



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**TRANSPORTE DE CADMIO EN MEMBRANAS POLIMÉRICAS
DE INCLUSIÓN Y MEMBRANAS HÍBRIDAS
SEMI-INTERPENETRANTES EMPLEANDO ALIQUAT 336
COMO ACARREADOR**

Tesis

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICA**

PRESENTA

LAILA MARÍA MORENO OSTERTAG



MÉXICO, D.F.

2012



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Dra. Josefina De Gyves Marciniak

VOCAL: Dra. Luz Elena Vera Ávila

SECRETARIO: Dr. Eduardo Rodríguez de San Miguel Guerrero

1er. SUPLENTE: Dra. Evangelina Camacho Frías

2° SUPLENTE: M. en C. Silvia Citlalli Gama González

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: LABORATORIO 113,
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO, FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM.**

ASESOR DEL TEMA:

Dra. Josefina De Gyves Marciniak

SUSTENTANTE:

Laila María Moreno Ostertag

Agradecimientos

A mis padres, Javier y Christa, que me han dado todo y sin los cuales no estaría aquí. En todos los sentidos. Gracias por TODO.

A Javi, el mejor hermano del mundo. Te amingen un xxxxxx.

A Roberto, por lo que hemos compartido.

A mi familia ampliada, lejos y cerca. A mis abuelas por consentirme cada una a su manera.

A la Dra. Josefina De Gyves, por aceptarme en su grupo de trabajo y darme tantas oportunidades, por su confianza, su tiempo y esos merecidos jalones de orejas. Con mucha admiración.

Al Dr. Eduardo Rodríguez, por su infinita generosidad y buen humor, y su genial espíritu científico.

A mis hermanas Quiahui, Gaby y Lynette (y bebé), ustedes son mi luz.

A todos los de la jardinera y anexas: Toño, Pato, Stefy, Rock, Óscar, Ro, Iván, Blanca, Izas, Toche, Bruno y Carlos, por hacer de mi licenciatura un paseo, aguantarme en el estrés y en el relax y estar siempre ahí.

A mis amigos y maestros del 113: María José, Erik, Leo, Juan, Marquito, Ana, Diana, Alex, Jonathan, Xóchitl, Aura y Lucía por sus enseñanzas, consejos y paciencia, y en especial a quienes tomaron mis muestras y un largo etcétera.

A Maru y Nadia, por ser mis hadas madrinas en la facultad y mucho más que eso.

A mis maestros de la Facultad de Química, por animarme a continuar cada día.

Y a toda la gente buena que se ha cruzado en mi camino.

Agradecimientos

A la Q. Nadia Munguía Acevedo (Facultad de Química), por su amplia y acertada ayuda, capacitación y consejos prácticos brindados a lo largo de todo el trabajo experimental.

A la M. en C. Norma Ruth López Santiago (Facultad de Química), por su ayuda y paciencia en el manejo del electrodo selectivo de cloruros.

Al M. en C. Marco Antonio Vera Ramírez (UAM-I), por la realización de los espectros de RMN en sólidos y las fructíferas discusiones de caracterización.

A la M. en C. Rosa Isela Del Villar (USAI, Facultad de Química), por la realización de los espectros de RMN en líquidos.

Al Subprograma 127 “Formación Básica en Investigación” por el apoyo otorgado durante la realización de esta tesis.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo otorgado durante la realización del trabajo escrito, a través del proyecto no. 180110 intitulado “Síntesis y caracterización de nuevas membranas poliméricas conductoras iónicas para protones y especies metálicas”.

Al Gobierno del Estado de Veracruz por el apoyo otorgado a lo largo de la licenciatura, a través del Sistema Estatal de Becas.

Índice

Lista de abreviaturas	1
Lista de tablas	3
Lista de figuras	4
Resumen	7
1. Introducción	8
2. Antecedentes.....	11
2.1 Cadmio	11
2.2 Membranas poliméricas.....	13
2.2.1 Membranas líquidas soportadas (SLMs).....	15
2.2.2 Membranas poliméricas de inclusión (PIMs).....	16
2.2.3 Membranas híbridas semi-interpenetrantes (SIHMs)	17
2.2.4 Transporte de cadmio mediante membranas: estado del arte	19
2.2.4.1 Separación mediante SLMs.....	20
2.2.4.2 Separación mediante PIMs	20
2.2.4.3 Otros	21
2.2.5 Componentes de una membrana	23
2.2.5.1 Soporte polimérico	23
2.2.5.2 Extractante o acarreador	24
2.2.5.3 Plastificante	29
2.2.6 Factores a considerar en el desempeño de una membrana	32
2.2.6.1 Estabilidad mecánica y química	32
2.2.6.2 Morfología	32
2.2.6.3 Flujo y permeabilidad	34
2.2.6.4 Selectividad	36
2.2.7 Mecanismos de transporte.....	37
2.3 Cadmio: química en disolución	41
3. Objetivos.....	43
Objetivo general	43
Objetivos específicos	43
4. Hipótesis	44

5. Metodología.....	45
5.1 Reactivos.....	45
5.1.1 Membranas.....	45
5.1.2 Soluciones.....	45
5.1.3 Estándares	46
5.1.4 Otros	46
5.2 Equipos	46
5.3 Procedimiento experimental.....	47
5.3.1 Preparación de membranas	47
5.3.1.1 Membranas poliméricas de inclusión (PIMs).....	47
5.3.1.2 Membranas híbridas semi-interpenetrantes (SIHMs)	47
5.3.2 Experimentos de transporte.....	48
5.3.3 Determinación de especies metálicas por FAAS.....	49
5.3.4 Determinación de iones cloruro mediante el electrodo selectivo	50
6. Resultados y discusión	51
6.1 Preparación de PIMs	51
6.2 Optimización de las fases acuosas de alimentación y recuperación.....	52
6.3 Preparación de SIHMs	61
6.4 Permeabilidad y flujo	62
6.5 Estabilidad.....	66
6.6 Modelo de transporte: justificación experimental.....	71
6.7 Selectividad	72
6.8 Caracterización	72
6.8.1 Espectroscopía de FTIR	72
6.8.2 RMN	75
7. Conclusiones y perspectivas	86
Apéndices.....	88
Apéndice A. Ejemplo de curva de calibración para cadmio en FAAS	88
Apéndice B. Metodología para la determinación de iones cloruro mediante el electrodo selectivo	90
Referencias bibliográficas.....	91

Lista de abreviaturas

<i>ACM</i>	Membrana activada compuesta (plural ACMs)
<i>AFM</i>	Microscopía de Fuerza Atómica
<i>Aliquat 336</i>	Cloruro de tricapril metil amonio
<i>ATR</i>	Reflexión total atenuada
<i>BLM</i>	Membrana líquida de bulto (plural BLMs)
<i>BuDC18C6</i>	Butildiciclohexano-18-corona-6
<i>CMPO</i>	Óxido de carbamoil metil fosfina
<i>CP-MAS</i>	Cross-Polarization Magic Angle Spinning
<i>CTA</i>	Triacetato de celulosa
<i>Cyanex 272</i>	Ácido bis(2,4,4-trimetilpentil)fosfínico
<i>Cyanex 302</i>	Ácido bis(2,4,4-trimetilpentil)monotiofosfínico
<i>D2EHDTPA</i>	Ácido di-(2-etilhexil)ditiofosfórico
<i>D2EHPA</i>	Ácido di-(2-etilhexil)fosfórico
<i>DBBP</i>	Dibutil butil fosfonato
<i>DBS</i>	Sebacato de dibutilo
<i>DC18C6</i>	Diciclohexano-18-corona-6
<i>DCDMS</i>	Diclorodimetilsilano
<i>DCM</i>	Diclorometano
<i>DOP</i>	Diocil ftalato
<i>ELM</i>	Membrana líquida de emulsión (plural ELMs)
<i>FAAS</i>	Espectroscopía de Absorción Atómica de Flama
<i>FTIR</i>	Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier

<i>HPDEC-MAS</i>	High Power Decoupling Magic Angle Spinning
<i>ISA</i>	Ajustador de fuerza iónica
<i>ISE</i>	Electrodo selectivo de iones
<i>Kelex 100</i>	7-(4-etil-1-metiloctil)-8-hidroxiquinolina
<i>LIX 84®-I</i>	2-hidroxi-5-nonilacetofenona oxima
<i>MES</i>	Ácido 4-morfolinoetanosulfónico
<i>NPOE, 2-NPOE</i>	2-nitrofenil octil éter
<i>NPPE, 2-NPPE</i>	2-nitrofenil pentil éter
<i>PET</i>	Tereftalato de polietileno
<i>PIM</i>	Membrana polimérica de inclusión (plural PIMs)
<i>PLM</i>	Membrana líquida polimérica (plural PLMs)
<i>PPM</i>	Membrana polimérica plastificada (plural PPMs)
<i>ppm</i>	Partes por millón
<i>PVC</i>	Poli(cloruro de vinilo)
<i>RMN</i>	Resonancia Magnética Nuclear
<i>SEM</i>	Microscopía Electrónica de Barrido
<i>SIHM</i>	Membrana híbrida semi-interpenetrante (plural SIHMs)
<i>SLM</i>	Membrana líquida soportada (plural SLMs)
<i>SX</i>	Extracción por solventes
<i>TBP</i>	Fosfato de tri-n-butilo
<i>TDPNO</i>	N-óxido de 4-(1'-n-tridecil)piridina
<i>TIMM</i>	Microscopía de Mapeo por Transmisión Infrarroja
<i>TODGA</i>	<i>N,N,N',N'</i> -tetraoctildiglicolamida
<i>TOPO</i>	Óxido de tri-n-octil fosfina
<i>TEHP</i>	Fosfato de tris(2-etilhexilo)
<i>TEOS</i>	Tetraetil ortosilicato
<i>TOA</i>	Tri-n-octilamina

Lista de tablas

Tabla 2.1. Extractantes empleados en estudios conducidos con PIMs [14].	24
Tabla 6.1. Composición y propiedades de las PIMs preliminares.	51
Tabla 6.2. ANOVA para los parámetros de las rectas $\ln \frac{[Cd(II)]_{a,t}}{[Cd(II)]_{a,0}} = f(t)$ y $\ln \left(1 - \frac{[Cd(II)]_{r,t}}{[Cd(II)]_{a,0}} \right) = f(t)$ para PIMs.	64
Tabla 6.3. ANOVA para los parámetros de las rectas $\ln \frac{[Cd(II)]_{a,t}}{[Cd(II)]_{a,0}} = f(t)$ y $\ln \left(1 - \frac{[Cd(II)]_{r,t}}{[Cd(II)]_{a,0}} \right) = f(t)$ para SIHMs.	65
Tabla 6.4. Porcentaje de Cd(II) en las fases de alimentación y recuperación a $t = 24$ horas de acuerdo con el número de ciclo sobre las mismas PIMs.	69
Tabla 6.5. Porcentaje de Cd(II) en las fases de alimentación y recuperación a $t = 24$ horas de acuerdo con el número de ciclo sobre las mismas SIHMs.	70
Tabla 6.6. Asignación de las señales del espectro de ^{13}C . El número entre paréntesis indica el carbono de cada compuesto que origina la señal.	77
Tabla 6.7. Nomenclatura de unidades de Si y desplazamiento químico en NMR [44]. R es cualquier grupo orgánico o inorgánico.	79
Tabla A.1. Concentraciones estimadas y reales de los puntos de la curva de calibración de Cd en HCl 0.1 M.	88
Tabla A.2. Valores de absorbancia para los puntos de la curva de calibración de Cd en HCl 0.1 M.	89

Lista de figuras

<i>Fig. 2.1. Flujo del cadmio en suelo, plantas y la cadena alimenticia [7].</i>	12
<i>Fig. 2.2. Representación esquemática de un sistema de dos fases separadas por una membrana [12].</i>	13
<i>Fig. 2.3. Hidrólisis y condensación del DCDMS [23].</i>	19
<i>Fig. 2.4. Entrecruzamiento: reacción entre DCDMS y TEOS.</i>	19
<i>Fig. 2.5. Aumento en la concentración de extractante: formación de canales para el flujo de solutos [24].</i>	26
<i>Fig. 2.6. Estructura química del Aliquat 336.</i>	27
<i>Fig. 2.7. Estructura química de (a) 2-NPOE y (b) 2-NPPE.</i>	29
<i>Fig. 2.8. Esquema del transporte acoplado de un catión (M^+) o de un anión (M^-) a través de una PIM. C es el acarreador y X un ion acoplado soluble en agua. $[M^+]$, $[M^-]$, $[X]$ y $[X^+]$ representan la concentración analítica total de cada soluto en el seno de la fase acuosa. a) El soluto es un catión y se co-transporta con un anión. b) El soluto es un catión y se contra-transporta con un catión. c) El soluto es un anión y se contra-transporta con un anión. d) El soluto es un anión y se co-transporta con un catión [14].</i>	38
<i>Fig. 2.9. Transporte de Cd(II) con Aliquat 336 como extractante. (a) Transporte de la especie $CdCl_3$. (b) Transporte de la especie $CdCl_4^{2-}$.</i>	40
<i>Fig. 2.10. Transporte de $CdCl_2$ con Aliquat 336 como extractante.</i>	40
<i>Fig. 2.11. Abundancia relativa de especies de Cd(II) bajo las condiciones experimentales, en función del pH.</i>	41
<i>Fig. 2.12. Abundancia relativa de especies de Cd(II) a pH 0-10, en función de la concentración de cloruros.</i>	42
<i>Fig. 5.1. Sistema de celda de transporte con agitación.</i>	49

Fig. 6.1. Extracción y recuperación de Cd(II) en función del tiempo, variando la composición de la membrana. Alimentación: HCl 1 M; recuperación: HCl 3 M.....	53
Fig. 6.2. Extracción y recuperación de Cd(II) en función del tiempo, variando la naturaleza del compuesto donador de Cl ⁻ en la fase de alimentación. Alimentación: HCl y NaCl 1 M; recuperación: HCl y NaCl 3 M.	54
Fig. 6.3. Extracción y recuperación de Cd(II) en función del tiempo, variando la naturaleza del compuesto donador de Cl ⁻ en la fase de alimentación. Alimentación: HCl y NaCl 0.5 M; recuperación: en todos los casos agua destilada.	55
Fig. 6.4. Extracción y recuperación de Cd(II) en función del tiempo, variando la concentración de Cl ⁻ en la fase de alimentación. Alimentación: (a) NaCl 0.5 M, (b) NaCl 1 M; (c) NaCl 3 M; recuperación: en todos los casos agua destilada.....	56
Fig. 6.5. Extracción y recuperación de Cd(II) en función del tiempo, variando la composición de la fase de recuperación. Alimentación: en todos los casos NaCl 1 M; recuperación: (a) H ₂ O, (b) MES 10 ⁻² M (pH 6), (c) EDTA 10 ⁻² M (pH 4).	58
Fig. 6.6. Comparación de la acumulación de Cd(II) en el interior de la membrana. Alimentación: en todos los casos NaCl 1 M; recuperación: (a) H ₂ O, (b) MES 10 ⁻² M, (c) EDTA 10 ⁻² M.....	60
Fig. 6.7. Extracción y recuperación de Cd(II) en función del tiempo en una SIHM. Alimentación: NaCl 1 M; recuperación: EDTA 10 ⁻² M.....	62
Fig. 6.8. (●) Solución de alimentación: $\ln \frac{[Cd(II)]_{a,t}}{[Cd(II)]_{a,0}} = f(t)$; (▲) Solución de recuperación: $\ln \left(1 - \frac{[Cd(II)]_{r,t}}{[Cd(II)]_{a,0}} \right) = f(t)$. Alimentación: NaCl 1 M; recuperación: EDTA 10 ⁻² M. (a) PIM; (b) SIHM.	63
Fig. 6.9. Combinación de $\ln \frac{[Cd(II)]_{a,t}}{[Cd(II)]_{a,0}} = f(t)$ y $\ln \left(1 - \frac{[Cd(II)]_{r,t}}{[Cd(II)]_{a,0}} \right) = f(t)$ en función de t, para PIMs. Alimentación: NaCl 1 M; recuperación: EDTA 10 ⁻² M.	64
Fig. 6.10. (a) Extracción y (b) reextracción de Cd(II) en función del tiempo y del número de ciclos sucesivos sobre las mismas PIMs. (c) Extracción y (d) reextracción sobre las mismas SIHMs. El número de la leyenda corresponde al número del ciclo.	68
Fig. 6.11. Gráfico comparativo de la eficiencia terminal de PIMs y SIHMs según el número de ciclo.	70
Fig. 6.12. Espectro de FTIR de las PIMs preliminares 1-5.	73

<i>Fig. 6.13. Espectro de FTIR-ATR de TEOS, mezcla de polisiloxanos sin TEOS y mezcla de polisiloxanos con TEOS añadido.</i>	<i>74</i>
<i>Fig. 6.14. Espectro de ¹³C de una SIHM (RMN de sólidos). CP-MAS a 8 kHz, pulso de contacto 2 ms.</i>	<i>75</i>
<i>Fig. 6.15. Estructuras de los componentes orgánicos de las PIMs y SIHMs sintetizadas. (a) 2-NPOE; (b) CTA [42]; (c) Aliquat 336.</i>	<i>76</i>
<i>Fig. 6.16. Espectro de ²⁹Si de una SIHM (RMN de sólidos). HPDEC-MAS a 8 kHz.</i>	<i>78</i>
<i>Fig. 6.17. Espectro de ²⁹Si de una SIHM (RMN de sólidos). HPDEC-MAS a 5 kHz. Intervalo reducido de -30 a -150 ppm.</i>	<i>81</i>
<i>Fig. 6.18. Espectro de ¹³C de la mezcla de polisiloxanos con TEOS (RMN de líquidos).</i>	<i>82</i>
<i>Fig. 6.19. Espectro de ¹H de la mezcla de polisiloxanos con TEOS (RMN de líquidos).</i>	<i>83</i>
<i>Fig. 6.20. Espectro de ¹³C de la mezcla de polisiloxanos gelificada (RMN de sólidos). CP-MAS a 8 kHz, pulso de contacto 2 ms.</i>	<i>84</i>
<i>Fig. 6.21. Espectro de ²⁹Si de la mezcla de polisiloxanos gelificada (RMN de sólidos). CP-MAS a 8 kHz, pulso de contacto 10 ms.</i>	<i>85</i>
<i>Fig. A.1. Curva de calibración para Cd en HCl 0.1 M.</i>	<i>89</i>
<i>Fig. B.1. Curva de calibración para Cl: potencial en función de log [Cl⁻].</i>	<i>90</i>

Resumen

El cadmio es un metal tóxico para el medio ambiente y los seres humanos. Por ello, se han desarrollado diferentes técnicas para separarlo y recuperarlo a partir de fuentes secundarias, como las pilas usadas. Una de estas metodologías es el uso de membranas poliméricas.

El presente trabajo es un estudio comparativo de la eficiencia de transporte y separación de este metal empleando dos tipos diferentes de membranas: membranas poliméricas de inclusión y membranas híbridas semi-interpenetrantes. Las condiciones que ejercieron una influencia en estos parámetros fueron tanto la composición de las membranas como la de las fases acuosas de alimentación y recuperación en las que se halla el catión metálico.

1. Introducción

Las técnicas químicas de separación han evolucionado a lo largo de varios cientos de años, encontrando un notable avance en el siglo XX, cuando aparte de las tradicionales destilación, filtración, precipitación y extracción de diversas clases, se desarrollaron herramientas e instrumentación novedosas como cromatografía, electroforesis y, notoriamente, membranas a base de polímeros.

Las membranas no son un concepto nuevo: desde el siglo XIX [1] se sabe que la membrana celular es una parte fundamental de la mínima unidad viviente, puesto que la delimita físicamente y sirve como un “filtro” al entorno de la misma. Como tal, las membranas biológicas representan un ejemplo importante de aplicación en el transporte selectivo no sólo de biomoléculas, sino también de iones; el equilibrio de sodio y potasio dentro de la célula está cuidadosamente regulado por una proteína integral de membrana que lleva por nombre “bomba de sodio-potasio”.

Aun así, las membranas resultan de una simplicidad considerable comparadas con tecnologías anteriormente mencionadas, que requieren de instrumentación especializada, reactivos costosos y mano de obra calificada, o bien cantidades muy grandes de disolventes orgánicos. Por ello, se han considerado como una alternativa real en procesos de separación y su estudio se ha visto fuertemente impulsado en el último medio siglo.

Efectivamente, la tecnología de membranas se ha desarrollado a lo largo del siglo pasado: en 1906, Bechhold creó las primeras membranas para microfiltración, hechas de nitrocelulosa, las cuales fueron mejoradas por Zgismondy y Bachmann. En los siguientes 40 años, la fabricación se aplicó con otro polímero, el acetato de celulosa, y sentó las bases para una manufactura creciente impulsada por la necesidad de agua purificada en la Europa devastada por la Segunda Guerra Mun-

dial. Sin embargo, aunque ya se conocían los principios de funcionamiento, los procedimientos de ósmosis seguían siendo complicados debido a la inestabilidad y selectividad pobre de las membranas; hasta que, a principios de los años 60, Loeb y Sourirajan lograron crear membranas microporosas ultradelgadas, relativamente resistentes y que convirtieron a la ósmosis inversa en una tecnología práctica, y a la electrodiálisis en una realidad médica. Entre 1960 y 1980 se lograron avances a pasos agigantados en la tecnología de membranas, que van desde el empaquetamiento (fibra hueca, capilares) hasta la selectividad y el desarrollo de nuevas técnicas, como la separación de gases (en los años 90), la pervaporación y la recuperación de metales, caso que nos concierne en este estudio. [2, 3]

En cuanto a las membranas poliméricas para el transporte facilitado de iones, podemos mencionar que en las últimas cuatro décadas ha surgido una gran variedad de ellas, por ejemplo: membranas líquidas (entre las que se hallan las membranas líquidas soportadas, SLMs, por sus siglas en inglés), membranas poliméricas de inclusión (PIMs, por sus siglas en inglés) y membranas híbridas semi-interpenetrantes (SIHMs, por sus siglas en inglés), cuyas particularidades serán abordadas más adelante.

Al día de hoy existe una gran cantidad de trabajos relacionados con los diversos tipos de membranas sintéticas empleados para la recuperación de iones metálicos; todos ellos demuestran que las SLMs poseen una gran selectividad pero una estabilidad pobre; las PIMs resultan ser un poco más durables que las SLMs, pero asimismo conllevan grandes problemas de desempeño a largo plazo, limitando por ello su aplicación a nivel industrial. Las membranas híbridas, poco estudiadas todavía, surgen con el afán de mejorar dichas propiedades manteniendo un flujo aceptable del soluto en cuestión.

En específico, en la separación del cadmio se han usado diversos extractantes comerciales entre los cuales se distinguen diversas aminas. Es así que en la literatura se reporta el empleo de Aliquat 336 [4-6], una amina cuaternaria, con varios tipos de membranas; no obstante, hasta la fecha no se había estudiado la extracción de cadmio con este acarreador en una membrana híbrida orgánica-inorgánica

(SIHM), siendo éste uno de los objetivos principales del presente trabajo. Asimismo, como parte de este estudio se optimizaron los parámetros de eficiencia (permeabilidad, selectividad y estabilidad) de las membranas PIM y SIHM sintetizadas. En ambos casos, para el parámetro de permeabilidad se variaron tanto la naturaleza y concentración de las fases acuosas como la composición de la membrana (fase orgánica); para la selectividad se evaluó el transporte del cadmio solo y en presencia de níquel y la estabilidad se determinó a partir de experimentos de reuso de la membrana en múltiples ciclos.

2. Antecedentes

2.1 Cadmio

El cadmio (Cd) es un metal de transición de número atómico 48 cuyo peso atómico es de 112.4 uma. Se halla en el grupo 12 de la tabla periódica, entre el zinc y el mercurio, con los que comparte ciertas similitudes, y a los cuales se halla asociado en yacimientos minerales. Este elemento no se encuentra de forma libre en la naturaleza sino en forma de sulfuro de cadmio (CdS en sus dimorfos greenockita y hawleyita), y en mucho menor medida como cadmoselita (CdSe), monteponita (CdO) y otavita (CdCO₃) [7]; no obstante, ninguno de estos compuestos representan una fuente significativa del metal, por lo que se prefiere su extracción como subproducto de la minería de zinc.

En su estado elemental el cadmio es un metal blanco lustroso, ligeramente azulado, muy dúctil y maleable y que puede ser fácilmente cortado con un cuchillo. Es relativamente volátil; sus puntos de fusión y ebullición son 321°C y 767°C, respectivamente [7, 8]. Su estado de oxidación estable es +2, aunque también es posible encontrarlo como Cd⁺. Se presenta en forma de ocho isótopos, de los cuales sólo tres son estables (¹¹⁰Cd, ¹¹¹Cd y ¹¹²Cd).

Aunque su uso ha disminuido con el refuerzo de leyes ambientales (en especial en los países desarrollados), el cadmio sigue siendo ampliamente usado en diversas aplicaciones; la más importante es la fabricación de baterías de níquel-cadmio (alrededor del 80%), seguida de pigmentos, recubrimientos anticorrosión (el uso más extendido hasta los años 60) y estabilizadores para polímeros [9].

Cada año se vierten al ambiente entre 20 000 y 25 000 toneladas de cadmio, de las cuales es difícil estimar qué porcentaje proviene de fuentes naturales y cuánto de emisiones antropogénicas, aunque se calcula que al menos la mitad se debe a la acción humana [7]. Una fuente importante de contaminación es la presencia de cadmio en menas de fosfatos, que se emplean para producir fertilizantes: de este modo, el cadmio llega a los suelos de cultivo y entra en la cadena alimenticia. El ciclo completo del cadmio y su intercambio entre el suelo y los seres vivos se muestra en la fig. 2.1.

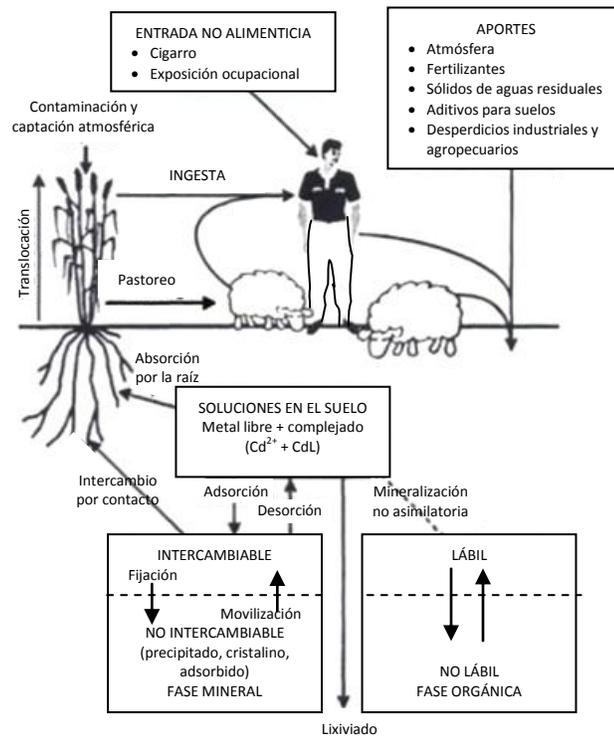


Fig. 2.1. Flujo del cadmio en suelo, plantas y la cadena alimenticia [7].

De este modo, así como a través de la vía respiratoria, el cadmio entra al organismo causando estragos en diversos órganos; en orden de afectación destacan los riñones y el hígado, así como el sistema óseo. También se le considera causante de diversos tipos de cáncer, como el de próstata. El mecanismo de permanencia en el cuerpo humano radica en la facilidad con la que este metal se enlaza a las llamadas metalotioneínas sustituyendo a otros oligoelementos. Una dieta

baja en hierro y zinc hace más veloz un proceso de intoxicación crónica. Ciertos alimentos concentran cadmio en mayor medida que otros, como los mariscos, ciertos cereales (arroz y trigo), papa, lechuga y cacahuates. Las personas fumadoras incurren en un doble riesgo, pues aumentan la absorción de este elemento a través de los pulmones, presumiblemente en hasta 1 μg por cigarrillo.

