 g de NPOE. La fase de alimentación fue una solución 10^{-4} M de Au (III) en HCl 1.0 M y la fase de recuperación fue una solución de NaCl 0.1 M.

Tiempo de agitación	Porcentaje de extracción de Au (III).
120 min	55 %
180 min	61%
240 min	75%
300 min	95%
360 min	95%
420 min	95%

Tabla No. 5.8 Efecto del tiempo de agitación en el transporte de Au (III).

De acuerdo a los resultados se observa que a mayor tiempo mayor es la cantidad que se re-extrae de oro, sin embargo después de los 360 minutos la cantidad de oro presente en la fase de recuperación corresponde al 95 % de oro.

6.1.6 Selectividad de la membrana

El oro es un metal que en forma natural se encuentra acompañado de metales como plata, paladio y platino (21,38). Por otra parte, el oro en sus aplicaciones industriales, especialmente en electrónica, se encuentra comúnmente acompañado de hierro, plata, cobre, paladio, y zinc, entre otros. De aquí el interés de evaluar si la membrana y el sistema de separación permiten la separación selectiva del oro (III)-zinc (II), y de oro (III)-cobre (II).

6.1.6.1 Separación Oro-Zinc

Para la separación oro-zinc se utilizó un sistema bajo las condiciones que se muestran en la tabla siguiente:

Fase de alimentación	[Au]= 10 ppm en HCl 1 M [Zinc]= 100 ppm en HCl 1 M
Fase de recuperación	[NaCl]= 0.1 M

La composición de la membranas empleada fue: 0.0807 g de Kelex 100, 0.0440 g de TAC y 0.1250 g de NPOE.

Cuando se empleó como fase de recuperación NaCl 0.1 M ambos metales fueron transportados a dicha fase. Los porcentajes transportados se muestran en la gráfica 5.6.

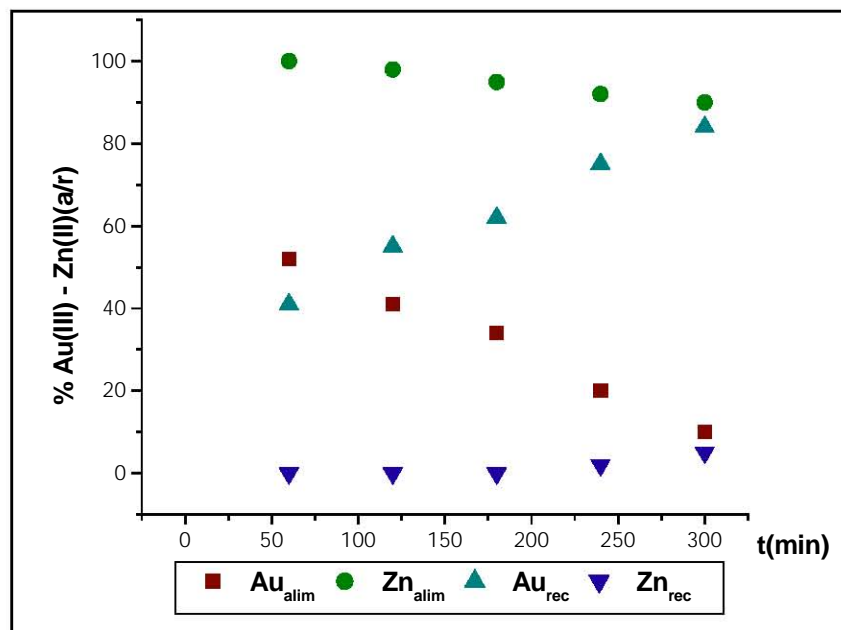


Figura No. 5.6 Porcentajes de Oro y Zinc presentes en las fases de alimentación (alim) y recuperación (rec) utilizando NaCl 0.1 M como fase de recuperación.

Como se observa en la figura, anterior bajo las condiciones llevadas a cabo, es posible la separación de la mezcla zinc-oro, obteniéndose porcentajes de recuperación 5% y 90% para el zinc y el oro, respectivamente.

6.1.6.2 Separación Oro-Cobre

Experimento 1

Para la separación Oro-Cobre se utilizó un sistema bajo las condiciones que se muestran a continuación:

Fase de alimentación	[Au]= 10 ppm en HCl 1 M [Cobre]= 50 ppm en HCl 1 M
Fase de recuperación	[NaCl]= 0.1 M

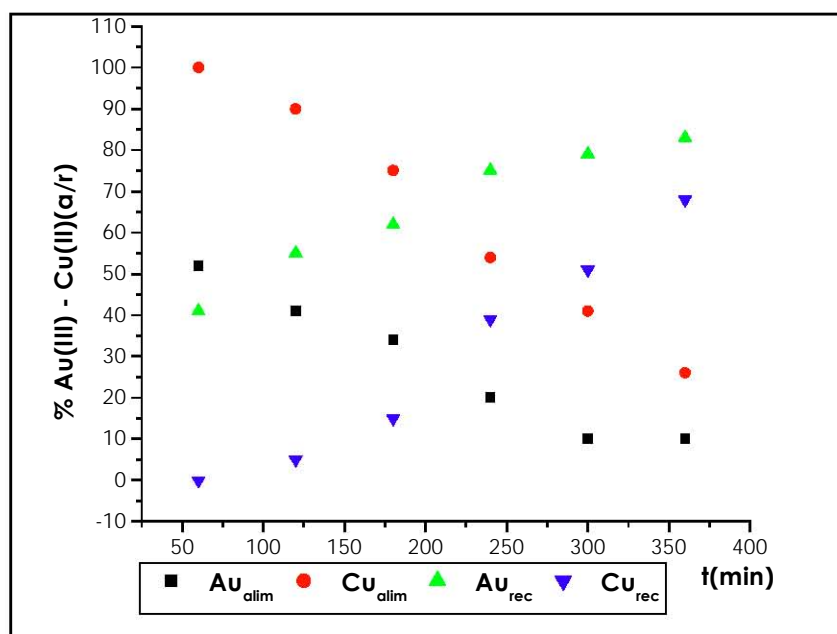


Figura No. 5.7 Porcentajes de Oro y cobre presentes en las fases de alimentación (alim) y recuperación (rec) utilizando NaCl 0.1 M como fase de recuperación.

Como se observa en la figura No. 5.7, bajo las condiciones llevadas a cabo, ambos metales fueron transportados a la fase de recuperación, obteniéndose porcentajes de recuperación 68% y 83% para el cobre y el oro, respectivamente.

Experimento 2

Un segundo sistema que se ensayó para la separación de Oro-Cobre se muestra a continuación:

Fase de alimentación	[Au]= 10 ppm en HCl 1 M [Cobre]= 50 ppm en HCl 1 M
Fase de recuperación	[H ₂ SO ₄]= 1M, pH = 0

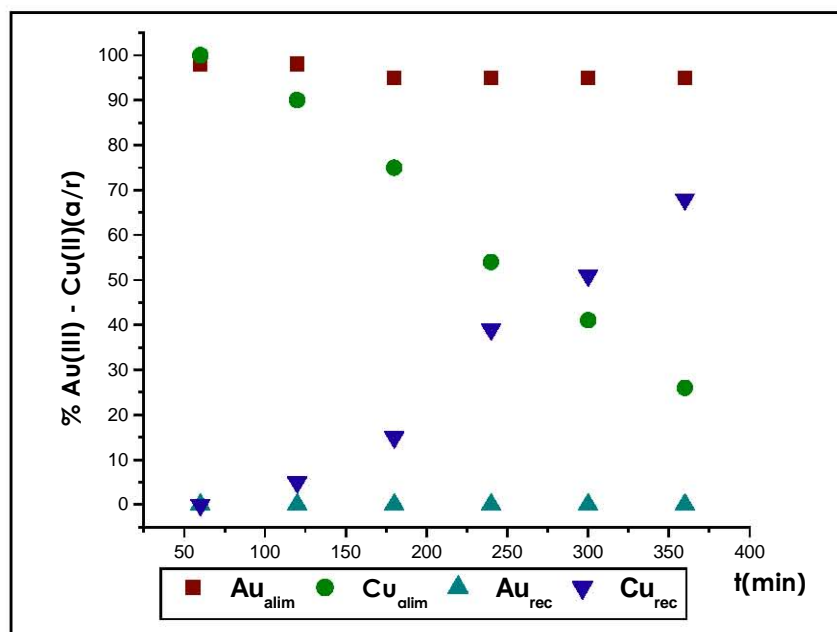


Figura No. 5.8 Porcentajes de Oro y Cobre presentes en las fases de alimentación (alim) y recuperación (rec) utilizando H₂SO₄ 1 M como fase de recuperación.

De los resultados obtenidos del experimento 2 se observa que bajo las condiciones llevadas a cabo, sólo el cobre fue transportado a la fase de recuperación en un 80 % mientras que el oro no mostró ser transportado en dicho tiempo.

6.1.7 Tiempo de vida de la membrana

El tiempo de vida de la membrana se evaluó a través de la realización de 20 ciclos continuos de 6 h cada uno de una membrana (sistema optimizado) sin desmontar. Como se observa en la figura No. 5.9 los porcentajes de oro en la fase de recuperación oscilaron de 87% a 95% en los primeros 15 ciclos; a partir del decimosexto el porcentaje de recuperación fue menor de 87%.

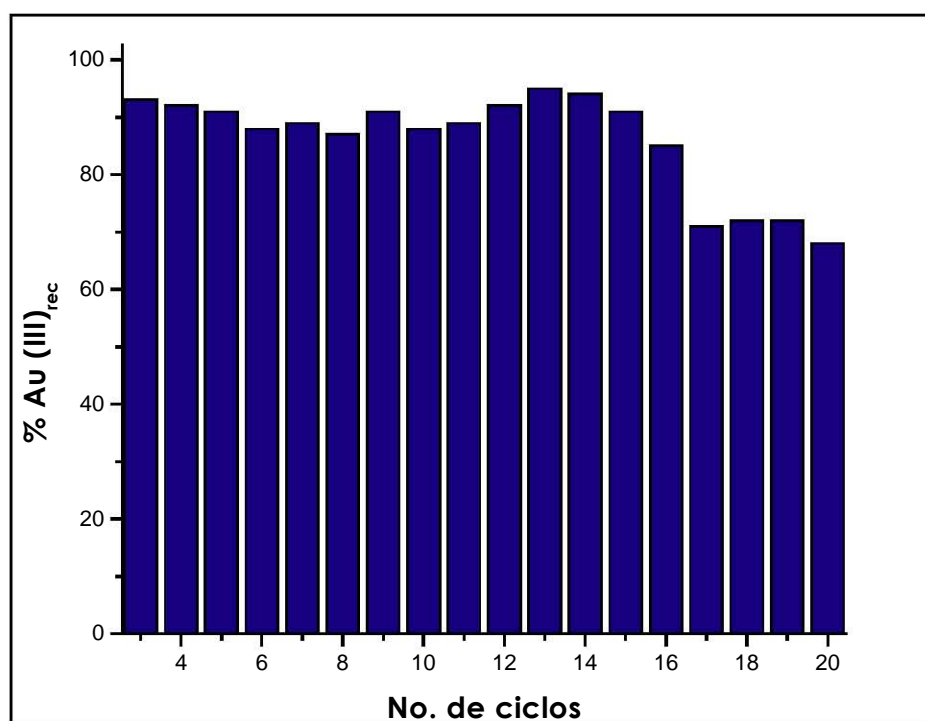


Figura No. 5.9 Porcentajes de Oro fase de recuperación, en función de los ciclos llevados a cabo.

