



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS
QUÍMICAS**

**ESTUDIO DE LA EXTRACCIÓN DE Au(III) CON ACARREADORES SELECTIVOS EN
SISTEMAS DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS**

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE
DOCTORA EN CIENCIAS

PRESENTA

M. C. MARÍA ELENA NÚÑEZ GAYTÁN



TUTORA: DRA. JOSEFINA DE GYVES MARCINIAK
FACULTAD DE QUÍMICA

MÉXICO, D.F.

MARZO 2013



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Este proyecto de investigación se desarrolló en el Laboratorio 113 del Departamento de Química Analítica de la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México.

Trabajos presentados:

1) Extracción líquido-líquido de Au(III) con ω -tiocaprolactama, Ma. Elena Núñez , E. Rodríguez de San Miguel y J. de Gyves, XXXVI Congreso Mexicano de Química Ixtapa, Gro. Septiembre 2001.

2) Extracción líquido-líquido de Pd(II) con ω -tiocaprolactama, Ma. Elena Núñez Gaytán, Heidi Isabel, Villafán Vidales, Ana Ma. Núñez Gaytán, Ma. Teresa Rodríguez Salazar, Josefina de Gyves Marciniak, XXV Congreso Latinoamericano de Química, Josefina de Gyves, Cancún, Q.R. México, 22-26 de septiembre, 2002.

3) Desarrollo y aplicación de nuevas membranas poliméricas para el tratamiento de licores de lixiviación de fuentes secundarias conteniendo oro y metales del grupo del platino. J. de Gyves Marciniak, E. Rodríguez de San Miguel Guerrero, J. C. Aguilar Cordero, M. E. Núñez Gaytán, F. E. Mercader Trejo, A. N. Bautista Flores, V. Arámbula Villasana, A. V. Garduño García. XXI Congreso Nacional de Química Analítica, Nuevo León, Monterrey, 5-7 de septiembre de 2007.

4) Solvent extraction and separation of Au(III) with octanol, M. E, Nuñez, E. Rodríguez de San Miguel, J. de Gyves, 19th International Solvent Extraction Conference 2011 (ISEC 2011), Santiago, Chile, Octubre 3-7, 2011.

Artículos publicados:

1) Catena-Poly[bromo(ω -thiocaprolactam- κ S)gold(I)](Au-Au), Ma. E. Núñez Gaytán, S. Bernés, E. Rodríguez de San Miguel and J. de Gyves, Acta Cryst.C60, 2004, 414-417. (ISSN: 0108-2701).

2) Selective ω -thiocaprolactam-based recovery of Au(III) from chloride media in solvent extraction and polymer inclusion membrane systems. Separation and Purification Technology, M. E. Núñez-Gaytán, E. Rodríguez de San Miguel, F. Mercader-Trejo, J. C. Aguilar and J. de Gyves, Sep. & Purification Technology, 2006, 51, 57-63.(ISSN: 1383-5866).

3) Application of an organic-inorganic hybrid membrane for selective gold permeation, E. Rodríguez de San Miguel, A. V. Garduño-García, M. E. Núñez-Gaytán, J. C. Aguilar, J. de Gyves, *J. Membrane Sci.*, 2008, 307, 1-9. (ISSN: 0376-7388).

Agradecimientos

Apoyo otorgado por las siguientes Instituciones:

- Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo.
- Universidad Nacional Autónoma de México.
- Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, CONACyT, (proyectos 28355-U y 38061-U).
- SEP, beca otorgada por el PROMEP, periodo: septiembre 2000- agosto 2003.

A mi tutora, Dra. Josefina de Gyves Marciniak, por su dirección, aportación, evaluación y dedicación para culminar con este proyecto de tesis.

A los miembros de los diferentes comités académicos por su revisión, aportación y evaluación de este proyecto de investigación:

Comité Tutelar: Dr. Eduardo Rodríguez de San Miguel Guerrero, Dr. Joaquín Palacios Alquisira, Dra. Josefina de Gyves Marciniak.

Jurado para el examen de candidatura al grado de Doctora en Ciencias: Dr. Pedro Luis López de Alba, Dra. María Aurora Armienta Hernández, Dra. Adriana Morales Pérez, Dra. Alma Revilla Vázquez, Dr. Eduardo Rodríguez de San Miguel Guerrero, Dra. Martha Aguilar Martínez.

Comité Tutelar Ampliado: Dra. Josefina de Gyves Marciniak, Dr. Joaquín Palacios Alquisira, Dr. Eduardo Rodríguez de San Miguel Guerrero, Dra. Luz Elena Vera Ávila, Dra. Alma Luisa Revilla Vázquez.

Jurado del examen para optar por el grado de Doctora: Dra. Luz Elena Vera Ávila, Dr. José Manuel Saniger Blesa, Dra. María Ilya Espitia Cabrera, Dra. Alma Luisa Revilla Vázquez, Dr. Bernardo Antonio Frontana Uribe.

Al Dr. Eduardo Rodríguez de San Miguel Guerrero por su tiempo y aportaciones a este trabajo.

A la Dra. Ma. Teresa de Jesús Rodríguez Salazar por la asesoría técnica y análisis efectuados por ICP-AES en el Laboratorio 113 de la Facultad de Química.

Al Dr. Sylvain Bernes Flouriot por su aportación en este trabajo.

INDICE

	Resumen.	I
	Abstract.	III
	Simbolos y abreviaturas.	V
I	Antecedentes.	1
II	Objetivos.	5
II.1.	Objetivo general.	5
II.2	Objetivos específicos.	5
	Hipótesis	5
III	Parte teórica.	6
III.1.	Propiedades.	6
III.2.	Extracción del oro.	7
III.2.1.	Concentración por gravedad.	8
III.2.2.	Disolución del oro a partir de sus minerales.	8
III.2.3.	Tratamiento de minerales refractarios de oro.	10
III.2.4.	Recuperación de oro de sus soluciones o lixiviados.	10
III.2.4.1.	Cementación con polvo de zinc.	10
III.2.4.2.	Adsorción en carbón activado.	11
III.2.5.	Purificación del oro.	11
III.2.6.	Recuperación de oro como subproducto de la metalurgia del cobre.	11
III.3.	Extracción líquido-líquido.	13
III.4.	Membranas líquidas soportadas	14
III.5.	Membranas poliméricas de inclusión.	14
III.5.1.	Acarreadores.	15
III.5.2.	Soporte polimérico.	17
III.5.3.	Plastificantes.	18
III.6.	Mecanismos de transporte.	18
III.7.	Mecanismos de transporte de bulto.	21
IV.	Parte experimental.	22
IV.1.	Equipo.	22
IV.2.	Reactivos.	22
IV.3.	Separación por extracción líquido-líquido.	23
IV.3.1.	Optimización de las reacciones de extracción y reextracción.	23
IV.3.2.	Establecimiento de los modelos de extracción.	24
IV.3.3.	Selectividad de los sistemas de extracción.	24
IV.4.	Separación mediante membranas poliméricas de inclusión (MPI).	24
IV.4.1.	Preparación de las MPI.	24
IV.4.2.	Comportamiento extractivo de las MPI en celdas de dos compartimentos.	24
IV.4.3.	Optimización de la composición de las MPI.	26
IV.4.4.	Selectividad de las MPI.	26
IV.4.5.	Estabilidad de las MPI.	27
IV.4.6.	Estudios adicionales.	27
IV.4.7.	Aplicación de la separación de Au(III) empleando una MPI a	27

una muestra real.