La Organización Mundial de la Salud (OMS) ha determinado una ingesta semanal tolerable de cadmio de 7 μg por kg de peso [10] y el límite en agua potable se estableció en la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994 como 0.005 ppm [11].

2.2 Membranas poliméricas

En general, una membrana es una barrera semipermeable (y usualmente selectiva) o interfase entre dos fases. Esto se muestra de manera esquemática en la fig. 2.2.

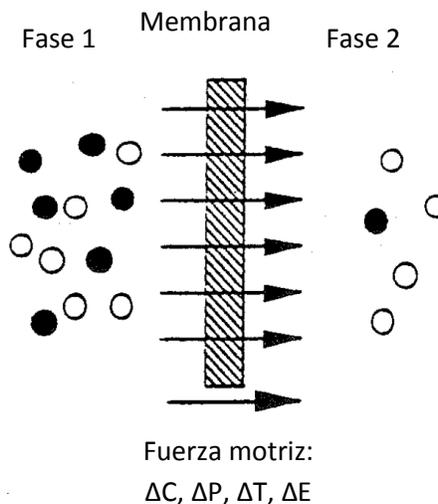


Fig. 2.2. Representación esquemática de un sistema de dos fases separadas por una membrana [12].

La fase 1 se llama también fase de alimentación o “contracorriente”, mientras que la fase 2 es la de recuperación o de “salida”. Es posible lograr una separación siempre que la membrana transporte a uno de los componentes más rápidamente que otro u otros, independientemente del mecanismo químico o físico.

En términos generales, los objetivos de una separación química son los siguientes:

- Concentración
- Purificación
- Fraccionamiento
- Mediación de reacciones

Debe hacerse notar que el transporte de uno o más solutos a través de una interfase será siempre un proceso que consumirá energía en forma de calor o trabajo mecánico, pues los componentes se mezclan espontáneamente si la energía de mezclado es menor a la de éstos por separado. En teoría, la energía aplicada deberá ser al menos igual que la energía libre de mezclado:

$$W_{min} \geq \Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad \dots ec. (2.1)$$

Aunque en la práctica la energía necesaria será varias veces mayor que este valor mínimo, W_{min} [12].

No obstante, la inversión energética en los procesos de membranas se mantiene en niveles bajos, haciéndolas una opción viable para muchos casos de separación.

La separación por membranas tiene varias ventajas que pueden resumirse en los siguientes puntos:

- La separación se lleva a cabo de manera continua
- El consumo de energía es relativamente bajo
- Puede acoplarse a otras técnicas
- La separación procede bajo condiciones suaves

- Reusable
- Las propiedades de la membrana se pueden modular modificando su composición

Sin embargo, también es necesario mencionar las desventajas, que representan retos a superar:

- Tiempo de vida limitado
- Degradación de la membrana
- En algunos casos, selectividad y/o flujo pobre
- Costos de síntesis elevados
- Obstrucción (fouling)

Por supuesto, estas características dependen de cada sistema en particular, por lo que pueden o no ser aplicables [12].

2.2.1 Membranas líquidas soportadas (SLMs)

Las membranas líquidas se dividen en tres tipos, a saber: membranas líquidas de bulto (BLMs), membranas líquidas de emulsión (ELMs) y membranas líquidas soportadas (SLMs), siendo estas últimas las que más éxito lograron en la separación de metales a lo largo de muchos años.

Las SLMs consisten en un soporte polimérico microporoso impregnado con un solvente orgánico que contiene un extractante, a través de fuerzas capilares. Este arreglo ha mostrado una alta selectividad y buenos flujos de transporte para diferentes iones metálicos [6, 13]; sin embargo, las fuerzas responsables de la retención del extractante son débiles, y la membrana pierde estabilidad y su buen desempeño debido a mecanismos varios como fuerzas de corte laterales, formación de emulsiones o pérdida del extractante hacia las fases acuosas [14], y por consiguiente, no suelen emplearse a gran escala.

El mecanismo comúnmente aceptado para el transporte de solutos en una SLM es la disolución-difusión: el soluto se disuelve en la membrana y difunde a través de ella debido a que se ha impuesto un gradiente de concentración. Este transporte se ve ampliamente mejorado por la adición de un extractante, que reacciona de manera rápida y reversible con el soluto formando un complejo [15].

2.2.2 Membranas poliméricas de inclusión (PIMs)

Paralelamente a las SLMs, Sugiura introdujo en 1980 las membranas poliméricas de inclusión, a las cuales llamó membranas poliméricas con solvente (del inglés, *Solvent Polymeric Membranes*). El nombre PIM se acuñó debido a que en su seno se inmovilizaban extractantes de inclusión. Éstas se caracterizan por ser notoriamente más durables que las SLMs, manteniendo las ventajas de estas últimas; además, ha sido posible reducir la cantidad de extractante necesario [14], haciendo más económica su aplicación. Aun así, la pérdida de extractante hacia las fases acuosas es un problema recurrente.

Las PIMs se forman colocando en un recipiente adecuado una solución orgánica que contiene un una base polimérica, un plastificante y un extractante, resultando en una delgada película flexible y estable [14]. Hasta el momento, son membranas muy ampliamente usadas y con las cuales se han logrado avances significativos en la recuperación selectiva de diversas especies metálicas [5, 13, 16]. En una PIM, todos los componentes se hallan homogéneamente integrados, al menos a simple vista; diversos análisis con FTIR no muestran signos de formación de enlaces covalentes entre ellos [17, 18], más bien se piensa que su unión se debe a otro tipo de enlaces secundarios tales como hidrofóbicos, Van der Waals o puentes de hidrógeno, que son mucho más fuertes que las tensiones interfaciales o las fuerzas capilares [14]. Como consecuencia, las PIMs gozan de una estabilidad aumentada comparadas con las SLMs [19].

No obstante, con el uso, las PIMs también tienden a perder el extractante. Pues aunque son películas sólidas, el extractante se encuentra en un estado cuasi-

líquido y además está permanentemente en contacto con las fases acuosas de alimentación y recuperación, de modo que la hidrofobicidad y la solubilidad en agua del compuesto elegido como acarreador, así como la composición de dichas fases acuosas, juegan un papel significativo en la difusión del mismo.

2.2.3 Membranas híbridas semi-interpenetrantes (SIHMs)

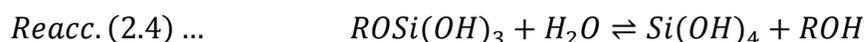
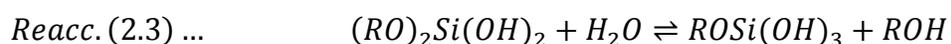
Para superar las mayores limitaciones de las membranas líquidas y de las poliméricas de inclusión se propuso la creación de una nueva clase de membranas *híbridas*, llamadas así porque incorporan materiales tanto orgánicos como inorgánicos, mostrando la combinación un efecto sinérgico positivo comparados con su desempeño por separado: los materiales orgánicos en general tienen asociados serios problemas de estabilidad mecánica, química y térmica; no obstante, los polímeros de naturaleza flexible suelen ser tan económicos que no dejan de ser una opción interesante para gran cantidad de aplicaciones. Por el contrario, los materiales inorgánicos normalmente no forman películas, pero poseen propiedades deseables en una membrana, como resistencia mecánica y térmica, además de resistir ambientes muy corrosivos [20]. Aunque la intención primaria era incrementar efectivamente la resistencia, se ha demostrado que la adición de la fase inorgánica mejora también las propiedades de transporte de las membranas [21].

La síntesis por lo general se realiza mediante un proceso sol-gel en el que se incorpora una red inorgánica a base de silicio a una red polimérica orgánica.

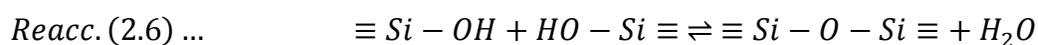
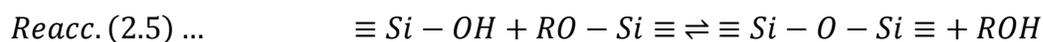
La síntesis sol-gel se usa desde hace muchos años para producir cerámicos y vidrios, y se ha ampliado también a la formación de películas delgadas. Esta última aplicación se debe a la facilidad de cubrir materiales de gran área superficial y de controlar fácilmente la composición para obtener soluciones de homogeneidad y concentración deseadas [22].

Se requiere de un precursor, que puede ser un alcóxido metálico o una sal metálica, el cual se hidrolizará y condensará para finalmente formar una red. Es posible formar redes de silicio a través del siguiente esquema general de reacción [23]:

Hidrólisis



Condensación alcohólica y acuosa



Históricamente se han empleado en mayor medida los alcóxidos metálicos como precursores de las síntesis sol-gel. No obstante, suelen ser difíciles de obtener y de manipular debido a su sensibilidad a la humedad atmosférica. En cambio, las sales metálicas son más económicas y sencillas de manejar y constituyen una buena alternativa para ser convertidas en óxidos y solubilizadas en diversos solventes orgánicos en los que se forman complejos metálicos [23].

La síntesis de la fase inorgánica se puede llevar a cabo a partir del precursor diclorodimetilsilano (DCDMS), el cual se hidroliza y polimeriza como se muestra a continuación:

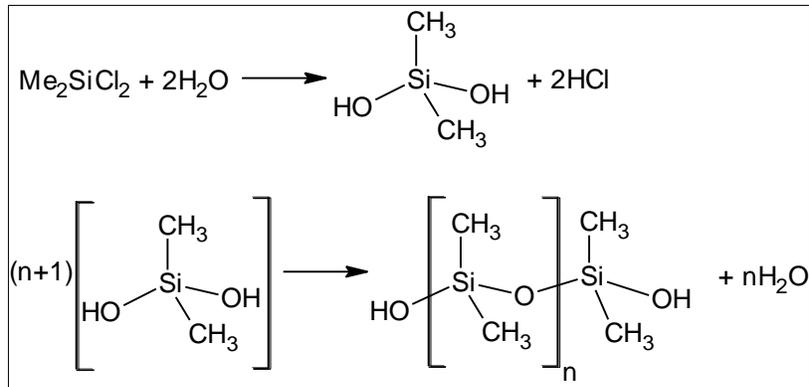


Fig. 2.3. Hidrólisis y condensación del DCDMS [23].

El entrecruzamiento de las cadenas lineales se consigue añadiendo un entrecruzante que puede ser tetraetil ortosilicato (TEOS, también conocido como tetraetoxi silano):

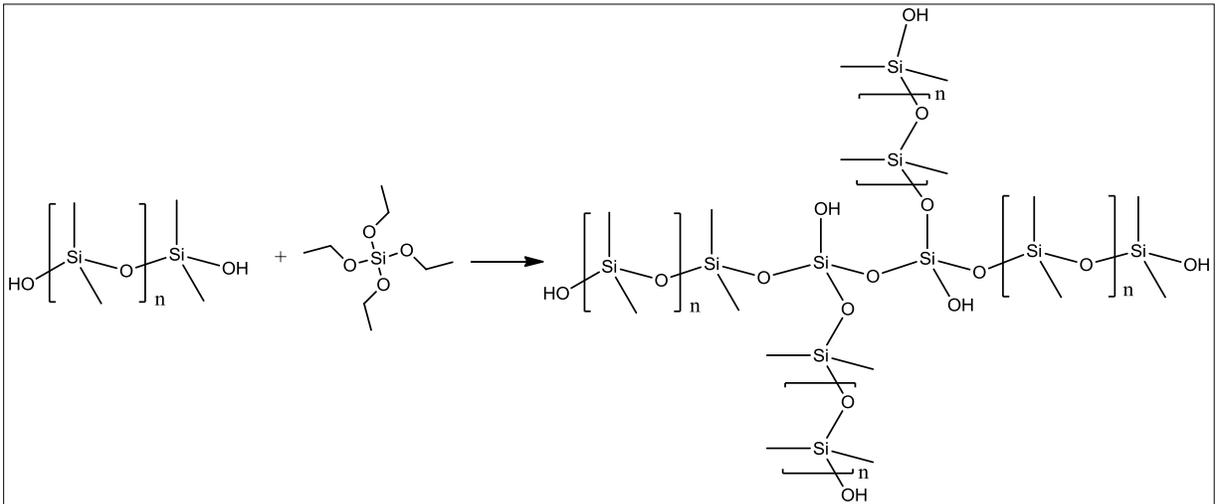


Fig. 2.4. Entrecruzamiento: reacción entre DCDMS y TEOS.

2.2.4 Transporte de cadmio mediante membranas: estado del arte

La bibliografía nos provee de abundantes ejemplos de separación de cadmio a través de membranas como los que se presentan a continuación.

2.2.4.1 Separación mediante SLMs

Altin y Alemdar [6] estudiaron el transporte de Cd(II) a través de membranas líquidas soportadas con Aliquat 336 como acarreador hallando que las condiciones óptimas fueron las siguientes: fase de alimentación HCl 2 M, fase de recuperación EDTA 0.06 M y extractante en concentración 0.1 M. La recuperación máxima fue de 82%, después de 360 minutos. Se optimizó la velocidad del flujo en ambas fases.

2.2.4.2 Separación mediante PIMs

Kebiche-Senhadi et al. [4] recuperaron Cd(II) mediante PIMs empleando Aliquat 336 y D2EHPA. Los porcentajes de recuperación fueron 91.8% y 97.5%, respectivamente, después de 8 horas, aunque en una mezcla de metales la recuperación fue mejor con Aliquat 336, ya que el D2EHPA no mostró selectividad en absoluto. Las PIMs resultaron ser estables aun tras doce ciclos de 8 horas de duración repetidos cada 24 horas. También estudiaron el flujo de Cd(II) en función de la concentración de acarreador, llegando a la conclusión que existe una concentración óptima de alrededor de 50% w/w para D2EHPA y 34% w/w para Aliquat 336; en el caso del primero, el flujo disminuye una vez que se sobrepasa esta concentración, probablemente debido a la alta viscosidad dentro de la membrana, lo cual limita la difusión del complejo ion-acarreador; mientras que para el Aliquat 336, el flujo alcanza un valor constante. Asimismo, se varió el pH de la solución de alimentación, con el resultado de que el flujo fue máximo a pH 4.5 y 7.5 para D2EHPA y Aliquat 336, respectivamente. El transporte mejorado con Aliquat 336 a pH neutro se explica porque la especie CdCl_3^- es más estable, favoreciendo la complejación con el extractante.

Pont et al. [5] sintetizaron PIMs muy similares a las que aquí presentamos, con Aliquat 336 como extractante. Se evaluó el efecto del contenido de extractante y de plastificante; el mayor flujo se obtuvo con 0.3 mg de NPOE (plastificante) y 3 mg/cm² de acarreador. Se observó que aunque la tendencia es esencialmente la

misma cuando la fuente de cloruros es HCl o NaCl, se obtienen mejores resultados con NaCl; no obstante, la diferencia es cada vez menos importante a partir de una concentración de cloruros igual a 0.5 M. También se llegó a la conclusión de que el flujo de Cd aumenta cuando éste se halla en concentraciones entre 0.02 mM y 0.2 mM, mientras que por encima de 0.3 mM, el flujo tiende a disminuir. En realidad, se esperaba que el flujo alcanzara un valor límite debido a la saturación de los sitios activos de la membrana con la especie transportada, y no un decremento; la explicación propuesta habla de la formación de microdominios cristalinos en la vecindad de la interfase membrana-alimentación, los cuales no sólo bloquean la difusión del metal con el acarreador, sino que también incrementan fuertemente la viscosidad en el interior de la membrana. Asimismo, se comprobó que una membrana sin extractante no muestra transporte alguno de Cd, mientras que una concentración bastante baja (0.1 mg/cm^2) es ya capaz de transportar al ion metálico, de lo cual se desprende que esta cantidad está por encima del umbral mínimo a partir del cual el extractante forma canales en el interior de la membrana, útiles para reacciones interfaciales de intercambio [24]; el flujo se incrementó linealmente con la concentración de extractante, llegando a un valor límite cuando ésta alcanzó 2.86 mg/cm^2 . Se probó la separación de Cd y Ni en proporciones similares, provenientes de una batería, logrando un transporte completo del Cd después de 400 minutos, mientras que el Ni permaneció por completo en la fase de alimentación. En una mezcla de Cd con Pb, Ni y Cu, únicamente se extrajo el Cd y 8.5% de Pb, después de 300 minutos [5].

2.2.4.3 Otros

Wang et al. [25] emplearon PLM (membranas líquidas poliméricas, por sus siglas en inglés) para extraer cadmio y cobre. Las PLMs son membranas auto-soportadas que contienen un acarreador, el cual actúa al mismo tiempo como plastificante. Aunque las membranas casi no extrajeron cobre, el porcentaje de recuperación de cadmio fue asimismo bajo, además de lento, pues los experimentos se llevaron a cabo a lo largo de hasta doscientas horas. Las composiciones de

las fases de alimentación y recuperación fueron HCl 2 M y 0.5 M para Cd(II), y HCl 3 M y 0.1 M para Cu(II), respectivamente.

Aguilar et al. [13] sintetizaron SLMs y PIMs con Kelex 100 como acarreador, con el fin de separar selectivamente Pb(II) y Cd(II). Esto se logró satisfactoriamente a pH 6.3, aun teniendo un exceso de Cd 50 veces mayor que el Pb. Resultó más sencillo extraer Cd a partir de nitratos que de cloruros. Aunque las permeabilidades son del mismo orden de magnitud, las SLMs mostraron una clara inestabilidad, pues no pudieron ser reutilizadas.

También Fontàs et al. [24] compararon la eficiencia de PIMs y SLMs sintetizadas ambas con CTA y cinco plastificantes diferentes; para el transporte de Cd se empleó Lasalocid A como extractante. En especial, estudiaron la influencia de la concentración de extractante sobre el flujo, demostrando en PIMs la existencia de una concentración umbral por debajo de la cual no se observa un flujo significativo del ion metálico. Asimismo, tanto en PIMs como en SLMs, el flujo aumenta proporcionalmente con la concentración de extractante, hasta un valor límite.

Por su parte, Resina et al. [21] estudiaron separaciones específicas de metales, en concreto Pt/Pd y Zn/Cd, con Aliquat 336 y con D2EHPA/D2EHDTPA, respectivamente, a través de membranas activadas compuestas (ACM, por sus siglas en inglés) y membranas híbridas. Las ACMs consisten en una estructura multicapa que incluye un soporte no entretejido, una capa macroporosa de polisulfona y una capa delgada y densa de poliamida, una estructura común para membranas usadas en ósmosis inversa. Tanto para las membranas híbridas como para las ACMs, la separación de Zn y Cd es pobre cuando ambas especies se encuentran en concentraciones similares; no obstante, mientras mayor sea la diferencia en la proporción inicial, mejor es la separación: es posible pasar de una proporción de Zn:Cd 5:1 en la solución de alimentación a una proporción 14:1. Esto es explicado mediante la saturación de los sitios activos de la membrana por el Cd, cuya constante de complejación es mayor que la del Zn; en cambio, cuando la concentración de Cd es mucho menor que la de Zn, los iones no son retenidos tan fácilmente y más

bien cruzan la membrana, liberando algunos sitios activos e incrementando así el factor de separación.

2.2.5 Componentes de una membrana

2.2.5.1 Soporte polimérico

El soporte polimérico es aquel compuesto que otorga a la membrana estabilidad estructural y fuerza mecánica. A pesar de que existen numerosos polímeros que se usan en todo tipo de aplicaciones industriales (PET, polietileno, nailon, poliéster, por mencionar algunos), el poli(cloruro de vinilo) (PVC) y el triacetato de celulosa (CTA) son casi los únicos con los que se ha llevado a cabo investigación relacionada con membranas. Aunque se han hecho algunos intentos por modificar la base polimérica, tal parece que hay muchos polímeros cuyas posibilidades en la formación de membranas permanecen inexploradas, probablemente debido a la facilidad que ofrecen tanto el PVC como el CTA para preparar películas delgadas simplemente disolviéndolos en un solvente orgánico adecuado [14].

Los polímeros que soportan una membrana son termoplásticos y consisten en cadenas lineales no entrecruzadas que se separan al disolverlas en un solvente orgánico. La fuerza mecánica de una película delgada termoplástica es la combinación de fuerzas intermoleculares y el proceso de entrelazado. Lo primero determina la flexibilidad o rigidez de la membrana, mientras que lo segundo es el resultado de la difusión aleatoria de las cadenas del polímero a medida que el solvente se evapora. Esto hace posible la formación de una película estable a pesar de la ausencia de enlaces covalentes intermoleculares.

El CTA es un polímero polar derivado de la celulosa; sus grupos hidroxilo y acetilo son capaces de formar puentes de hidrógeno altamente orientados, por lo que tiene un alto grado de cristalinidad y es capaz de hidratarse ligeramente, aunque también por ello es propenso a la hidrólisis. Su gran polaridad y cristalinidad lo hacen incompatible cuando a la membrana se agregan grandes cantidades de un

extractante no polar. Sin embargo, la resistencia mecánica del CTA se atribuye mayormente a su naturaleza cristalina.

En cambio, el PVC, un polímero amorfo, sólo es ligeramente polar debido a la existencia del grupo funcional C-Cl, pero fuerzas de dispersión no específicas son las que dominan las interacciones intermoleculares, haciéndolo muy poco cristalino y prácticamente no se hidrata.

2.2.5.2 *Extractante o acarreador*

El extractante es un componente esencial de las membranas poliméricas, ya que como agente complejante o intercambiador de iones es el responsable de transportar el ion en cuestión a través de la membrana. En efecto, el complejo ion-acarreador o bien el par iónico se solubiliza dentro de la membrana para facilitar su transporte. Se ha demostrado que la ausencia de extractante dificulta o al menos retrasa demasiado el transporte de iones metálicos a través de membranas [5, 13].

Hay cuatro tipos de acarreadores empleados en la extracción líquido-líquido y que también han sido probados en PIMs: básicos, ácidos y quelatantes, neutros o solvatantes y macrocíclicos y macromoleculares. Los más importantes se encuentran resumidos en la tabla 2.1.

Tabla 2.1. Extractantes empleados en estudios conducidos con PIMs [14].

Tipo de acarreador		Ejemplos	Iones objetivo
Básicos	Aminas cuaternarias	Aliquat 336	Au(III), Cd(II), Cr(VI), Cu(II), Pd(II), Pt(IV), sacáridos pequeños, aminoácidos, ácido láctico
	Aminas terciarias	Adogen 364, TOA	Cr(VI), Zn(II), Cd(II), Pb(II)
	Piridina y sus derivados	TDPNO	Ag(I), Cr(VI), Zn(II), Cd(II)
Ácidos y	Hidroxioximas	LIX 84®-I	Cu(II)

quelatantes	Hidroxiquinolina	Kelex 100	Cd(II), Pb(II)
	β -dicetonas	Benzoilacetona, dibenzoilacetona, benzoiltrifluoroacetona	Sc(III), Y(III), La(III), Pr(III), Sm(III), Tb(III), Er(III), Lu(III)
	Ácidos alquil- fosfóricos	D2EHPA, D2EHDPTA	Pb(II), Ag(I), Hg(II), Cd(II), Zn(II), Ni(II), Fe(III), Cu(II)
	Ácidos carboxí- licos	Ácido láurico, Lasalocid A	Pb(II), Cu(II), Cd(II)
Neutros o solvatantes	Ésteres de ácido fosfórico	TBP	U(VI)
	Ésteres de ácido fosfónico	DBBP	As(V)
	Otros	CMPO, TODGA, TOPO, polietilenglicol	Pb(II), Ce(III), Cs ⁺ , Sr(II)
Macrocíclicos y macromole- culares	Éteres corona y calix-arenos	DC18C6, BuDC18C6	Na ⁺ , Li ⁺ , K ⁺ , Cs ⁺ , Ba(II), Sr(II), Pb(II), Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Ag(I), Au(III), Cd(II), picrato
	Otros	Batofenantrolina, batocuproína	Lantánidos

Prácticamente todos ellos han sido probados con anterioridad en la extracción líquido-líquido. Aunque las reacciones son básicamente las mismas, la diferencia esencial entre ambos sistemas radica en el transporte de los solutos.

Se ha demostrado que existe una concentración mínima necesaria de extractante para que el transporte tenga lugar, ya que el extractante forma canales en el cuerpo de la membrana, y sólo cuando estos canales están bien organizados y establecidos es que se puede medir un flujo significativo. La existencia de esta concentración mínima o umbral hace énfasis en la idea de que las interacciones moleculares entre las cadenas poliméricas y el plastificante son reemplazadas progresivamente por interacciones solvatantes entre el acarreador y el plastificante. Por supuesto, la concentración mínima depende de la naturaleza del acarreador y del plastificante [24]. En la fig. 2.5 se muestra la organización progresiva de los canales de transporte a medida que aumenta la concentración de extractante: en ausencia del mismo o por debajo de la concentración mínima requerida, el flujo es nulo o demasiado bajo (fig. 2.5a-d). Cuando se agrega más extractante, el plastificante tiende a solvatarlo, formando microdominios líquidos (fig. 2.5e). Por encima

de la concentración mínima, estos microdominios líquidos alcanzan un estado de coalescencia y se conectan para formar canales organizados y continuos entre las dos interfases de la membrana (fig. 2.5f).

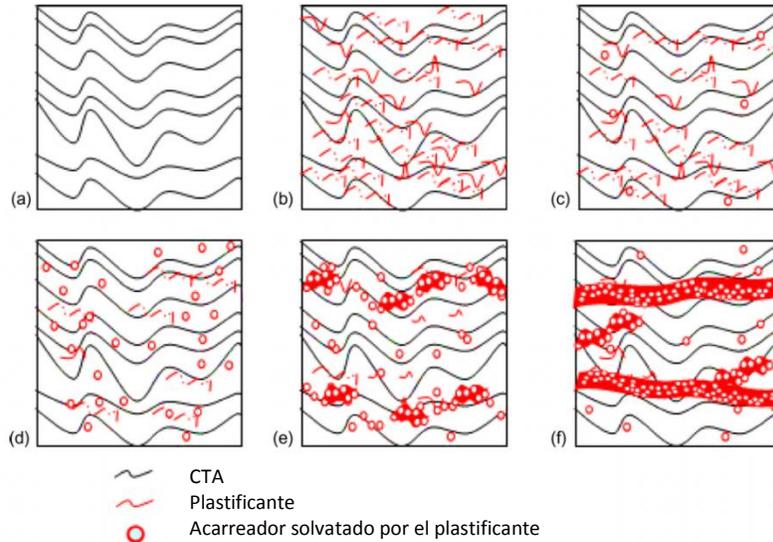


Fig. 2.5. Aumento en la concentración de extractante: formación de canales para el flujo de solutos [24].

No obstante, también una concentración demasiado alta de extractante resulta perjudicial para el transporte [4], probablemente debido a un aumento en la viscosidad en el interior de la membrana que limita la difusión del complejo ion-acarreador, o a la saturación de la superficie de la membrana con este mismo complejo. Además, aunque la adición de más extractante traiga consigo un transporte más veloz, este incremento en el flujo no necesariamente es proporcional, de modo que en ocasiones la mejoría no es comparable con el aumento en el costo, y es mejor hallar una concentración mínima a la cual el transporte sea aceptable [21].

La estructura molecular de extractante y la química de complejación son los factores más importantes en cuanto a la selectividad de la membrana. De modo que la estructura puede ser diseñada a la medida para lograr que la membrana tenga una selectividad específica.