6.1.8 Determinación del mecanismo de transporte del Au (III) a través de la membrana.

Los volúmenes de las membranas poliméricas de inclusión se determinaron de la siguiente manera:

$$m_{\text{picnómetro}} = 16.0755 \text{ g}$$

$$m_{\text{picnómetro} + H_2O} = 26.5414 \text{ g}$$

$$m_{\text{PIM}} = 0.2180 \text{ g}$$

$$m_{\text{picnómetro} + H_2O + \text{PIM}} = 26.5100 \text{ g}$$

$$m_{1 H_2O} = 26.5414 \text{ g} - 16.0755 \text{ g} = 10.2165 \text{ g}$$

$$m_{2 H_2O} = 26.5100 \text{ g} - 16.0755 \text{ g} - 0.2180 \text{ g} = 10.2165 \text{ g}$$

$$V_{\text{PIM}} = \frac{10.4659 - 10.2165}{\rho_{H_2O}} = \frac{0.2494 \text{ g}}{0.99823 \text{ g/mL}} = 0.2498 \text{ mL}$$

$$\rho_{\text{PIM}} = \frac{0.2180 \text{ g}}{0.2498 \text{ mL}} = 0.8727 \text{ g/mL}$$

$$V = \text{Área} \times \text{Espesor} \quad E = \frac{V}{A} = \frac{0.2498}{\pi(2.5)^2} = 1.27 \times 10^{-2} \text{ cm} \approx 130 \mu\text{m}$$

La densidad del Kelex 100:

$$\rho_{\text{Kelex}} = \frac{0.7994 \text{ g}}{0.9 \text{ mL}} = 0.89 \text{ g/mL} \approx 0.9 \text{ g/mL}$$

La concentración del Kelex 100 $\left[\frac{mmol}{g} \right]$

$$C = \frac{m_{Kelex} 1000}{M.M._{Kelex} m_T} = \frac{\rho_{Kelex} V_{Kelex} 1000}{M.M._{Kelex} \rho_{PIM} V_{PIM}}$$

$$C = \frac{\rho_{Kelex} 1000}{M.M._{Kelex} \rho_{PIM}} = \frac{V_{Kelex}}{V_{PIM}} = 2.9 \times \frac{V_{Kelex}}{V_{PIM}}$$

$$C = 2.9 \times \frac{V_{Kelex}}{V_{PIM}} \text{ Fracción en volumen } (\Phi)$$


Una vez que las fracciones del volumen del extractante fueron determinados según lo descrito en la sección experimental 4.4.9 el gráfico del logaritmo de las permeabilidades en función del logaritmo del factor $(\Phi_i - \Phi_c)$ fue trazado según la ecuación:

$$\ln P_i = \ln P_0 + \tau \ln(\Phi_i - \Phi_c)$$

Posteriormente se llevó a cabo un análisis de regresión lineal de los datos. En la tabla 5.9 se muestran los valores de los parámetros obtenidos por este análisis.

Membrana polimérica de inclusión	
Alimentación	Salida
$\Phi_c = 0.121$	$\Phi_c = 0.187$
$\ln P_0 = -0.719$	$\ln P_0 = -1.242$
$\tau = 1.050$	$\tau = 0.998$

Tabla No. 5.9 Valores críticos.

Se observa que los valores de los exponentes críticos (τ) para el sistema se encuentran alrededor de 1. Para un arreglo tridimensional simétrico, el valor de τ reportado oscila entre 1.5 y 2.0 (49), además estos mismos autores consideran que 1.5 es probablemente el valor más confiable (7). Sin embargo, el valor obtenido en este trabajo no es irrazonable si se considera un sistema de percolación continuo. Esto significa considerar al sistema como una red cuyo número de coordinación no es constante en cada región (sistema inhomogéneo) en lugar de un sistema perfectamente simétrico de número de coordinación constante. En dicho caso valores de τ próximos a uno han sido observados en membranas de estireno/etileno-butileno/estireno y en membranas de fluorocarbono en procesos de conducción protónica (3) y en membranas de copolímeros sulfonados de poli(estireno-isobutileno-estireno) (51).

Las diferencias en los valores obtenidos para los parámetros críticos (0.121 y 0.187 para las permeabilidades de la alimentación y recuperación respectivamente) pueden deberse a la distribución asimétrica de los componentes de la PIM a lo largo de la sección transversal, debido a la distribución unidireccional del solvente (CH_2Cl_2), durante el proceso de síntesis. Sin embargo, el valor promedio (0.154) concuerda bien con el valor esperado para un sistema aleatorio continuo en 3-D (50), lo cual indica la ausencia de interacciones importantes entre el CTA y los otros componentes de la PIM.

La distancia de oscilación entre los acarreadores ocluidos está dada por (9):

$$l_0 = \left[\frac{1}{\bar{c} N_A} \right]^{1/3}$$

Donde \bar{c} es la concentración de acarreador crítica en la percolación, y N_A el número del Avogadro.

Por substitución de las cantidades apropiadas en la ecuación anterior y usando el valor de la concentración crítica media se obtiene un valor de $l_0 = 1.6 \text{ nm}$.

$$c = 2.9 \bar{\Phi}_c$$

$$\bar{\Phi}_c = \frac{0.121 + 0.187}{2} = 0.154$$

$$c = 2.9 (0.154) = 0.44506 \frac{\text{mmol}}{\text{g}}$$

$$c = \left(0.44506 \frac{\text{mmol}}{\text{g}}\right) \left(0.8725 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}\right) = 0.3883 \times 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}$$

$$\bar{c} = 0.3883 \times 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}$$

$$l_0 = \left[\frac{1}{\left(0.3883 \times 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}\right) \left(6.022 \times 10^{23} \frac{\text{moléculas}}{\text{mol}}\right)} \right]^{\frac{1}{3}} = 1.6 \text{ nm}$$

En la figura 5.5 se observa la presencia de una concentración mínima necesaria para que el transporte se inicie (percolation threshold) $\bar{c} = 0.3883 \times 10^{-3} \text{ mol / cm}^3$. Acorde con lo escrito en el punto 2.3.2, esto es indicativo de una mecanismo de transporte tipo **“salto a sitio-fijo”**.

La figura 5.11 muestra el gráfico obtenido una vez que se han omitido los valores en que la permeabilidad decrece debido al aumento en la viscosidad del medio. Se observa una relación lineal entre la permeabilidad y la fracción en volumen así como un valor crítico de concentración de kelex 100 que ocurre a una $\Phi_c = 0.123$.

III.

IV.

V.

VI.

VII.

VIII.

IX.

X.

XI.

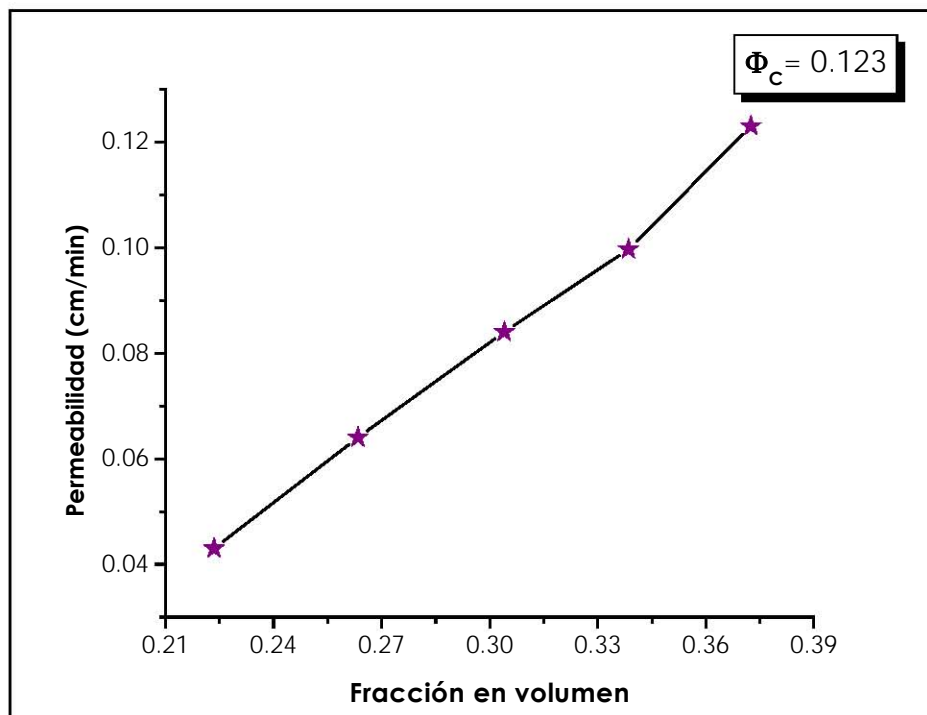
XII.

XIII.

XIV.

XV.

XVI.



XVII. **Fig. No. 5.10** Permeabilidad en función de la fracción en volumen de Kelex 100.

Resta solo mencionar que la presencia de un valor crítico de contenido de extractante en PIMs que usan NPOE como plastificante ha sido también reportada durante el transporte de Cd (II) con Lasalocid A (43) y para el transporte de Pt (IV) con Aliquat 336 (4).

6.1.9 Extracción sólido-líquido

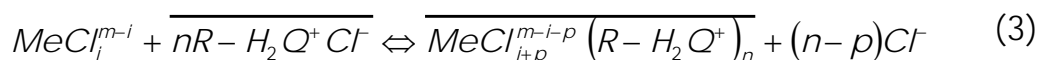
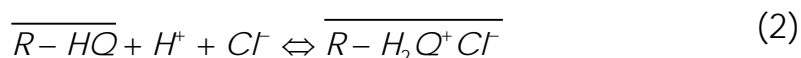
El coeficiente de distribución entre la membrana y la fase acuosa fue calculado mediante la siguiente ecuación:

$$D = \frac{[Au(III)]}{[Au(III)]} = \frac{(C_o - C_f) V_{aq}}{C_f M} \quad (1)$$

En donde C_o es la concentración inicial del oro en la fase acuosa, C_f es la concentración al equilibrio en la misma fase, V_{aq} es el volumen de la fase acuosa, M es la masa de la membrana y la barra denota especie en la fase sólida.

La concentración de Kelex 100 en la membrana (mmol g^{-1}) fue determinada considerando que la cantidad adicionada de extractante (tomando en cuenta su pureza) se encontraba distribuida totalmente a lo largo de la fase sólida (membrana). Los experimentos fueron realizados por duplicado a 25 ± 2 °C.

La extracción de metales (Me) con KELEX 100 a partir de medios concentrados de HCl, es llevada a cabo a través de un mecanismo de par-ión según el esquema siguiente de reacción (2, 35,46):



En dónde R-HQ representa al hidrocloreuro del componente activo en el extractante comercial, y la barra denota especie en la fase no acuosa.

La constante de equilibrio de la extracción del equilibrio (3) está definida por:

$$K_{eq} = \frac{[\overline{MeCl_{i+p}^{m-i-p} (R-H_2Q^+)_n}][Cl^-]^{n-p}}{[MeCl_i^{m-i}][\overline{R-H_2Q^+Cl^-}]^n} = \frac{[Me(m+)][Cl^-]^{n-p}}{[Me(m+)][\overline{R-H_2Q^+Cl^-}]^n} \quad (4)$$

Asumiendo la formación cuantitativa de la sal del clorhidrato de la hidroxiquinoleína, debido a las altas condiciones ácidas, la ecuación de balance total para KELEX 100 está dada por la expresión siguiente:

$$C_{KELEX} = [\overline{R-H_2Q^+Cl^-}] + n[\overline{Me(m+)}] \quad (5)$$

Como las condiciones experimentales fueron manipuladas para poder eliminar el segundo término en la ecuación (3), es posible combinar ecuaciones (1), (3) y (4) con Me (m+) = Au (III) para obtener:

$$\log D = \log K_{ext} + (p-n)\log[Cl^-] + n\log C_{KELEX} \quad (6)$$

Trazando el logaritmo del coeficiente de distribución contra el logaritmo de la concentración total del extractante en la fase de la membrana $\log D = f(\log [\text{Extractante}])$, se obtuvo una línea recta con una pendiente igual a n y un intercepto igual al $\log K_{\text{ext}} + (p-n) \log [Cl^-]$. La figura No. 5.12 se muestran los datos de la extracción en fase sólida.

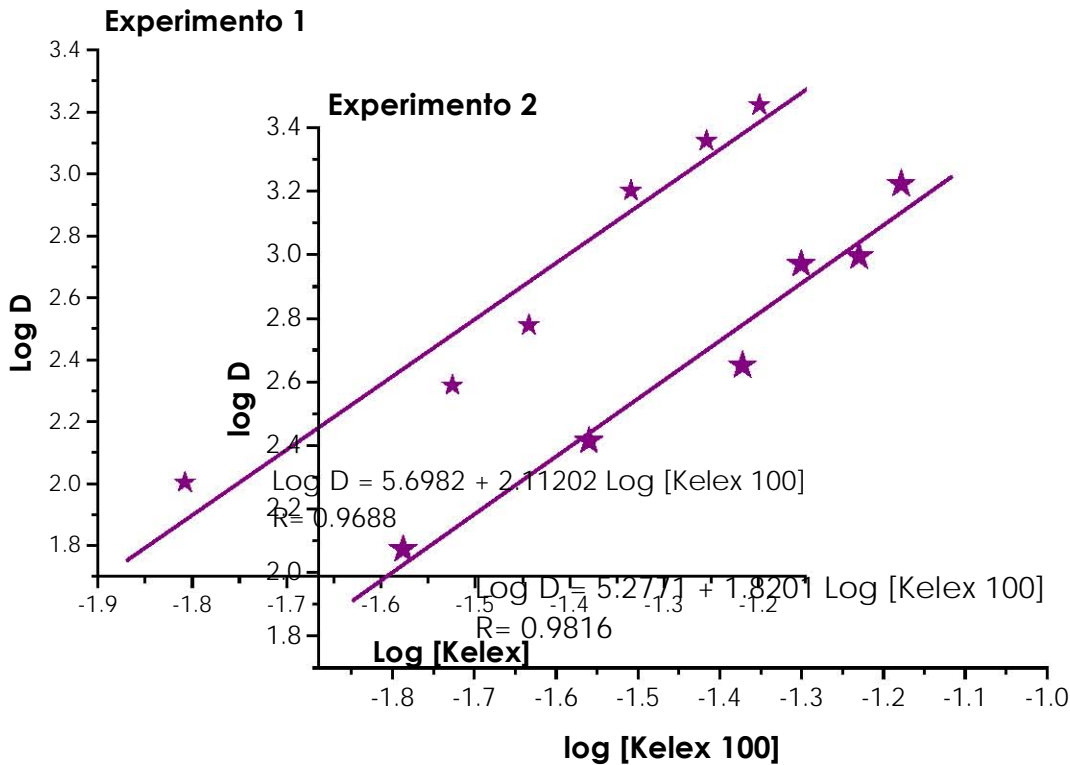
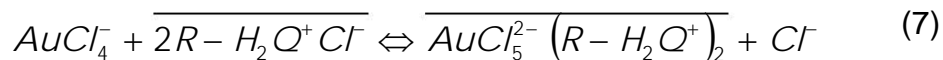


Fig. No. 5.11 Gráficas de $\log D = f(\log [\text{Extractante}])$.