V.	Resultados y discusión.	28
V.1.	Extracción líquido-líquido.	28
V.1.1.	Extracción líquido-líquido de Au(III) con un extractante que contiene un átomo de azufre en su molécula (ω -tiocaprolactama) en cloroformo.	28
V.1.1.1.	Optimización de la extracción y reextracción.	28
V.1.1.2.	Caracterización de la reacción de extracción. Determinación de la relación [metal]:[extractante] y de la constante de equilibrio.	30
V.1.1.3.	Efecto del diluyente. Sistema de extracción líquido-líquido Au(III)- ω -tiocaprolactama-diclorobenceno.	35
V.1.1.4.	Selectividad de la extracción de Au(III).	37
V.1.1.4.1.	Sistema de extracción líquido-líquido Cu(II)- ω -tiocaprolactama-cloroformo.	37
V.1.1.4.1.1.	Optimización de la extracción y reextracción.	37
V.1.1.4.1.2.	Caracterización de la reacción de extracción. Determinación de la relación [metal]:[extractante] y de la constante de equilibrio.	41
V.1.1.4.2.	Sistema de extracción líquido-líquido Pd(II)- ω -tiocaprolactama-cloroformo.	42
V.1.1.4.2.1.	Optimización de los procesos de extracción y reextracción.	42
V.1.1.4.2.2.	Caracterización de la reacción de extracción. Determinación de la relación [metal]:[extractante] y de la constante de equilibrio.	45
V.1.2.	Extracción líquido-líquido de Au(III) con un extractante que contiene átomos de oxígeno y nitrógeno en su molécula (Kelex 100) disuelto en keroseno.	48
V.1.2.1.	Optimización de la extracción y reextracción.	48
V.1.2.2.	Caracterización de la reacción de extracción. Determinación de la relación [metal]:[extractante] y de la constante de equilibrio.	50
V.1.2.3.	Efecto de la presencia de octanol como modificador.	52
V.1.1.3.1.	Selectividad de la extracción de Au(III)/Cu(II).	55
V.1.3.	Extracción líquido-líquido de Au(III) con el sistema octanol-keroseno.	56
V.1.3.1.	Optimización de la extracción y reextracción.	57
V.1.3.2.	Caracterización de la reacción de extracción. Determinación de la relación [metal]:[extractante] y de la constante de equilibrio.	58
V.1.3.3.	Estudio de selectividad de Au(III), Pd(II) y Pt(IV) con octanol.	61
V.2.	Separación de Au(III) mediante membranas poliméricas de inclusión (MPI).	62
V.2.1.	MPI empleando como acarreador un alcohol alifático de cadena larga.	62
V.2.1.1.	Influencia del acarreador en ausencia del plastificante.	62
V.2.1.2.	Efecto del plastificante en ausencia de acarreador.	64

V.2.1.3.	Optimización de los componentes de la membrana polimérica de inclusión de octanol.	65
V.2.1.3.1.	Influencia de la concentración del acarreador.	65
V.2.1.3.2.	Influencia de la concentración del plastificante.	68
V.2.1.3.3.	Influencia de la concentración del TAC.	69
V.2.1.4.	Optimización de los componentes de la membrana polimérica de inclusión de decanol.	70
V.2.1.4.1.	Influencia de la concentración del acarreador.	70
V.2.1.4.2.	Influencia de la concentración del plastificante.	71
V.2.1.4.3.	Influencia de la concentración del TAC.	71
V.2.1.5.	Optimización de los componentes de la membrana polimérica de inclusión de dodecanol.	72
V.2.1.5.1.	Influencia de la concentración del acarreador.	72
V.2.1.5.2.	Influencia de la concentración de Au(III) en la alimentación.	73
V.2.1.5.3.	Estudio de preconcentración.	74
V.2.1.6.	Estudio de selectividad de las membranas poliméricas.	74
V.2.1.6.1.	Selectividad de una MPI de octanol.	74
V.2.1.6.2.	Selectividad de una MPI de dodecanol.	77
V.2.1.7.	Estudio de la estabilidad de las membranas poliméricas.	77
V.2.1.7.1.	Determinación de la pérdida de acarreador en las membranas por FTIR-ATR mediante análisis quimiométrico.	79
V.2.1.8.	Determinación del espesor de las MPI de octanol, decanol y dodecanol.	83
V.2.2.	MPI empleando como acarreador ω -tiocaprolactama.	85
V.2.2.1.	Influencia del acarreador.	85
V.3.	Aplicación a una muestra real.	87
VI.	Conclusiones.	89
VII.	Bibliografía.	92
Anexo I	Estudio cristalográfico de difracción de monocristal.	99
Anexo II	Sinergismo.	101
Anexo III	Espectroscopía de infrarrojo.	103
Anexo IV	Publicaciones	114

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura III.1.	Representación tridimensional de la molécula del complejo AuCl_4^- .	7
Figura III.2.	Diagrama de flujo del procesamiento básico para la extracción de oro de minerales auríferos [Kongolo, 1998].	9
Figura III.3.	Estructura del Kelex 100.	16
Figura III.4.	Estructura molecular de la ω -tiocaprolactama ($\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NS}$).	17
Figura III.5.	Estructura química del triacetato de celulosa (TAC).	17
Figura III.6.	Estructura del plastificante NPOE (2-nitrofenil octil éter).	18
Figura III.7.	Descripción esquemática del transporte acoplado de una especie cargada positivamente (M^+) o negativamente (M^-) a través de una MPI. C representa al extractante o acarreador. X es el ión del transporte acoplado. $[\text{M}^+]$, $[\text{M}^-]$, $[\text{X}^-]$, $[\text{X}^+]$, representan las concentraciones analíticas totales de las respectivas especies en el bulto de las fases acuosas. (a) El soluto es un catión y es transportado por medio del transporte acoplado de un anión. (b) El soluto es un catión y es contra-transportado por medio del transporte acoplado de un catión. (c) El soluto es un anión y es contra-transportado por medio del transporte acoplado de un anión. (d) El soluto es un anión y es transportado por medio del transporte acoplado de un catión [Nghiem, 2006].	20
Figura IV.1.	Celda de permeación de dos compartimentos. La membrana separa las fases de alimentación y recuperación.	26
Figura V.1.	Extracción de $\text{Au(III)} 10^{-4} \text{ M}$ en función del tiempo de agitación. Medio: $\text{HCl} 1 \text{ M}$, $[\text{Metal}]:[\text{Extractante}]$ de 1:30, $\text{pH}=0$. Diluyente orgánico: CHCl_3 .	29
Figura V.2.	Variación del porcentaje de extracción con la concentración de HCl para diferentes concentraciones del extractante. $[\text{Au(III)}] = 10^{-4} \text{ M}$. Medio: HCl . Fuerza iónica: $\text{NaNO}_3 1 \text{ M}$ para $[\text{HCl}]=0.1 \text{ M}$. Diluyente orgánico: cloroformo.	30
Figura V.3.	Extracción de Au(III) de una solución acuosa 1 M en HCl con ω -tiocaprolactama disuelta en CHCl_3 . $[\text{Au(III)}]_{\text{tot}} + [\omega\text{-tiocaprolactama}]_{\text{org,tot}} = 0.1 \text{ mM}$. Los datos simulados fueron calculados con base en las constantes de extracción obtenidas del análisis numérico empleando el programa LETAGROP-DISTR. Los datos calculados para la relación 1:2 $[\text{metal}]:[\text{extractante}]$ se representan con la línea continua.	31
Figura V.4.	Diagrama de predominio de especies. $[\text{Au(III)}]= 10^{-4} \text{ M}$. Medio: $0.1 \text{ M} \leq [\text{HCl}] \leq 3.0 \text{ M}$. Fuerza iónica: $\text{NaCl} 1.0 \text{ M}$.	33
Figura V.5.	Diagrama bifásico de distribución de especies para el modelo de extracción $\text{AuCl}_3\text{R} + \text{AuCl}_3\text{R}_2$ en función de la concentración total ω -tiocaprolactama (R).	34
Figura V.6.	Extracción de $[\text{Au(III)}]= 0.1 \text{ mM}$ en función del tiempo de agitación. Medio: $\text{HCl} 1 \text{ M}$. Relación $[\text{metal}]:[\text{extractante}]$ de 1:30. Diluyente orgánico: 1-2 diclorobenceno.	36
Figura V.7.	Variación del porcentaje de extracción con la concentración del	36