Extractantes básicos

Entre ellos encontramos ciertas aminas de elevada masa molecular, e.g. tri-n-octilamina (TOA) y algunos compuestos ligeramente básicos. Aunque no poseen un par electrónico libre, las sales de amonio cuaternarias como el Aliquat 336 se incluyen dentro de este grupo debido a la similitud de los mecanismos de transporte asociados a estos acarreadores [14]. En el caso de aminas cuaternarias, el extractante actúa como un intercambiador iónico que forma un par iónico con el ion metálico de la fase acuosa.

En específico, el Aliquat 336 es una sal de amonio cuaternaria, el cloruro de tricapril metil amonio. En su estructura hay mezcla de cadenas alifáticas de C8 y C10, con predominancia de C8.

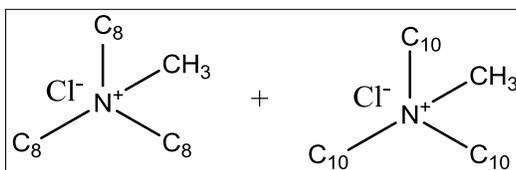


Fig. 2.6. Estructura química del Aliquat 336.

El Aliquat 336 se ha empleado en la recuperación de cadmio [4-6], oro [26], cromo [16], paladio [27], platino [28] y algunos compuestos orgánicos. Además, se ha logrado una selectividad importante, como lo muestran el transporte preferencial de Cd por encima de Cu [25], o de Cr sin que se transporten Ni, Zn, Cd ni Cu [16].

Extractantes ácidos y quelatantes

Los extractantes ácidos incluyen ésteres de ácido fosfórico y tiofosfórico, ácidos carboxílicos y sulfónicos. Ejemplos son el D2EHPA, Cyanex 272 y Cyanex 302. Los extractantes quelatantes son aquellos que, además de ser ácidos, muestran propiedades quelatantes, como las α -hidroxioximas y β -hidroxiariloximas (acarreadores tipo LIX), las quinolinas (e.g. Kelex 100) y las β -dicetonas [14]. Los extrac-

tantes quelatantes suelen ser mucho más selectivos por las interacciones conformacionales que se presentan con diversos iones metálicos [13].

La extracción ocurre como un intercambio entre el ion metálico y los protones del acarreador, es decir, el contratransporte de protones es en este caso la fuerza motriz, y se consigue manteniendo una diferencia de pH adecuada entre las fases de alimentación y recuperación; además, una selección cuidadosa del pH puede conducir a una alta selectividad [14].

Extractantes neutros o solvatantes

La mayoría de los extractantes neutros o solvatantes son reactivos fosforados como el fosfato de tri-n-butilo (TBP) y el óxido de tri-n-octil fosfina (TOPO). Estos dos en particular, han sido empleados para la extracción de uranio y otros elementos radiactivos en procesos líquido-líquido [14].

Extractantes macrocíclicos y macromoleculares

Aproximadamente la mitad de las investigaciones relativas a PIMs se abocan al estudio de este tipo de extractantes; esto se debe a que poseen mecanismos específicos de complejación que aumentan su selectividad, aparte de ser capaces de separar metales alcalinos; estas ventajas se obtienen a través de estructuras especializadas y su baja solubilidad en agua. No obstante, pueden resultar demasiado costosos a gran escala y además se desconocen sus efectos sobre el medio ambiente [14].

2.2.5.3 *Plastificante*

En una PIM, las cadenas lineales del polímero se encuentran unidas entre sí por fuerzas de diversos tipos, especialmente fuerzas de van der Waals, que son débiles y no específicas, e interacciones polares; estas últimas causan que la membrana sea una película tridimensional más bien rígida y poco flexible. Sin embargo, esta rigidez resulta desfavorable para la difusión de solutos a través de la membrana. Para esto se añade un plastificante, que interactuará con las cadenas poliméricas a nivel molecular para incrementar la movilidad entre ellas, al incrementar la distancia y así reducir las fuerzas de atracción [29].

A nivel macroscópico, los efectos más evidentes de un plastificante se basan en la disminución de la temperatura de transición vítrea (T_g) del polímero base, que trae consigo una mayor flexibilidad, resistencia al impacto y una mejora en la dispersión de los componentes de la membrana, así como menor viscosidad y velocidad de degradación [29].

La industria de los plásticos emplea gran cantidad de plastificantes, pero sólo unos cuantos han sido aplicados en la tecnología de membranas, en especial el 2-nitrofenil octil éter (2-NPOE) y el 2-nitrofenil pentil éter (2-NPPE), cuyas estructuras se muestran en la fig. 2.7. Las razones por las cuales se han elegido estos plastificantes se apoyan más en su aplicación en membranas de electrodos selectivos de iones (ISE) que por su disponibilidad o precio [14].

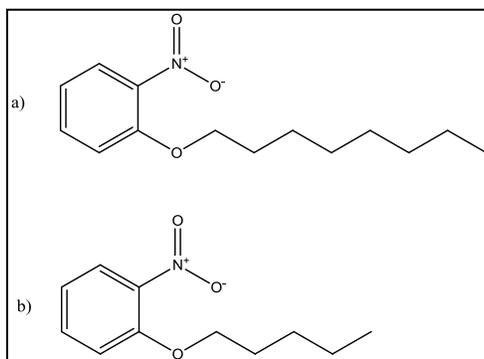


Fig. 2.7. Estructura química de (a) 2-NPOE y (b) 2-NPPE.

En general, los plastificantes son compuestos orgánicos que contienen una estructura alquílica con uno o varios grupos polares altamente solvatantes. La porción alquílica gobierna la compatibilidad del plastificante con la membrana; la parte polar interactúa con los grupos también polares del polímero, “neutralizándolos”. Por ello, es necesario un equilibrio entre estos dos componentes: si la cadena alifática se hace más larga, el plastificante se vuelve más hidrofóbico y viscoso a tal grado que suprime el efecto de los grupos polares; en cambio, si se aumenta el número de estos últimos, disminuye la viscosidad y aumenta el carácter hidrofílico, que en caso extremo lo vuelve inservible [14].

Aunque los plastificantes han sido objetos de amplios estudios [29], en especial en el área de plásticos, la relación entre el desempeño de las membranas y la concentración y propiedades fisicoquímicas del plastificante es difícil de comprender. El plastificante debe cumplir con ciertas propiedades, como ser compatible con la base polimérica, ser poco volátil, tener baja viscosidad, una constante dieléctrica alta, ser económicamente costeable y no tóxico [14]. De todas ellas, destacan la constante dieléctrica y la viscosidad como parámetros que afectan fuertemente el transporte a través de una membrana polimérica. Pont et al. [5] compararon el flujo de cadmio a través de PIMs preparadas con tres diferentes plastificantes: 2-NPOE, sebacato de dibutilo (DBS) y fosfato de tris(2-etilhexilo) (TEHP). Estos tres plastificantes tienen una viscosidad similar, pero difieren en su constante dieléctrica: la del 2-NPOE es aproximadamente cinco veces mayor que la del DBS y el TEHP. El resultado fue un mayor flujo a través de la membrana sintetizada con NPOE. Esto se debe a que en medios con una alta constante dieléctrica, los pares iónicos son capaces de disociarse más rápidamente, y los iones individuales poseen un coeficiente de difusión más elevado y son menos voluminosos que el par iónico formado por el soluto y el acarreador [14].

Respecto a la viscosidad del plastificante, Kozlowski [30] y Scindia [31] reportan una correlación lineal entre la viscosidad del plastificante y el transporte de Cr(VI). Sin embargo, se reporta como una excepción el hecho de que aunque el 2-NPOE

y el TEHP tienen viscosidades semejantes, el primero presenta flujos considerablemente mayores, lo cual concuerda con lo reportado en [5].

Se ha demostrado que el plastificante es un ingrediente esencial en la composición de una PIM, aunque también que algunos extractantes como sales de amonio cuaternarias y ésteres de ácido fosfórico pueden jugar el papel del plastificante, haciendo innecesaria la adición de un plastificante adicional [14].

Una concentración demasiado baja de plastificante puede conducir al efecto llamado “anti plastificante”, en el que la membrana se vuelve más rígida y quebradiza [14]. La concentración mínima de plastificante varía ampliamente dependiendo del soporte polimérico y del mismo plastificante [24].

Nuevamente, Pont et al. [5] observaron que las membranas que contenían NPOE mostraban un flujo detectable hacia la fase de recuperación después de 15 minutos, en tanto que en las que no contenían plastificante este tiempo se incrementaba a 120 minutos, además de mostrar una acumulación importante del metal, la cual limitaba el transporte del mismo.

Por otra parte, una concentración excesiva de plastificante resulta desfavorable, ya que el plastificante puede migrar hacia la superficie de la membrana y formar una especie de exudado, una barrera que impida el transporte de iones metálicos. Este comportamiento dependerá de la compatibilidad entre el plastificante y el polímero, pero será más severo mientras mayor sea la desproporción [14]. En otro caso [17], aun cuando no existió tal exudado, un exceso de plastificante causó que el ion metálico fuese absorbido fuertemente por la membrana pero evitó su liberación hacia la fase de recuperación. Además, un exceso de plastificante puede disminuir la resistencia mecánica de la membrana hasta volverla inservible. Gran cantidad de estudios reportan un incremento en el flujo conforme se hace también mayor la concentración de plastificante [17, 32]. Sin embargo, considerando un intervalo amplio de concentración del plastificante, parece que existe una concentración óptima en la cual se registra un flujo máximo del soluto y por encima de la cual éste tiende a disminuir [14].

2.2.6 Factores a considerar en el desempeño de una membrana

2.2.6.1 *Estabilidad mecánica y química*

Antes de realizar experimentos sobre una membrana se debe tener la seguridad de que ésta sea físicamente homogénea y mecánicamente estable. Es posible variar las proporciones para modificar las características físicas como grosor y flexibilidad, siempre que los componentes estén perfectamente integrados en una película resistente y uniforme que permita llevar a cabo repetidos ensayos sin que la membrana sufra roturas. Además, una misma membrana no debe mostrar signos de pérdida de los constituyentes a lo largo de su uso. Este último es uno de los problemas más comunes en la mayoría de las membranas hoy en día: su eficiencia disminuye rápidamente con el paso de varios ciclos repetidos de experimentación. En especial, su uso en ambientes muy agresivos acelera su degradación.

Como se ha mencionado, una de las razones por las cuales se comenzó a experimentar con PIMs es su esperada mayor durabilidad por encima de SLMs, que tienden a perder extractante más rápidamente. Tal como lo reporta Scindia [31], las PIMs de CTA preparadas con dioctil ftalato (DOP) como plastificante y Aliquat 336 como extractante mostraron un comportamiento constante de transporte de Cr(VI) por un periodo de 30 días, mientras que las SLMs sintetizadas con los mismos componentes y que recibieron el mismo tratamiento, disminuyeron su desempeño después de tan sólo 7 días. Como ya se mencionó, esto se debe principalmente al tipo de fuerzas que retienen al extractante en el seno de la membrana.

Por todo lo anterior, la síntesis de membranas más durables se convierte en un reto para la tecnología de membranas.

2.2.6.2 *Morfología*

Para entender los mecanismos de transporte es necesario conocer la microestructura de los materiales, ya que ésta determina la distribución del acarreador en la

matriz polimérica, y finalmente afecta el proceso mediante el cual el analito atraviesa la membrana. Las técnicas de caracterización más frecuentemente usadas son la microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) y la microscopía de fuerza atómica (AFM, por sus siglas en inglés) [14].

Arous et al. [33] obtuvieron imágenes muy claras mediante SEM. La estructura de la base polimérica CTA pura muestra una matriz altamente porosa con poros uniformes del orden menor que micrómetros, semejante a la de membranas de filtración fabricadas con acetato de celulosa. Cuando se añade NPOE, los poros desaparecen pues se llenan del plastificante, para dar lugar a una membrana densa. Y cuando a esta mezcla se agrega además un acarreador macrocíclico, se hace visible una estructura organizada en capas. En cambio, las membranas de PVC con una baja concentración de Aliquat 336 parecen películas densas sin porosidad aparente, pero cuando la concentración del extractante aumenta por encima de 40% w/w, se observa una estructura con poros irregulares. Esto podría explicar por qué en otros reportes [25] el ion metálico se transporta mejor a partir de esta concentración.

Debido a la baja resolución de SEM, esta técnica suele usarse en conjunto con AFM.

Las PIMs se vacían generalmente sobre una superficie de vidrio y se deja evaporar el solvente. Es lógico que la morfología de las dos caras de la membrana sea diferente. Wang [25] reporta una superficie más suave del lado del vidrio, pero la diferencia se hacía menos obvia cuando la concentración del extractante rebasaba 50% w/w.

Sin embargo, a pesar de que tanto SEM como AFM son técnicas en extremo versátiles y proveen de imágenes claras en cuanto a la estructura superficial e interna de la membrana, a la fecha no han sido capaces de elucidar claramente la distribución del extractante y del plastificante en el seno de la misma, ni de aportar evidencia objetiva de la existencia de microcanales a través de los cuales difundan los iones metálicos [14]. En cambio, la microscopía de mapeo por transmisión in-

frarroja (TIMM, por sus siglas en inglés) sí provee de perfiles de distribución de los componentes e incluso indica el grado de compatibilidad entre éstos [34].

2.2.6.3 *Flujo y permeabilidad*

La velocidad de transporte es un parámetro determinante en la aplicación a gran escala y comercialización de las membranas poliméricas. En la mayoría de los trabajos hasta el momento, el flujo es del orden de $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$, siendo ligeramente mayor en SLMs que en PIMs; no obstante, la posibilidad de preparar membranas mucho más delgadas le otorga a las PIMs un potencial mayor y ciertas ventajas sobre las SLMs [14].

Como los mecanismos de transporte pueden ser de diversa naturaleza, y además éste se ve afectado por una multitud de factores como la composición de la membrana y la de las fases acuosas de alimentación y recuperación, puede resultar complicado establecer comparaciones entre resultados de diversa índole y condiciones experimentales.

Para poder emplear modelos matemáticos simplificados es necesario hacer ciertas consideraciones, que se resumen en lo siguiente [13]:

- a) Los gradientes de concentración son lineales en la capa acuosa en ambas interfases (alimentación-membrana y membrana-recuperación).
- b) Hay un equilibrio químico local en las interfases.
- c) Las reacciones interfaciales son rápidas.
- d) El transporte es un proceso de estado estacionario, es decir, no hay acumulación en la membrana.
- e) Hay un control difusivo en la membrana.

Tomando en cuenta todo lo anterior, puede definirse el flujo (J) a través de la membrana como [35]:

$$J = -\frac{V_a}{A} \cdot \frac{d[Cd(II)]_a}{dt} = P \cdot [Cd(II)]_a \quad \dots ec. (2.2)$$

Donde V_a representa el volumen de la solución de alimentación en m^3 , A el área de la membrana en m^2 y el subíndice "a" la fase de alimentación. La permeabilidad (P) puede también escribirse como:

$$P = \frac{D}{L} \quad \dots ec. (2.3)$$

Donde D es el coeficiente de difusión del complejo y L el grosor de la membrana.

Si se reacomoda la ec. (2.2), se tiene:

$$\frac{d[Cd(II)]_a}{[Cd(II)]_a} = -\frac{A}{V_a} \cdot P \cdot dt \quad \dots ec. (2.4)$$

E integrando ambos lados:

$$\int_{[Cd(II)]_{a,0}}^{[Cd(II)]_{a,t}} \frac{d[Cd(II)]_a}{[Cd(II)]_a} = -\frac{A}{V_a} \cdot P \cdot \int_{t_0}^t dt \quad \dots ec. (2.5)$$

Obtenemos la expresión

$$\ln \frac{[Cd(II)]_{a,t}}{[Cd(II)]_{a,0}} = -\frac{A}{V_a} \cdot P \cdot t \quad \dots ec. (2.6)$$

Con la cual se puede trazar una gráfica de $\ln \frac{[Cd(II)]_{a,t}}{[Cd(II)]_{a,0}}$ en función del tiempo (en segundos), donde la ordenada al origen será cero y de la pendiente se extrae el valor de la permeabilidad.

Para comprobar que la aproximación del estado estacionario es correcta, es aconsejable aplicar el mismo tratamiento a la solución de recuperación, tomando en cuenta que $[Cd(II)]_{a,t} = [Cd(II)]_{a,0} - [Cd(II)]_{r,t}$, con lo cual obtendríamos una expresión análoga:

$$\ln \left(1 - \frac{[Cd(II)]_{r,t}}{[Cd(II)]_{a,0}} \right) = -\frac{A}{V_r} \cdot P \cdot t \quad \dots ec. (2.7)$$

Donde el subíndice “r” denota la fase de recuperación.

Si la pendiente es la misma (puesto que los volúmenes de ambas fases son iguales), entonces se puede afirmar que no hay acumulación del analito dentro de la membrana.

2.2.6.4 *Selectividad*

Sin duda una de las características más interesantes de una membrana es que sea selectiva a un soluto metálico por encima de otros. Una razón es el intento de separar diferentes especies por cuestiones ambientales, otra es la necesidad de alcanzar cierto grado de pureza en la industria hidrometalúrgica; asimismo, las impurezas pueden afectar partes cruciales del proceso, como la electrodeposición.

En extracción líquido-líquido, la selectividad depende casi exclusivamente de la diferencia de lipofobicidad de los complejos metálicos correspondientes, resultando ser por ello generalmente baja y requiriendo de muchos pasos de extracción. En cambio, como se ha mencionado anteriormente, la extracción con membranas ha tenido grandes logros en la recuperación selectiva de cationes metálicos. Por ejemplo, Aguilar et al [13] reportan una separación exitosa Pb(II)/Cd(II) empleando una PIM (factor de separación de 140) considerando que sólo el 5% de este último pasa a la solución de recuperación a un determinado pH, mientras que en extracción por solventes el porcentaje fue de 30% bajo las condiciones experimentales usadas. Además, debido a sus morfologías por naturaleza distintas, se espera que la selectividad de los diversos tipos de membranas no sea igual, tal como se demostró en [28]: la PIM sintetizada fue tres veces más selectiva para platino que para paladio, mientras que una SLM análoga no mostró preferencia alguna por ninguno de estos dos metales.

Es necesario destacar dos diferencias fundamentales entre extracción por solventes y extracción por membranas: en primer lugar, aunque en la extracción líquido-líquido sea posible tener un exceso de extractante, en una membrana los sitios reactivos y la disponibilidad del extractante son limitados, y además en SX se

puede aprovechar la naturaleza y concentración de la solución de reextracción para favorecer la selectividad; en segundo lugar, la extracción y reextracción mediante membranas son procesos simultáneos, y no consecutivos como en la extracción líquido-líquido. En el primer caso, la velocidad y el tipo de transporte de las especies a través de la membrana pueden jugar un papel importante en la definición de la selectividad. Por consiguiente, sería incorrecto considerar que el transporte por membranas sea análogo al de extracción por solventes [14].

2.2.7 Mecanismos de transporte

Los mecanismos de transporte en membranas poliméricas son, de hecho, bastante complejos, y están fuertemente influidos por las propiedades fisicoquímicas del extractante y del soluto, así como por la composición química de la membrana y de las fases de alimentación y recuperación [14].

El transporte involucra esencialmente el intercambio de especies iónicas a través de una membrana que separa dos compartimientos, los cuales contienen soluciones acuosas de diferente composición. Esta composición se selecciona con base en el acarreador empleado. El proceso global consta de dos etapas, que son la transferencia de un soluto a través de dos interfases y la difusión del mismo a través de la membrana [14].

Se podría pensar en la permeación del soluto a través de la membrana como un proceso único, combinado y simultáneo de extracción y reextracción. En realidad habría que considerar la presencia de una capa inmóvil en la interfase membrana-solución acuosa a través de la cual debe difundir el soluto para alcanzar la membrana propiamente dicha, pero si se mantienen las condiciones hidrodinámicas adecuadas como agitación constante, esta difusión es lo suficientemente rápida y puede ser ignorada, simplificando el modelo hacia la primera aproximación. El transporte "cuesta arriba" de iones, que ocurre en la etapa final de la separación, se lleva a cabo de la siguiente manera: primero el soluto difunde hasta la interfase donde reacciona con el extractante que está presente en la fase orgánica o sea la

membrana, formándose el complejo el cual difunde a través de ésta en dirección a la solución de recuperación; y finalmente, en la interfase membrana- solución de recuperación ocurre el proceso inverso donde el complejo se disocia, liberando el soluto. El extractante se regenera en la membrana y el proceso se reinicia [14].

La fig. 2.8 muestra este proceso para varios tipos de transporte acoplado, dependiendo de si se está transportando un catión o un anión, y de si es un co-transporte o un contra-transporte.

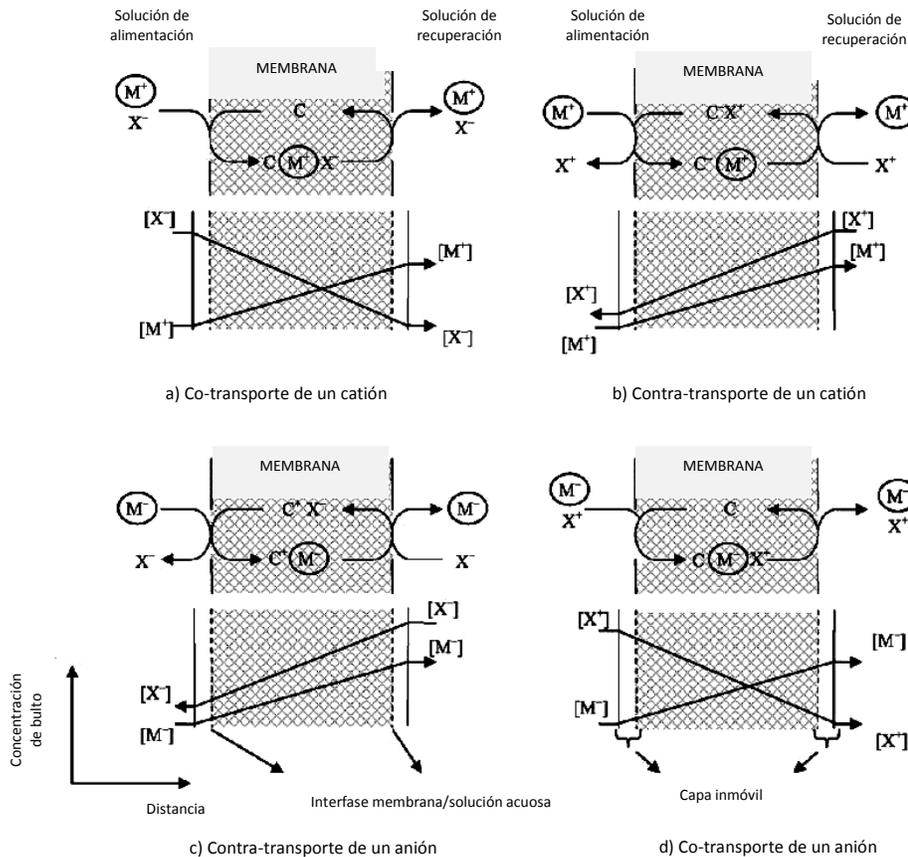


Fig. 2.8. Esquema del transporte acoplado de un catión (M^+) o de un anión (M^-) a través de una PIM. C es el acarreador y X un ion acoplado soluble en agua. $[M^+]$, $[M^-]$, $[X^-]$ y $[X^+]$ representan la concentración analítica total de cada soluto en el seno de la fase acuosa. a) El soluto es un catión y se co-transporta con un anión. b) El soluto es un catión y se contra-transporta con un catión. c) El soluto es un anión y se contra-transporta con un anión. d) El soluto es un anión y se co-transporta con un catión [14].

Resulta obvio que el coeficiente de partición del complejo soluto-acarreador entre la membrana (orgánica) y la solución acuosa (K_p^a , donde la “a” representa a la fase de alimentación) debe ser lo más alta posible para favorecer la extracción. Por el contrario, K_p^r (donde la “r” representa a la fase de recuperación) debe ser lo suficientemente baja para permitir la disociación del complejo y su consecuente liberación de dicho lado de la membrana [14].

En el interior de la membrana se establece así un gradiente de concentración del complejo soluto-acarreador o del par iónico, el cual actúa como fuerza motriz para el transporte, a pesar de que la concentración analítica total en la fase de alimentación sea mucho menor que en la de recuperación. Es decir, aunque respecto a ambos lados de la membrana parezca que se lleva a cabo un transporte “cuesta arriba”, dentro de ella en realidad es “cuesta abajo”. Esta diferencia de K_p se logra ajustando la composición de ambas fases, por ejemplo añadiendo un agente complejante del lado de la recuperación [14].

Otra fuerza motriz puede ser el gradiente de potencial de un ion acoplado para mantener la electroneutralidad; este tipo de transporte puede ser co-transporte (fig. 2.8a y d) o contra-transporte (fig. 2.8b y c). En el caso de extractantes ácidos o quelatantes, el gradiente de potencial se mantiene ajustando el pH de la solución.

En realidad, estas dos fuerzas motrices no pueden ser diferenciadas, debido en parte a la complejidad de la especiación tanto a ambos lados de la membrana como en el interior de la misma.

En concreto, para el Aliquat 336, se han propuesto los siguientes mecanismos cuando la especie metálica se halla en un medio con cloruros [25]; la aplicabilidad de uno u otro dependerá fundamentalmente de la concentración de este último anión:



Donde $R_4N^+Cl^-$ representa al Aliquat 336 y el subíndice “org” una especie que se halla en el interior de la membrana polimérica. El mecanismo se ilustra en la fig.

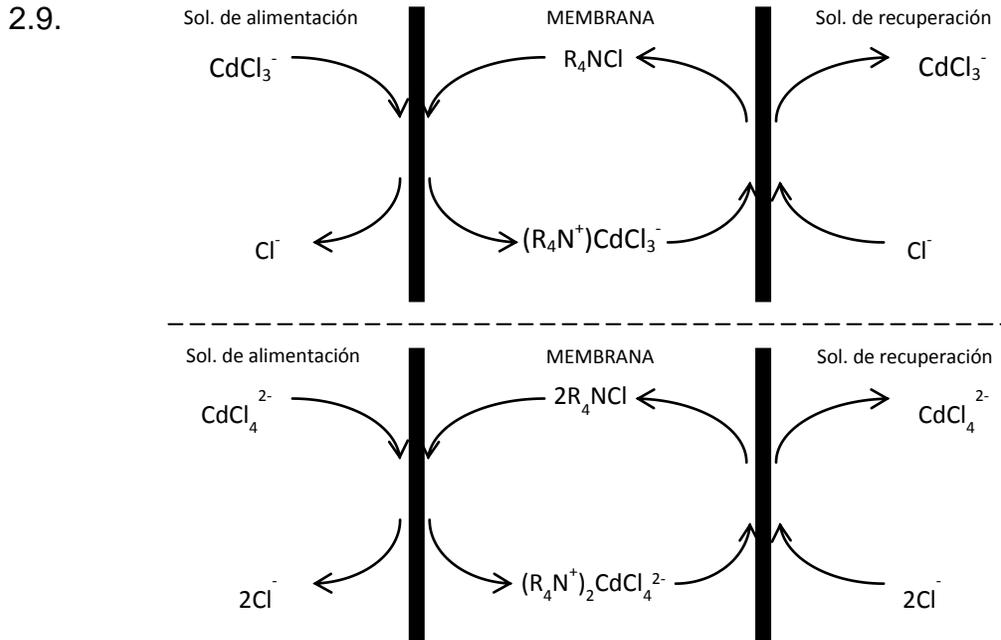


Fig. 2.9. Transporte de Cd(II) con Aliquat 336 como extractante. (a) Transporte de la especie $CdCl_3^-$. (b) Transporte de la especie $CdCl_4^{2-}$.