Los valores de n de la ecuación (5), fueron: 2.11 y 1.82 siendo el valor promedio de 1.95 ± 0.1 . Esta evaluación indicó que la reacción de extracción es:



En donde se ha considerado que Au (III) está presente en la fase acuosa como la especie de AuCl_4^- lo cual fue evaluado usando el software llamado medusa **(42)**.

Los valores logaritmos de las constantes de equilibrio de la extracción determinados fueron de 5.7 y 5.3 teniendo un valor promedio de 5.5 ± 0.1 .

6.1.10 Diagrama de solubilidad

Para explicar los diversos tipos de interacciones que pueden estar presentes simultáneamente en el sistema (dispersión, fuerzas polares y de puentes de hidrógeno), los parámetros tridimensionales de la solubilidad fueron utilizados, i.e., δ_d , δ_p , y δ_h , parámetros de Hansen **(3)**. Cuando no eran conocidos sus valores estos fueron estimados usando un programa adecuado de modelación molecular **(32)**. Para una mezcla, los valores de parámetro de la solubilidad se pueden obtener según la relación:

$$\delta_j^{\text{mixture}} = \sum_i \Phi_i \delta_{i,j}$$

En dónde i representa cada componente, j está dado para cada tipo de interacción (d, p, o h), y Φ es la fracción del volumen de cada componente en la mezcla. Los parámetros

fraccionarios de la solubilidad fueron utilizados según Teas ⁽²⁵⁾ para obtener una visión sencilla de la representación tridimensional.

Se definen estos parámetros como:

$$f_{i,j} = 100 \frac{\delta_{i,j}}{\sum_j \delta_{i,j}}$$

En la figura 5.12 se muestra el diagrama fraccionario de la solubilidad del parámetro de cohesión (Teas) para el CTA ⁽¹⁾ y los otros componentes de la membrana.

Según este diagrama el acarreador y el plastificante tienen diferentes afinidades por el soporte polimérico: mientras que KELEX 100 se disuelve en la red polimérica (su valor de parámetro de solubilidad está dentro de la ventana de la solubilidad del polímero, PSW), el NPOE no muestra una afinidad fuerte. Las mezclas de NPOE y de KELEX tienen parámetros de solubilidad que están dentro de la línea que se puede dibujar entre estos dos puntos, y la solubilidad de la mezcla es dependiente del cociente de las concentraciones de los componentes. La concentración del polímero en la solución de la mezcla tiene un efecto en la solubilidad también. Esto es debido a que el aumento en la concentración del polímero causa un aumento en la entropía del sistema, con

concentraciones más altas del polímero el tamaño de la ventana de la solubilidad tiende a ser más grande (22).

Este hecho junto con el tipo de mecanismo del transporte implicado, i.e., dependiente solo de la distancia de los sitios fijos en la membrana, explica porque las permeabilidades aumentan conforme aumenta el CTA.

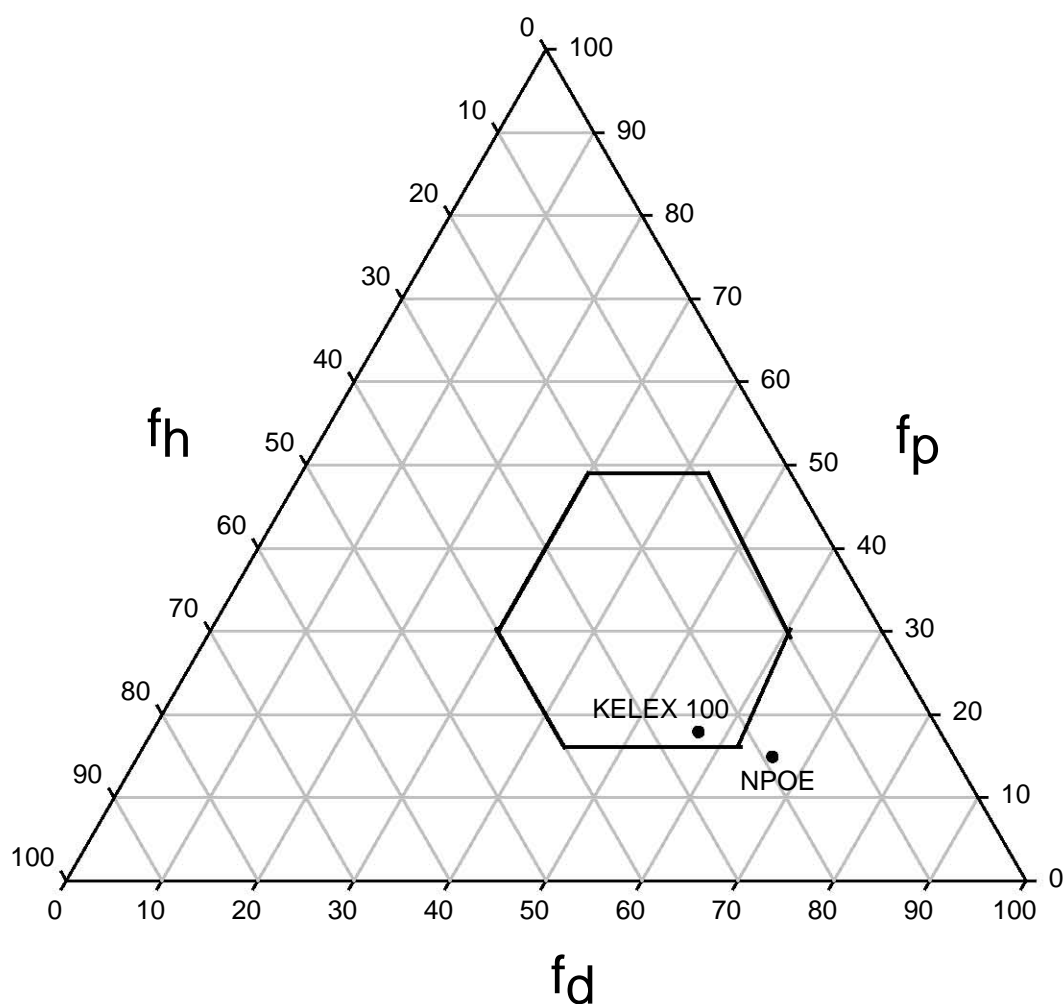


Fig. 5.12 Diagrama de Teas en el que se muestra la disposición en éste del plastificante NPOE y del extractante Kelex 100 de acuerdo con el cálculo teórico efectuado por el programa Molecular Modeling Pro para estos

compuestos. En el diagrama se muestra también la ventana de solubilidad del triacetato de celulosa ⁽¹⁾.

6.1.11 Caracterización por microespectroscopia FTIR

Para confirmar lo dicho en los párrafos anteriores algunas PIMs fueron analizadas en su distribución química por microespectroscopia FTIR.

Los mapas de FTIR obtenidos se muestran en las figura 5.13 del inciso a-d. Al comparar los mapas a y b se observa que cuando la cantidad de CTA aumenta, la distribución de NPOE permanece prácticamente sin modificar.

Este resultado se puede relacionar con la distancia entre el parámetro fraccionario de solubilidad del NPOE y el tamaño de la PSW, pues el aumento en esta zona (PSW) con el incremento en CTA no es probablemente lo suficiente significativo como para que el NPOE alcance la ventana de solubilidad del polímero.

Por el contrario, el KELEX 100 muestra una distribución más homogénea con una cantidad de CTA más alta (los mapas c y d), según lo esperado acorde con el desplazamiento de su valor de parámetro fraccionario de solubilidad hacia el centro de la PSW cuando el contenido del polímero aumenta.

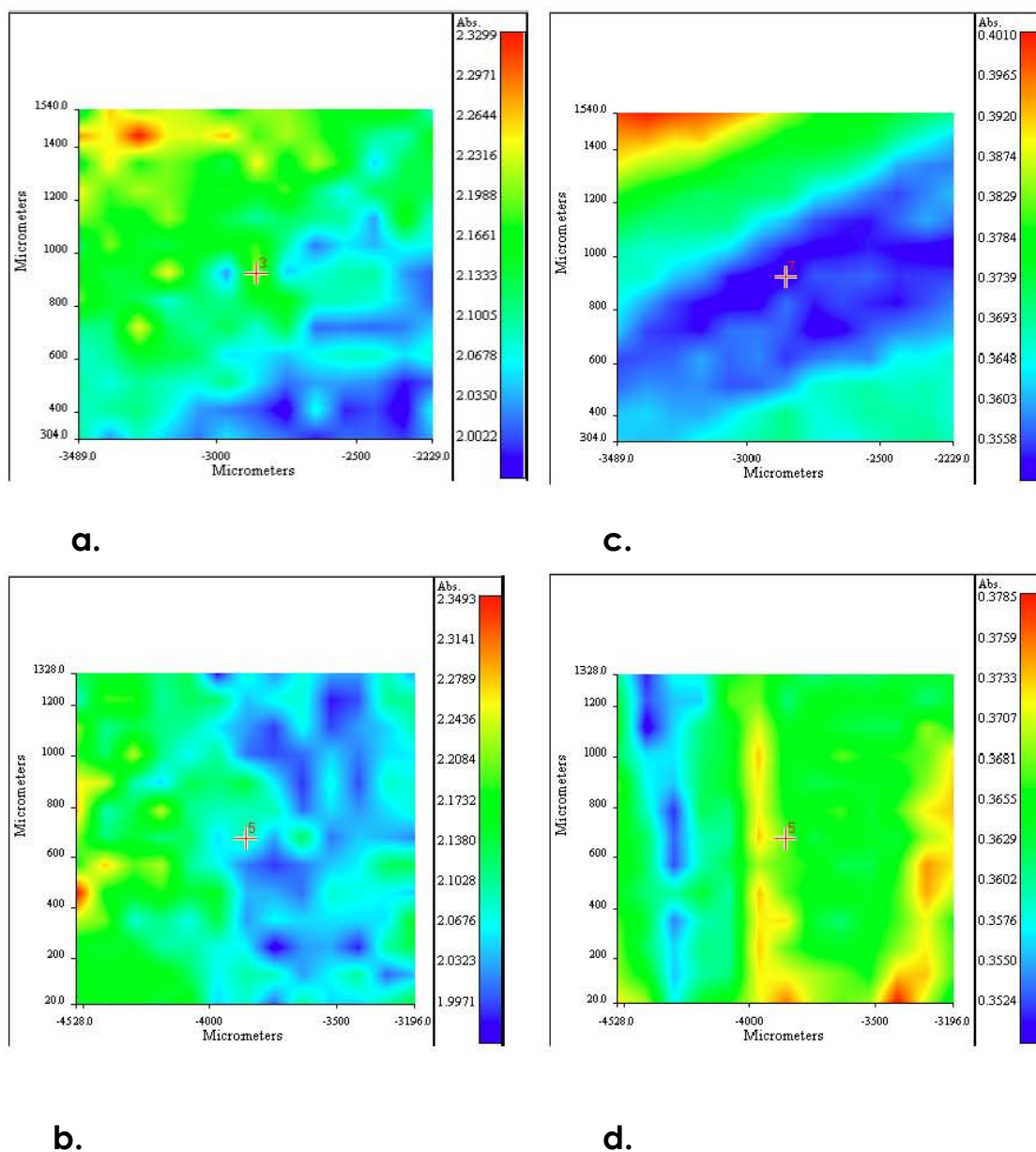


Fig. 5.13 Mapas de FTIR para las MPI: (a) y (b) distribución de NPOE, (c) y (d) distribución de Kelex 100. Composición de las membranas: : 0.0807 g de Kelex 100, 0.0440 g de TAC y 0.1250 g de NPOE para las membranas (a) y (b) y : 0.0807 g de Kelex 100, 0.0525 g de TAC y 0.1250 g de NPOE para (c) y (d).