	HCl para diferentes concentraciones del extractante. [Au(III)]=0.1 mM. Medio: HCl. Diluyente orgánico: 1-2 diclorobenceno.	
Figura V.8.	Variación del porcentaje de extracción con la concentración del HCl para diferentes concentraciones del extractante. [Au(III)]=0.1 mM. Medio: HCl. Diluyente orgánico: 1-2 diclorobenceno.	37
Figura V.9.	Extracción de [Cu(II)]= 0.1 mM en función del tiempo de agitación. Medio: HCl 1 M. [Metal]:[Extractante] de 1:30. Diluyente orgánico: CHCl ₃ .	38
Figura V.10.	Variación del porcentaje de extracción con la concentración de HCl para diferentes concentraciones del extractante. [Cu(II)]=0.1 mM. Tiempo de extracción: 200 min. Fuerza iónica: NaNO ₃ 1 M para [HCl]=0.1 M. Diluyente orgánico: CHCl ₃ .	39
Figura V.11.	Variación del porcentaje de extracción en función del tiempo de agitación para diferentes concentraciones del extractante. [Au(III)]=[Cu(II)]= 0.0001 M. Medio: HCl 1 M. Diluyente orgánico: CHCl ₃ .	40
Figura V.12.	Variación del porcentaje de extracción en función del tiempo de agitación para diferentes concentraciones del extractante. [Au(III)]= 0.1 mM, [Cu(II)]= 10 mM. Medio: HCl 1 M. Diluyente orgánico: CHCl ₃ .	40
Figura V.13.	Diagrama de distribución de especies para el Cu(II) en función del pH. Condiciones: [Cu(II)] = 0.1 mM. Medio: 0.1 M ≤[HCl] ≤ 3.0 M.	42
Figura V.14.	Extracción de [Pd(II)]=10 ⁻⁴ M en función del tiempo de agitación. Medio: HCl 1 M. Fuerza Iónica=1.0. Relación molar [metal]:[extractante] de 1:30. Diluyente orgánico: CHCl ₃ .	43
Figura V.15.	Variación del porcentaje de extracción con la concentración de HCl para diferentes concentraciones del extractante. [Pd(II)] = 10 ⁻⁴ M. Tiempo de extracción:10 min. Diluyente orgánico: CHCl ₃ .	44
Figura V.16.	Variación del porcentaje de extracción en función del tiempo de agitación para diferentes concentraciones de extractante. [Pd(II)]=[Cu(II)]= 0.0001 M, Medio: HCl 1 M.	44
Figura V.17.	Variación del porcentaje de extracción en función del tiempo de agitación para diferentes concentraciones de extractante. [Pd(II)]=0.0001 M [Cu(II)]=0.01 M, Medio:HCl 1 M.	45
Figura V.18.	Extracción de Pd(II) en una solución acuosa 1 M en HCl con ω-tiocaprolactama disuelta en CHCl ₃ . [Pd(II)] _{tot} + [ω-tiocaprolactama] _{org tot} = 0.1 mM.	46
Figura V.19.	Diagrama de distribución de especies para el Pd(II) en función del pH. Condiciones: [Pd(II)] = 0.1 mM. Medio: 1 M ≤[HCl] ≤ 5 M.	47
Figura V.20.	Variación del porcentaje de extracción con la concentración de HCl para diferentes concentraciones del extractante. [Au(III)]=0.1 mM. Medio: HCl. Diluyente orgánico: keroseno. Tiempo de agitación: 10 min.	48
Figura V.21.	Variación del log del coeficiente de distribución (D) de Au(III) con la concentración total del extractante. [Au(III)]=0.1 mM. Medio: HCl	49

	1.25 M y 2 M. Diluyente orgánico: keroseno. Tiempo de agitación: 10 min.	
Figura V.22.	Variación del log del coeficiente de distribución (D) de Au(III) con la concentración total del extractante. [Au(III)]=0.1 mM. Medio: HCl 3 M. Diluyente orgánico: keroseno. Tiempo de agitación: 10 min.	49
Figura V.23.	Extracción de [Au(III)]= 0.1 mM en función del tiempo de agitación. Medio: HCl 2 M. Relación molar [Metal]:[Extractante] de 1:100. Fase orgánica: 15% v/v octanol- 85% v/v keroseno.	52
Figura V.24.	Variación del porcentaje de extracción con la concentración de HCl para diferentes concentraciones del extractante. [Au(III)]=0.1 mM. Medio: HCl. Fase orgánica: 15% v/v octanol-85% v/v keroseno. Tiempo de agitación: 10 min.	53
Figura V.25.	Variación del coeficiente de distribución (D) de Au(III) con la concentración total del extractante. [Au(III)]=0.1 mM. Fase orgánica: 15%v/v octanol-85% v/v keroseno.	53
Figura V.26.	Variación del coeficiente de distribución (D) de Au(III) con a concentración de ácido clorhídrico. Fase orgánica: 15% v/v octanol- 85% v/v keroseno.	55
Figura V.27.	Variación del porcentaje de extracción de [Au(III)]= 0.1 mM con la concentración de HCl. Fase orgánica: 15% v/v octanol- 85% v/v keroseno.	56
Figura V.28.	Variación del porcentaje de extracción en función de la concentración de HCl para diferentes concentraciones del extractante. [Au(III)]= 0.2 mM. Medio: HCl. Diluyente orgánico: keroseno. Tiempo de agitación: 10 min.	57
Figura V.29.	Variación del coeficiente de distribución (D) de Au(III) con la concentración del extractante. [Au(III)]= 2×10^{-4} M. Medio: HCl. Diluyente orgánico: keroseno.	58
Figura V.30.	Efecto del octanol y decanol en MPI sobre el transporte de Au(III) en ausencia de plastificante. MPI: Octanol=88.58%, TAC=11.42%. MPI:Decanol=76.75%,TAC=23.25%.Alimentación: [Au(III)]= 2×10^{-4} M, [HCl]=1 M. Recuperación: [NaCl]= 0.1 M $pH_i=5.6$, $pH_F= 0.1$ para la MPI de octanol. $pH_F= 2$ para la MPI de decanol.	63
Figura V.31.	Efecto del dodecanol en MPI sobre el transporte de Au(III) en ausencia de plastificante. MPI: Dodecanol= 54.06%, TAC= 45.94%. Alimentación: [Au(III)]= 2×10^{-4} M, [HCl]=1 M. Recuperación: [NaCl]= 0.1 M, $pH_i= 5.6$ $pH_F= 1.1$.	64
Figura V.32.	Efecto de la cantidad de NPOE en MPI sobre el transporte de Au(III) en ausencia de extractante. MPI: NPOE=73.53%, 84.74%, TAC= 26.47%, 15.26%. Alimentación: [Au(III)]= 0.2 mM, [HCl]=1 M. Recuperación: [NaCl]= 0.1 M. $pH_F=4$ para la MPI de NPOE=73.53%. $pH_F=1.6$ para la MPI de NPOE= 84.74%.	65
Figura V.33.	Efecto de la cantidad de octanol en MPI sobre el transporte de Au(III). MPI: Octanol=26.88%, 42.37%, NPOE=53.76%, 42.37% TAC=19.36%, 15.26%. Alimentación: [Au(III)]= 2×10^{-4} M, [HCl]=1	66