Sin embargo, como el ion acoplado es Cl^- y la fuerza motriz es el contra-transporte del mismo, este tipo de mecanismos sólo tiene validez cuando en la fase de recuperación se tiene una concentración de cloruros que lo hace posible, y que debería ser mayor que la de la fase de alimentación. Dado que esto no necesariamente es lo deseado, podemos pensar también en un mecanismo de adición, típico de aminas cuaternarias, donde la especie transportada será la sal neutra del metal (fig. 2.10):

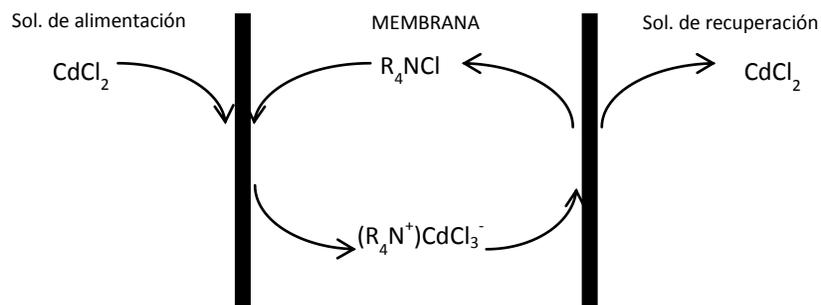


Fig. 2.10. Transporte de $CdCl_2$ con Aliquat 336 como extractante.

Sin embargo, para que se obtenga un transporte “cuesta arriba” en este sistema, es necesario promover las condiciones químicas que permitan la disociación del complejo CdCl_2 en la solución de recuperación.

2.3 Cadmio: química en disolución

Empleando las constantes de formación de complejos reportadas en [36], se ha construido el diagrama de abundancia relativa de las especies de Cd(II) en función del pH de la fig. 2.11, en presencia de Cl^- en una concentración 1 M, como correspondió a la fase de alimentación en la mayor parte de los experimentos.

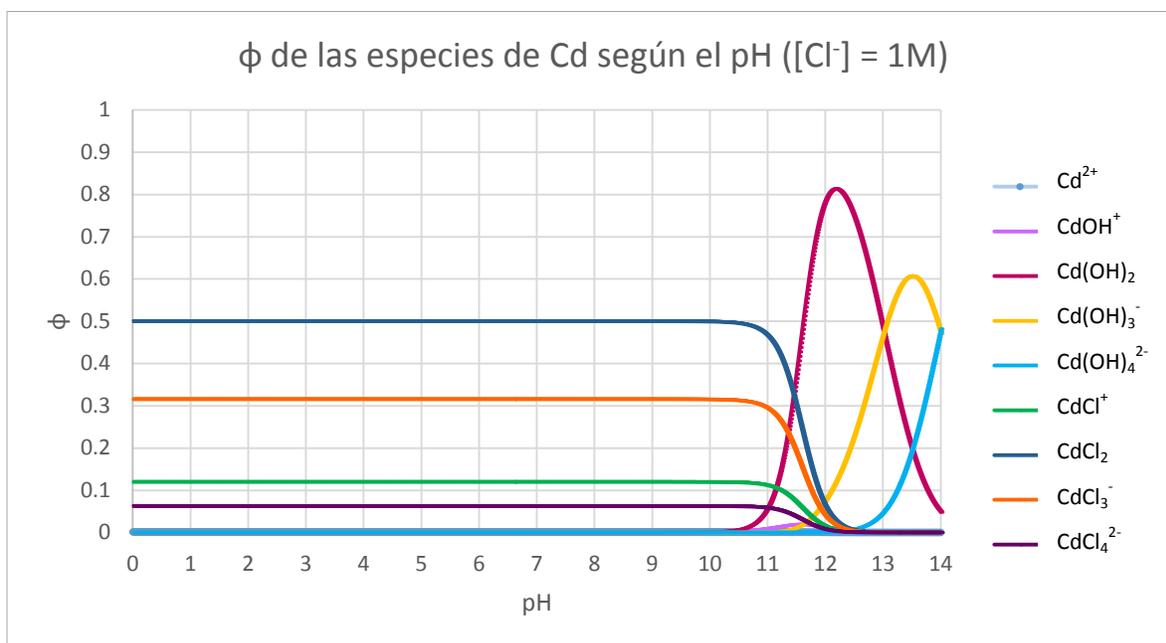


Fig. 2.11. Abundancia relativa de especies de Cd(II) bajo las condiciones experimentales, en función del pH.

De este diagrama puede establecerse que por debajo de pH 10, los hidróxidos de cadmio no se encuentran presentes, y el metal está completamente complejoado con los iones cloruro. La especie predominante es el complejo neutro, CdCl_2 : entre

pH cero y pH 10, el 50% del cadmio se halla en esta forma. Las otras especies existentes son CdCl_3^- , CdCl^+ y CdCl_4^{2-} , con abundancias decrecientes de 31.6%, 12% y 6.3%, respectivamente.

Adicionalmente, y dado que ha quedado demostrado que entre pH cero y 10 no existirán los complejos con hidróxido, se ha trazado el diagrama para este intervalo, variando la concentración de ion cloruro desde cero hasta 7 M, sin considerar correcciones por fuerza iónica:

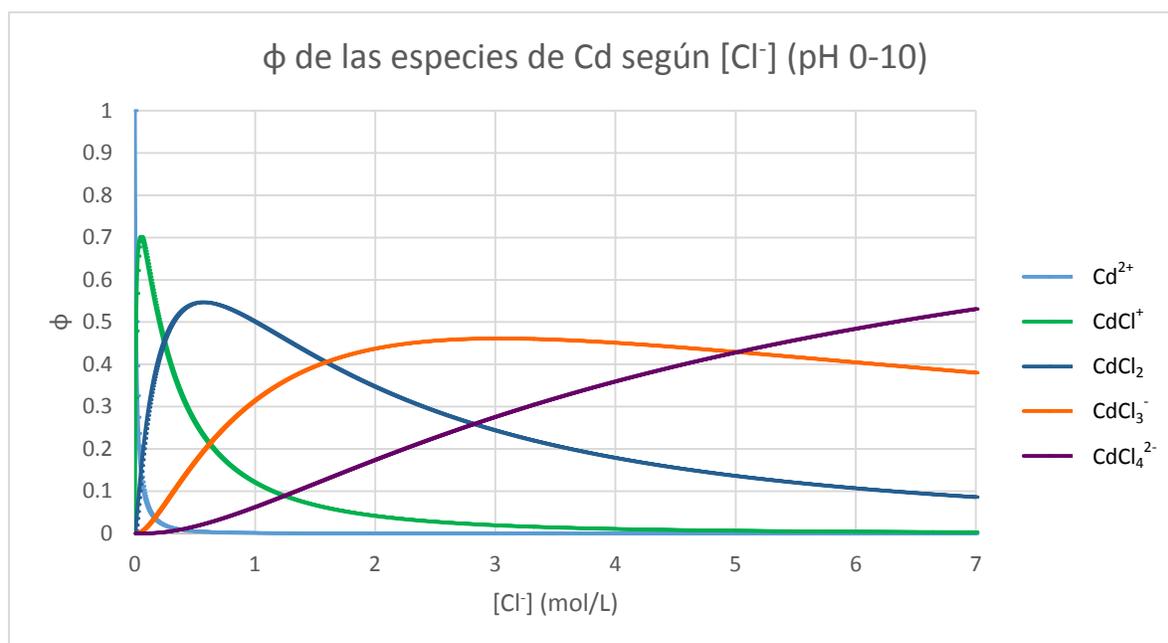


Fig. 2.12. Abundancia relativa de especies de Cd(II) a pH 0-10, en función de la concentración de cloruros.

Ahora bien, como la formación de los complejos CdCl_m^{2-m} depende de la concentración del ion cloruro, es lógico que la predominancia de los cuatro complejos se modifique a medida que se aumenta dicha concentración. En ausencia de Cl^- , el Cd^{2+} libre será la única especie presente; desde que se agrega una cantidad muy pequeña, comienza a formarse el complejo CdCl^+ , el cual alcanza su mayor proporción cuando $[\text{Cl}^-] = 0.05 \text{ M}$. Aproximadamente a $[\text{Cl}^-] = 0.6 \text{ M}$ es cuando CdCl_2 tiene su máximo; en 1.6 M, la concentración de esta especie es igualada por la de CdCl_3^- , y sólo más allá de 5 M se llega al predominio del complejo CdCl_4^{2-} .

3. Objetivos

Objetivo general

Estudiar el transporte de Cd(II) a través de nuevas membranas híbridas orgánicas inorgánicas semi-interpenetrantes empleando un extractante selectivo comercial a base de amina cuaternaria a partir de medios cloruro.

Objetivos específicos

- Sintetizar PIMs a base de triacetato de celulosa (soporte polimérico), 2-nitrofenil octil éter (plastificante) y Aliquat 336 (extractante o acarreador).
- Sintetizar SIHMs tomando como base la composición de las PIMs y adicionando una mezcla de polisiloxanos.
- Evaluar y comparar la eficiencia (permeabilidad, selectividad y estabilidad) de las PIMs y SIHMs sintetizadas a través de la optimización de la composición de los dos tipos de membranas, así como de la naturaleza y concentración de las soluciones acuosas de alimentación y recuperación.
- Proponer un modelo de transporte para el cadmio(II) en los sistemas de membranas estudiados.
- Caracterizar estructural y morfológicamente las membranas mediante diversas técnicas analíticas, específicamente espectroscopía de infrarrojo (FTIR) y resonancia magnética nuclear (RMN) de ^{13}C , ^1H y ^{29}Si .

4. Hipótesis

La incorporación de una fase de polisiloxanos a la matriz de una membrana polimérica de inclusión convencional a base de CTA (soporte polimérico), NPOE (plastificante) y Aliquat 336 (extractante), hará de éstas sistemas más resistentes y durables, a la vez que mejorará sus propiedades de transporte para el ion cadmio.

5. Metodología

5.1 Reactivos

Todos los reactivos se emplearon tal como fueron recibidos, a menos que se indique lo contrario.

5.1.1 Membranas

- Triacetato de celulosa (CTA): Aldrich, 43-49% w/w de acetilo.
- 2-nitrofenil octil éter (2-NPOE): Aldrich, 99%.
- Cloruro de tricapril metil amonio (Aliquat 336): Aldrich, P.M. promedio 404.17 g/mol, $\rho = 0.884$ g/mL.
- Diclorodimetilsilano (DCDMS): Aldrich, $\geq 99.5\%$, $\rho = 1.072$ g/mL.
- Tetraetil ortosilicato (TEOS): Sigma-Aldrich, 98%, $\rho = 0.933$ g/mL.
- Diclorometano (DCM): Alvi, $\geq 99\%$, humedad 0.02%. Se deshidrató con malla molecular antes de emplearlo.
- Éter etílico: Sigma-Aldrich, $\geq 98\%$.

5.1.2 Soluciones

- Ácido clorhídrico (HCl): Sigma-Aldrich, 37%, $\rho = 1.2$ g/mL.

- Cloruro de sodio (NaCl): J.T. Baker, 99.6%.
- EDTA disódico dihidratado: J.T. Baker, 99.8%.
- Nitrato de cadmio (II) tetrahidratado ($\text{CdNO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$): J.T. Baker, 99.1%.
- Ácido 4-morfolinoetanosulfónico (MES): Sigma, 99.5%.
- Ácido perclórico (HClO_4): J.T. Baker, 69-72%, $\rho = 1.68 \text{ g/mL}$.

5.1.3 Estándares

- Cd 1000 ppm \pm 4 ppm en 2% w/w HNO_3 : Fluka.
- Ni 1000 ppm \pm 1 ppm en 2% w/w HNO_3 : Fisher.

5.1.4 Otros

- Cl^- 1201.54 ppm: a partir de NaCl Sigma-Aldrich, 99%.
- ISA de NaNO_3 al 42% w/w, Sigma-Aldrich, 99%

5.2 Equipos

- FAAS: Espectrómetro de Absorción Atómica de Flama Perkin Elmer 3100.
- FTIR: Espectrómetro Perkin Elmer Spectrum GX. Se realizaron 25 barridos con una resolución de 4 cm^{-1} . Software: Spectrum QUANT v5.0.2. Para FTIR de líquidos se empleó un dispositivo de diamante de reflexión total atenuada (ATR, DureSampl IR II SensiIR Technologies).

- RMN ^{13}C de sólidos: Espectrómetro Bruker Avance II 300 (CP-MAS a 8 kHz).
- RMN ^{29}Si de sólidos: Espectrómetro Bruker Avance II 300 (CP-MAS a 8 kHz y HPDEC-MAS a 5 y 8 kHz).
- RMN ^{13}C de líquidos: Espectrómetro Varian VNMRS (100 MHz). Disolvente: CDCl_3 .
- RMN ^1H de líquidos: Espectrómetro Varian VNMRS (400 MHz). Disolvente: CDCl_3 .
- Electrodo selectivo de cloruros: Themo Orion ionplus acoplado a un potenciómetro Orion 4 Star pH-ISE Benchtop. Software: Star Navigator 21.

5.3 Procedimiento experimental

5.3.1 Preparación de membranas

5.3.1.1 Membranas poliméricas de inclusión (PIMs)

Se coloca 0.1 g de CTA, 31.2 μL de NPOE y 10 a 200 mg de Aliquat 336 en un vaso de precipitados con 10 mL de DCM. Se deja agitar por tres horas, y la mezcla homogénea se vierte en una caja Petri de 5 cm de diámetro y se tapa. Se permite la evaporación del solvente por unas 24 horas y se desprende la membrana del fondo de la caja.

5.3.1.2 Membranas híbridas semi-interpenetrantes (SIHMs)

Se pone a agitar en baño de hielo 4 mL de éter y 4.0 mL de DCDMS en un vaso de precipitados; se añade muy lentamente 1.5 mL de agua destilada, se tapa y se permite que proceda la hidrólisis y condensación por espacio de una hora (se

agrega 0.5 mL más de agua a los 30 minutos de agitación y 2 mL al final). Se decanta cuantitativamente la fase orgánica, se lava la fase acuosa con 4 mL de éter y se deja agitar esta última por unos cinco minutos; finalmente se decanta el éter hacia el que se había separado previamente. La fase orgánica se filtra hacia un vaso de precipitados de teflón, a través de un filtro con sulfato de sodio previamente humedecido con éter. Se enjuaga el vaso original con 4 mL de éter, los cuales también se vierten en el embudo. Se espera la evaporación completa del solvente; es conveniente hacerlo bajo agitación, y debe controlarse pesando el vaso. Una vez que se ha evaporado el éter, se agrega 1.0 mL de TEOS y se agita en baño de hielo por 5 minutos. De esta mezcla se toman 100 μ L y se añaden a la mezcla primaria, idéntica a la de una PIM, que se ha preparado y puesto en agitación mientras se esperaba la evaporación del solvente. La mezcla se deja agitando unas dos horas más, se vierte en una caja Petri de teflón y se tapa. Se permite la evaporación del solvente por unas 48 horas y se desprende la membrana del fondo de la caja.

5.3.2 Experimentos de transporte

La membrana seca se coloca en una celda de transporte especialmente diseñada para tal efecto. Dicha celda consta de dos compartimientos de 100 mL cada uno, (alimentación y recuperación) y un orificio que los comunica. La solución de alimentación contiene inicialmente Cd(II) en una concentración de 15 ppm. Entre ambos compartimientos se prensa la membrana, exponiéndola a las soluciones, que se encuentran en agitación constante. El área de la membrana expuesta a las soluciones es 4.9 cm². El arreglo de la celda se muestra en la fig. 5.1.

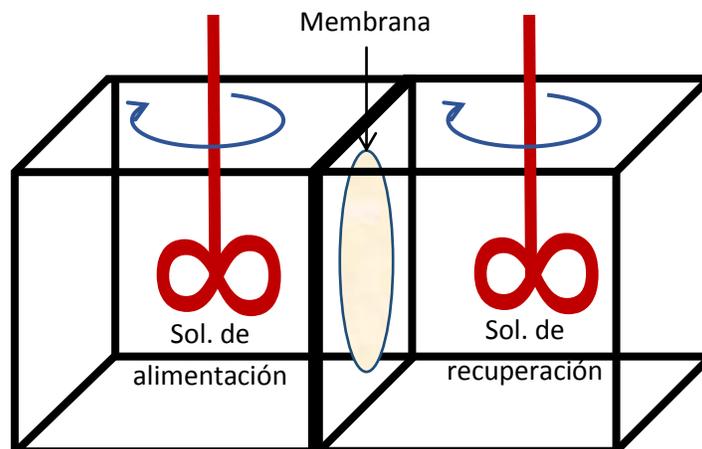


Fig. 5.1. Sistema de celda de transporte con agitación.

La composición de las soluciones de alimentación y recuperación se varía en busca del mejor perfil de transporte.

Se toman alícuotas a intervalos regulares (cada 90 minutos) hasta un tiempo de 9 horas, y una final cuando el tiempo de transporte es igual a 24 horas. La concentración de Cd(II) en función del tiempo en ambas soluciones se monitorea mediante absorción atómica de flama (FAAS), haciendo las diluciones pertinentes de cada alícuota.

5.3.3 Determinación de especies metálicas por FAAS

Para la determinación de Cd(II) en las soluciones de alimentación y recuperación se emplearon curvas de calibración de 0.5 ppm a 2.0 ppm, en los medios apropiados. $\lambda = 228.6 \text{ nm}$, intensidad de corriente de la lámpara de cátodo hueco: 4 mA, flama de aire-acetileno, rendija = 0.7. Ver Apéndice A.

Para Ni(II) se emplearon curvas de calibración de 5 ppm a 20 ppm, en los medios apropiados. $\lambda = 352.5 \text{ nm}$, intensidad de corriente de la lámpara de cátodo hueco: 25 mA, flama de aire-acetileno, rendija = 0.2.

5.3.4 Determinación de iones cloruro mediante el electrodo selectivo

Se determinó la concentración de iones cloruro en las soluciones de alimentación y recuperación tras 24 horas de agitación en las celdas de transporte. Ver Apéndice B.

6. Resultados y discusión

6.1 Preparación de PIMs

Las pruebas preliminares de preparación de membranas se llevaron a cabo únicamente con PIMs, variando la cantidad de extractante y manteniendo constante los demás componentes, con el objeto de evaluar primariamente su estabilidad física dependiente de la composición. Los resultados se muestran en la tabla 6.1.

Tabla 6.1. Composición y propiedades de las PIMs preliminares.

No.	CTA	2-NPOE	Aliquat 336	Observaciones
1	100 mg	31.2 μ L	10 mg (7% w/w)	Transparente e incolora, demasiado delgada, medianamente flexible, no aceitosa, ligeramente quebradiza
2			30 mg (18% w/w)	<i>Transparente e incolora, delgada, medianamente flexible, poco aceitosa</i>
3			80 mg (37% w/w)	<i>Transparente e incolora, grosor medio, medianamente flexible, poco aceitosa</i>
4			140 mg (51% w/w)	Transparente, gruesa, amarillenta, poco flexible, aceitosa
5			200 mg (60% w/w)	Transparente, gruesa, amarillenta, poco flexible, muy aceitosa

De las cinco membranas preparadas inicialmente, sólo las número 2 y 3 fueron mecánicamente adecuadas; las demás debieron descartarse: la que contenía la menor cantidad de extractante resultó ser demasiado frágil y se desprendía con dificultad de la caja Petri, mientras que las últimas dos eran muy poco flexibles y lo más notorio, la concentración de extractante estaba por encima de lo que este sistema es capaz de incorporar, de modo que dicho compuesto tendía a exudar y formar una capa aceitosa en la superficie de la membrana expuesta al aire durante la evaporación del solvente.

6.2 Optimización de las fases acuosas de alimentación y recuperación

Todos los experimentos descritos se realizaron por triplicado. La desviación estándar promedio fue de $\pm 6\%$.

Tomando como base las reacciones (2.7) y (2.8), se probaron las membranas 2 y 3 así como una sintetizada con una concentración intermedia de Aliquat 336 (50 mg) empleando HCl 1 M en la solución de alimentación y 3 M en la de recuperación. En este experimento se observó que la extracción fue relativamente baja, aunque mejor a mayor concentración de extractante, y la recuperación nula (fig. 6.1). Cabe señalar que en todos los experimentos y a menos que se indique algo diferente, la concentración inicial de Cd(II) en la solución de alimentación fue 15 ppm, que corresponde a 1.3×10^{-4} M.

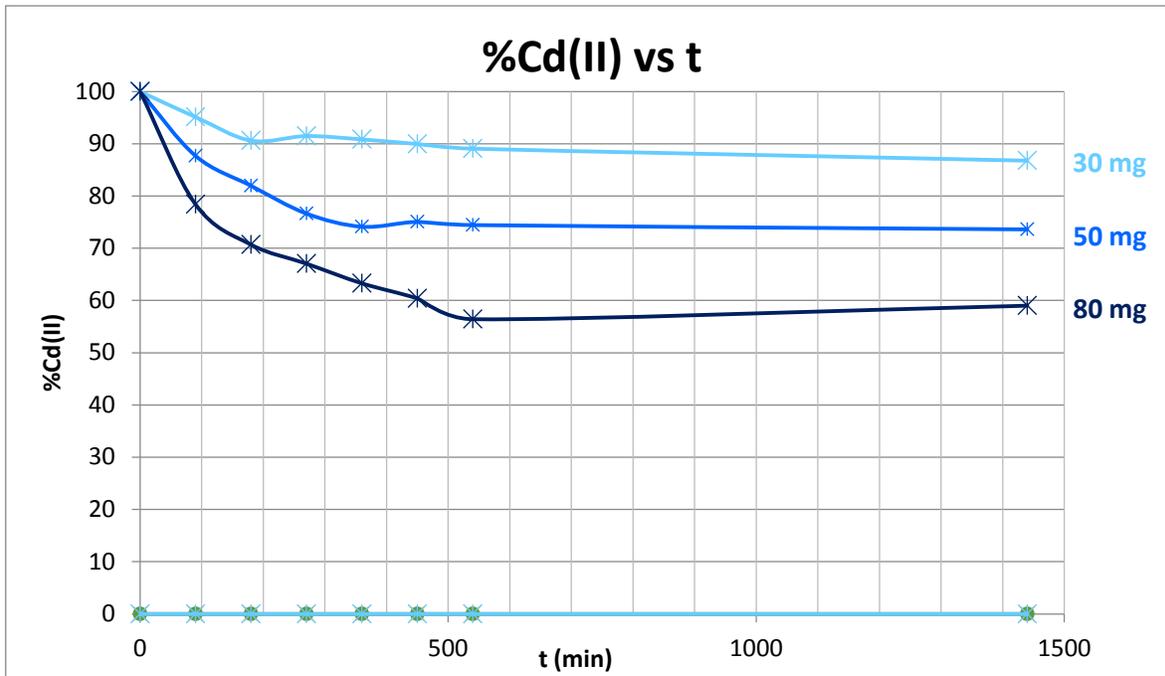


Fig. 6.1. Extracción y recuperación de Cd(II) en función del tiempo, variando la composición de la membrana. Alimentación: HCl 1 M; recuperación: HCl 3 M.

De acuerdo a los resultados obtenidos, se decidió continuar el estudio únicamente con las membranas que contenían 80 mg (37% w/w) de extractante, ya que como se ha mencionado, fue con la que se logró una extracción ligeramente mejor. Esto coincide con los resultados obtenidos por Kebiche et al. [4] y Xu [37]. En el primero se indica que el flujo máximo de Cd(II) a través de una PIM se logró cuando la membrana contenía un 34% w/w de Aliquat 336. En el segundo se establece que la resistencia mecánica de la membrana se ve severamente comprometida cuando el contenido de este mismo extractante rebasa el 50% w/w de una SLM, tal como se pudo comprobar en las composiciones preliminares mostradas en la tabla 6.1.

Además, se realizó una variación en la fuente de cloruros, realizando un experimento semejante en el que se empleó NaCl en vez de HCl. La comparación se muestra en la fig. 6.2. Resulta evidente que el NaCl tuvo un efecto mayor sobre la extracción, y permitió un ligero incremento en el porcentaje de reextracción, a pe-

sar de que el transporte no se vio aceptablemente favorecido en estas condiciones de concentración.

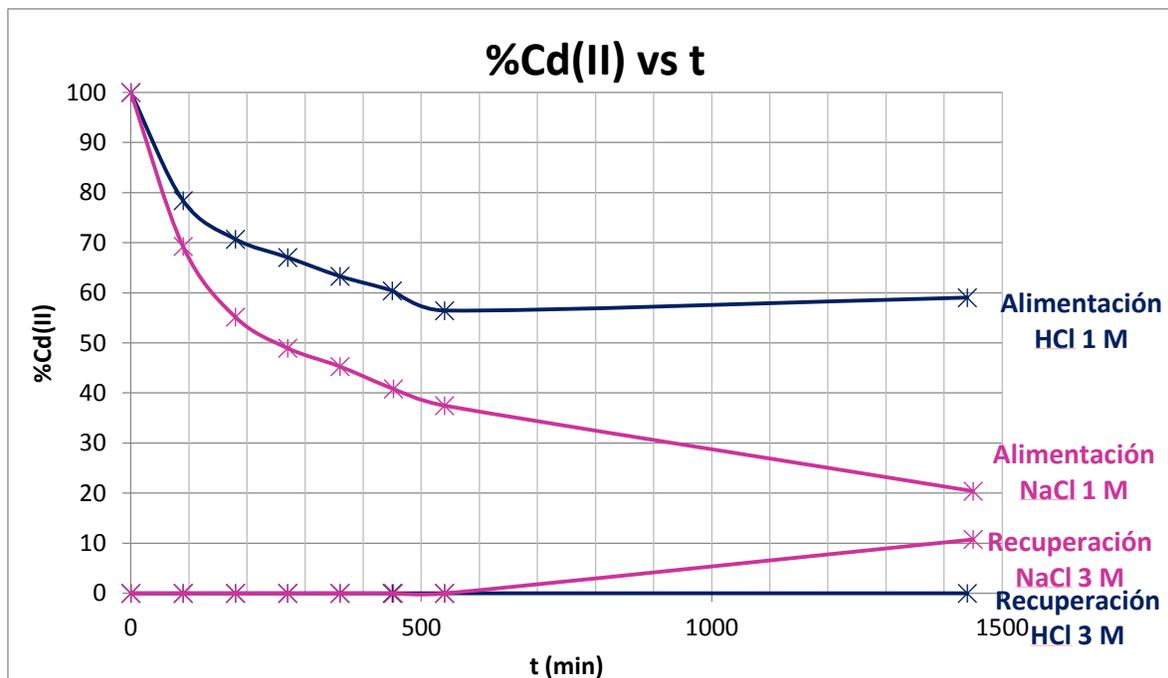


Fig. 6.2. Extracción y recuperación de Cd(II) en función del tiempo, variando la naturaleza del compuesto donador de Cl^- en la fase de alimentación. Alimentación: HCl y NaCl 1 M; recuperación: HCl y NaCl 3 M.

A continuación y a causa de lo anterior, se modificó el gradiente de ion cloruro, sustituyendo la solución de recuperación por agua destilada. Esto se probó tanto con HCl como con NaCl (fig. 6.3). De nueva cuenta, el resultado fue notoriamente mejor cuando se usó NaCl.

La mejora usando NaCl fue evidente ya que se logró transportar el 84% de Cd en 24 horas, lo cual concuerda con lo reportado por Pont et al. [5], aunque en esta referencia se establece que a concentraciones de Cl^- mayores a 0.5 M la diferencia fue despreciable.