También se observa en las figuras cierta inhomogeneidad del medio, lo que concuerda con el análisis de percolación.

6.2 Optimización del sistema de separación de oro y elaboración de la membrana polimérica híbrida

6.2.1 Elaboración de la membrana polimérica híbrida

Las membranas híbridas se prepararon a partir de los siguientes componentes:

1. Soporte polimérico: Polidimetilsiloxano hidroxil terminal (PDS)
2. Soporte polimérico: 2-Aminopropiltriétoxilano (APTS).
3. Extractante: Kelex 100.

El disolvente empleado para la incorporación y formación de la membrana fue:

4. Disolvente: Éter etílico seco.

El comienzo de la síntesis de este tipo de membranas implicó varios ensayos preliminares para conocer las cantidades necesarias para la obtención de una membrana con propiedades físicas, químicas y mecánicas que la hicieran útil para el sistema de separación del oro.

Las proporciones de los componentes que permitieron la constitución de una membrana resistente, de fácil manipulación y elasticidad fueron:

1. Polidimetilsiloxano hidroxil terminal: 0.5000 g
2. 2-Aminopropiltrietoxisilano: 0.2500 g
3. Kelex 100: 0.100 g

El disolvente empleado para la incorporación y formación de la membrana fue:

4. Disolvente: Éter etílico seco.

Para la formación de la membrana, un punto crítico fue que el disolvente estuviera bien seco, de lo contrario, la formación de la membrana no procedía y en su lugar se formaba una pasta de consistencia gomosa.

El éter fue secado con sodio metálico en un sistema de reflujo continuo durante 12 horas en promedio y utilizado inmediatamente en la síntesis.

Cabe mencionar que en este tipo de membrana la optimización en las cantidades de los soportes poliméricos es prácticamente imposible a la vez que impráctico, debido a que existía un margen muy corto para la variación de las cantidades de los componentes, dado que una variación pequeña del orden de ± 40 mg implicaba que la membrana no se formara.

6.2.2 Elección de la fase de alimentación y fase de recuperación

La fase de alimentación empleada para estas membranas fue la optimizada en las membranas poliméricas de inclusión.

Fase de alimentación	[Au]= 20 ppm en HCl 1 M
----------------------	-------------------------

La composición de la membrana empleada fue: 0.0502 g de Kelex 100, polidimetilsiloxano hidroxil Terminal 0.5006 g y 2-aminopropiltriétoxosilano 0.2489 g.

Las fases de recuperación que se probaron se muestran en la siguiente tabla No. 5.10:

Fase de recuperación	Concentración	Observaciones
NaCl	$1 \times 10^{-3} \text{ M} - 1 \text{ M}$	No hay transporte
Na ₂ SO ₄	0.1 M – 0.5 M	Se observa que el transporte de Au(III) mejora cuando la concentración de sulfatos disminuye, teniendo un mayor porcentaje de recuperación cercano al 21% cuando la fase de recuperación es una solución de Na ₂ SO ₄ 0.1 M.
Na ₂ S ₂ O ₃	0.05 M – 0.5M	Se observa que el transporte de Au(III) mejora cuando la concentración de tiosulfatos disminuye, teniendo un mayor porcentaje de recuperación cercano al 74% cuando la fase de recuperación es una solución de Na ₂ S ₂ O ₃ 0.05 M.
NaSCN	$1 \times 10^{-3} \text{ M} - 1 \text{ M}$	No hay re-extracción.

Tabla No. 5.10 Comparación de las fases de recuperación empleadas.

La fase de recuperación de Na₂S₂O₃ 0.05 M resultó ser la más eficiente en la re-extracción de oro. La fase seleccionada permitió obtener una recuperación de oro en un 74%, con un tiempo de agitación de 300 minutos.

6.2.3 Cantidad óptima de extractante

A partir de la obtención de la membrana se procedió a la optimización del extractante: Kelex 100.

Para la evaluación de la cantidad óptima de extractante, se realizó una serie de membranas que diferían en las cantidades de Kelex 100, el límite superior del intervalo de cantidades del extractante fue bajo debido a la poca solubilidad de éste con los dos soportes poliméricos. Las membranas se probaron en la celda y se determinó la cantidad de oro que fue capaz de extraer cada una en un tiempo fijo de 240 min, así como los valores de permeabilidades obtenidos en cada uno de los casos.

Cantidad de Kelex 100 (g)	Porcentaje de extracción de Au (III).
0.0105	21 %
0.0203	38 %
0.0307	43 %
0.0401	45 %
0.0506	59 %
0.0603	64 %

Tabla No. 5.11 Efecto del extractante en el transporte de Au (III).

Kelex 100 (g)	P_a (cm/min)	P_r (cm/min)
0.0105	0.0105	0.0098
0.0203	0.0203	0.0101
0.0307	0.0307	0.0205
0.0401	0.0401	0.0378
0.0506	0.0506	0.0485
0.0603	0.0421	0.0400

Tabla No. 5.12 Permeabilidades obtenidas después de 200 min, en función de la variación de Kelex 100, manteniendo constantes las cantidades de PDS (0.5050 g) y de APTS (0.2550 g).

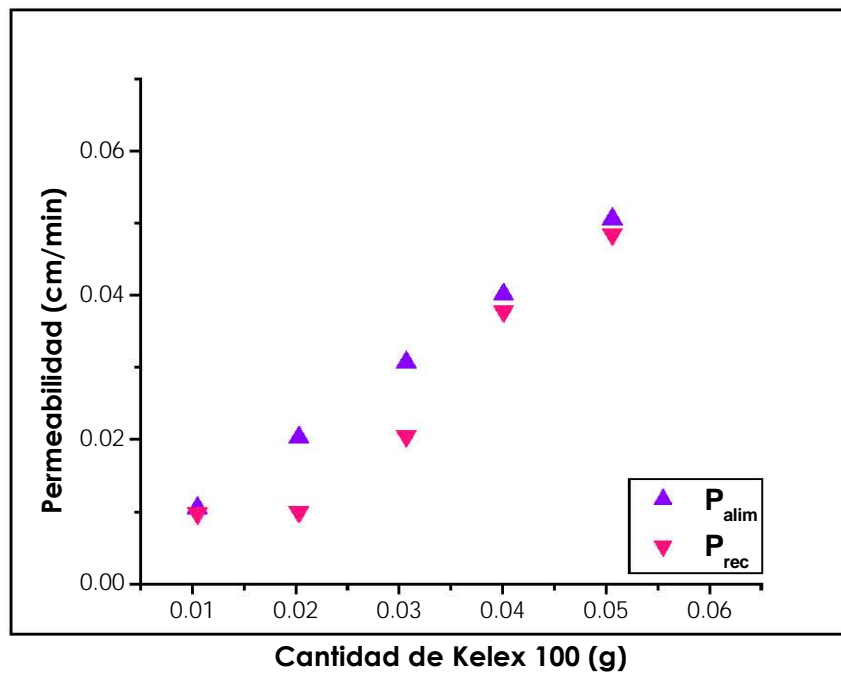


Figura No. 5.14 Permeabilidades en función de la cantidad de Kelex 100.

De los resultados obtenidos se tiene que a mayor cantidad de extractante se observa mayor transporte de oro, sin embargo, éste tiene un valor límite (0.0506g). A valores mayores de 60 mg de extractante, éste es expulsado a las orillas de la membrana. Por tanto, la cantidad de extractante seleccionada para experimentos posteriores fue de 0.0500g.

6.2.4 Tiempo de agitación

Para la optimización del tiempo de agitación se realizó una serie de membranas con la siguiente composición: 0.0502 g de Kelex 100, polidimetilsiloxano hidroxil terminal 0.5006 g y 2-aminopropiltrietoxisilano 0.2495 g. La fase de alimentación fue una solución 10^{-4} M de Au (III) en HCl 1.0 M y la fase de recuperación fue una solución de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.05 M.

Tiempo de agitación	Porcentaje de extracción de Au (III).
120 min	21%
180 min	49%
240 min	53%
300 min	61%
360 min	68%
420 min	68%

Tabla No. 5.13 Efecto del tiempo de agitación en el transporte de Au (III).

De acuerdo a los resultados se observa que a mayor tiempo mayor es la cantidad que se re-extrae de oro, sin embargo después de los 360 minutos la cantidad de oro presente en la fase de recuperación corresponde al 68 %.

6.2.5 Selectividad de la membrana

6.2.5.1 Separación Oro-Zinc

Para la separación oro-zinc se utilizó un sistema bajo las condiciones que se muestran en la tabla siguiente:

Fase de alimentación	[Au]= 10 ppm en HCl 1 M [Zinc]= 100 ppm en HCl 1 M
Fase de recuperación	[Na ₂ S ₂ O ₃]= 0.05 M

Cuando se empleó como fase de recuperación Na₂S₂O₃ 0.05 M ambos metales fueron transportados a dicha fase. Los porcentajes transportados de ambos muestran en la gráfica No 5.15.

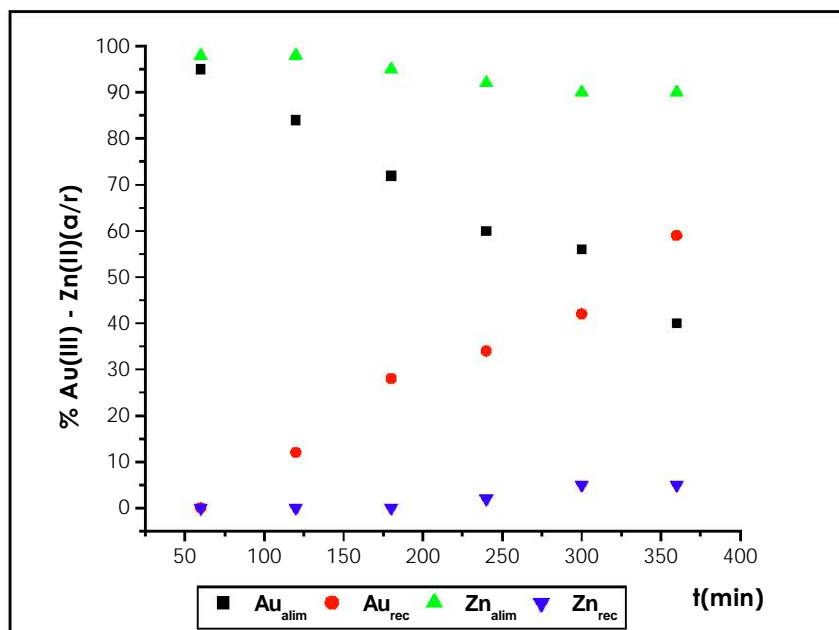


Figura No. 5.15 Porcentajes de Oro y Zinc presentes en las fases de alimentación (a) y recuperación (r) utilizando $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.05 M como fase de recuperación.

Como se observa en la figura No. 5.14, bajo las condiciones llevadas a cabo, es posible la separación de la mezcla zinc-oro, obteniéndose porcentajes de recuperación 5% y 59% para el zinc y el oro, respectivamente.

6.2.5.2 Separación Oro-Cobre

Para la separación Oro-Cobre se utilizó un sistema bajo las condiciones que se muestran a continuación:

Fase de alimentación	[Au]= 10 ppm en HCl 1 M [Cobre]= 50 ppm en HCl 1 M
Fase de recuperación	[Na ₂ S ₂ O ₃]= 0.05 M

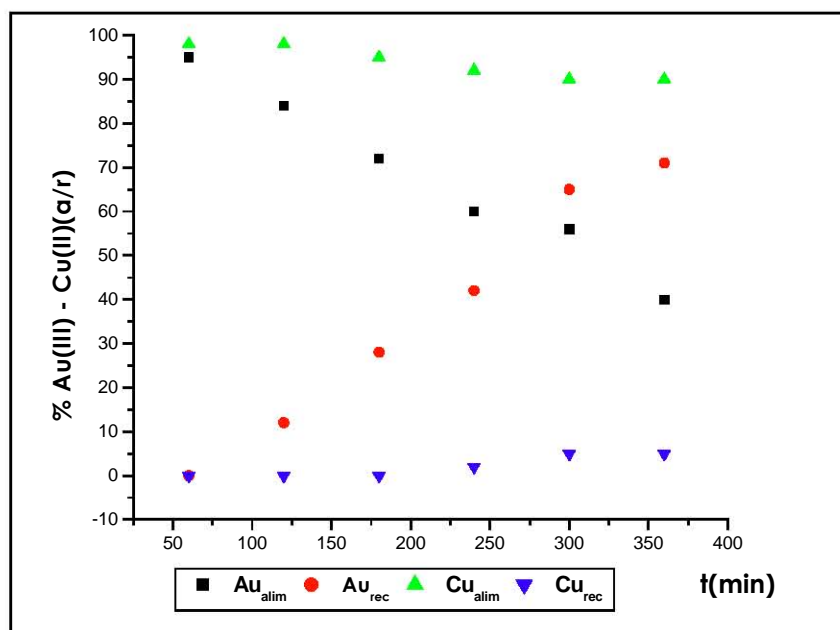


Figura No. 5.16 Porcentajes de Oro y Cobre presentes en las fases de alimentación (a) y recuperación (r) utilizando [Na₂S₂O₃]= 0.05 M como fase de recuperación.