	M. Recuperación: [NaCl]= 0.1 M. pH _F = 4.0 para octanol= 26.88%. pH _F = 3.5 para octanol= 42.37%.	
Figura V.34.	Efecto de la cantidad de octanol en MPI sobre el transporte de Au(III). MPI: Octanol=59.56%, 74.42%, NPOE=29.70%, 19%, TAC=10.74%, 6.58%. Alimentación: [Au(III)]= 2 x 10 ⁻⁴ M, [HCl]=1 M. Recuperación: [NaCl]= 0.1 M. pH _F = 2.9 para octanol= 59.56%. pH _F = 2.8 para octanol= 74.42%.	66
Figura V.35.	Efecto de la cantidad de octanol en MPI sobre el transporte de Au(III). MPI: Octanol=78.60%, 81.52%, NPOE=15.7%, 13.58%, TAC=5.7%, 4.9%. Alimentación: [Au(III)]= 2 x 10 ⁻⁴ M, [HCl]=1 M. Recuperación: [NaCl]= 0.1 M pH _F = 3.4 para octanol=78.60%. pH _F = 3.5 para octanol= 81.52%.	67
Figura V.36.	Variación de la permeabilidad en la fase de la alimentación con respecto a la concentración de octanol para el transporte de Au(III) a través de la MPI. Alimentación: [Au(III)]= 2 x 10 ⁻⁴ M, [HCl]=1 M. Recuperación: [NaCl]= 0.1 M.	67
Figura V.37.	Variación de la permeabilidad en la fase de la alimentación con respecto a la concentración de NPOE para el transporte de Au(III) a través de la MPI. Alimentación: [Au(III)]= 2 x 10 ⁻⁴ M, [HCl]=1 M. Recuperación: [NaCl]= 0.1 M.	68
Figura V.38.	Variación de la permeabilidad en la fase de la alimentación con respecto a la concentración de TAC para el transporte de Au(III) a través de la MPI. Alimentación: [Au(III)]= 2 x 10 ⁻⁴ M, [HCl]=1M. Recuperación: [NaCl]= 0.1 M.	69
Figura V.39.	Variación de la permeabilidad en la fase de la alimentación con respecto a la concentración de decanol para el transporte de Au(III) a través de la MPI. Alimentación: [Au(III)]= 2 x 10 ⁻⁴ M, [HCl]=1 M. Recuperación: [NaCl]= 0.1 M.	70
Figura V.40.	Variación de la permeabilidad en la fase de la alimentación con respecto a la concentración de NPOE para el transporte de Au(III) a través de la MPI. Alimentación: [Au(III)]= 2 x 10 ⁻⁴ M, [HCl]=1 M. Recuperación: [NaCl]= 0.1 M.	71
Figura V.41.	Variación de la permeabilidad en la fase de la alimentación con respecto a la concentración de TAC para el transporte de Au(III) a través de la MPI. Alimentación: [Au(III)]= 2 x 10 ⁻⁴ M, [HCl]=1 M. Recuperación: [NaCl]= 0.1 M.	72
Figura V.42.	Efecto de la cantidad de dodecanol en MPI sobre el transporte de Au(III). MPI: 6.49% ≤Dodecanol≤ 39.68%, 9.98% ≤NPOE≤ 61.73%, 20.64% ≤TAC≤ 32.10%.Alimentación: [Au(III)]= 2 x 10 ⁻⁴ M, [HCl]=1 M. Recuperación: [NaCl]= 0.1 M.	73
Figura V.43.	Transporte de Au(III), Pd(II), Pt(IV) y Cu(II) a través de una MPI de octanol. MPI: Octanol=72.3%, NPOE=18.3%, TAC=9.4%. Alimentación: [Au(III)]=[Pd(II)]=[Pt(IV)]=[Cu(II)]= 2 x 10 ⁻⁴ M, [HCl]=5.25 M. Recuperación: [NaCl]=0.1M.	75
Figura V.44.	Transporte de Au(III), Pd(II), Pt(IV) y Cu(II) a través de una MPI de	76