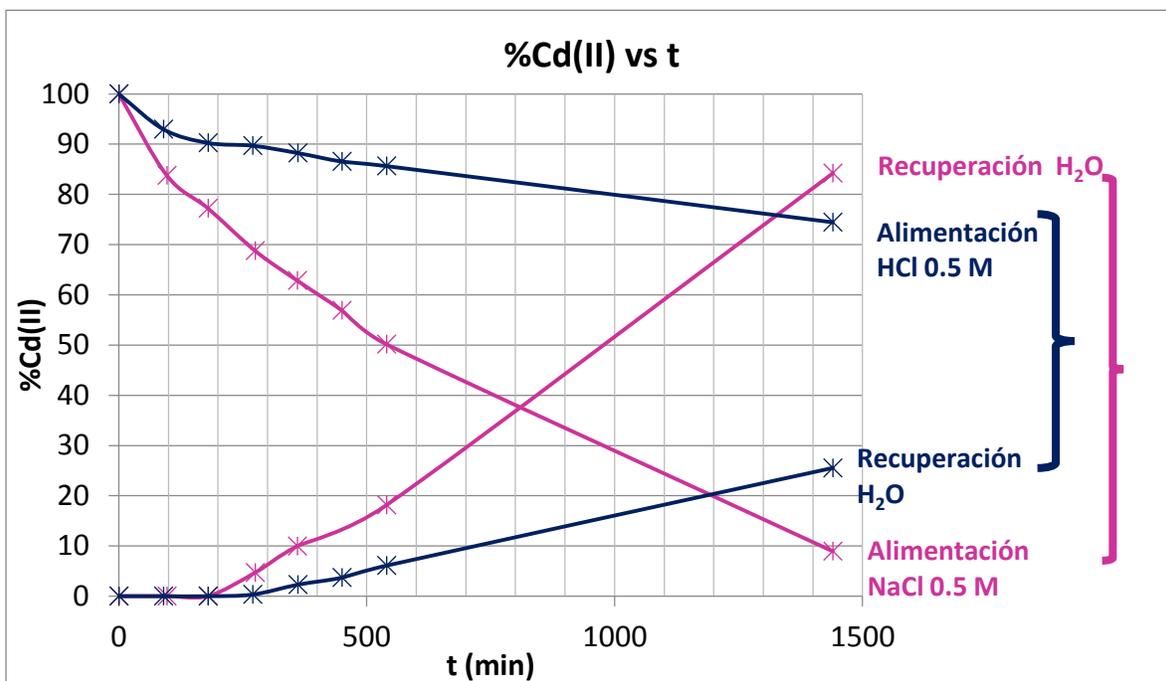


Fig. 6.3. Extracción y recuperación de Cd(II) en función del tiempo, variando la naturaleza del compuesto donador de Cl⁻ en la fase de alimentación. Alimentación: HCl y NaCl 0.5 M; recuperación: en todos los casos agua destilada.

Se buscó emular los resultados obtenidos por Kebiche [4], donde se transportó una concentración similar de Cd(II) a través de una PIM preparada con CTA, NPOE y Aliquat 336 y las fases de alimentación y recuperación consisten en NaCl 0.5 M y HClO₄ 0.1 M, repitiendo la composición de las soluciones. Este artículo reporta que se recuperó 91.8% del metal. También Fontàs et al. [28] lograron transportar Pt(VI) a través de PPMs y SLMs bajo estas condiciones, excepto porque la concentración de ácido perclórico fue 0.5 M. Sin embargo, en nuestra experiencia práctica el resultado no fue satisfactorio, logrando reextraer únicamente el 67%, y permaneciendo el resto en la fase de alimentación.

Vistas las diferencias que trae el empleo de una u otra fuente de iones cloruro, a partir de este punto del trabajo se decidió emplear NaCl en vez de HCl para fijar la concentración de cloruros en la fase de alimentación. Para estudiar la influencia de la concentración de Cl⁻ sobre el transporte, ésta se modificó en tres niveles: 0.5

M, 1 M y 3 M provenientes de NaCl; en la solución de recuperación se colocó agua destilada en todos los casos. La comparación se presenta en la fig. 6.4.

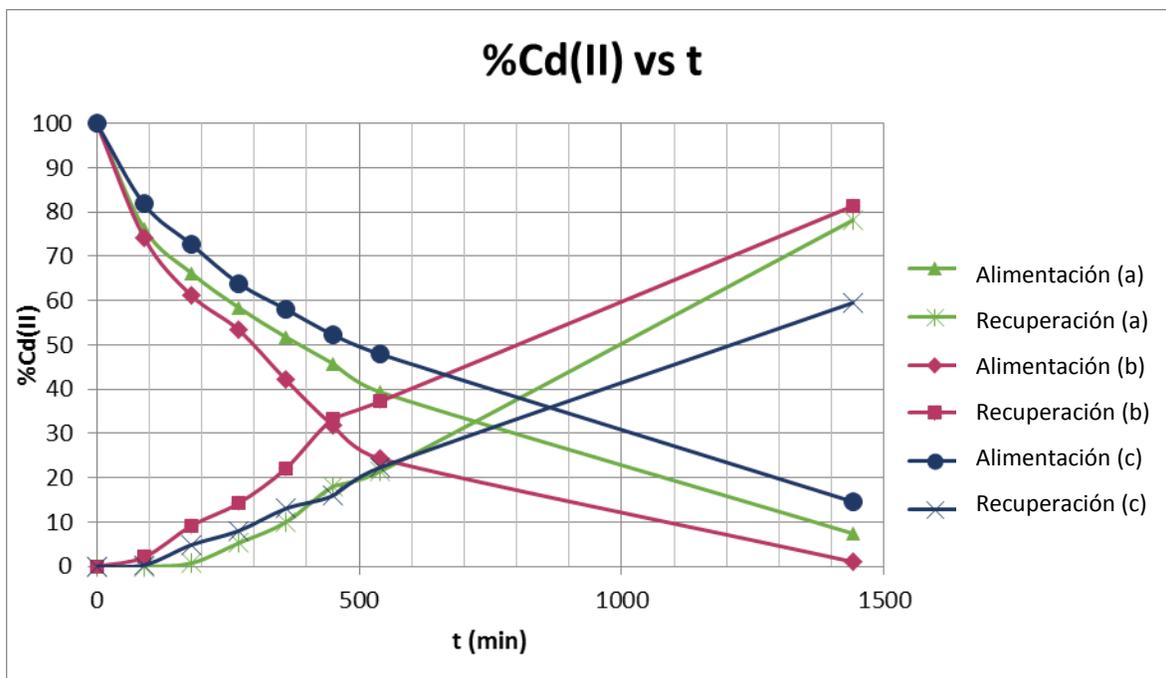


Fig. 6.4. Extracción y recuperación de Cd(II) en función del tiempo, variando la concentración de Cl^- en la fase de alimentación. Alimentación: (a) NaCl 0.5 M, (b) NaCl 1 M; (c) NaCl 3 M; recuperación: en todos los casos agua destilada.

En la ventana de tiempo de la fig. 6.4. se observa que la recuperación de cadmio es más eficiente cuando se emplea la concentración de NaCl 1 M. No obstante, si se permite que el experimento proceda por suficiente tiempo (24 horas), la eficiencia terminal entre NaCl 1 M y 0.5 M es similar. Debido a que también es de interés recuperar el ion metálico en el menor tiempo posible, y esta condición se da con NaCl 1 M, ésta fue la concentración elegida para optimizar la solución de alimentación.

El conjunto de resultados presentados hasta este momento invitan a la reflexión de los modelos de extracción planteados por diversos autores para el sistema Cd-Cl. Se puede concluir que el uso de diagramas de distribución de especies es fundamental para diseñar un sistema de extracción. En el caso cuando se emplean soluciones de HCl 1 y 3 M en las fases de alimentación y recuperación respectivamente (fig. 6.1), la especie predominante de cadmio de acuerdo con la fig. 2.12 es CdCl_2 ; por consiguiente, los modelos de extracción propuestos que hacen intervenir especies aniónicas en la fase de alimentación no pueden ser considerados con todo rigor. En todo caso, la formación de la especie aniónica podría ocurrir en la fase de la membrana. Sin embargo, la nula presencia de cadmio en la fase de recuperación a pesar de la ligera extracción hacia la fase de la membrana indica que esto no sucede de manera importante, posiblemente debido a que las interacciones entre la especie catiónica R_4N^+ y aniónica Cl^- son más fuertes que entre R_4N^+ y CdCl_3^- o CdCl_4^{2-} . Por otra parte, el incremento del transporte al cambiar la naturaleza de la especie donadora de iones cloruro, HCl por NaCl, aun cuando se mantienen 1 y 3 M en alimentación y recuperación, respectivamente (fig. 6.2), se puede explicar también con base en la mayor interacción entre H^+ y Cl^- que entre Na^+ y Cl^- por el tamaño de los radios iónicos hidratados, lo que podría favorecer la presencia de HCl en la membrana. El efecto global es un transporte limitado de cadmio.

La diferencia de la eficiencia de transporte entre HCl y NaCl se conserva aun cuando se invierte el gradiente de concentraciones entre las fases de alimentación (HCl y NaCl 0.5 M) y recuperación (agua destilada), tal como se muestra en la fig. 6.3. Sin embargo, en este caso se aprecia un incremento sustancial en el transporte de cadmio (para HCl, se reextrajo 25.5% y para NaCl, 84.2%). La ausencia de un anión en la fase de recuperación que pudiera participar en un contra-transporte y la concentración de cloruros de 0.5 M en la fase de alimentación hacen pensar que la especie que participa en el transporte es CdCl_2 . Esta propuesta se confirma con el experimento presentado en la fig. 6.4, donde el desempeño fue mejor a concentraciones de Cl^- a las que predomina CdCl_2 , mientras que cuando la concentración fue 3 M, es decir cuando la especie mayoritaria es CdCl_3^-

el transporte decae. El transporte “cuesta arriba” se explica a partir de la disociación de CdCl_2 en el medio de recuperación, donde predomina Cd^{2+} .

Como el incremento de la recuperación seguía siendo de nuestro interés se decidió probar con diferentes composiciones para dicha fase. En la fig. 6.5 se comparan los perfiles de transporte de tres experimentos en los que la fase de alimentación es idéntica (NaCl 1 M) y la fase de recuperación cambia entre agua destilada, el buffer ácido 4-morfolinoetanosulfónico (MES) y EDTA disódico (en lo subsecuente nombrado simplemente EDTA).

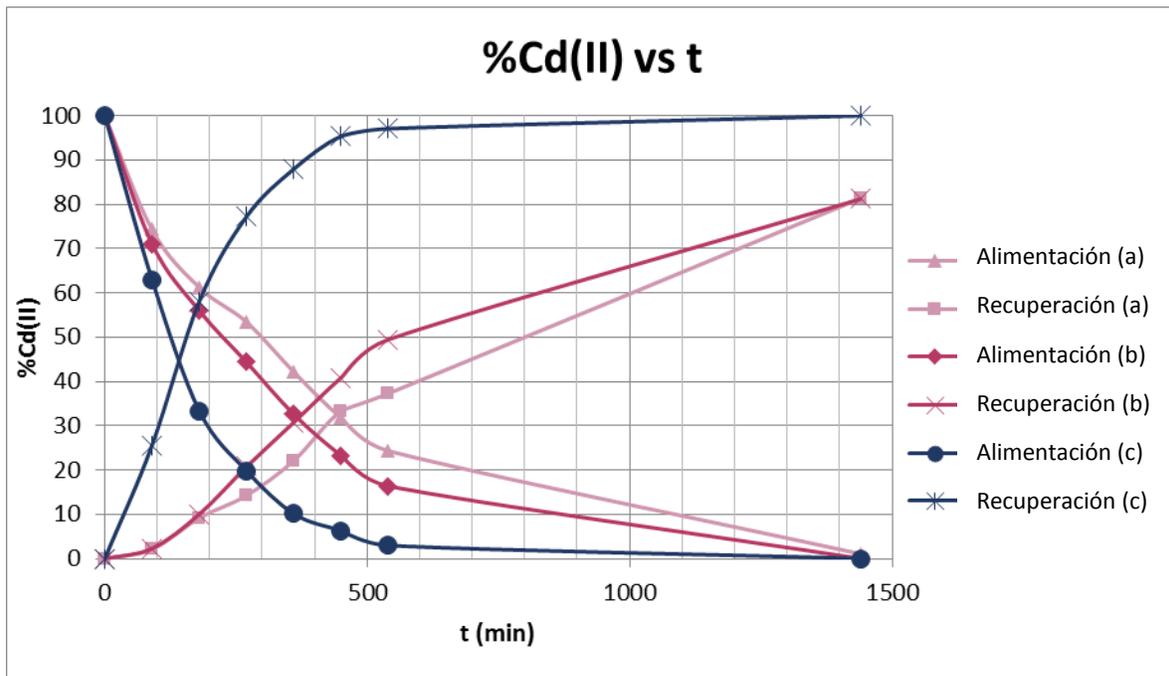


Fig. 6.5. Extracción y recuperación de Cd(II) en función del tiempo, variando la composición de la fase de recuperación. Alimentación: en todos los casos NaCl 1 M; recuperación: (a) H_2O , (b) MES 10^{-2} M (pH 6), (c) EDTA 10^{-2} M (pH 4).

En la fig. 6.5 se muestra claramente que la mejor condición fue la (c), donde la solución de alimentación contiene NaCl 1 M y la de recuperación EDTA 10^{-2} M.

La combinación en la cual se añadió MES 10^{-2} M se hizo emulando experimentos anteriores dentro de nuestro grupo de trabajo, en los cuales fue posible recuperar la totalidad del Cd(II) a partir de HCl 1 M (fase de alimentación). Este compuesto funciona como un amortiguador del pH que tiene la propiedad de no formar complejos con metales pesados.

Por el contrario, la combinación que contiene EDTA se probó como contraste al MES, ya que se conoce que el EDTA es un agente complejante fuerte. La constante de formación del primer complejo Cd-EDTA es $10^{10.36}$ [36]. La mejoría notoria al emplear EDTA se puede explicar con una reextracción favorecida por la presencia de este compuesto: cuando el metal ha difundido a través de la membrana y alcanza la interfase de recuperación, el EDTA lo atrae para formar complejos y desplaza el equilibrio hacia la reextracción. Como se aprecia en la fig. 6.5, después de 9 horas de transporte el porcentaje recuperado fue de 97%, y en la fase de alimentación había sólo un 3% remanente, indicando que la acumulación dentro de la membrana es despreciable pasado ese tiempo, y mucho menor en comparación con la que ocurre cuando la solución de recuperación contiene agua destilada o bien MES. La comparación de la acumulación en estos tres sistemas se muestra en la fig. 6.6a-c.

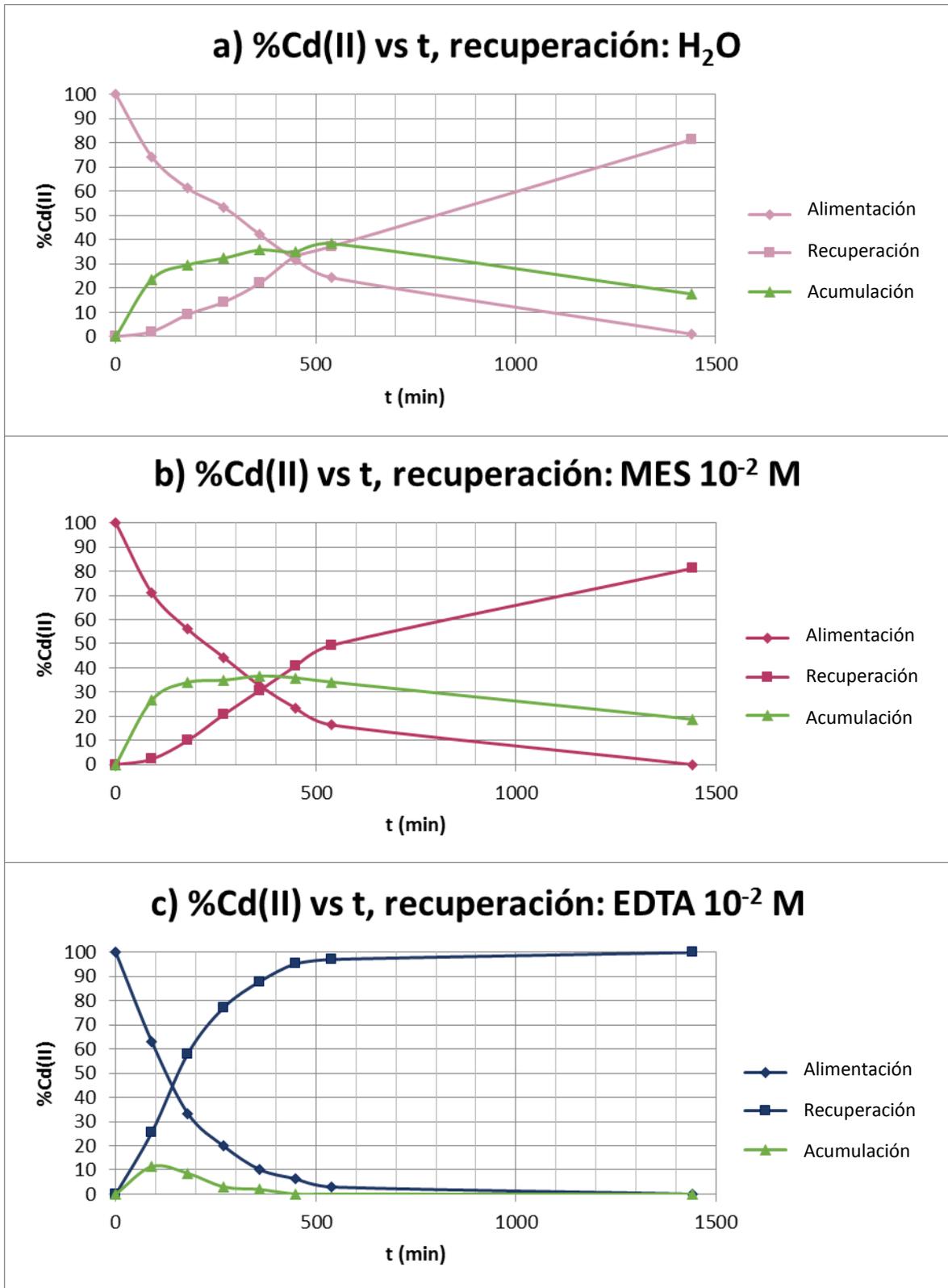


Fig. 6.6. Comparación de la acumulación de Cd(II) en el interior de la membrana. Alimentación: en todos los casos NaCl 1 M; recuperación: (a) H₂O, (b) MES 10⁻² M, (c) EDTA 10⁻² M.

Como ya se ha mencionado, cuando no existe acumulación se puede decir que el sistema cumple con la aproximación del estado estacionario, y las permeabilidades en ambos lados de la membrana serán iguales. En las fig. 6.6a y b, la acumulación es tan grande que el porcentaje dentro de la membrana en ciertos puntos sobrepasa el que se encuentra en cada una de las fases. Para este tipo de transporte sería necesario entonces proponer otro modelo matemático más complejo que incluya la acumulación en el interior de la membrana.

6.3 Preparación de SIHMs

La preparación de SIHMs siguió el proceso descrito en el capítulo anterior, con cantidades de base polimérica, extractante y plastificante idénticas a las de las PIMs optimizadas. La composición resultó adecuada, es decir, fue resistente mecánicamente y estable químicamente. No se hicieron ajustes en estos parámetros.

A continuación se muestra el perfil de transporte obtenido con SIHMs empleando las soluciones optimizadas de alimentación y recuperación.

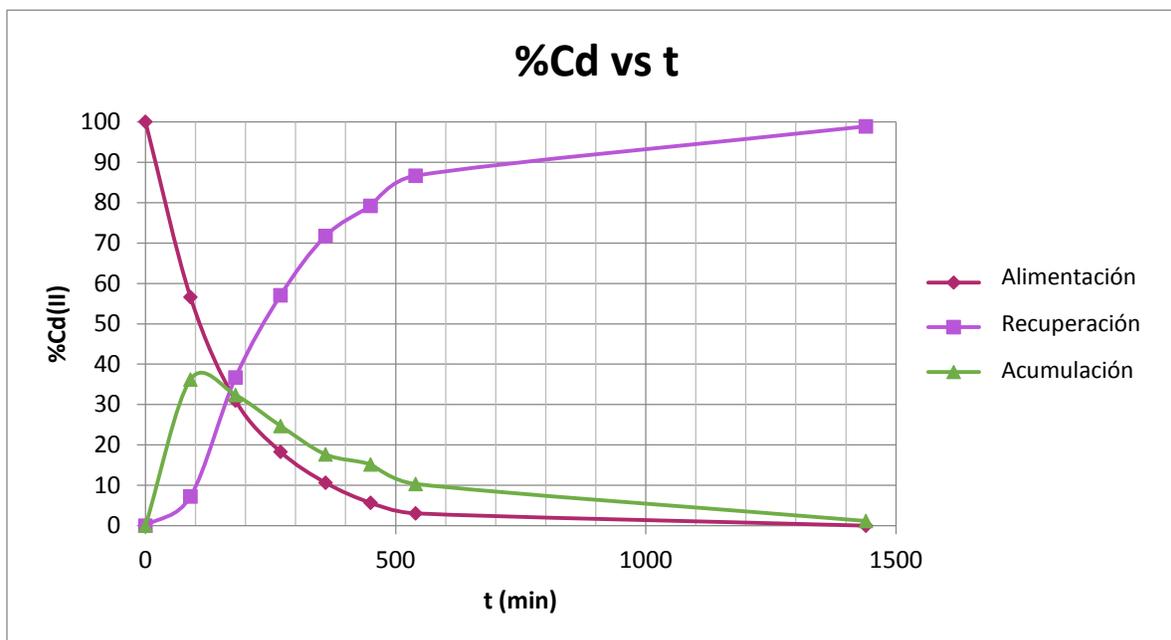


Fig. 6.7. Extracción y recuperación de Cd(II) en función del tiempo en una SIHM. Alimentación: NaCl 1 M; recuperación: EDTA 10^{-2} M.

6.4 Permeabilidad y flujo

En estos experimentos se trabajó con la composición optimizada de las soluciones acuosas, es decir, Cd(II) 15 ppm en NaCl 1 M como fase de alimentación y EDTA 10^{-2} M como fase de recuperación.

Empleando las ecuaciones (2.6) y (2.7) se construyó la gráfica de $\ln \frac{[Cd(II)]_{a,t}}{[Cd(II)]_{a,0}}$ en función del tiempo para la fase de alimentación y de $\ln \left(1 - \frac{[Cd(II)]_{r,t}}{[Cd(II)]_{a,0}} \right)$ en función del tiempo para la fase de recuperación (fig. 6.8a (PIM) y b (SIHM)).

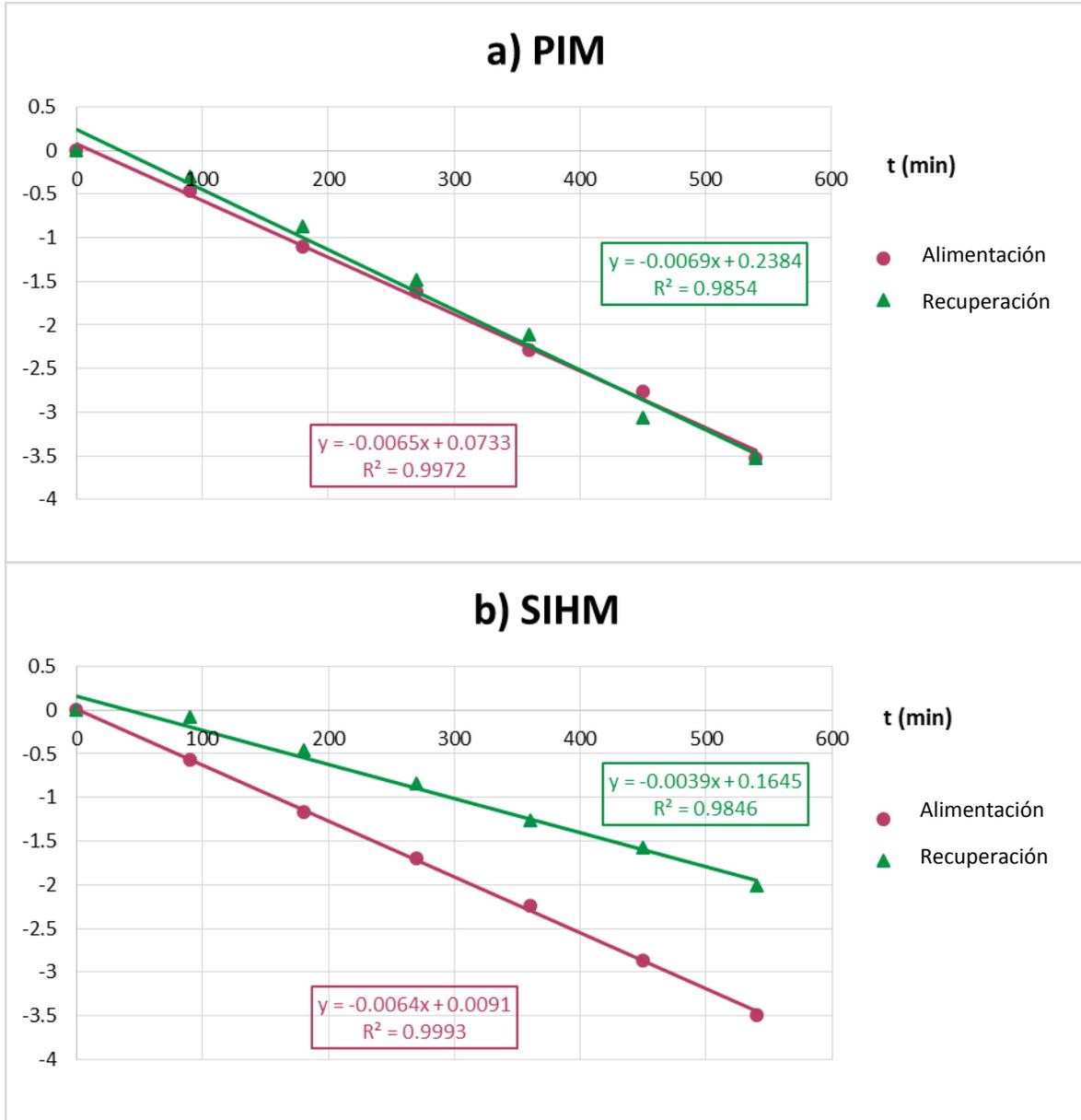


Fig. 6.8. (●) Solución de alimentación: $\ln \frac{[Cd(II)]_{a,t}}{[Cd(II)]_{a,0}} = f(t)$; (▲) Solución de recuperación: $\ln \left(1 - \frac{[Cd(II)]_{r,t}}{[Cd(II)]_{a,0}} \right) = f(t)$. Alimentación: NaCl 1 M; recuperación: EDTA 10^{-2} M. (a) PIM; (b) SIHM.

Para las PIMs (fig. 6.8a), el análisis de regresión de las rectas revela que la pendiente de la fase de recuperación es mayor que la de alimentación. Para comprobar que las rectas son estadísticamente iguales, se realizó una comparación de ambas usando el programa *Statgraphics*, constatándose que no existe una dife-

rencia significativa ni en las pendientes ni en el intercepto, a un nivel de confianza del 95% (tabla 6.2).

Tabla 6.2. ANOVA para los parámetros de las rectas $\ln \frac{[Cd(I)]_{a,t}}{[Cd(I)]_{a,0}} = f(t)$ y $\ln \left(1 - \frac{[Cd(I)]_{r,t}}{[Cd(I)]_{a,0}}\right) = f(t)$ para PIMs.

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
t (min)	20.3016	1	20.3016	1089.47	0.0000
Interceptos	0.0120003	1	0.0120003	0.64	0.4409
Pendientes	0.0176828	1	0.0176828	0.95	0.3530
Modelo	20.3313	3			

Esto comprueba que se cumple la suposición del estado estacionario: al ser iguales las pendientes, no hay acumulación significativa en el interior de la membrana.