Como se observa en la figura No. 5.15, bajo las condiciones llevadas a cabo, ambos metales fueron transportados a la fase de recuperación, obteniéndose porcentajes de recuperación 5% y 71% para el cobre y el oro, respectivamente.

6.2.6 Tiempo de vida de la membrana

El tiempo de vida de la membrana se evaluó a través de la realización 3 ciclos continuos de 6 h cada uno de la membrana (sistema optimizado) sin desmontar. No se lograron más ciclos debido a que la membrana después de éstos pierde sus características mecánicas (ruptura). El porcentaje de recuperación de oro se encontró entre 60 % y 61%.

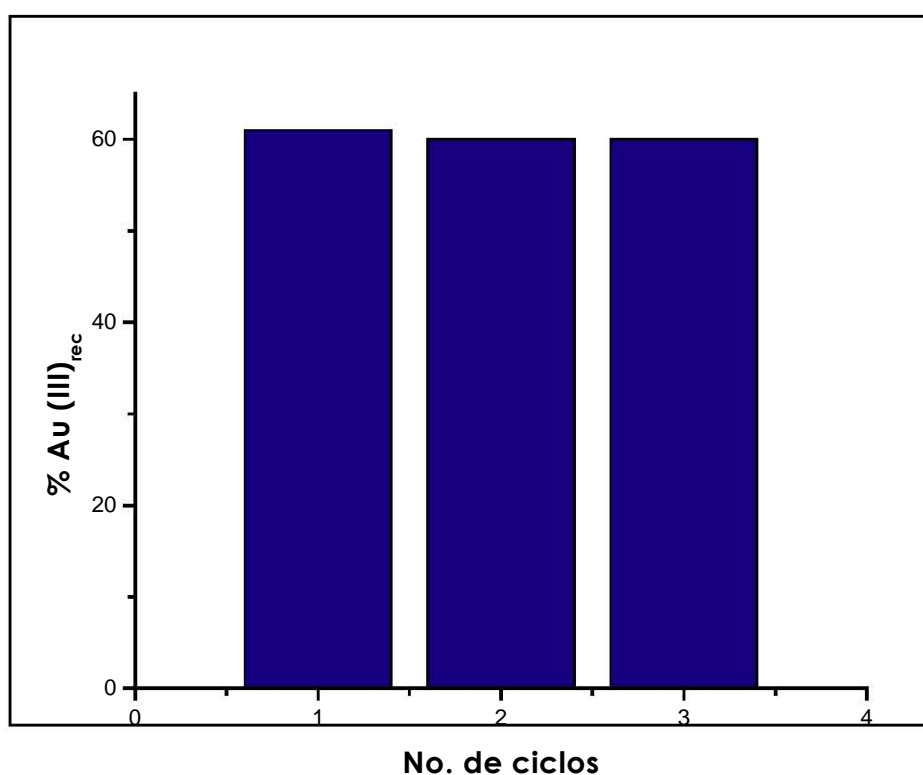


Figura No. 5.17 Porcentajes de Oro fase de recuperación en función de los ciclos llevados a cabo.

6.3 Determinación del mecanismo de transporte del Au (III) a través de la membrana

Los volúmenes de las membranas poliméricas híbrida se determinaron de igual manera que las PIM:

$$m_{\text{picnómetro}} = 16.0755 \text{ g}$$

$$m_{\text{picnómetro} + \text{H}_2\text{O}} = 26.5490 \text{ g}$$

$$m_{\text{PHM}} = 0.3289 \text{ g}$$

$$m_{\text{picnómetro} + \text{H}_2\text{O} + \text{PHM}} = 26.5625 \text{ g}$$

$$m_{1 \text{ H}_2\text{O}} = 26.5490 \text{ g} - 16.0755 \text{ g} = 10.4735 \text{ g}$$

$$m_{2 \text{ H}_2\text{O}} = 26.5490 \text{ g} - 16.0755 \text{ g} - 0.3289 \text{ g} = 10.1581 \text{ g}$$

$$V_{\text{PHM}} = \frac{10.4735 - 10.1581}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{0.3154 \text{ g}}{0.99823 \text{ g/mL}} = 0.3159 \text{ mL}$$

$$\rho_{\text{PHM}} = \frac{0.3289 \text{ g}}{0.3159 \text{ mL}} = 1.0409 \text{ g/mL}$$

$$V_{\text{PHM}} = \frac{0.5034 \text{ g}}{\rho_{\text{PHM}}} = \frac{0.5034 \text{ g}}{1.0409 \text{ g/mL}} = 0.4336 \text{ mL}$$

$$V = \text{Área} \times \text{Espesor} \quad E = \frac{V}{A} = \frac{0.4839}{\pi(2.5)^2} = 2.46 \times 10^{-2} \text{ cm} \approx 250 \mu\text{m}$$

La densidad del Kelex 100:

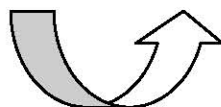
$$\rho_{\text{Kelex}} = \frac{0.7994 \text{ g}}{0.9 \text{ mL}} = 0.89 \text{ g/mL} \approx 0.9 \text{ g/mL}$$

La concentración del Kelex 100 $\left[\frac{mmol}{g} \right]$

$$C = \frac{m_{Kelex} 1000}{M.M._{Kelex} m_T} = \frac{\rho_{Kelex} V_{Kelex} 1000}{M.M._{Kelex} \rho_{PHM} V_{PHM}}$$

$$C = \frac{\rho_{Kelex} 1000}{M.M._{Kelex} \rho_{MPH}} = \frac{V_{Kelex}}{V_{PHM}} = 2.9 \times \frac{V_{Kelex}}{V_{PHM}}$$

$$C = 2.9 \times \frac{V_{Kelex}}{V_{PHM}} \quad \text{Fracción en volumen}$$



Una vez que las fracciones del volumen del extractante fueron determinados según lo descrito en la sección experimental 4.4.9. Se procedió a hacer el mismo tratamiento matemático que el caso de las PIM, pero en este caso, no se observó ningún valor crítico en los valores de las fracciones de volumen Φ_c , lo cual es concordante con lo observado en la siguiente grafica de permeabilidad en función de la concentración de extractante.

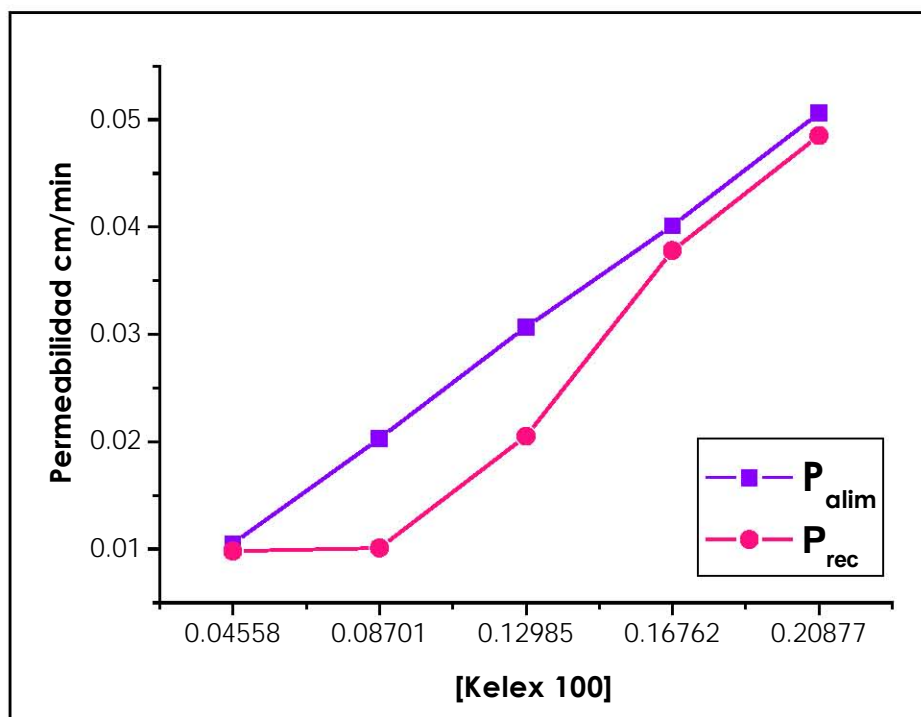
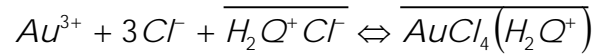


Fig. No. 5.18 Permeabilidad en función de la concentración de Kelex 100.

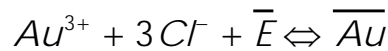
Un hecho notable en la gráfica 5.18 es la ausencia de un valor mínimo de concentración necesario para que el transporte se verifique (percolation threshold) notado especialmente en el caso de P_{alim} . Este hecho es indicativo de un mecanismo de difusión facilitada. Los valores bajos de P_{rec} que podrían sugerir un valor crítico deben estar relacionados con dificultades en la movilidad y liberación de la especie transportada dadas las características del medio. Con el fin de evaluar los parámetros característicos de este tipo de transporte se decidió aplicar en lo sucesivo el modelo de Danesi⁽⁶⁾ dado que éste se ha aplicado satisfactoriamente en membranas líquidas soportadas y MPI⁽⁶⁾.

Modelo de Danesi aplicado a la PHM:

Considerando el equilibrio de extracción (demostrado en la sección siguiente):



Escrito en forma simplificada como:



Con una constante de equilibrio dada por:

$$K = \frac{[\overline{Au}]_{if}}{[Au^{3+}]_{if} [Cl^-]_{if}^3 [\overline{E}]_{if}} \quad (1)$$

Las ecuaciones de flujo de especie a través de la disolución acuosa de alimentación (J_a) y de la membrana (J_m) están dadas por:

$$J_a = \frac{D_a}{d_a} = ([Au^{3+}] - [Au^{3+}]_{if}) \quad (2)$$

$$J_m = \frac{D_o}{d_o} ([\overline{Au}]_{if} - [\overline{Au}]_{is}) = \frac{D_o}{d_o} [\overline{Au}]_{if} \quad (3)$$

De acuerdo con Danesi no se consideró el flujo en la disolución de recuperación dado el bajo valor de coeficiente de distribución en la interfase membrana-disolución de recuperación que favorece la liberación del analito. Combinando la ecuación 1 y 3 se tiene:

$$J_m = \frac{D_o}{d_o} K [Au^{3+}]_{if} [Cl^-]^3 [\bar{E}]_{if}$$

$$J_m \frac{d_o}{D_o} = K [Au^{3+}]_{if} [Cl^-]^3 [\bar{E}]_{if} \quad (4)$$

Y empleando la ecuación (2) se tiene:

$$J_a \frac{d_a}{D_a} = ([Au^{3+}] - [Au^{3+}]_{if})$$

$$[Au^{3+}]_{if} = [Au^{3+}] - \frac{d_a}{D_a} J_a \quad (5)$$

En condiciones de estado estacionario se cumple que $J_a = J_m = J$ y entonces:

$$\frac{d_o}{D_o} J = K [Au^{3+}]_{if} [Cl^-]^3 [\bar{E}]_{if} \left([Au^{3+}] - \frac{d_a}{D_a} J_a \right)$$

$$J \frac{d_o}{D_o} + \frac{d_a}{D_a} K [Cl^-]^3 [\bar{E}]_{if} = K [Au^{3+}] [Cl^-]^3 [\bar{E}]_{if}$$

En donde

$$J = \frac{[Au^{3+}] K [Cl^-]_{if}^3 [\bar{E}]_{if}}{\frac{d_o}{D_o} + \frac{d_a}{D_a} K [Cl^-]_{if}^3 [\bar{E}]_{if}}$$

$$\Delta_o = \frac{d_o}{D_o} \quad y \quad \Delta_a = \frac{d_a}{D_a}$$

Por lo que:

$$P = \frac{J}{[Au^{3+}]} = \frac{K [Cl^-]_{if}^3 [\bar{E}]_{if}}{\Delta_o + \Delta_a K [Cl^-]_{if}^3 [\bar{E}]_{if}}$$

O bien:

$$P = \frac{K [Cl^-]_{if}^3 \frac{[H_2Q^+ Cl^-]}{[H_2Q^+ Cl^-] + \Delta_o}}{\Delta_a K [Cl^-]_{if}^3 \frac{[H_2Q^+ Cl^-]}{[H_2Q^+ Cl^-] + \Delta_o}} \quad \text{ó} \quad \frac{1}{P} = \frac{1}{\Delta_a} + \frac{\Delta_o}{K [Cl^-]_{if}^3} \frac{1}{[H_2Q^+ Cl^-]}$$

De acuerdo con el desarrollo anterior se graficó $\frac{1}{P}$ vs $\frac{1}{[H_2Q^+ Cl^-]}$, y se realizó un análisis de regresión lineal a los datos. En la tabla 5.15 se muestran los valores de los parámetros obtenidos. Se observó que los valores obtenidos son comparables con los reportados para algunas PIM en la literatura **(23)**.