	octanol. MPI: Octanol=72.4%, NPOE=18.2%, TAC=9.4%. Alimentación: [Au(III)]=[Pd(II)]=[Pt(IV)]= 2×10^{-4} M, [Cu(II)]=0.018 M, [HCl]=5.25 M. Recuperación: [NaCl]=0.1 M.	
Figura V.45.	Transporte de Au(III), Pd(II), Pt(IV) y Cu(II) a través de una MPI de octanol. MPI: Octanol=72.7%, NPOE=18.1%, TAC=9.2%. Alimentación: [Au(III)]=[Pd(II)]=[Pt(IV)]= 2×10^{-4} M, [Cu(II)]=0.018 M, [HCl]=1 M. Recuperación: [NaCl]=0.1 M.	76
Figura V.46.	Transporte de Au(III), Pd(II), Pt(IV) y Cu(II) a través de una MPI de dodecanol. MPI: Dodecanol=28.6%, NPOE=47.1%, TAC=24.3%. Alimentación: [Au(III)]=[Pd(II)]=[Pt(IV)]= 2×10^{-4} M, [Cu(II)]=0.016 M, [HCl]=5.25 M. Recuperación: [NaCl]=0.1 M.	77
Figura V.47.	Estudio de la estabilidad de la MPI con octanol. MPI: Octanol=72.5%, NPOE=18.2%, TAC=9.3%. Alimentación: [Au(III)]= 2×10^{-4} M, [HCl]=1 M. Recuperación: [NaCl]=0.1 M.	78
Figura V.48.	Estudio de la estabilidad de la MPI con decanol. MPI: Decanol=55.5%, NPOE=27.7%, TAC=16.8%. Alimentación: [Au(III)]= 2×10^{-4} M, [HCl]=1 M. Recuperación: [NaCl]=0.1 M.	79
Figura V.49.	Estudio de la estabilidad de la MPI con dodecanol. MPI: Dodecanol=28.4%, NPOE=47.2%, TAC=24.4%. Alimentación: [Au(III)]= 2×10^{-4} M, [HCl]=1 M. Recuperación: [NaCl]=0.1 M.	79
Figura V.50.	Curva de calibración para el octanol obtenida por IR. Cantidad estimada de octanol (mg) vs cantidad especificada de octanol (mg).	81
Figura V.51.	Curva de calibración para el decanol obtenida por IR. Cantidad estimada de decanol (mg) vs cantidad especificada de decanol (mg).	81
Figura V.52.	Curva de calibración para el dodecanol obtenida por IR. Cantidad estimada de dodecanol (mg) vs cantidad especificada de dodecanol (mg).	82
Figura V.53.	Imágenes obtenidas por microscopía FTIR de las MPI óptimas de a) octanol, b) decanol y c) dodecanol.	84
Figura V.54.	Flujo inicial (lado de la alimentación) a través de las MPI ($J_0 = P_a \times [Au(III)]_{a,0}$) para membranas conteniendo diferentes cantidades de ω -tiocaprolactama. Alimentación: [Au(III)] = 1×10^{-4} M en HCl 1 M. Recuperación: NaCl 0.1 M.	85
Figura V.55.	Efecto en la permeabilidad del lado de la alimentación de diferentes reactivos reextractantes para el transporte de Au(III) en MPI. Alimentación: 2×10^{-4} M en HCl 1 M.	86
Figura V.56.	Separación selectiva Au(III)/Cu(II) en medio HCl de una muestra obtenida a partir de desechos sólidos de material electrónico (PWB). Composición MPI: TAC=24.2%, NPOE=47.3%, dodecanol=28.5%. Alimentación: [Au(III)]= 6.04×10^{-4} M. Recuperación: [NaCl]=0.1 M.	88
Figura A.1.1.	Estructura molecular de $AuCl_3S(C_6H_{10}N)$.	100
Figura A.3.1.	Tipos de reflectancia: difusa, especular y reflexión-absorción.	104

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla III.1.	Propiedades del oro.	6
Tabla IV.1	Composición usada para la preparación de la MPI	26
Tabla V.1.	Concentraciones del metal en fase acuosa en HCl y del extractante en fase orgánica.	31
Tabla V.2.	Resultados de los modelos químicos propuestos por LETAGROP-DISTR para el sistema Au(III)- ω -tiocaprolactama-HCl. [HCl]=1 M.	32
Tabla V.3.	Resultados de los modelos químicos propuestos por LETAGROP-DISTR para el sistema Cu(III)- ω -tiocaprolactama-HCl. $0.1 \text{ M} \leq [\text{HCl}] \leq 3 \text{ M}$.	41
Tabla V.4.	Resultados de los modelos químicos propuestos por LETAGROP-DISTR para el sistema Pd(II)- ω -tiocaprolactama-HCl. [HCl]= 1 M. R= ω -tiocaprolactama.	46
Tabla V.5.	Valores de la constante de extracción obtenidos con el análisis de las pendientes de la figura V.21.	51
Tabla V.6.	Variación del porcentaje de extracción de Au(III) y Cu(II) en función de la concentración de extractante. [Au(III)]=[Cu(II)]= 0.0001 M. Medio: HCl 2 M. Tiempo de agitación: 15 min. Fase orgánica:15% v/v octanol-85% v/v keroseno.	55
Tabla V.7.	Resultados de los modelos químicos propuestos por LETAGROP-DISTR para el sistema Au(III)-octanol-HCl. HCl=1 M. σ es la desviación estándar y U es la suma de errores al cuadrado. L = octanol.	59
Tabla V.8.	Resultados de los modelos químicos propuestos por LETAGROP-DISTR para el sistema Au(III)-octanol-HCl. HCl=2 M. σ es la desviación estándar y U es la suma de errores al cuadrado. L=octanol.	59
Tabla V.9.	Resultados de los modelos químicos propuestos por LETAGROP-DISTR para el sistema Au(III)-octanol-HCl. HCl=3 M. σ es la desviación estándar y U es la suma de errores al cuadrado. L=octanol.	60
Tabla V.10.	Resultados de las sumatoria de U y σ de los modelos evaluados por LETAGROP DISTR en medios de HCl, $1 \text{ M} \leq [\text{HCl}] \leq 3 \text{ M}$.	60

Tabla V.11.	Porcentaje de extracción de Pd(II), Pt(IV) y Au(III) con octanol en medio de HCl 1 M en función del tiempo de agitación.	62
Tabla V.12.	Influencia de la concentración de Au(III) en la solución de alimentación. MPI: Dodecanol= 28.6%, NPOE: 47.6%, TAC= 23.8%.Medios:alimentación:[HCl]=1 M, recuperación: [NaCl]= 0.1 M.	73
Tabla V.13.	Evolución de concentraciones para 6 ciclos de preconcentración.	74
Tabla V.14.	Propiedades físicas del octanol, decanol y dodecanol.	78
Tabla V.15.	Contenido de acarreador y porcentaje de pérdida en las MPI de dodecanol utilizadas en pruebas de estabilidad.	82
Tabla V.16.	Espesor de las MPI óptimas.	83
Tabla A.I.1.	Datos cristalográficos y experimentales de la estructura AuCl ₃ S(C ₆ H ₁₀ N).	99
Tabla A.I.2.	Parámetros geométricos para AuCl ₃ S(C ₆ H ₁₀ N): distancias de enlaces (Å) y ángulos (°).	100
Tabla A.II.1.	Valores de la diferencia en el coeficiente de distribución (D) del Au(III) al emplear la mezcla sinérgica, ΔD _M .	101

RESUMEN

La extracción y el enriquecimiento de soluciones que contienen metales preciosos y metales del grupo del platino son operaciones tradicionalmente interesantes tanto a gran escala para la recuperación de los metales a partir de fuentes primarias o secundarias mediante procesos hidrometalúrgicos o a micro escala para su determinación exacta y con la sensibilidad apropiada. Todos estos metales se encuentran como elementos minoritarios o traza en diversos minerales, sin embargo, su recuperación a partir de materiales "de desecho" (por ejemplo, desechos electrónicos) se ha convertido en una operación de creciente interés económico dada la relativa alta concentración en la que se encuentran y por los diferentes usos que llegan a tener.

La extracción con disolventes se ha empleado para la separación y concentración de metales preciosos y metales del grupo del platino. Sin embargo, ciertas limitaciones inherentes a esta técnica de extracción (requerimiento de grandes volúmenes de las diferentes fases, pérdida de extractantes costosos y el uso de disolventes potencialmente dañinos), así como consideraciones de índole económica no han permitido que operaciones exitosas a nivel de laboratorio hayan podido ser escaladas. Al mismo tiempo, el uso de membranas poliméricas se ha incrementado en los últimos años como un método de separación alternativo a la extracción con disolventes, particularmente, porque permiten el uso de menores cantidades de reactivos (disolventes orgánicos y extractantes) y la posibilidad de facilitar la automatización del proceso al realizar la extracción y reextracción de las especies de interés en una sola etapa.