Habiendo demostrado que las rectas son iguales, se procedió a tazar una recta única considerando los puntos a tiempos iguales como réplicas (fig. 6.9).

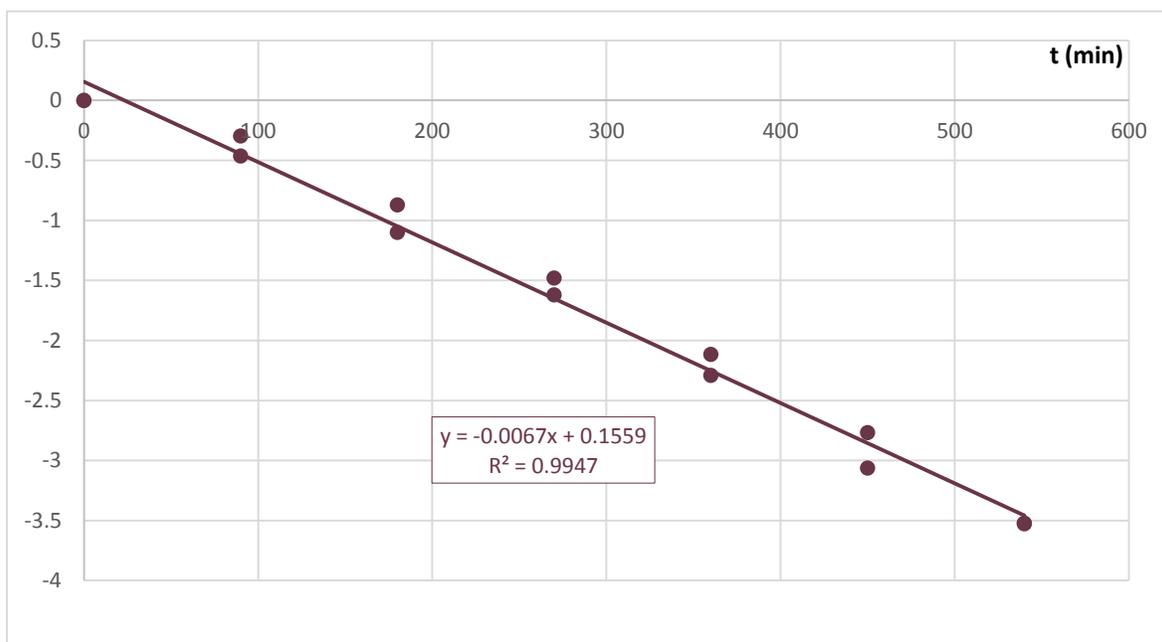


Fig. 6.9. Combinación de $\ln \frac{[Cd(I)]_{a,t}}{[Cd(I)]_{a,0}}$ y $\ln \left(1 - \frac{[Cd(I)]_{r,t}}{[Cd(I)]_{a,0}}\right)$ en función de t, para PIMs. Alimentación: NaCl 1 M; recuperación: EDTA 10^{-2} M.

A partir del valor de la pendiente de la recta única se calculó la permeabilidad de la PIM, recordando que el volumen de cada una de las fases acuosas es 100 cm^3 y el área expuesta de la membrana 4.9 cm^2 .

$$P_{PIM} = 0.00669 \text{ min}^{-1} \cdot \frac{100 \text{ cm}^3}{4.9 \text{ cm}^2} = 0.1365 \frac{\text{cm}}{\text{min}} = 2.276 \times 10^{-5} \text{ m/s}$$

Y como el flujo es igual a la permeabilidad por la concentración molar del metal (ec. 2.2), el flujo máximo inicial que se obtuvo en las PIMs sintetizadas fue

$$J_{m\acute{a}x,PIM} = 2.276 \times 10^{-5} \text{ m/s} \cdot 0.1335 \text{ mol/m}^3 = 3.04 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

En el caso de SIHM (fig. 6.8b) se aprecia que las rectas no son iguales, lo cual queda plenamente demostrado al realizar el tratamiento estadístico de los datos mostrado en la tabla 6.3.

Tabla 6.3. ANOVA para los parámetros de las rectas $\ln \frac{[Cd(II)]_{a,t}}{[Cd(II)]_{a,0}} = f(t)$ y $\ln \left(1 - \frac{[Cd(II)]_{r,t}}{[Cd(II)]_{a,0}}\right) = f(t)$ para SIHMs.

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
t (min)	12.0409	1	12.0409	2010.32	0.0000
Interceptos	2.41993	1	2.41993	404.02	0.0000
Pendientes	0.711123	1	0.711123	118.73	0.0000
Modelo	15.172	3			

Por ello, es necesario hacer notar que en el caso de SIHMs, la acumulación en el interior de la membrana es significativa, y no es posible calcular una permeabilidad general. Se calculó un valor de P y J para cada lado de la membrana; los subíndices “a” y “r” se refieren a “alimentación” y “recuperación”, respectivamente.

$$P_{a,SIHM} = 0.00640 \text{ min}^{-1} \cdot \frac{100 \text{ cm}^3}{4.9 \text{ cm}^2} = 0.1306 \frac{\text{cm}}{\text{min}} = 2.177 \times 10^{-5} \text{ m/s}$$

$$P_{r,SIHM} = 0.00390 \text{ min}^{-1} \cdot \frac{100 \text{ cm}^3}{4.9 \text{ cm}^2} = 0.0796 \frac{\text{cm}}{\text{min}} = 1.327 \times 10^{-5} \text{ m/s}$$

De donde:

$$J_{m\acute{a}x,a,SIHM} = 2.177 \times 10^{-5} \text{ m/s} \cdot 0.1335 \text{ mol/m}^3 = 2.91 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

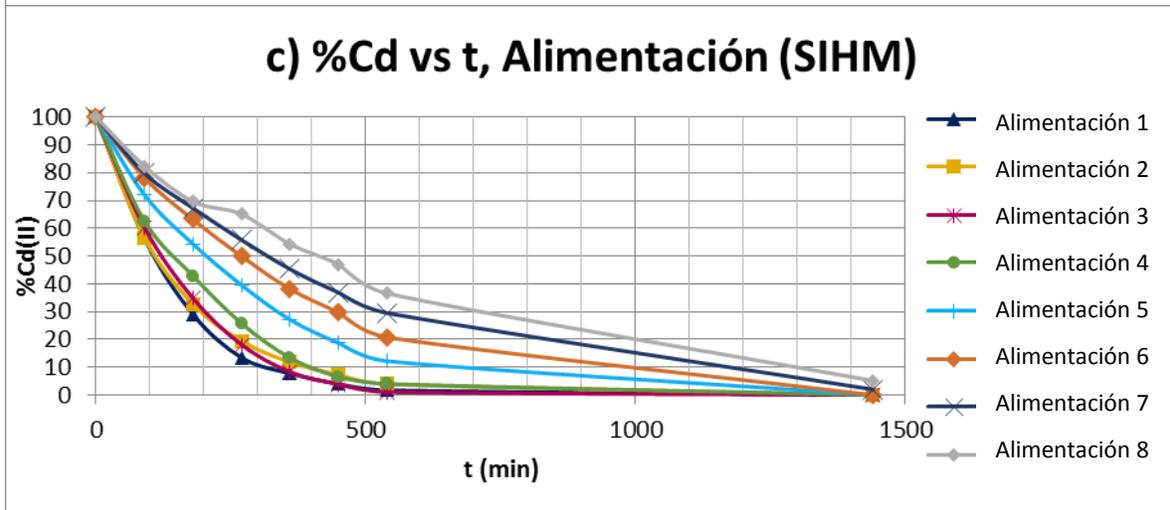
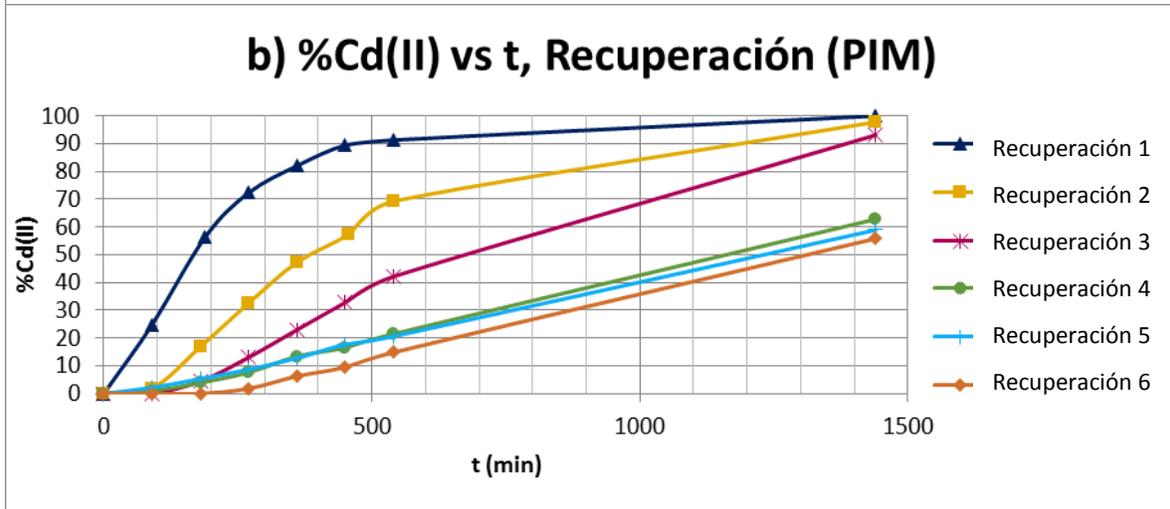
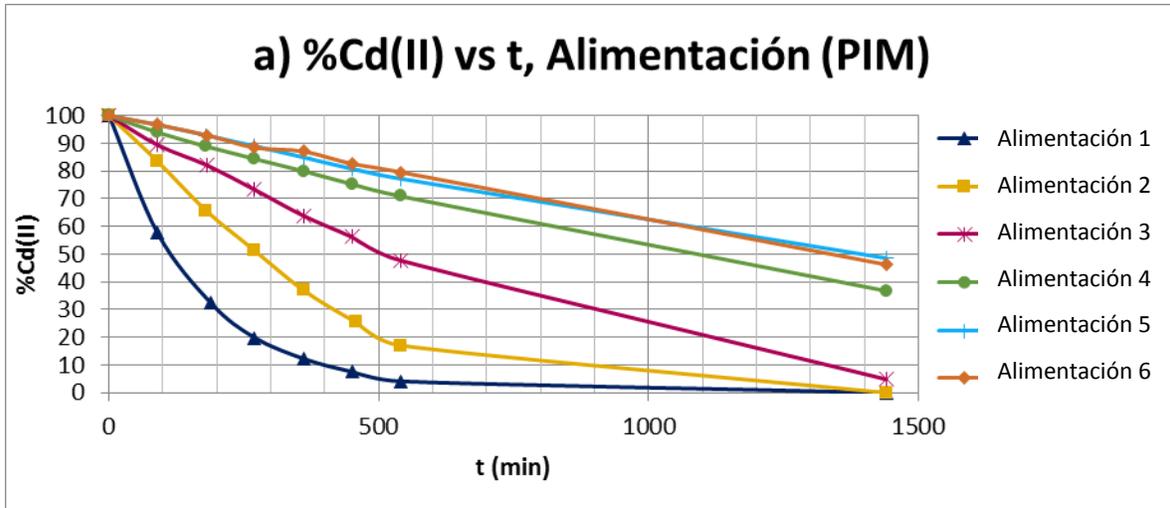
$$J_{m\acute{a}x,r,SIHM} = 1.327 \times 10^{-5} \text{ m/s} \cdot 0.1335 \text{ mol/m}^3 = 1.77 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

De acuerdo con Nghiem et al. [14], los valores de flujo calculados tanto de PIMs como de SIHMs estarían dentro de lo reportado por la mayoría de los estudios acerca de PIMs, esto es, del orden de $\mu\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

6.5 Estabilidad

Para probar el desempeño de las PIMs y SIHMs a largo plazo se llevaron a cabo varios ciclos sucesivos sobre las mismas membranas. La composición de las fases acuosas fue en todos los casos la composición optimizada, o sea NaCl 1 M en la alimentación y EDTA 10^{-2} M en la recuperación. Para las PIMs, entre cada uno de estos ciclos se dejó la membrana seca por 24 horas, mientras que las SIHMs se dejaron remojando en HCl 0.1 M del lado de la alimentación y agua destilada del lado de la recuperación, para evitar que continuara el entrecruzamiento dentro de la membrana una vez formada. La elección de las soluciones se hizo después de observar que si se dejaban solamente en agua, su desempeño disminuía en cierta medida después del segundo o tercer ciclo; las PIMs no se colocaron en ningún tipo de solución para evitar que perdieran el extractante hacia las fases acuosas si permanecían demasiado tiempo sumergidas.

A continuación se muestra la comparación del transporte desde el ciclo 1 hasta el ciclo 6, momento en que se consideró inviable continuar trabajando con las PIMs (fig. 6.10a y b), y hasta el ciclo 8, donde las SIHMs (fig. 6.10c y d) seguían mostrando un desempeño aceptable.



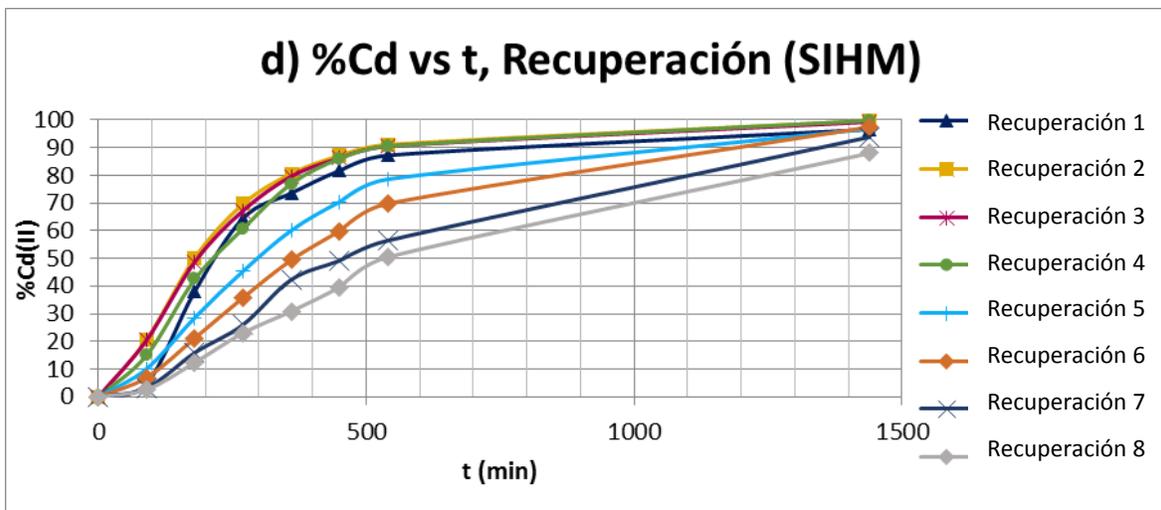


Fig. 6.10. (a) Extracción y (b) reextracción de Cd(II) en función del tiempo y del número de ciclos sucesivos sobre las mismas PIMs. (c) Extracción y (d) reextracción sobre las mismas SIHMs. El número de la leyenda corresponde al número del ciclo.

Como se aprecia en la fig. 6.10a y b, el cambio más severo en la velocidad de transporte en PIMs ocurre entre los ciclos 1 y 4, donde se pasa de un modelo de difusión que se explica mediante una ecuación logarítmica a un modelo lineal, que de ningún modo podría ajustarse a una línea recta mediante las ecuaciones (2.6) y (2.7) y, por lo tanto, resultaría más complicado establecer el valor de la permeabilidad.

Los ciclos 1, 2 y 3 tienen una eficiencia terminal (es decir, a $t = 24$ horas) semejante, sin embargo es notorio el cambio en la velocidad, pues en los puntos intermedios no se recupera el mismo porcentaje de cadmio cuando aumenta el número de ciclos. A partir del ciclo 4 no se aprecia una diferencia significativa en la velocidad ni en la eficiencia del transporte, que resulta ser ya lo suficientemente inoperante como para decidir no realizar más experimentos sobre las mismas PIMs. Esto puede explicarse con la pérdida del acarreador hacia las fases acuosas: a mayor tiempo de uso, éste tiende a difundir hacia el exterior de la membrana. De hecho, después del tercer ciclo se observó que la superficie de las membranas se había tornado blanquecina y en ciertas zonas presentaban una especie de emul-

sión, que se atribuye al extractante. Tal parece que esta pérdida de extractante alcanza un cierto valor límite, quedando parte de él dentro de la membrana, tal vez por encontrarse demasiado profundamente en la estructura de la matriz polimérica. Es este residuo de extractante el que hace posible un transporte, aunque reducido, en los ciclos 4, 5 y 6. Además, excepto en algunos casos, aumenta el tiempo de activación de la membrana, es decir, el tiempo necesario para tener un transporte apreciable (tabla 6.4), al grado de que en el ciclo 6 el transporte comienza después de 180 minutos, mientras que en el ciclo 1, por ejemplo, en ese punto ya se había recuperado el 56.3% del metal.

Tabla 6.4. Porcentaje de Cd(II) en las fases de alimentación y recuperación a $t = 24$ horas de acuerdo con el número de ciclo sobre las mismas PIMs.

Ciclo	%Cd(II) en la fase de alimentación	%Cd(II) en la fase de recuperación	t de activación aproximado (min)
1	0.0	100.0	0
2	0.0	97.8	60
3	4.9	93.1	90
4	36.8	62.8	80
5	48.6	58.9	20
6	41.6	59.0	180

Nota: en los casos en los que la suma de los porcentajes de Cd(II) en la alimentación y recuperación supera el 100%, se supone un error experimental asociado al método de cuantificación (FA-AS).

En cambio, en SIHMs (fig. 6.10c y d), la disminución de la eficiencia es mucho más gradual, y la eficiencia terminal del transporte sigue siendo alta aun en el ciclo 8. De hecho, se observa que los ciclos 1 a 4 muestran prácticamente el mismo perfil de transporte. Además, no existe tal cosa como el tiempo de activación, tan obvio en las PIMs. Los resultados finales de SIHMs se presentan en la tabla 6.5.

Tabla 6.5. Porcentaje de Cd(II) en las fases de alimentación y recuperación a t = 24 horas de acuerdo con el número de ciclo sobre las mismas SIHMs.

Ciclo	%Cd(II) en la fase de alimentación	%Cd(II) en la fase de recuperación
1	0.0	96.6
2	0.0	99.7
3	0.0	99.3
4	0.0	99.8
5	0.0	96.8
6	0.0	97.5
7	2.0	93.9
8	5.1	88.0

La eficiencia terminal de PIMs y SIHMs de acuerdo con el número de ciclo se compara en la fig. 6.11. Las SIHMs mantienen su buen desempeño después de ocho ciclos, mientras que las PIMs fueron desechadas después de seis.

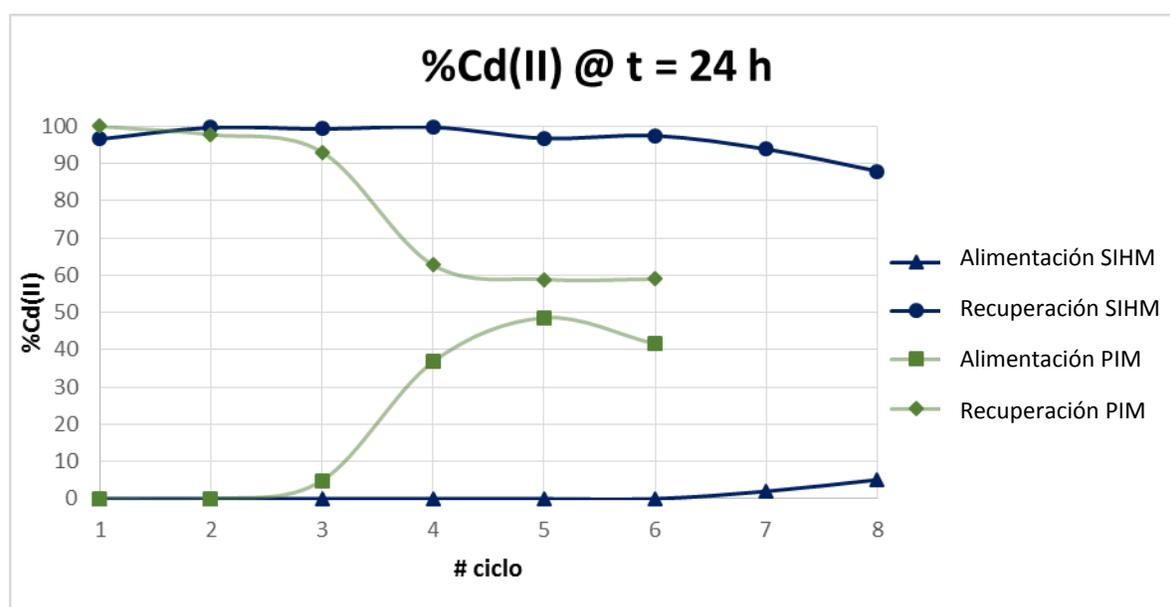


Fig. 6.11. Gráfico comparativo de la eficiencia terminal de PIMs y SIHMs según el número de ciclo.

6.6 Modelo de transporte: justificación experimental

Como se mencionó anteriormente, una de las suposiciones fundamentales respecto del transporte de Cd(II) es que la especie que atraviesa la membrana es CdCl_2 . Para esto se realizó un experimento de transporte con SIHMs en el que la fase de alimentación contenía Cd(II) en concentración igual a 164 ppm en NaCl 1 M, y la recuperación EDTA 10^{-2} M. La concentración de en la fase de recuperación al cabo de 24 horas fue de 151.5 ppm, que equivale a 1.35×10^{-3} M. Por lo tanto, la concentración de Cl^- debería ser el doble, es decir 2.70×10^{-3} M, igual a 95.6 ppm. No obstante, el valor obtenido de medir el contenido de iones cloruro en la solución de recuperación con un electrodo selectivo de iones, arrojó la cantidad de 219.2 ppm (6.18×10^{-3} M); esto denota un claro exceso de Cl^- , pues la proporción molar entre Cl^- y Cd(II) es de 4.6 a 1. Como se ha demostrado que es sumamente improbable que la especie transportada sea CdCl_4^{2-} y no se considera la presencia de CdCl_5^{3-} , se propuso que el exceso de cloruro presente en la solución de recuperación se debe a un proceso de difusión de NaCl a través de la membrana, tal como se demostró experimentalmente al colocar la SIHM en agitación entre las dos soluciones de composición optimizada, en ausencia de Cd(II). Nuevamente se midió el contenido de Cl^- en la fase de recuperación, que fue de 127.6 ppm (3.60×10^{-3} M), aproximadamente la diferencia entre el valor teórico del primer experimento y el valor experimental. Con esto quedó comprobado que, efectivamente, la especie transportada es el CdCl_2 , y además, que el NaCl difunde a través de la membrana posiblemente por un gradiente de concentración, lo cual corresponde a un transporte pasivo (no mediado por acarreador). Aunque no se conoce con exactitud el modo en que esta especie atraviesa la membrana, es necesario considerar al menos dos propuestas de mecanismos alternos para el paso de otros iones como cloruro y sodio. Uno se basa en la idea de canales en forma de “dedos” a través de la fase orgánica [38], formados por fuerzas superficiales y de distorsión. El segundo se apoya en que la diferencia de presión hidrostática a causa de la diferencia de presión osmótica, a través del componente radial de la tensión superficial tangencial, causa pequeñas deformaciones sobre la membrana; estas deforma-

ciones se traducen en “vesículas” que migran de un lado al otro, transportando los iones [39].

6.7 Selectividad

La selectividad se evaluó con una muestra artificial que contenía 15 ppm de Cd(II) y 18.7 ppm de Ni(II) (proporción molar 1:2.4) en NaCl 1 M, de acuerdo con lo indicado por Rydh y Karlström [40], donde se describe la composición de una batería Ni-Cd, y que coincide con lo reportado por Pont et al. [5], quienes separaron estos metales provenientes del lixiviado de una batería.

Tanto en PIMs como en SIHMs, el resultado fue una separación completa en la cual el Cd(II) atravesó la membrana y se recuperó el 100%, mientras que el Ni(II) permaneció totalmente en la fase de alimentación, aun después de 24 horas de agitación. Con esto se reafirma que el Aliquat 336 es un extractante de alta selectividad hacia Cd, incluso cuando el Ni se encuentra en mayor proporción.

6.8 Caracterización

6.8.1 Espectroscopía de FTIR

Esta técnica se aplicó a las PIMs de composición 1-5 descritas en la tabla 6.1. Los espectros (fig. 6.12) muestran diversas señales, que pueden ser asignadas a los compuestos presentes en las membranas.

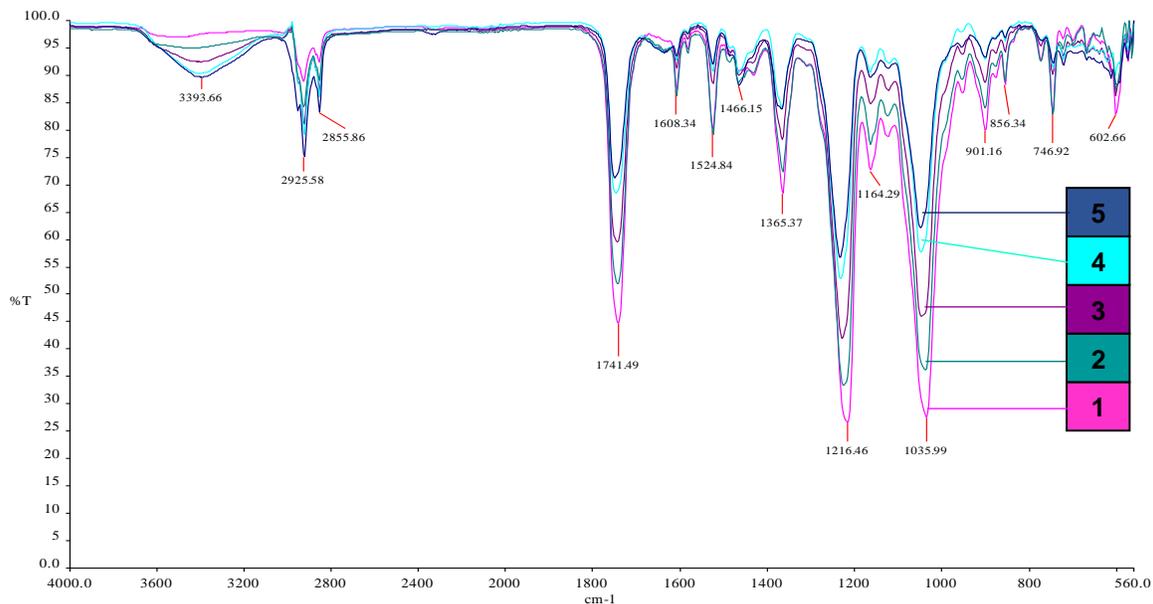


Fig. 6.12. Espectro de FTIR de las PIMs preliminares 1-5.

Las señales entre 3000 y 2850 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de C-H de alifáticos saturados, presentes tanto en CTA como en NPOE y Aliquat 336, por lo cual aparecen con intensidad similar en todos los espectros independientemente de la proporción en que se encuentren los componentes.

De inmediato llama la atención la señal en 1741 cm^{-1} , correspondiente al carbonilo del CTA (triacetato de celulosa).

Las dos señales más grandes del espectro, en 1216 y 1036 cm^{-1} , se deben a los estiramientos simétrico y asimétrico C-O-C respectivamente, y pueden atribuirse tanto al CTA (éster) como al NPOE (éter).