Parámetro	Valor
Δ_a	$10^{3.62} \frac{s}{m}$
Δ_o	$10^{5.55} \frac{s}{m}$

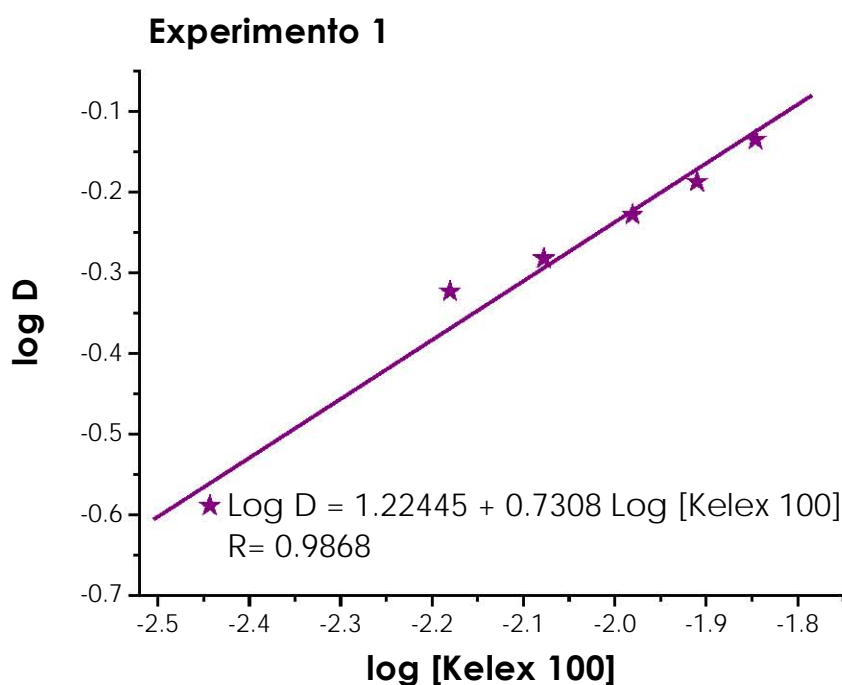
Tabla No. 5.14 Parámetros del proceso de difusión.

6.4 Extracción sólido-líquido

Para determinar la especie de oro que es transportada a través de las membranas, se requiere conocer el número de moléculas de extractante que participan en el transporte del metal.

Mediante la extracciones sólido- líquido se puede conocer el número de moléculas a partir de la pendiente obtenida al graficar $\log D = f(\log [\text{Extractante}])$.

Trazando el logaritmo del coeficiente de distribución contra el logaritmo de la concentración total del extractante en la fase de la membrana ($\log D = f(\log [\text{Extractante}])$), se obtuvo una línea recta con una pendiente igual a n y un intercepto igual al $\log K_{\text{ext}} + (p-n) \log [\text{Cl}^-]$. Los experimentos fueron realizados por duplicado a 25 ± 2 °C. La figura No. 5.19 muestra los datos de la extracción en fase sólida.



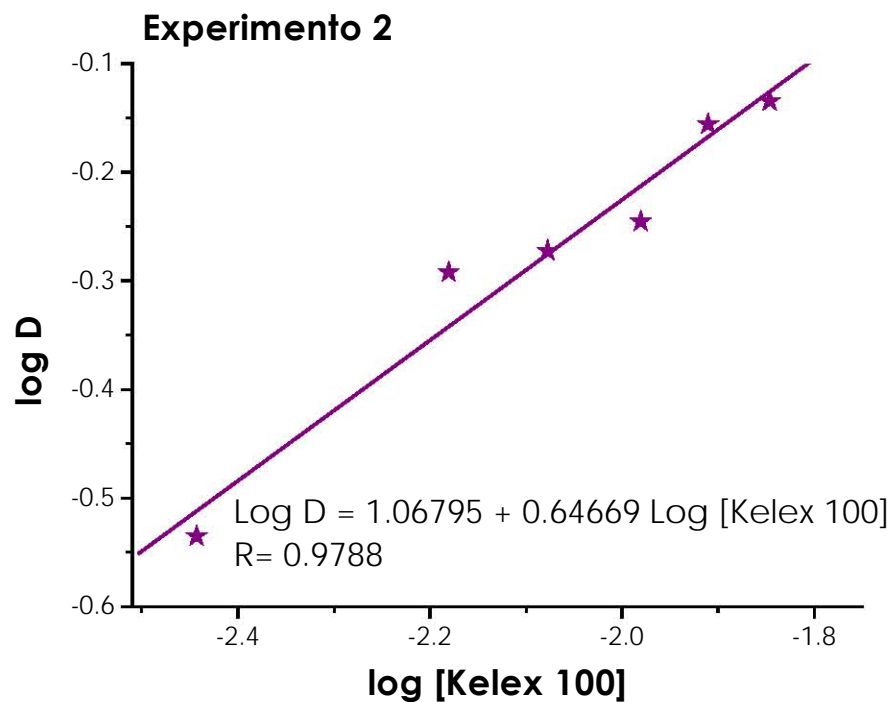
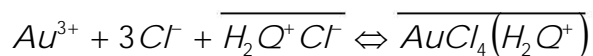


Fig. No. 5.19 Gráficas de $\log D = f(\log [\text{Extractante}])$.

Los valores de n , fueron: 0.73 y 0.64 siendo el promedio un valor de 0.69 ± 0.04 . Esta evaluación indicó que la reacción global de extracción es:

(7)



El logaritmo de las constantes de equilibrio de la extracción determinadas fue de 1.22 y 1.07 teniendo un valor promedio de 1.15 ± 0.1 .

6.5 Espectroscopia infrarroja

Con el fin de proponer una posible estructura para la membrana polimérica híbrida, se realizaron los espectros de infrarrojo, de los reactivos y de la membrana blanco (sin Kelex 100). En las tablas siguientes se muestran las bandas características de los grupos funcionales presentes, además los espectros infrarrojo correspondientes.

Modo vibracional	Frecuencia cm^{-1}
$\nu_{\text{a}}\text{OH}$	3286 sh
$\nu_{\text{as}}\text{Si}(\text{CH}_3)$	2965 m
$\nu_{\text{a}}\text{Si}(\text{CH}_3)_2$	2915 sh
$\delta_{\text{as}}\text{Si}(\text{CH}_3)_2$	1412 w, br
$\delta_{\text{s}}\text{Si}(\text{CH}_3)_2$	1261 vs
$\nu_{\text{as}}\text{SiOSi}$	1100 br
$\nu_{\text{as}}\text{SiOSi}$	1010 br
$\nu\text{SiO}(\text{H})$	860 sh cadena terminal
$\rho\text{Si}(\text{CH}_3)_2, \nu_{\text{as}}\text{SiC}_2$	797 vs
$\nu_{\text{a}}\text{SiC}_2$	698 sh

Tabla No. 5.15 Bandas características del poldimetilsiloxano.

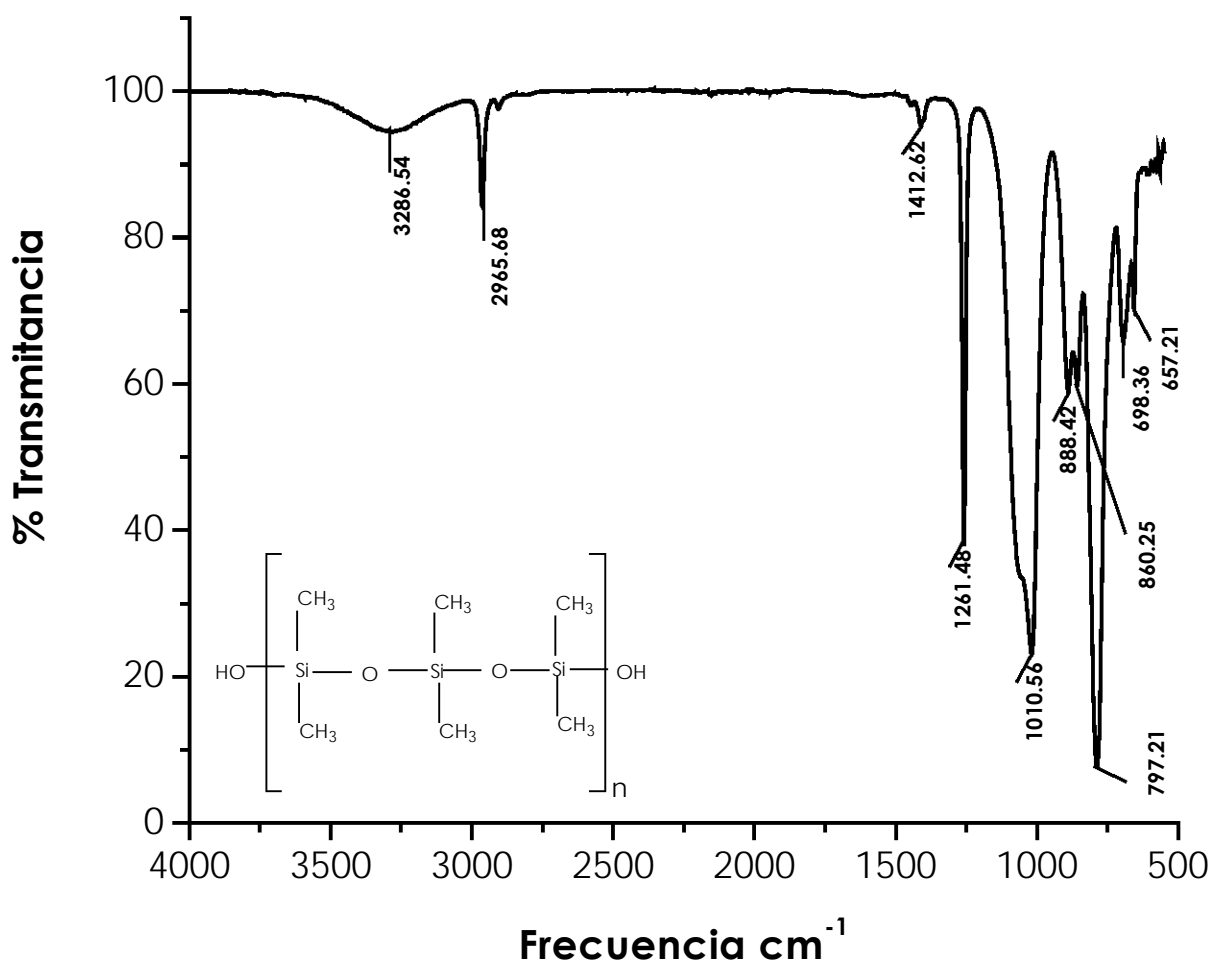


Fig. No. 5.20 Espectro infrarrojo del poldimetilsiloxano.

Modo vibracional	Frecuencia cm ⁻¹
$\nu_{as}NH_2$	3369 vw
ν_aNH_2	3298 vw
$\nu_{as}CH_3$	2960 m
$\nu_{as}CH_2$	2918 m
ν_aCH_3	2881 m
ν_aNH_2	1603 sh
ν_aC-CH_3	1390 m
$\nu C-N$	1165 m
$\nu_{as}SiO-R$	1074 vs
$\nu_{as}C-O-Si$	857 vw
βNH	791 sh
$\nu C-Si$	771 vs

Tabla No. 5.16 Bandas características del 2-aminopropiltriétoxisilano.

Abreviaturas: vs, muy fuerte; s fuerte; m, mediana; w, débil; vw, muy débil; sh, hombro; b, broad; ν , alargamiento; β , en el plano bendig; δ , deformación; ρ , rocking; s, modo de vibración simétrico; as modo vibración asimétrico.