En este estudio se aplica la extracción líquido-líquido (SX) como un método de separación de Au(III) de medios concentrados de ácido clorhídrico utilizando como extractantes reactivos orgánicos novedosos o comerciales. En particular, la ω -tiocaprolactama (R) y el Kelex 100 (R-HQ) son extractantes eficientes y selectivos para el Au(III). También se empleó octanol (L), un alcohol de cadena larga con propiedades solvatantes, mostrando que es eficiente en la extracción del metal. Los datos experimentales obtenidos del coeficiente de distribución o reparto del metal se refinaron con el apoyo del programa computacional LETAGROP-DISTR para proponer modelos de extracción y estimar las constantes de extracción. De esta forma se proponen la formación de las especies AuCl_3R and AuCl_3R_2 ; $\text{HAuCl}_4\text{,R-HQ}$; $\text{HAuCl}_4\text{.2L}$ and $\text{HAuCl}_4\text{.3L}$ así como de sus respectivas constantes de equilibrio.

Por otra parte, se prepararon membranas poliméricas de inclusión (MPI) empleando triacetato de celulosa (TAC) como soporte polimérico, 2-nitrofenil octil éter (NPOE) como plastificante y ω -tiocaprolactama, octanol, decanol o dodecanol como acarreadores y se efectuaron estudios de permeabilidad de oro, con objeto de optimizar la composición de las membranas. La fase de alimentación contenía Au(III) 0.2 mM en medios concentrados de ácido clorhídrico mientras que la fase de recuperación NaCl 0.1 M. Las membranas con los alcoholes alifáticos fueron eficientes en la extracción y transporte del Au(III). Las MPI de composición óptima de octanol y dodecanol son selectivas para separar Au(III) del Pd(II), Pt(IV) y Cu(II). La prueba de estabilidad mostró que la membrana con dodecanol es estable aún después de 8 ciclos de reuso, siendo cada ciclo de 6 h de duración. Se determinó el espesor de las MPI de composición óptima que contenían alcoholes alifáticos. Además se aplicó, con buenos resultados, el sistema de membranas poliméricas de inclusión empleando dodecanol para la separación selectiva de Au(III) a una muestra real constituida por un licor de lixiviación de desechos electrónicos.

ABSTRACT

The extraction and enrichment of precious metals and platinum group metals bearing solutions are traditionally interesting operations at industrial level for the recovery of these metals from primary and secondary sources usually through hydrometallurgical processes or at a microscale level for their accurate determination with appropriate sensitivity. All these metals are found as minor or trace elements in several minerals, however their recovery from wastes (i.e. electronic wastes) is an operation of increasing interest due to the relative high concentrations in which they are found and because of the different and important uses they have.

Solvent extraction has been used for the separation and concentration of precious metals and platinum group metals. However, some limitations of this technique (i.e. need of large volumes of the different phases, loss of high cost extractants and solvents, and use of potential hazardous solvents), as well as economical aspects have limited the scaling up of successful laboratory operations. At the same time, the use of polymeric membranes has increased during the last years as an alternative to solvent extraction mainly because it allows the diminishment of some reagents consumption (solvents and extractants) and the possibility of facilitating the automatization of the process since the extraction and stripping operations can take place in one step operation.

In this work, studies based on solvent extraction and polymeric inclusion membrane operations for gold recovery from concentrated hydrochloric acid media have been performed with selective extractants/carriers. Studies were performed using novel, selective and commercial extractants: ω -thiocaprolactam (R), Kelex 100 (R-HQ) and octanol (L). Besides, equilibria have been studied in SX and the formation of compounds such as AuCl_3R and AuCl_3R_2 ; $\text{HAuCl}_4, \text{R-HQ}$; $\text{HAuCl}_4.2\text{L}$ and $\text{HAuCl}_4.3\text{L}$; are reported with their respective equilibria constants. Results were refined using the computational program LETAGROP-DISTR.

Also polymer inclusion membranes (PIMs) were synthesized by a phase inversion method using cellulose triacetate (CTA) as polymeric support, 2-nitrophenyl octyl ether (NPOE) as plasticizer and ω -thiocaprolactam, octanol, decanol or dodecanol as carriers. These membranes were tested for the selective transport of Au(III) in order to optimize their composition. PIMs containing the aliphatic alcohols showed that the extraction efficiency increased proportionally with the carrier concentration in the membrane using a solution containing 0.2 mM Au(III) in concentrated hydrochloric acid media as the feed phase and 0.1 M NaCl

as the receiving phase. It was observed that PIMs containing octanol and decanol deteriorated after the first and second extraction cycles, respectively, due to leaching of the alcohol into the aqueous solutions. Only PIMs with dodecanol did not show appreciable evidence of deterioration in their extraction properties. PIM membrane with dodecanol as carrier was the most efficient for Au(III) in hydrochloric acid media and showed considerably better stability after 8 consecutive cycles of extraction and back-extraction. Gold recovery from metal scrap (PWB, printed wiring boards) comprising gold-clad base metals was tested with an optimal PIM composition of 28.5% dodecanol, 24.2% CTA and 47.3% NPOE, with which 99% of Au(III) was transported through the PIM in 400 min and selectively separated from other metal ions.

SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

A	Área efectiva de la membrana.
AES-ICP	Espectrometría de emisión atómica con plasma acoplado por inducción.
Aliquat 336	Mezcla de cloruros de amonio cuaternario incluyendo como componente mayoritario el cloruro de trioctilmetil amonio.
C	Concentración molar.
C_0	Concentración molar total inicial.
F/C_0	Fracción molar en la fase de alimentación.
D	Coefficiente de distribución o reparto del metal entre la fase orgánica y la acuosa.
D2EHPA	Ácido bis (2-etil hexil) fosfórico.
%E	Porcentaje de extracción.
F	Fase de alimentación.
ICP	Espectroscopía de plasma inductivamente acoplado.
IR	Espectroscopía de infrarrojo.
Kelex 100	7-(4-etil-1-metiloctil)-8-hidroxiquinoleina.
K_{ext}	Constante de extracción.
L	Octanol.
M	Metal.
MLS	Membranas líquidas soportadas.
MPI	Membranas poliméricas de inclusión.
NPOE	2-nitofenil octil éter.
P	Permeabilidad.
PVC	Cloruro de polivinilo.
R	ω -tiocaprolactama.
R-HQ	Kelex 100.
TAC	Triacetato de celulosa.
TBEP	Fosfato de tris(2-butoxietilo).
TBP	Fosfato de tributilo.
t	Tiempo.

S	Fase de recuperación.
$S_{A/B}$	Factor de separación entre dos analitos.
SX	Extracción por solventes.
S/C_0	Fracción molar en la fase de recuperación.
U	Suma de residuales al cuadrado.
V	Volumen de disolución.
X	Fracción molar.
β	Constante de formación global.
σ	Desviación estándar.