La señal en 1365 cm^{-1} corresponde al estiramiento simétrico del grupo $-\text{NO}_2$ del NPOE, y la de 1525 cm^{-1} del estiramiento asimétrico.

El NPOE también es el origen de la señal en 1608 cm^{-1} , debido al anillo aromático que contiene.

En las últimas cinco bandas mencionadas, y en especial en las tres más intensas (1741 , 1216 y 1036 cm^{-1}) se aprecia un decremento en la intensidad a medida que se aumenta la cantidad de Aliquat 336, es decir, al pasar de la PIM1 a la PIM5. Esto se debe a que al agregar más Aliquat y mantener los otros componentes constantes, la proporción de éstos disminuye, y por lo tanto también lo hacen las señales asociadas a ellos.

La única señal que muestra el comportamiento inverso es aquella más ancha alrededor de 3500 cm^{-1} . Esta señal aumenta en intensidad con el contenido de extractante y puede atribuirse a la hidratación del mismo, ya que también está presente en el espectro del compuesto puro. Esto se debe a que el Aliquat 336 es una amina cuaternaria, o sea un compuesto iónico, y por lo tanto afín a la humedad ambiental.

También se analizó mediante FTIR-ATR a la mezcla de polisiloxanos en estado líquido. En la fig. 6.13 se comparan los espectros de TEOS puro, la mezcla de polisiloxanos antes de agregar el entrecruzante y la misma mezcla después de añadir el TEOS.

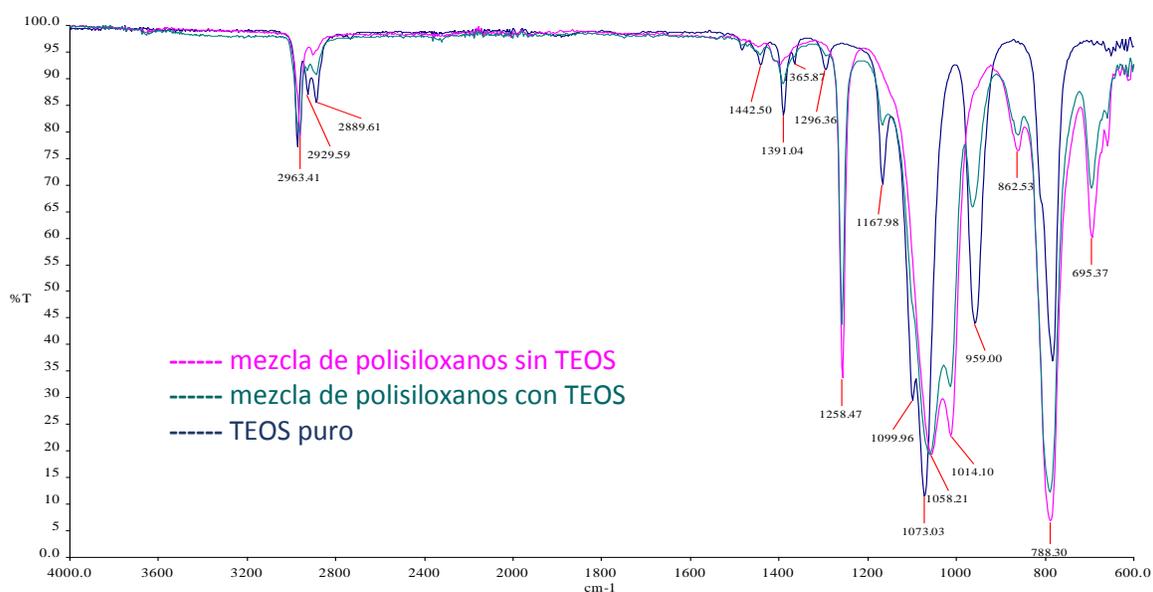


Fig. 6.13. Espectro de FTIR-ATR de TEOS, mezcla de polisiloxanos sin TEOS y mezcla de polisiloxanos con TEOS añadido.

El grupo de señales entre 3000 y 2850 cm^{-1} es causado por la extensa presencia de grupos metilo provenientes del diclorodimetilsilano y de los etóxidos del TEOS.

Las señales en 1258 y 788 cm^{-1} se deben a la deformación simétrica y asimétrica de los enlaces Si-CH_3 presentes en las cadenas lineales, respectivamente [41]. Este tipo de enlaces no está presente en el TEOS, y la intensidad de la señal es mayor en la mezcla de polisiloxanos que aún no contiene TEOS que en aquella a la que ya se ha agregado entrecruzante, indicando que la proporción molar de las cadenas disminuye al agregar el TEOS. Justamente entre estas dos bandas se encuentra la zona de las vibraciones correspondientes a los enlaces Si-O-C y Si-O-Si (de 1100 a 1010 cm^{-1}) [41]. En estos espectros se pone en evidencia que la señal del TEOS es más intensa a número de onda mayor (enlaces Si-O-C), y va siendo sustituida por las señales de las mezclas de polisiloxanos cuando disminuye el número de onda (enlaces Si-O-Si).

6.8.2 RMN

Las SIHMs de composición optimizada fueron analizadas mediante las técnicas de resonancia magnética nuclear de ^{13}C y ^{29}Si de sólidos. Los espectros obtenidos se muestran en las figs. 6.14 y 6.16, respectivamente.

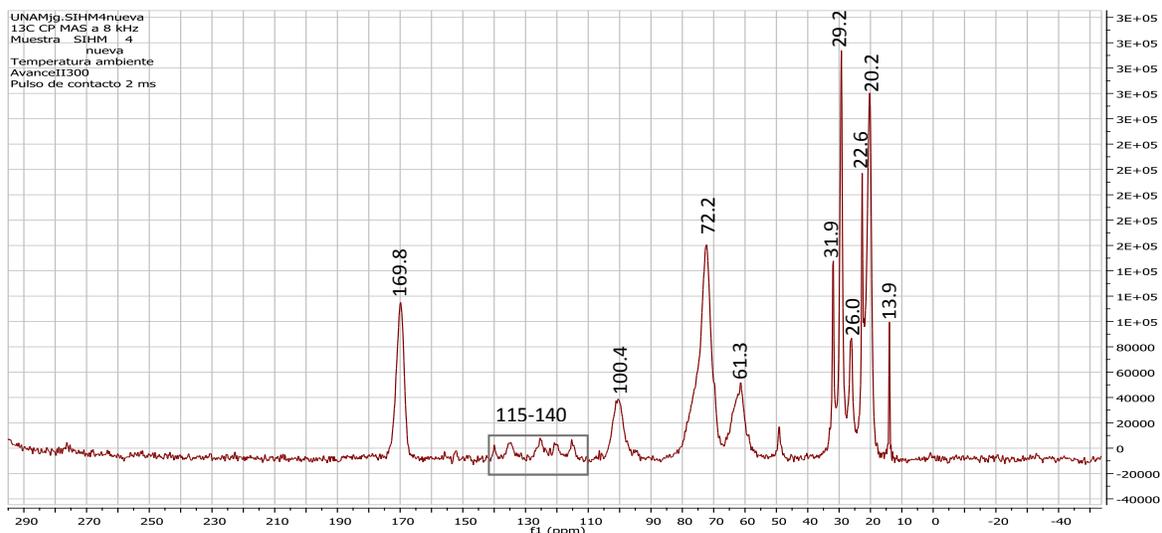


Fig. 6.14. Espectro de ^{13}C de una SIHM (RMN de sólidos). CP-MAS a 8 kHz, pulso de contacto 2 ms.

La asignación de las señales se realizó de campo alto a campo bajo de acuerdo con los datos de Kono et al. [42] y con la ayuda del programa ^{13}C NMR Shift Predictor [43], y se resume en la tabla 6.6. A continuación se muestran también las estructuras del NPOE, CTA y Aliquat 336 (fig. 6.15a-c), marcando en ellas el número de cada átomo de carbono para facilitar la lectura de la tabla.

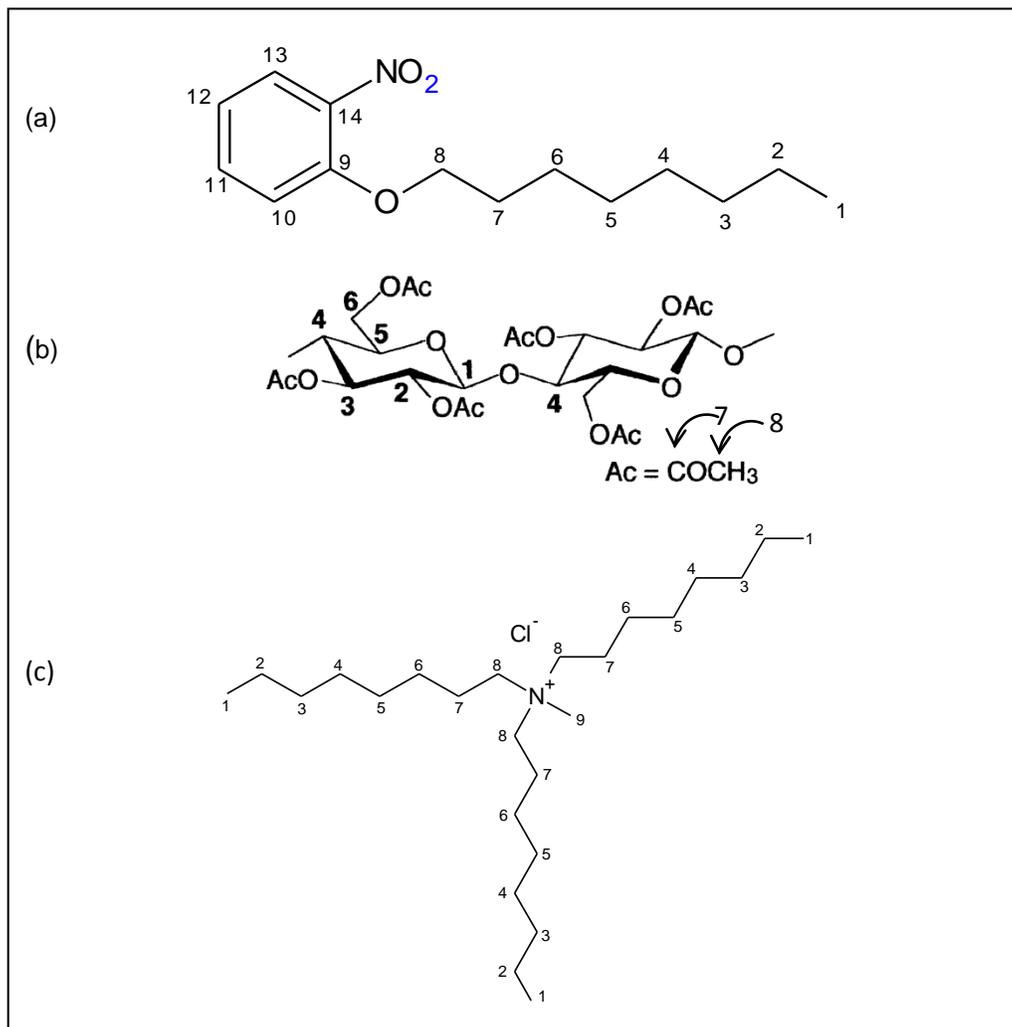


Fig. 6.15. Estructuras de los componentes orgánicos de las PIMs y SIHMs sintetizadas. (a) 2-NPOE; (b) CTA [42]; (c) Aliquat 336.

Tabla 6.6. Asignación de las señales del espectro de ^{13}C . El número entre paréntesis indica el carbono de cada compuesto que origina la señal.

Señal (ppm)	Origen
13.69	NPOE (1), Aliquat 336 (1)
20.26	CTA (8), Aliquat 336 (2)
22.65	NPOE (2), Aliquat 336 (3)
26.09	NPOE (6,7), Aliquat 336 (4)
29.29	NPOE (4,5), Aliquat 336 (5,6)
31.91	NPOE (3), Aliquat 336 (7)
49.11	Aliquat 336 (9)
61.38	CTA (6), NPOE (8)
72.28	CTA (2-5), Aliquat 336 (8)
100.48	CTA (1)
115-140	NPOE (9-14)
169.86	CTA (7)

La asignación de la mayoría de las señales resultó complicada, ya que los tres compuestos tienen desplazamientos en común, en especial en la zona de los alifáticos (14-32 ppm), y las señales más anchas como las de 61.38 y 72.28 ppm incluyen en su base otras que no se definen.

El espectro de ^{29}Si en sólidos (fig. 6.16) muestra dos señales muy claras (-16.18 y -23.84 ppm). Un espectro equivalente de la mezcla de polisiloxanos habiendo agregado TEOS realizado en fase líquida mostró un perfil similar.

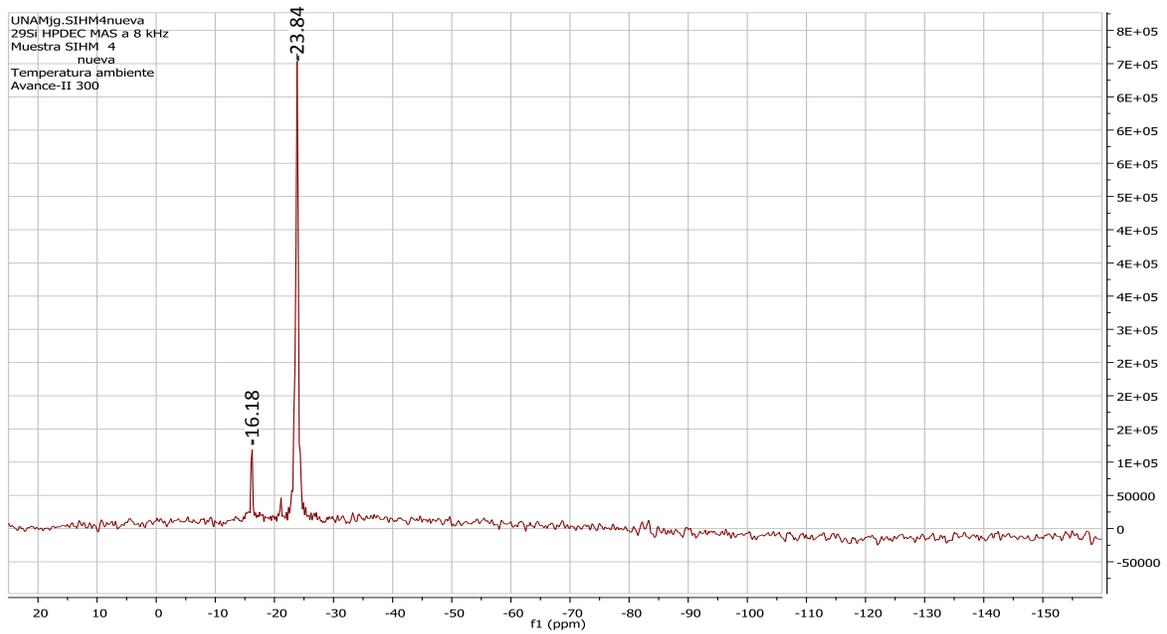


Fig. 6.16. Espectro de ^{29}Si de una SIHM (RMN de sólidos). HPDEC-MAS a 8 kHz.

De acuerdo con lo hallado en [44], las unidades de silicio siguen la nomenclatura que se presenta en la tabla 6.7. Se presentan también sus desplazamientos químicos, en ppm.

Tabla 6.7. Nomenclatura de unidades de Si y desplazamiento químico en NMR [44]. R es cualquier grupo orgánico o inorgánico.

Unidad	Estructura	Desplazamiento (ppm)	
<i>M</i>	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{R}-\text{Si}-\text{O}-\text{R} \\ \\ \text{R} \end{array}$	-7 a -9	
<i>D</i>	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{R}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{R} \\ \\ \text{R} \end{array}$	-17 a -22	
<i>T</i>	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{R} \\ \\ \text{R} \end{array}$ <p>Trifuncional, ramificador</p>	-55 a -65	
<i>Q</i>	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{R} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{R} \end{array}$ <p>Tetrafuncional, ramificador</p>	$\begin{array}{c} \text{Q}^0 \\ \text{R}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{R} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{R} \end{array}$	-80 a -110
		$\begin{array}{c} \text{Q}^1 \\ \text{R}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{R} \end{array}$	
		$\begin{array}{c} \text{Q}^2 \\ \text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{R} \end{array}$	
		$\begin{array}{c} \text{Q}^3 \\ \text{Si} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{R} \end{array}$	
		$\begin{array}{c} \text{Q}^4 \\ \text{Si} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{Si} \end{array}$	

Donde *M*, *D*, *T* y *Q* pueden tomar la forma A_j^i . En ésta, “i” se refiere al número de enlaces –O-Si que se forman con el átomo de silicio en cuestión, y “j” el número de enlaces –O-H.

Las unidades de Si de las cadenas que forma el DCDMS al condensarse, pueden ser del tipo D_0^2 cuando están en medio de la misma o D_1^1 cuando están al final.

Considerando que las cadenas de polisiloxanos se encuentran unidas al entrecruzante TEOS y por lo tanto sólo uno de sus extremos es un silicio terminal y el resto silicios intermedios, se asignó la señal de -16.18 ppm, que es más pequeña, a las unidades D_1^1 porque se encuentran en mucho menor proporción que los intermedios, y porque de acuerdo con [45], éstas se presentan más cerca del cero que las unidades D_0^2 . Por lo tanto, la señal intensa en -23.84 ppm se asignó a esta última clase. De la integración se extrae que las unidades D_0^2 son aproximadamente cuatro veces más abundantes que las unidades D_1^1 , de lo cual se concluye que las cadenas formadas durante la condensación del precursor DCDMS, la cual fue de 60 minutos de duración, tienen una longitud de cinco monómeros.

Resulta incierta la ausencia de al menos una señal en la región de -80 a -110 ppm, que es donde se hallaría el TEOS añadido como entrecruzante. La señal dependería del grado de entrecruzamiento: desde -80 si este compuesto hubiese permanecido sin reaccionar, hasta -110 ppm si estuviese totalmente entrecruzado. La ausencia de esta señal coincide con lo obtenido por Monroy [41] en espectros de sólidos. Por esta razón, se investigó más de cerca este intervalo, obteniendo una señal muy ligera en -108 ppm (fig. 6.17), que correspondería al TEOS totalmente entrecruzado formando redes de alta direccionalidad.

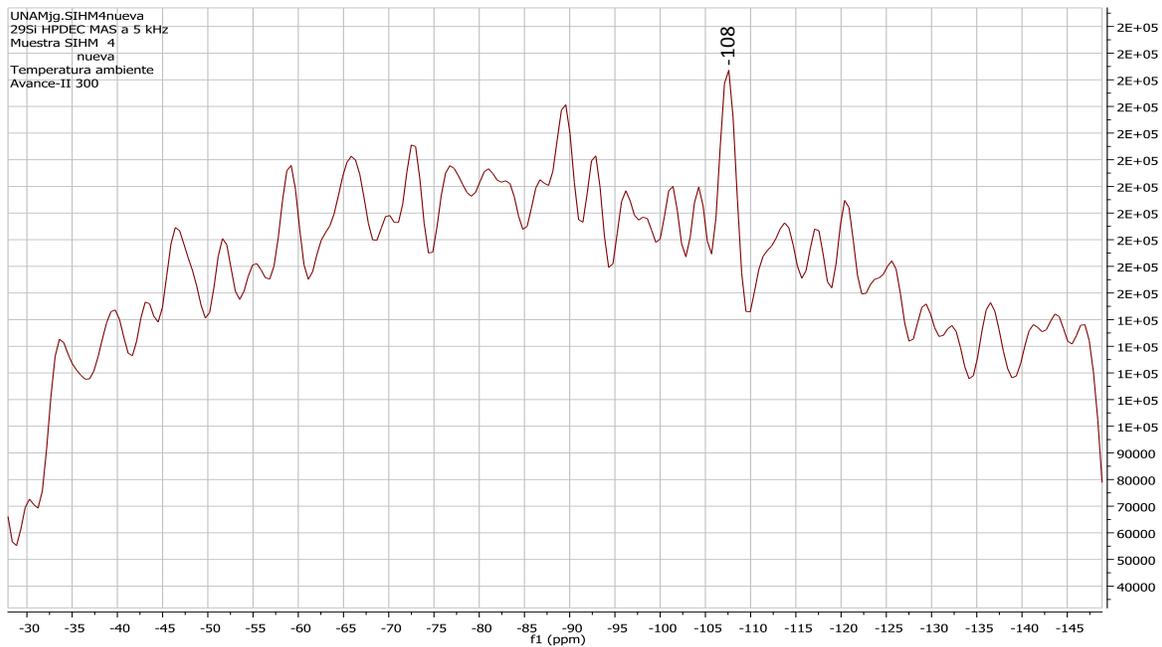


Fig. 6.17. Espectro de ^{29}Si de una SIHM (RMN de sólidos). HPDEC-MAS a 5 kHz. Intervalo reducido de -30 a -150 ppm.

Sin embargo, esta señal sigue siendo demasiado débil en comparación con las que se aprecian en la fig. 6.16 y que corresponden a los átomos de Si que forman las cadenas. Esto no proporciona suficiente evidencia de la existencia de una red formada alrededor de las moléculas de TEOS. La falta de una señal en la región correspondiente al TEOS puede explicarse mediante varios factores: el primero es la baja sensibilidad de la técnica de RMN cuando se trata de ^{29}Si , muy diferente de los espectros de ^1H y ^{13}C ; otro es la proporción molar TEOS:DCDMS calculada con base en lo que se agrega al sintetizar la membrana: la cantidad de DCDMS en moles es más de siete veces mayor que la de TEOS; y si además agregamos el hecho de que a un tiempo corto de entrecruzamiento el TEOS puede encontrarse distribuido en cinco diferentes grados de entrecruzamiento (tabla 6.7, grupos Q), la señal de cada uno de ellos será francamente despreciable en comparación con la de las cadenas de polisiloxanos.

Se obtuvieron también los espectros de la mezcla de polisiloxanos en fase líquida, después de haber añadido TEOS y en ausencia de la matriz orgánica, para ^{13}C y ^1H . Éstos se muestran en las figs. 6.18 y 6.19, respectivamente.

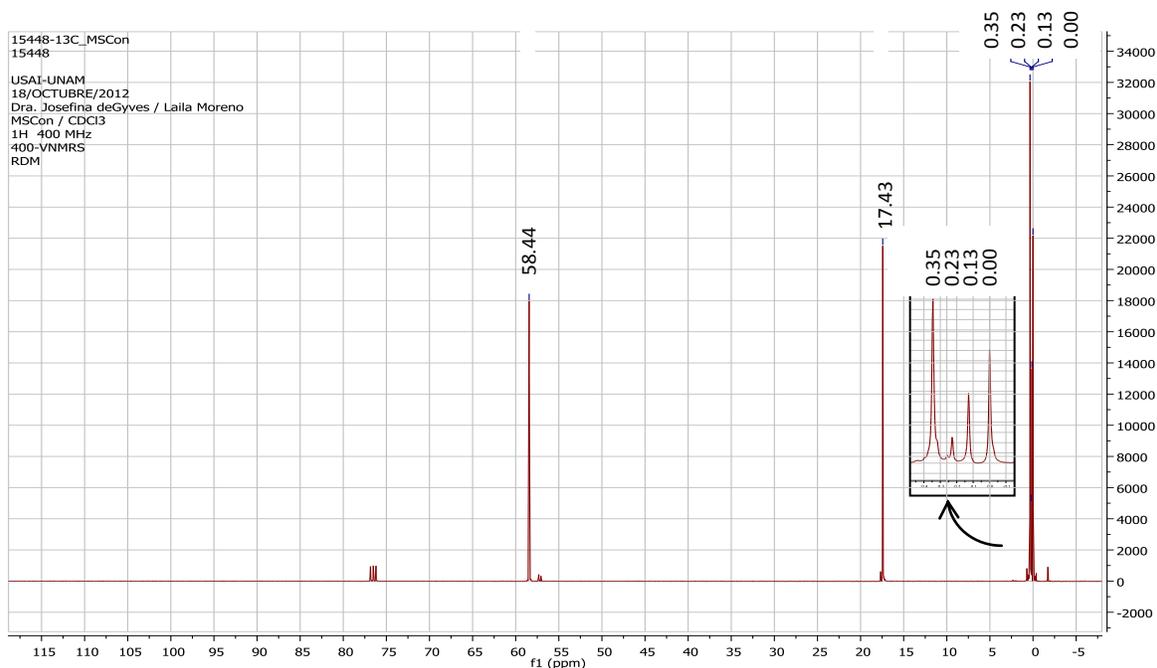


Fig. 6.18. Espectro de ^{13}C de la mezcla de polisiloxanos con TEOS (RMN de líquidos).

En la fig. 6.18 se distinguen tres grupos de señales: uno alrededor de cero ppm que corresponde a los átomos de carbono enlazados directamente a silicio, es decir, los metilos de la cadena formada por la condensación del DCDMS; un singulete en 17.43 ppm y otro en 58.44. En el grupo cercano a cero ppm se distinguen cuatro señales individuales distintas entre sí (ver inserto). Esto nos lleva a pensar que si hay cuatro tipos distintos de carbonos alifáticos unidos a Si, las cadenas constan mayormente de cuatro unidades monoméricas incluyendo la terminal. Esto concuerda con la suposición derivada de la fig. 6.16, que nos indica cadenas cortas.

Por otra parte, las dos señales a campo más bajo tienen los mismos desplazamientos químicos que los que mostraría el metilo (18.18 ppm) y el metileno (59.24 ppm) del TEOS puro, o también pueden deberse a la presencia de etanol aún no

evaporado; el etanol tiene desplazamientos muy semejantes (18.13 y 57.79 ppm, respectivamente).

Si se atribuyesen estas dos señales a TEOS, significaría que este compuesto no participa en lo absoluto en el entrecruzamiento, al menos al tiempo al que se realizó el análisis de resonancia. Cabe destacar que el espectro se corrió unas dos horas después de añadir el entrecruzante, mientras que en una síntesis completa, la mezcla de polisiloxanos se añade a la matriz orgánica, ésta se deja agitar dos horas más y finalmente se permite la evaporación del solvente por unas 48 horas, dando más oportunidad a que continúe el entrecruzamiento.

Pensando en que fuese etanol, se explica del mismo modo aduciendo a que el corto tiempo no ha permitido la evaporación de este compuesto a medida que avanza el entrecruzamiento.

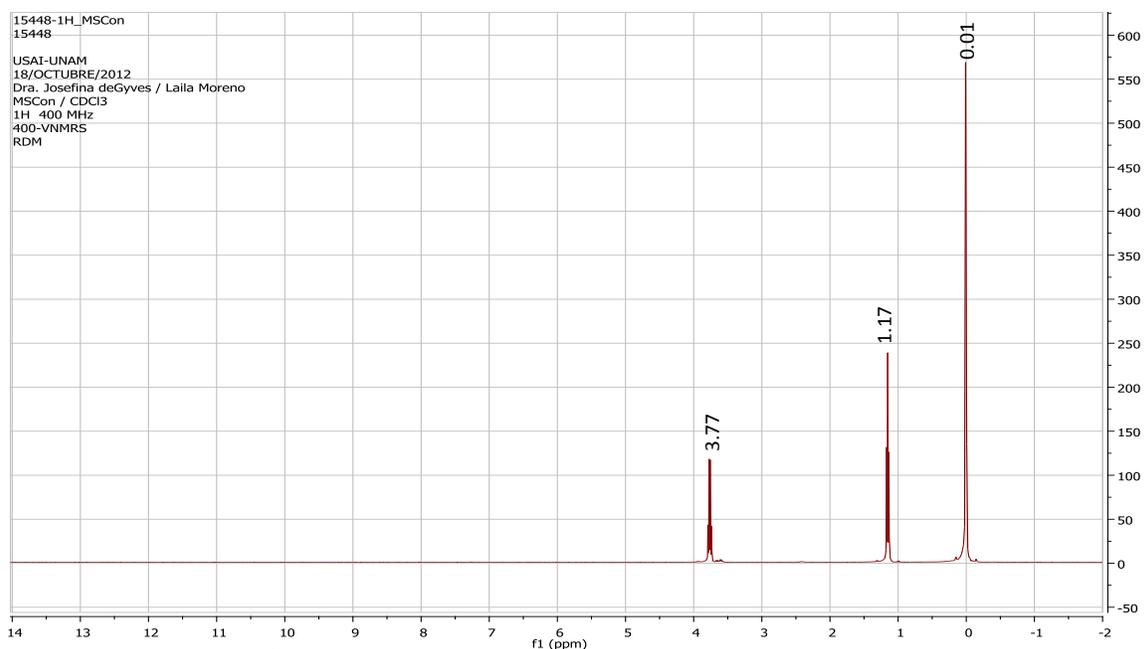


Fig. 6.19. Espectro de ^1H de la mezcla de polisiloxanos con TEOS (RMN de líquidos).