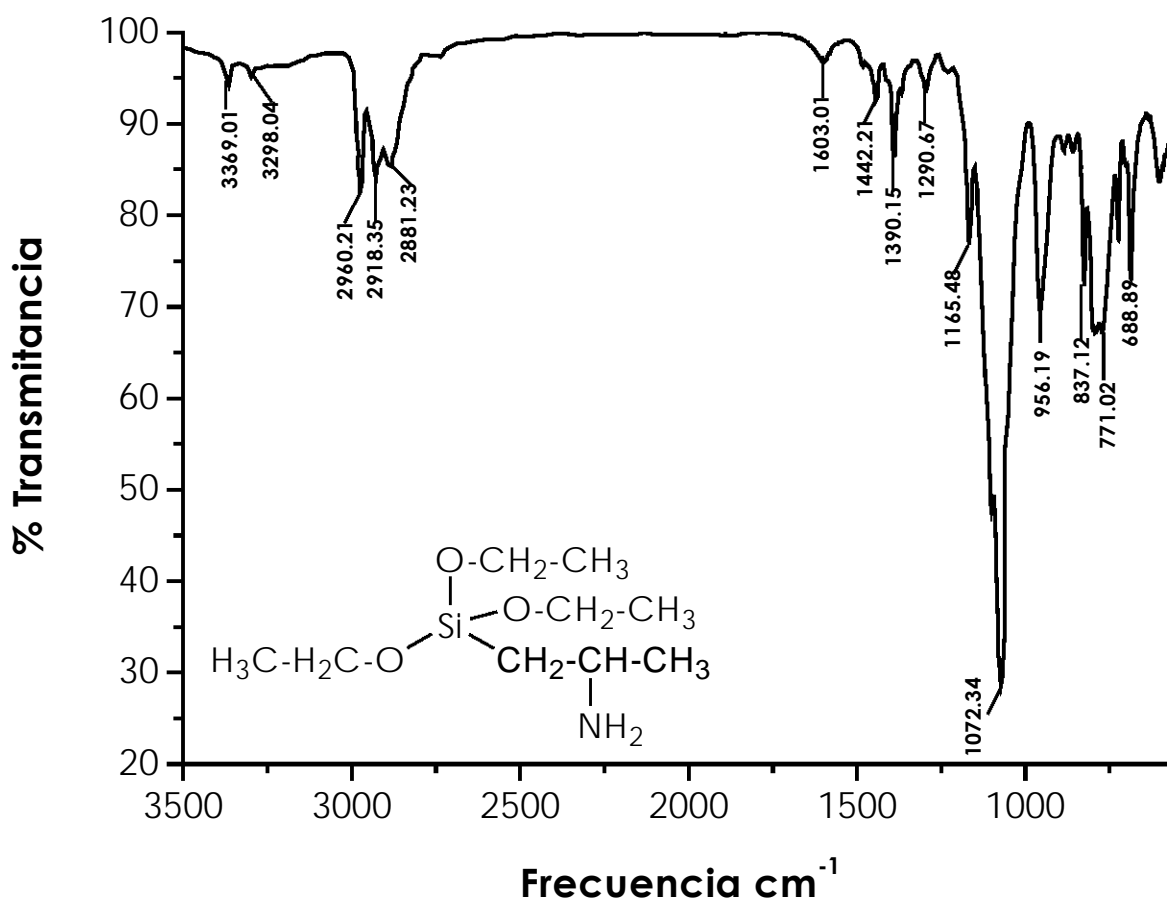


Fig. No. 5.21 Espectro infrarrojo del 2-aminopropiltriethoxisilano.

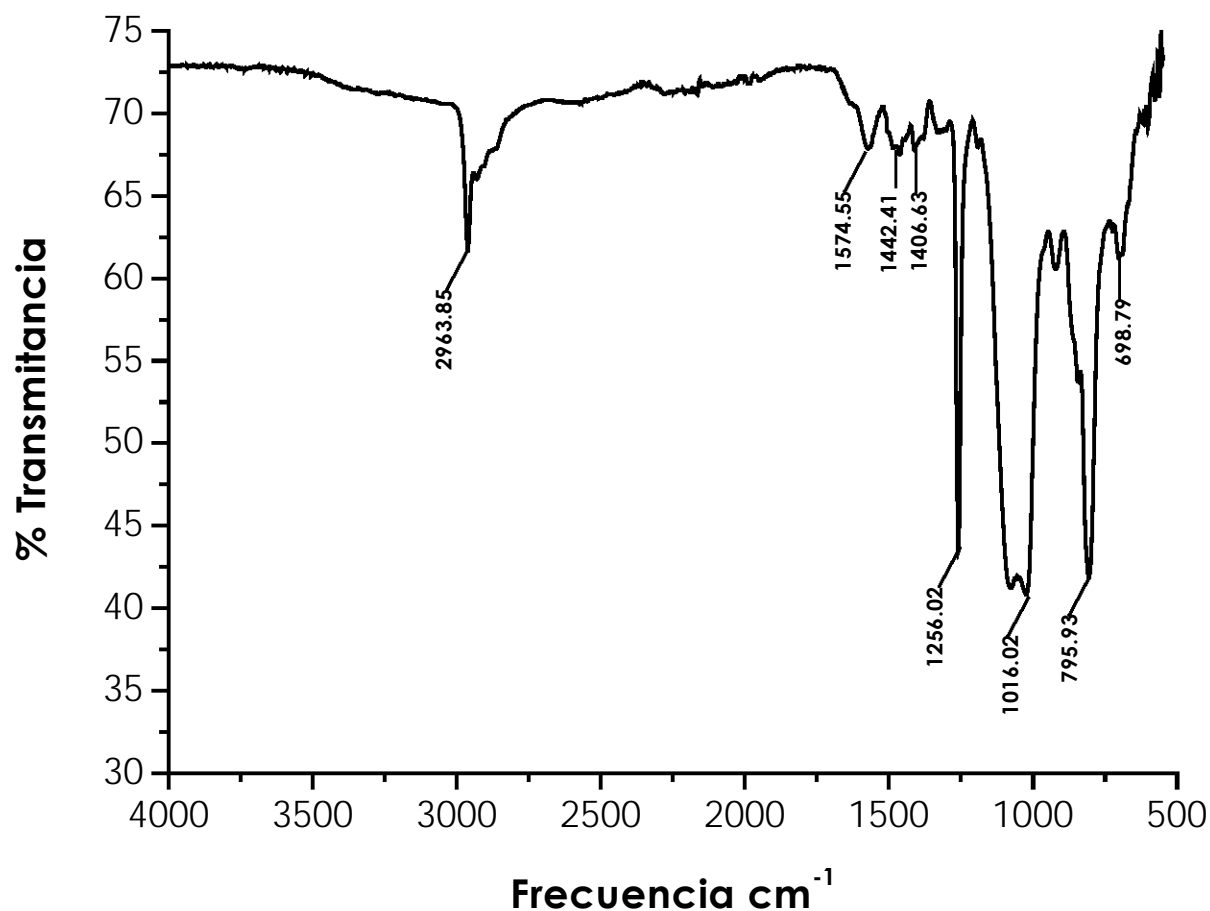


Fig. No. 5.22 Espectro infrarrojo la membrana sin Kelex 100.

Comparando los espectros de los reactivos de partida con el espectro de la membrana ya formada sin el acarreador Kelex 100, se observa que la banda de 3286 cm⁻¹ (ν_{aOH})(polidimetilsiloxano) desaparece; las bandas del 2-aminotrietoxisilano cambian de la siguiente manera: la señal de 2918 cm⁻¹ disminuye notablemente, la señal correspondiente al grupo NH₂ sufre un desplazamiento 1603 cm⁻¹ a 1574cm⁻¹, la banda de 1442 cm⁻¹ aumenta en % T, la banda característica al enlace C-O-Si de 1165 cm⁻¹

desaparece, al igual que la señal de 1074 cm^{-1} correspondiente al enlace Si-O-R.

Lo anterior apoya la idea de que la reacción de formación de la membrana (polimerización) es a través de la salida del grupo etoxi del 2-aminopropiltriethoxisilano, y la respectiva formación de etanol según una reacción sol-gel típica del tipo:

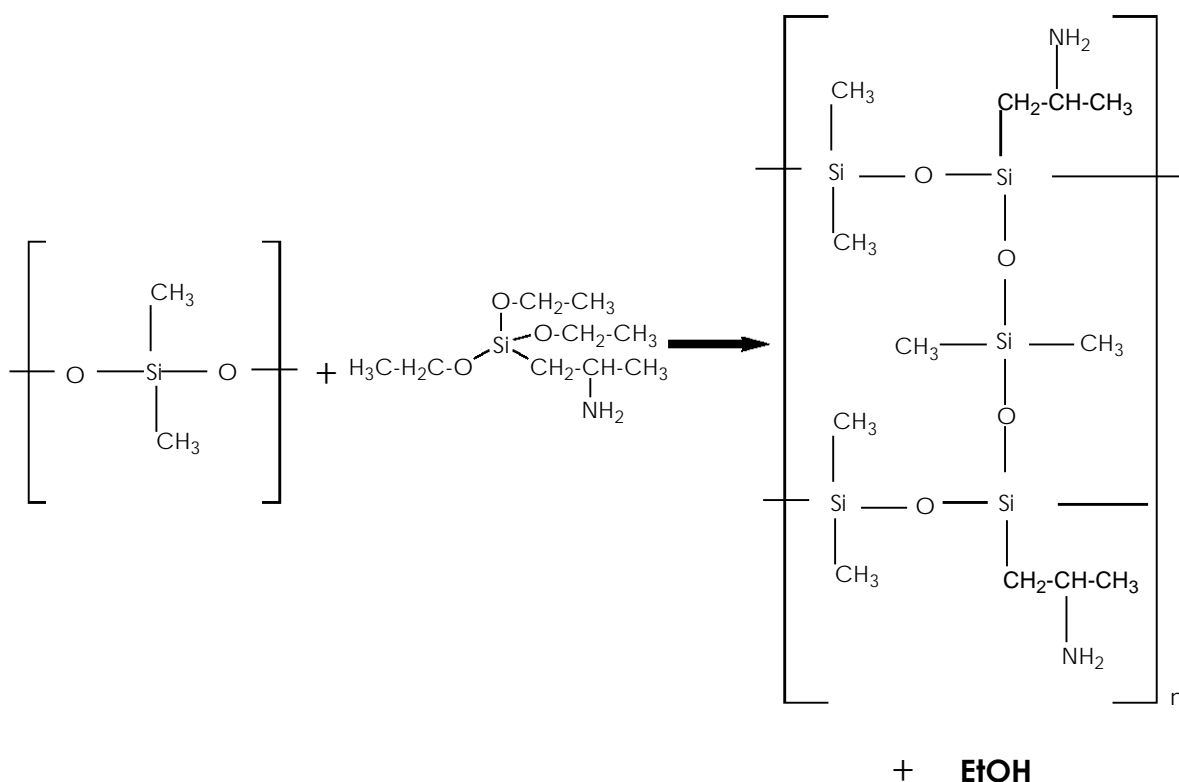


Fig. No. 5.23 Reacción de formación de la membrana polimérica híbrida.

7. CONCLUSIONES

7.1 Conclusión general

Se desarrolló un método de remoción/separación de Au (III) en medio de HCl usando como acarreador la 8-hidroxiquinoleína sustituida comercial Kelex 100, tanto en una membrana polimérica de inclusión como en una membrana polimérica híbrida. En condiciones óptimas (alimentación: HCl 1M, recuperación: NaCl 0.1M, membrana: 0.0807 g de Kelex 100, 0.0440 g de triacetato de celulosa y 0.1250 g de 2-Nitrofenil octil éter) se logró transportar 95% de oro de una solución inicial de 10^{-4} M a la fase de recuperación en 300 min utilizando la PIM; mientras que sólo el 61% de oro fue transportado a la fase de recuperación por la MPH en el mismo tiempo empleando condiciones óptimas (alimentación: HCl 1M, recuperación: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.05 M, membrana: 0.0502 g de Kelex 100, 0.5006 g de polidimetilsiloxano hidroxil terminal y 0.2495 g 2-aminopropiltrietoxisilano).

En el medio de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.05 M la PIM (270 min) tuvo transporte del 62%, siendo este resultado comparable al resultado obtenido con la MPH. Esto pese a ser la MPH más gruesa respecto a la PIM. Sin embargo al utilizar NaCl como fase de recuperación, la PIM mostró permeabilidades mayores con respecto a la MPH (el NaCl como disolución de recuperación no mostró éxito en el caso de la MPH). A su vez, la PIM mostró

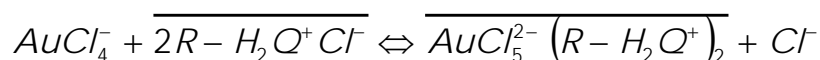
una estabilidad mucho mayor (16 ciclos de 6 h) a la MPH (3 ciclos de 6 h). Otra diferencia importante entre ambas membranas fue el mecanismo de transporte: mientras que en las MPI el oro es llevado a la fase de salida mediante el transporte facilitado denominado: **“salto a sitio-fijo”**, en las MPH se realiza mediante un transporte facilitado denominado: **“difusión del acarreador”**.