Subíndices

0	Inicial.
a	Fase de alimentación.
F	Final.
i	Inicial.
L	Extractante.
org	Fase orgánica.
r	Fase de recuperación.
t	Tiempo.
tot	Total.

I. ANTECEDENTES

Los métodos de separación de especies metálicas a base de membranas han tenido un desarrollo considerable en las últimas tres décadas [Danesi, 1984; Noble 1984, De Gyves, 1999] debido a características tales como: facilidad de operación, ventajas energéticas, gran selectividad y bajo costo de operación. Las membranas desde un punto de vista práctico se contemplan como una alternativa interesante a los métodos de separación de extracción por disolventes y han encontrado aplicaciones metalúrgicas [Noble, 1984], biomédicas [Uragami, 1992], analíticas [Parthasarathy, 1997] y en el tratamiento de aguas [Ortiz, 1996].

Dadas las características de diseño, dentro del vasto campo de las membranas poliméricas, las membranas líquidas soportadas (MLS) son las que mayor atención han recibido por parte de los grupos de investigación. Una MLS típica consiste de un soporte polimérico impregnado con un extractante disuelto en un disolvente orgánico, la cual con fines de llevar a cabo una separación se puede poner en contacto con dos soluciones acuosas (una de alimentación y otra de recuperación). La fase orgánica es inmisible con los medios acuosos. Los diseños experimentales son de dos tipos principalmente: laminares y de fibras huecas. Por otra parte, con objeto de mejorar la estabilidad de las MLS se han desarrollado nuevos materiales en los que se incorpora el extractante en la red polimérica, como es el caso de las membranas poliméricas de inclusión (MPI) y las membranas a base de silicatos orgánicos modificados químicamente (ORMOSILMs). Las MPI están constituidas por material microporoso obtenido a base de acetato de celulosa (TAC) o cloruro de polivinilo (PVC), un agente plastificante y el extractante, mientras que las ORMOSILMs están constituidas por redes orgánicas inorgánicas y se obtienen generalmente por el proceso sol-gel.

La extracción por solventes de oro ha sido aplicada para separar el Au(III) en medio cloruro (HCl-NaCl) en el cual es soluble. Extractantes diversos se han reportado para este fin: reactivos organofosforados, aminas, tio-coronandos y otros compuestos orgánicos con átomos de azufre en su molécula [Chowdhury, 1997; Villaescusa 1993; Heitzch, 1994; Aamrani, 1998; Petrich, 1993, Sekine, 1990]. S. Martínez (1999), reporta la extracción de oro(III) en medios de 1 a 7M de HCl con la sal de una amina comercial, la Hostarex A327 en n-decano. El Au(III) en medios de 0.5-2.0 M en HCl se extrae con cloruro de tridodecil amonio disuelto en tolueno, requiriendo una hora de intensa agitación para alcanzar condiciones de equilibrio [Villaescusa, 1993]. El mismo tiempo de agitación se reporta cuando se emplea tetrabutyl 1,3-xilenodifosfonato disuelto en dicloroetano [Chowdhury,1997]. Heitzch, sintetizó compuestos tiocoronandos con benceno, piridina y tiofeno, los cuales contienen varios átomos de azufre pero que presentan más bajas recuperaciones de Au(III) que otros extractantes que tienen un solo átomo de azufre y de estructura sencilla. Derivados de la n-benzoiotiourea y de la n-tiocarbamolbenzamidina extraen el Au(III) en medio cloruro requiriendo una hora de agitación [Aamrani,1998]. Es frecuente que se emplee la tiourea para la reextracción del oro [Chowdhury, 1997;Villaescusa, 1993; Aamrani, 1998; Petrich 1993, Akimbaeva, 2004], así como para la lixiviación selectiva de metales preciosos a partir de concentrados minerales [Puvvada, 2000]. Dos monoamidas

alifáticas disustituidas (di-n-octilacetamida y di-n-octil lauramida) se utilizaron para investigar la capacidad de extracción y selectividad para el Au(III) en medios de ácido clorhídrico [Narita, 2006]. Como diluyente orgánico se utilizó una mezcla de 80% de n-dodecano y 20% de 2-etilhexanol. La reextracción fue llevada a cabo con tiourea 1 M en HCl 1 M. La separación es más eficiente con la amida de menor cadena y presentó una buena selectividad del Au(III) para separarlo de una mezcla de metales preciosos con metales básicos, (Pt(IV), Pd(II) y Zn(II)). El extractante Cyanex 471X es un reactivo solvatante que se ha utilizado para la separación de Au(III) en medios de cloruro [Martínez, 1996], la estequiometría de las posibles especies extraídas se establecen como HAuCl_4L ($\log K_{\text{ext}}=3.79$) y HAuCl_4L_2 ($\log K_{\text{ext}}=6.34$) siendo L el extractante. Barroso (1997), reportó la extracción del oro(III) en medios concentrados de ácido clorhídrico con Cyanex 925 disuelto en xileno y asume la formación de un complejo de estequiometría HAuCl_4L_2 ($\log K_{\text{ext}}=8.1$), donde L representa al extractante.

Por otra parte, se ha estudiado la separación Au(III)-Cu(II) en medios de HCl mediante resinas poliméricas enlazadas con ligandos conteniendo átomos de fósforo en su molécula [Trochimezuk, 2002]. Las resinas coordinantes resuelven el problema de baja selectividad, por lo que Sánchez (2000), sintetizó polímeros microporosos con heteroátomos de oxígeno y azufre que mostraron alta selectividad para Au(III) y Pd(II), mientras que otros metales preciosos (Ir, Rh y Pt) así como metales básicos (Fe, Cu, Ni y Zn) no son adsorbidos. El método de sorción se emplea para la concentración de metales preciosos utilizando como sorbentes polímeros orgánicos. Akimbaeva (2004), estudió la sorción de Au(III) en medios de ácido clorhídrico con un polímero natural aminado y presentó selectividad para el Au(III) al separarlo de otros elementos concomitantes como el Co(II) y Ni(II) aún presentes en exceso. Dicinoski et al, sintetizaron una resina derivada del poliestireno funcionalizada con amonio cuaternario para extraer los aniones complejos cianurados de Ag(I) y Au(I). Además, se han aplicado procesos de lixiviación bio-oxidación para la recuperación de oro de concentrados sulfurados. Deng (2002), estudió un proceso de biolixiviación con cultivos de bacterias. Después de 15 días, extrajo el oro con tiourea.