Nuevamente, los tres grupos de señales corresponden a: protones de metilos enlazados a silicio (singlete en cero ppm); protones de metilo unido a metileno unido a oxígeno (triplete en 1.17 ppm) y protones de metileno unido a oxígeno (cuadruplete en 3.77 ppm). Los últimos dos grupos son idénticos a los que presenta el

TEOS puro (1.20 y 3.82 ppm, respectivamente), así como a los del etanol (1.23 y 3.69 ppm, respectivamente). No obstante, es el espectro de ^1H el que descarta la presencia de etanol, ya que no se aprecia la señal que éste presenta en 2.61 ppm, correspondiente al protón del grupo hidroxilo. Por lo tanto, se concluye que el compuesto que genera las señales anteriormente descritas es el TEOS sin entrecruzar.

Asimismo, se obtuvieron los espectros de RMN en fase sólida de la fase de polisiloxanos a la que se agregó TEOS y en ausencia de la matriz orgánica, una vez que ésta había gelificado lo suficiente, prueba física de que el entrecruzamiento sí ocurre.

En ^{13}C (fig. 6.20), el resultado no difiere del obtenido en RMN de líquidos. Las señales siguen apareciendo en 0.65, 17.31 y 58.63 ppm. Este experimento se realizó empleando la técnica CP-MAS, en el cual las señales son más anchas y por lo tanto es imposible distinguir picos individuales, sobre todo en el compacto grupo que en RMN de ^{13}C de líquidos (fig. 6.18) se aprecia alrededor de cero ppm.

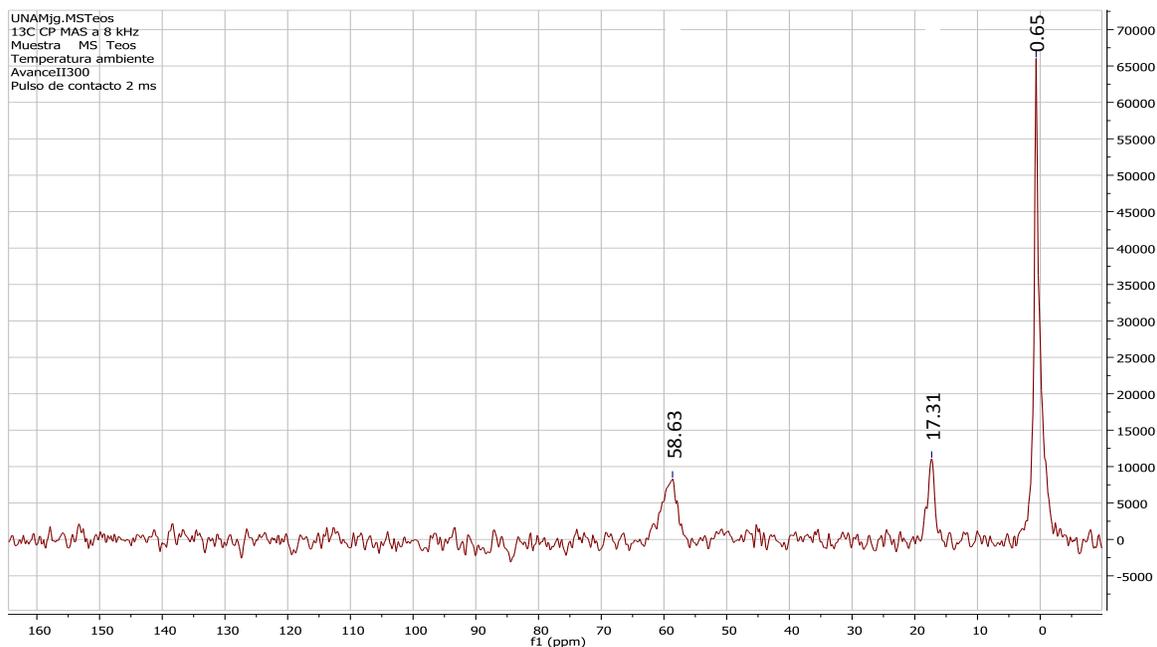


Fig. 6.20. Espectro de ^{13}C de la mezcla de polisiloxanos gelificada (RMN de sólidos). CP-MAS a 8 kHz, pulso de contacto 2 ms.

Es en el espectro de ^{29}Si de la fase de polisiloxanos gelificada (fig. 6.21) donde hay un cambio importante con respecto al de la membrana: aparece un gran número de señales intensas en la región de -100 a -115 ppm, indicando finalmente la presencia de TEOS entrecruzado con tres y cuatro cadenas de polisiloxanos unidas a una molécula de éste.

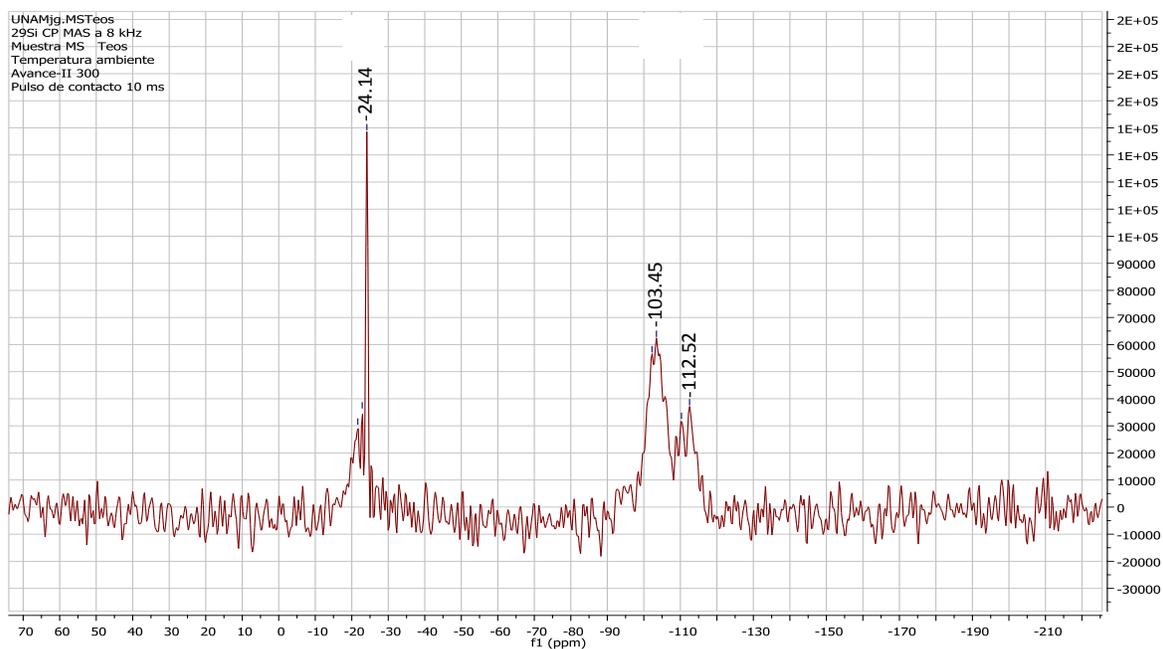


Fig. 6.21. Espectro de ^{29}Si de la mezcla de polisiloxanos gelificada (RMN de sólidos). CP-MAS a 8 kHz, pulso de contacto 10 ms.

7. Conclusiones y perspectivas

Se optimizaron las propiedades físicas y químicas de membranas poliméricas de inclusión (PIMs), variando la cantidad de extractante. La composición óptima consistió en 100 mg de soporte polimérico (CTA), 35 mg de 2-NPOE (plastificante) y 80 mg de Aliquat 336 (acarreador).

La composición de las PIMs se tomó como base para la síntesis de membranas híbridas semi-interpenetrantes.

Se optimizó la composición de las fases acuosas de alimentación y recuperación, siendo la mejor combinación NaCl 1 M y EDTA 10^{-2} M, respectivamente.

Se estableció una comparación efectiva de la eficiencia de las PIMs y SIHMs para la recuperación de Cd(II) a partir de medios cloruro empleando el extractante Aliquat 336 en función de permeabilidad y flujo, estabilidad química a lo largo de varios ciclos de transporte y selectividad de Cd(II) respecto a Ni(II).

El flujo y la permeabilidad resultaron ser mejores en el caso de las PIMs, concretamente la velocidad de transporte es mayor en este tipo de membranas, además de que no presentan acumulación significativa en el interior de la misma, pudiendo explicarse este transporte mediante modelos simplificados.

No obstante, la durabilidad de las SIHMs fue notoriamente mejor que la de PIMs, pudiendo aquéllas ser empleadas por un número mayor de ciclos consecutivos de transporte y manteniendo un desempeño aceptable, lo cual las convierte en buenas alternativas para transportes repetidos.

La selectividad de ambos tipos de membranas fue idéntica, comprobando que el Aliquat 336 es un acarreador adecuado para la separación selectiva de las especies metálicas Cd(II) y Ni(II).

Se propuso un mecanismo de transporte para las condiciones experimentales del presente trabajo, el cual se basa en el transporte de la especie neutra CdCl_2 . Esto se elucidó no sólo basándose en predicciones de diagramas teóricos de predominio de especies, sino comprobando la estequiometría Cd:Cl mediante la determinación de las concentraciones de cadmio y de iones cloruro transportadas de la solución de alimentación a la de recuperación a través de la membrana. Además, se mostró que existe una importante difusión de la especie NaCl a través de la misma.

Como siguientes etapas de estudio restan la prueba de estos sistemas de membranas con muestras reales provenientes de pilas de níquel-cadmio, y su eventual síntesis a mayor tamaño y escala.

Apéndices

Apéndice A. Ejemplo de curva de calibración para cadmio en FAAS

Se prepararon curvas de calibración de cinco puntos colocando la cantidad adecuada del estándar de Cd 1000 ppm en un matraz volumétrico de 50.0 mL y llevando al aforo con el medio en el que se halla la muestra o dilución cuya concentración va a determinarse, por ejemplo NaCl 0.1 M o EDTA 10^{-3} M. Para obtener una curva más lineal se controlaron tanto la masa del estándar agregada como la masa total contenida en el matraz. El aparato se operó de acuerdo con las indicaciones del fabricante, empleando una longitud de onda de 228.6 nm, una rendija de 0.7 y una flama de aire-acetileno. La verificación de sensibilidad (0.2 de absorbancia) se realizó empleando una solución de 1.5 ppm. La absorbancia de cada punto de la curva se determinó promediando tres réplicas con tiempo de integración de 0.1 s por septuplicado.

A continuación se presenta una curva de calibración en HCl 0.1 M.

Tabla A.1. Concentraciones estimadas y reales de los puntos de la curva de calibración de Cd en HCl 0.1 M.

[Cd(II)] estimada (ppm)	$m_{\text{estándar}}$ (g)	m_{total} (g)	[Cd(II)] real (ppm)
0.5	0.0262	49.8986	0.5251
0.75	0.0396	49.9413	0.7929
1.0	0.0505	49.9354	1.0113
1.5	0.1483	99.7104	1.4873
2.0	0.1010	49.9196	2.0233

Tabla A.2. Valores de absorbancia para los puntos de la curva de calibración de Cd en HCl 0.1 M.

	[Cd²⁺] (ppm)				
	0.5	0.75	1.0	1.5	2.0
Abs 1	0.078	0.122	0.151	0.214	0.286
Abs 2	0.076	0.117	0.150	0.214	0.289
Abs 3	0.077	0.121	0.153	0.215	0.290
Abs 4	0.074	0.117	0.150	0.214	0.288
Abs 5	0.078	0.117	0.150	0.214	0.286
Abs 6	0.076	0.119	0.153	0.215	0.286
Abs 7	0.076	0.118	0.153	0.216	0.288
Abs_{prom}	0.076	0.119	0.151	0.215	0.288

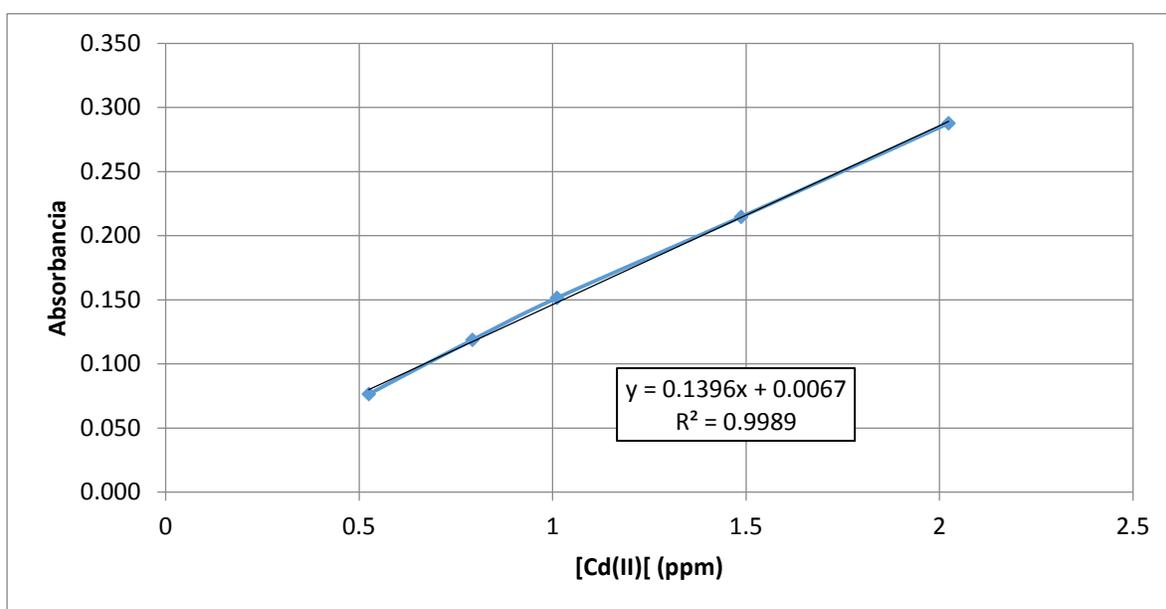


Fig. A.1. Curva de calibración para Cd en HCl 0.1 M.

Apéndice B. Metodología para la determinación de iones cloruro mediante el electrodo selectivo

Primero se probó el electrodo por espacio de unos días hasta que mostró una pendiente estable cercana a -59 mV, calibrando con una curva de tres puntos a tres niveles de concentración: 10 ppm, 100 ppm y 1000 ppm, todas con ISA (ajustador de fuerza iónica) al 2%. Una vez logrado esto, se procedió a hacer una lectura rápida de la muestra, ajustada con ISA al 2%; teniendo el valor aproximado, se preparó una curva de calibración con cinco puntos cercanos al de la concentración experimental. Se trazó la recta de E (mV) contra $\log [Cl^-]$, que se presenta en la fig. B.1.

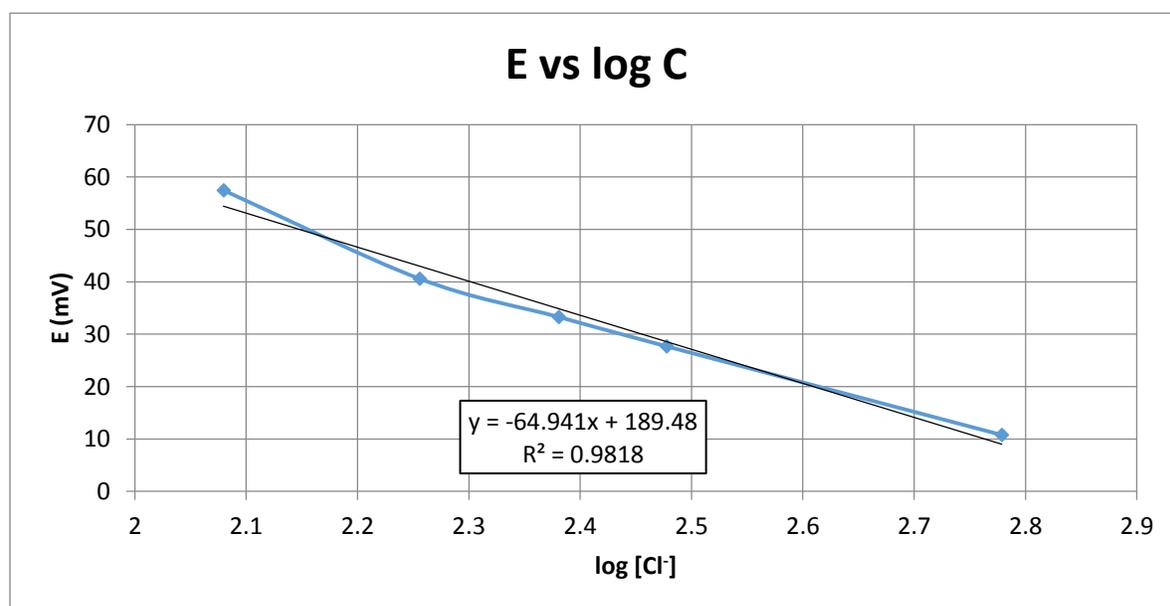


Fig. B.1. Curva de calibración para Cl: potencial en función de $\log [Cl^-]$.

El valor de la concentración de iones cloruro en la muestra es dado directamente por el software. El valor real se calcula dividiendo el obtenido entre 0.98, para corregir la diferencia por el ISA agregado.

Referencias bibliográficas

- [1] M. Edidin, *Lipids on the frontier: a century of cell-membrane bilayers*, Nature Reviews Molecular Cell Biology, 4 (2003) 414-418.
- [2] R.W. Baker, E.L. Cussler, W. Eykamp, W.J. Koros, R.L. Riley, H. Strathmann, *Membrane Separation Systems: Recent Developments and Future Directions*, Noyes Data Corp., 1991.
- [3] I. Pinnau, *MEMBRANE SEPARATIONS / Membrane preparation*, in: A. Press (Ed.) Encyclopedia of Separation Science, Academic Press, London, 2003.
- [4] O. Kebiche-Senhadji, L. Mansouri, S. Tingry, P. Seta, M. Benamor, *Facilitated Cd(II) transport across CTA polymer inclusion membrane using anion (Aliquat 336) and cation (D2EHPA) metal carriers*, Journal of Membrane Science, 310 (2008) 438-445.
- [5] N. Pont, V. Salvadó, C. Fontàs, *Selective transport and removal of Cd from chloride solutions by polymer inclusion membranes*, Journal of Membrane Science, 318 (2008) 340-345.
- [6] S. Altin, S. Alemdar, A. Altin, Y. Yildirim, *Facilitated Transport of Cd(II) Through a Supported Liquid Membrane with Aliquat 336 as a Carrier*, Separation Science and Technology, 46 (2011) 754-764.
- [7] M.J. McLaughlin, B.R. Singh, *Cadmium in Soils and Plants*, Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 1999.
- [8] A.B. Cobb, *Cadmium*, Marshall Cavendish, USA, 2008.
- [9] N.T. Program, *Cadmium and Cadmium Compounds*, in: Report on Carcinogens, National Toxicology Program, 2011.
- [10] WHO, *Evaluation of certain food contaminants*, in: Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives, World Health Organization, Geneva, 2006.
- [11] S.d. Economía, *NOM-127-SSA1-1994*, in, Dirección General de Normas, México, 1994.
- [12] M. Mulder, *Basic Principles of Membrane Technology*, Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 1996.

- [13] 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*, Journal of Membrane Science, 190 (2001) 107-118.
- [14] L.D. Nghiem, P. Mornane, I.D. Potter, J.M. Perera, R.W. Cattrall, S.D. Kolev, *Extraction and transport of metal ions and small organic compounds using polymer inclusion membranes (PIMs)*, Journal of Membrane Science, 281 (2006) 7-41.
- [15] V.S. Kislik, *Liquid Membranes: Principles & Applications in Chemical Separations & Wastewater Treatment*, Elsevier, Netherlands, 2010.
- [16] O. Kebiche-Senhadji, S. Tingry, P. Seta, M. Benamor, *Selective extraction of Cr(VI) over metallic species by polymer inclusion membrane (PIM) using anion (Aliquat 336) as carrier*, Desalination, 258 (2010) 59-65.
- [17] A. Gherrou, H. Kerdjoudj, R. Molinari, P. Seta, *Preparation and characterization of polymeric plasticized membranes (PPM) embedding a crown ether carrier application to copper ions transport*, Materials Science and Engineering: C, 25 (2005) 436-443.
- [18] A. Gherrou, H. Kerdjoudj, R. Molinari, P. Seta, E. Drioli, *Fixed sites plasticized cellulose triacetate membranes containing crown ethers for silver(I), copper(II) and gold(III) ions transport*, Journal of Membrane Science, 228 (2004) 149-157.
- [19] C.A. Kozłowski, W. Walkowiak, *Removal of chromium(VI) from aqueous solutions by polymer inclusion membranes*, Water Research, 36 (2002) 4870-4876.
- [20] M. Resina, J. Macanás, J. de Gyves, M. Muñoz, *Development and characterization of hybrid membranes based on an organic matrix modified with silanes for metal separation*, Journal of Membrane Science, 289 (2007) 150-158.
- [21] M. Resina, J. Macanás, C. Fontàs, C. Palet, M. Muñoz, *A comparative study of the selective transport of Zn/Cd and Pt/Pd couples with activated composite membranes and hybrid membranes*, Desalination, 240 (2009) 316-325.
- [22] H. Kozuka, *Sol-gel processing*, Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 2005.
- [23] M.A. Brook, *Silicon in organic, organometallic, and polymer chemistry*, John Wiley & Sons, USA, 2000.
- [24] C. Fontàs, R. Tayeb, M. Dhahbi, E. Gaudichet, F. Thominet, P. Roy, K. Steenkeste, M.-P. Fontaine-Aupart, S. Tingry, E. Tronel-Peyroz, P. Seta, *Polymer inclusion membranes: The concept of fixed sites membrane revised*, Journal of Membrane Science, 290 (2007) 62-72.
- [25] L. Wang, R. Paimin, R.W. Cattrall, W. Shen, S.D. Kolev, *The extraction of cadmium(II) and copper(II) from hydrochloric acid solutions using an Aliquat 336/PVC membrane*, Journal of Membrane Science, 176 (2000) 105-111.

- [26] G. Argiropoulos, R.W. Cattrall, I.C. Hamilton, S.D. Kolev, R. Paimin, *The study of a membrane for extracting gold(III) from hydrochloric acid solutions*, Journal of Membrane Science, 138 (1998) 279-285.
- [27] S.D. Kolev, Y. Sakai, R.W. Cattrall, R. Paimin, I.D. Potter, *Theoretical and experimental study of palladium(II) extraction from hydrochloric acid solutions into Aliquat 336/PVC membranes*, Analytica Chimica Acta, 413 (2000) 241-246.
- [28] C. Fontàs, R. Tayeb, S. Tingry, M. Hidalgo, P. Seta, *Transport of platinum(IV) through supported liquid membrane (SLM) and polymeric plasticized membrane (PPM)*, Journal of Membrane Science, 263 (2005) 96-102.
- [29] G. Wypych, *Handbook of Plasticizers*, ChemTec Publishing, Canada, 2004.
- [30] C.A. Kozłowski, W. Walkowiak, *Transport of Cr(VI), Zn(II), and Cd(II) Ions Across Polymer Inclusion Membranes with Tridecyl(pyridine) Oxide and Tri-n-Octylamine*, Separation Science and Technology, 39 (2004) 3127-3141.
- [31] Y.M. Scindia, A.K. Pandey, A.V.R. Reddy, *Coupled-diffusion transport of Cr(VI) across anion-exchange membranes prepared by physical and chemical immobilization methods*, Journal of Membrane Science, 249 (2005) 143-152.
- [32] S.P. Kusumocahyo, T. Kanamori, K. Sumaru, S. Aomatsu, H. Matsuyama, M. Teramoto, T. Shinbo, *Development of polymer inclusion membranes based on cellulose triacetate: carrier-mediated transport of cerium(III)*, Journal of Membrane Science, 244 (2004) 251-257.
- [33] O. Arous, H. Kerdjoudj, P. Seta, *Comparison of carrier-facilitated silver (i) and copper (ii) ions transport mechanisms in a supported liquid membrane and in a plasticized cellulose triacetate membrane*, Journal of Membrane Science, 241 (2004) 177-185.
- [34] E. Rodríguez de San Miguel, J.C. Aguilar, J. de Gyves, *Structural effects on metal ion migration across polymer inclusion membranes: Dependence of transport profiles on nature of active plasticizer*, Journal of Membrane Science, 307 (2008) 105-116.
- [35] L. Mora Tamez, *Estudio comparativo de nuevas membranas poliméricas híbridas y membranas poliméricas de inclusión empleando Adogen 364 para el transporte de cadmio*, in: Tesis de maestría, Facultad de Química, UNAM, México, 2010.
- [36] S. Kotrlý, L. Šůcha, *Handbook of chemical equilibria in analytical chemistry*, John Wiley & Sons, USA, 1985.
- [37] J. Xu, W. Shen, R. Paimin, X. Wang, *Improved membranes for the extraction of heavy metals*, Fibers and Polymers, 5 (2004) 68-74.
- [38] I. Benjamin, *Mechanism and Dynamics of Ion Transfer Across a Liquid-Liquid Interface*, Science, 261 (1993) 1558-1560.

- [39] I.M. Coelho, T.F. Moura, J.P.S.G. Crespo, M.J.T. Carrondo, *Transport mechanisms in liquid membranes with ion exchange carriers*, Journal of Membrane Science, 108 (1995) 231-244.
- [40] C.J. Rydh, M. Karlström, *Life cycle inventory of recycling portable nickel–cadmium batteries*, Resources, Conservation and Recycling, 34 (2002) 289-309.
- [41] M. Monroy Barreto, *Desarrollo y caracterización de nuevas membranas híbridas de intercambio protónico para su aplicación en celdas de combustible*, in: Tesis de doctorado, Facultad de Química, UNAM, México, 2010.
- [42] H. Kono, Y. Numata, T. Erata, M. Takai, *Structural analysis of cellulose triacetate polymorphs by two-dimensional solid-state ^{13}C – ^{13}C and ^1H – ^{13}C correlation NMR spectroscopies*, Polymer, 45 (2004) 2843-2852.
- [43] C.C. Chemistry, *^{13}C NMR Shift Predictor*, in: ChemAxon (Ed.), 2006.
- [44] F. Uhlig, H.C. Marsmann, *^{29}Si NMR: Some Practical Aspects*, in: I. Gelest (Ed.), Gelest, Inc., Germany, ?, pp. 208-222.
- [45] P.N. Associates, *Table 5: ^{29}Si NMR Chemical Shifts - Silicone Materials*, in: <http://www.process-nmr.com/Table%205%2029Si%20Shifts.htm>, Process NMR Associates, USA, fecha de consulta: 08.10.2012.