7.2 Conclusiones particulares

MPI:

- * Se desarrolló un método de separación para Au (III) de medios de HCl usando como acarreador Kelex 100 en una MPI. Dicho sistema permitió el transporte de oro en un medio de ácido clorhídrico 0.1 M (*chechar este valor, ¿no es 1M?*) de 90% a 95% en un tiempo de 6 h. También permitió la separación selectiva de oro de disoluciones de Au (III)-Cu (II), debido a que al oro no logró ser transportado sólo el Cu en un 80%, y de disoluciones de Au (III)-Zn (II), en las cuales el oro es transportado en un 90%, sin observarse transporte apreciable de zinc. Estas membranas poliméricas de inclusión muestran una buena eficiencia en un tiempo de vida de 90 h.

- * El transporte de oro en el sistema de la MPI obedece a una ecuación de percolación con valor de exponente crítico de uno y con un valor de parámetro crítico de 0.154. Estos valores sugieren un sistema de percolación continua con sitios fijos distribuidos aleatoriamente. La distancia de oscilación del acarreador sobre su posición fija muestra un valor de 1.6 nm.
- * La extracción de oro con Kelex 100 puede explicarse a través del equilibrio



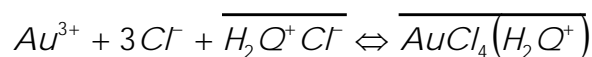
con un valor del logaritmo de la constante de equilibrio de 5.5 ± 0.1 .

- * El diagrama de solubilidad de Teas y la caracterización de la MPI por espectroscopia de mapeo de FTIR fueron de gran utilidad en la comprensión de las interacciones entre los componentes de la membrana y ayudaron en la interpretación de los perfiles de transporte hallados y confirmaron el análisis de percolación. De esta forma pudo establecerse una relación entre la estructura de la PIM y sus propiedades de transporte.

MPH:

- * Se logro la síntesis de una membrana híbrida con característica mecánicas adecuadas.

- * Se desarrolló un método de separación para Au (III) de medios de HCl usando como acarreador Kelex 100 en una MH. Dicho sistema permitió el transporte de oro en un medio de ácido clorhídrico 1.0 M de 60% a 65% en tiempo de 6 h. También permitió la separación selectiva del oro de soluciones de mezclas: Au (III)-Cu (II), (51% de oro transportado) y Au (III)-Zn (II), (71%). Estas membranas híbridas muestran una buena eficiencia en un tiempo de vida corto de 18 h.
- * El transporte de oro obedece a una ecuación de difusión de acarreador que se ajusta bien al modelo de Danesi con valores de Δ_a de $10^{3.62} \frac{s}{m}$ y Δ_o de $10^{5.55} \frac{s}{m}$.
- * La extracción de oro con Kelex 100 puede explicarse a través del equilibrio



con un valor del logaritmo de la constante de equilibrio de 1.15 ± 0.1

- * Los resultados de FTIR permiten afirmar que la formación de la MPH se realiza a través de una reacción típica de sol-gel en la que hay liberación del grupo etoxi del 2-aminopropiltriétoxosilano para conformar una estructura entrecruzada.

8. REFERENCIAS

1. A. F. M. Barton, CRC Handbook of solubility parameters and other cohesion parameters. CRC Press, Inc. Boca Raton: 1983. p 343.
2. B. Côté, G. P. Demopoulos, New 8-hydroxyquinoline derivative extractants for platinum group metals separation. Part 3: Pt(IV) extraction equilibria and stripping. *Solvent Extr. Ion Exch.*, 12 (3) (1994): 517-540.
3. C. A. Edmondson, J. J. Fontanella, Free volume and percolation in S-SEBS and fluorocarbon proton conducting membranes. *Solid State Ionics*, 152-153 (2002): 355-361.
4. C. Fontás, R. Tayeb, S. Tingry, M. Hidalgo, P. Seta, Transport of platinum(IV) through supported liquid membrane (SLM) and polymeric plasticized membrane (PPM), *J. Membrane Sci.*, 263 (2005): 96-102
5. C. M. Hansen. The three dimensional solubility parameter – key to paint component affinities: I. Solvents, plasticizers, polymers, and resins. *J. Paint. Tech.*, 39 (505) (1967): 104-117.
6. Danesi Pier R., Separation of metal species by supported liquid membranes, *Separation and technology*, 19(11&12), pp.857-894, 1984-85.
7. D. R. Nelson. Recent developments in phase transitions and critical phenomena. *Nature*, 269 (1979): 379-383.
8. Eduardo Rodríguez de San Miguel and Josefina de Gyves. Study on the structural modifications promoted by

- plasticizer influence that effect transport mechanisms in polymer inclusion membranes (artículo en preparación, 2005).
9. E. L. Cussler, A. Rutherford and B. Abhoyjit, On the limits of facilitated diffusion, *J. Membrane Sci.* 43 (1989): 149-164.
 10. Elliott, B. J., Brinson, W. W., Bowman, C. N. Pseudo-crown ethers as fixed site carriers in facilitated transport membranes *J. Membr. Sci.* 168 (2000), 109-119.
 11. F. J. Feher, D. A. Newman, J. F. Walzer, *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, 111, 1743.
 12. G. Tishchenko, M. Bleha, diffusio permeability of hybrid chitosan/polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS™) membranes to amino acids.
 13. Ho Bum Park, Jang Ki Kim, Sang Yong Nam, Young Moo Lee, Imide-siloxane block copolymer/silica hybrid membranes: preparation, characterization and gas.
 14. http://www.azom.com/details.asp?ArticleID=920#_Silanes
 15. <http://www.chemweb.com>
 16. <http://www.fortuecity.com/athena/girls/2148/geología>
 17. <http://www.funam.org.ar/extraccionoro.htm>
 18. <http://www.geocites.com/peridotete>
 19. <http://www.lenntech.com/espanol/tabla-periodica/Au.htm>
 20. <http://www.quimica/metales.com>
 21. INFO COMM, Información de Mercado sobre productos básicos, UNCTAD.

22. J. Burke, Solubility Parameters: Theory and Application. In: AIC Book and Paper Group Annual. Craig Jensen, Editor. Volume 3, 13-58 (1984).
23. J. C. Aguilar, M. Sánchez-Castellanos, E. Rodríguez de San Miguel, J. de Gyves, Cd(II) and Pb(II) extraction and transport modeling in SLM and PIM systems using Kelex 100 as carrier, J. Membrane Sci. 190 (2001): 107-118.
24. Jornadas Técnicas sobre reciclado de aparatos eléctricos y electrónicos (RELEC 03), El puerto de Santa María Cadiz, Septiembre de 2003.
25. J. P. Teas. Graphic analysis of resin solubilities. J. Paint. Tech., 40 (516) (1968): 19-25.
26. Kaiser, H. Schimidt, H. Boettner, Preparation of membranes based on heteropolysiloxanes, J. Membr. Sci. 22 (1985) 257-268.
27. Kislik and A.M. Eyal, Hibrid liquid membrane (HLM) and soport liquid membrane (SLM) Based transport of titanium (IV), J Membr. Sci. 111(1996), pp. 273- 281.
28. K. M. White, B. D. Smith, P. J. Duggan, S. L. Sheahan, E. M. Tyndall, Mechanism of facilitated saccharide transport through plasticized cellulose triacetate membranes, J. Membrane Sci., 194 (2001): 165-175.
29. Li, Guizhi; Wang, L.; Ni, Hanli; Pittman, Polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) polymers and copolymer: A review. Journal or inorganic and Organometallic Polymers, 11(2001)123.

30. M. Sugiura, Effect of polyoxyethylene n-alkyl ethers on carrier-mediated transport of lanthanide ions through cellulose triacetate membranes. *Sep. Sci. Technol.*, 27(2) (1992): 269-276.
31. M.L. et al. Organic-inorganic membranes prepared from polyether diamine and epoxy silane, *Journal of Membrane Science* 159 (1999) 197-207.
32. Molecular Modeling Pro. Version 5.1.7. Norgwyn Montgomery Software, Inc. 2003.
33. Monroy, B. M. Caracterización de las membranas poliméricas de inclusión para la separación de indio. Tesis de Maestría, Facultad de Química, UNAM. México 2002.
34. M. Sahimi. Applications of percolation theory. Taylor & Francis. Bristol. 1994.
35. M. Shafiquil Alam, K. Inoue, Extraction of rhodium from other platinum group metals with Kelex 100 from chloride media containing tin. *Hydrometallurgy*, 46 (1997): 373-382.
36. Mulder Marcel, Basic Principles of membrane technology, Ed Kluwer Academic Publisher, Holanda 1991.
37. N.A. Plate, T.I. Lebedeva, G:A: Shandrjuk, L.M. Kardivarenka, V.V. Bagreev; On the mechanism of metal ions facilitated transport through pseudo-liquid membranes *J. Membr. Sci.* 104 (1995), 197-203.
38. Nguyen Hu Chung, Masaaki Tabata, Selective extraction of gold (III) in the presence of Pd(II) and Pt(IV) by salting-out of the mixture of 2-propanol and water, *Talanta* 58 (2002) 927-933.

39. Normann li, Plasticizing effect of permeates on the selectivity of polymeric membranes, *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development* vol. 8 no. 3, pp 281-286 (1969).
40. Nuñez Gaytan M. E., Tesis doctoral, estudio de la extraccion de Au (III) con acarreadores selectivos en sistemas de membranas poliméricas; Facultad Química, UNAM (en redacción).
41. Paugam, M. F., Buffle, J., Comparison of carrier-facilitated copper (II) ion transport mechanisms in a supported liquid membrane and in a plasticized cellulose triacetate membrane. *J. Membr. Sci.* 147 (1998), 207-215.
42. Puigdomenech, I. *Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms (Medusa 2.0 software)*. Inorganic Chemistry, Royal Institute of Technology, 1999.
43. R. Tayeb, C. Fontás, M. Dhahbi, S. Tingry, P. Seta, Cd(II) transport across supported liquid membranes (SLM) and polymeric plasticized membranes (PPM) mediated by Lasalocid A, *Sep. Purif. Technol.*, 42 (2) (2005): 189-193.
44. Shan-Yang, L., Ko-Shan, C., Lian, R., Organic esters of plasticizers affecting the water absorption, adhesive property, glass transition temperature and plasticizer permanence of Eudragit acrylic film, *J. of controlled release*, 68 (2000) 343.
45. Schow, A. J., Peterson, R. T., Lamb, J. D., Polymer inclusion membranes containing macrocyclic carriers for use in cation separations. *J. Membr. Sci.* 111 (1996), 291-295.

46. S. N. A. Ashrafizadeh, G. P. Demopoulos, Formation of W/O microemulsion in the extraction system Rh(II)-HCl-Kelex 100 and its impact on Rh(III) distribution. *J. Colloid Int. Sci.*, 173 (1995): 448-459.
47. S. Pandey, R. Bajpai and S. C. Datt, A microhardness test to study plasticization in environmentally affected polypropylene. *Polym. Test.*, 10(2) (1991): 111-116.
48. Spas D. Kolev, Yukio Sakai, Robert W. CatrattII, Rohani Paimin, Ian D. Potter, Theoretical and experimental study of palladium (II) extraction from hydrochloric acid solution into aliquat 366-PVC membranes, *Analytical Chimica Acta*, vol. 413, pp. 241-246 (2000).
49. W. Y. Hsu, J. R. Barkely and P. Meakin. Ion percolation and insulator-to-conductor transition in a Nafion perfluorosulfonic acid. *Macromolecules*, 13 (1980): 198-200.
50. X. Tongwen, Y. Weihua, H. Binglin, Ionic conductivity threshold in sulfonated poly(phenylene oxide matrices: a combination of three-phase model and percolation theory. *Chem. Eng. Sci.*, 56 (2001): 5343-5350, and references there in.
51. Y. A. Elabd, E. Napadensky, J. M. Sloan, D. M. Crawford, C. W. Walker, Triblock copolymer ionomer membranes. Part I. Methanol and proton transport. *J. Membrane Sci.*, 217 (2003): 227-242.

52. Y. Shirosaki et al. In vitro cytocompatibility of MG63 cell on chitosan-organosiloxane hybrid membrane, biomaterials 26(2005) 485-493.