La extracción y transporte por membranas líquidas, en el que se combinan la operación de extracción y recuperación en un proceso sencillo, elimina el solvente orgánico utilizado en la extracción por solventes. Además, permite el uso de extractantes altamente selectivos aun cuando sean caros. Las membranas poliméricas plastificadas consisten de un polímero que proporciona la fortaleza mecánica, un plastificante que provee la elasticidad y un acarreador para facilitar el transporte selectivo de los analitos. En particular, Safavi (1999), estudió el transporte facilitado de Au(III) en medio cianuro a través de una membrana líquida de bulto. La fase orgánica es cloroformo conteniendo victoria azul (extractante con grupos NH y N-Me) como el acarreador de iones $\text{Au}(\text{CN})_4^-$. El victoria azul es hidrofóbico y forma pares de iones con aniones. La fase de recuperación es NaOH 0.01 M. Respecto a los estudios realizados en MLS, Muhammed, (1996), empleó una membrana de polipropileno impregnada de derivados de la tiourea (noniltiourea y dodeciltiourea) disueltos en cloroformo. La alimentación es una solución de Au(III) en medio de HCl 1 M y la solución de recuperación $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.30 M. Con el objeto de tener estabilidad en la membrana la separación se realiza en un sistema de extracción-reextracción de tres compartimentos. En 1998, Sastre

encontró que el Au(III) en un medio de HCl 1 M puede ser selectivamente transportado sobre Cu(II) y Zn(II) utilizando una membrana líquida soportada con derivados de fosfoleno disueltos en cumeno. La extracción eficiente de Au(III) con alamina 304 (sal clorada de amina, $R_3NH^+Cl^-$) en xileno a partir de soluciones de ácido clorhídrico ha sido investigada por Alguacil (2003). Los resultados obtenidos por extracción con solventes permitieron implementar un sistema por membranas líquidas soportadas que recupera el oro en 3 horas de una solución en HCl 6 M empleando tiourea como solución de reextracción. Se empleó un soporte polimérico fluorado (Millipore GVHP) que se impregnó con el extractante Alamina 304 disuelto en xileno. El oro se transportó selectivamente sobre Cu(II) y Ni(II). Alguacil et al. (2005), utilizaron un extractante comercial, el óxido de fosfina cyanex 921 en MLS para estudiar el transporte de Au(III) en medio de HCl 6 M y mostraron que la permeabilidad disminuye conforme la concentración de ácido clorhídrico se incrementa.

Diversos estudios [Fontás, 2005] demuestran que las membranas poliméricas de inclusión (MPI) mejoran la estabilidad (mayor tiempo de operación) y los flujos en comparación con las membranas líquidas soportadas (MLS). Fontás, comparó el transporte de Pt(IV) en medios de ácido clorhídrico mediante membranas poliméricas de inclusión con Aliquat 336 utilizando diferentes polímeros y plastificantes. Los mejores resultados fueron obtenidos para MPI que contenían triacetato de celulosa (TAC) como soporte polimérico y o-nitrofenil octil éter (NPOE) como plastificante. Otro estudio [Argiropoulos 1998], prepara una membrana polimérica de inclusión compuesta por PVC y como acarreador Aliquat 336. La solución de alimentación contiene Au(III) en medio de HCl 2.5 M y como solución de recuperación emplea tiourea.

A pesar de las múltiples ventajas que presentan los métodos a base de membranas para la separación y/o concentración de especies metálicas, es un hecho bien conocido que factores tales como tiempos de agitación elevados, bajos coeficientes de distribución, la pérdida del extractante/acarreador por solubilidad en la(s) fase(s) acuosa(s), baja estabilidad de la membrana y la necesidad de tener extractantes más selectivos para la especie de interés, estimulan la búsqueda actual de nuevos y mejores extractantes de aplicación tanto en extracción líquido-líquido, como en MLS y MPI con objeto de mejorar la eficiencia de estos sistemas. Por consiguiente, el interés principal de este trabajo es evaluar el comportamiento de dos extractantes, el KELEX 100 y la ω -tiocaprolactama en sistemas de MPI y caracterizar los sistemas de extracción para la separación y/o recuperación de metales valiosos, principalmente Au(III) y Cu(II). En particular, en un trabajo previo [Núñez, 1997] se estudió la extracción líquido-líquido de Hg(II) con un extractante novel, la ω -tiocaprolactama, el cual presentó excelentes propiedades para la recuperación de este metal a partir de medios acuosos de HCl, HNO_3 y $HClO_4$. Sin embargo, en los primeros estudios realizados sobre MLS se observaron problemas de estabilidad de la membrana debido al disolvente empleado (cloroformo). Es por ello que en este trabajo se ensayaron otros disolventes, así como nuevos soportes poliméricos que evitan el uso de éstos. Asimismo, los trabajos previamente realizados han permitido evaluar el comportamiento de extracción de la ω -tiocaprolactama frente al Cu(II) en medios de HNO_3 , observándose que este equilibrio de extracción es cinéticamente más lento que el del Hg(II). Este hecho estimula la investigación en dirección al

desarrollo de métodos selectivos de separación en MLS complementándola con estudios en otros medios acuosos, y en presencia de otros iones metálicos. Por otra parte, el estudio de extractantes de tipo solvatante, como es el caso de los alcoholes de cadena larga, se aborda en este trabajo en sistemas de MPI teniendo como antecedente el uso de dibutil carbitol (DBC) un solvente orgánico básico empleado para la recuperación de Au(III) en soluciones acuosas de ácido clorhídrico) [Yoshifumi, Patent 5942024].

Finalmente, es conocido que el oro actúa con los grados de oxidación de 0, 1 y 3 y se disuelve en agua regia (mezcla 3:1 de HCl y HNO₃) formando HAuCl₄ y en solución de NaCN para formar Au(CN)₂⁻ [Kirk-Othmer, 1994; Fernando Burriel, 1989]. Sin embargo, hay que resaltar el interés ambiental de evitar el método de cianuración para disolver el oro [Chen, 2006]. La cianuración de concentrados de plata y oro dominó el siglo pasado debido a la recuperación económica de los metales preciosos. Hoy en día, la asociación que el oro presenta con el cobre en aleaciones de aplicación en circuitos electrónicos requiere de métodos de recuperación de oro a partir de soluciones de lixiviación de desechos electrónicos en las que usualmente el oro se encuentra en niveles de traza en una matriz de Cu(II) [Kirk-Othmer, 1994; Chowdhury , 1997]. Esta aplicación tan importante ha sido objeto de estudio también en este trabajo.

II. OBJETIVOS

II.1. Objetivo General.

Desarrollar métodos de separación eficientes y selectivos por extracción líquido-líquido y mediante membranas poliméricas de inclusión para el Au(III) en medios concentrados de ácido clorhídrico.

II.2. Objetivos específicos.

Optimizar el sistema de extracción líquido-líquido de Au(III) en medios de ácido clorhídrico empleando diferentes extractantes: la ω -tiocaprolactama, considerada un extractante novedoso y que contiene un átomo de azufre en su molécula, uno comercial como el Kelex 100 que contiene átomos de oxígeno y nitrógeno y alcoholes alifáticos de cadena larga como el octanol también comercial y típicamente solvatante.

Proponer modelos de extracción para los sistemas de extracción líquido-líquido más eficientes con apoyo del programa LETAGROP-DISTR que permitan caracterizar la(s) especie(s) extraída(s).

Preparar membranas poliméricas de inclusión (MPI) a base de TAC, NPOE y acarreadores novedosos y/o selectivos.

Evaluar y comparar las propiedades de permeabilidad y estabilidad de las membranas poliméricas de inclusión mediante experimentos de transporte.

Desarrollar membranas poliméricas de inclusión para la separación selectiva de Au(III) de Pd(II) y Pt(IV) en matrices de Cu(II) de medios de ácido clorhídrico empleando como acarreadores octanol, decanol y dodecanol.

Aplicar el sistema de membranas poliméricas de inclusión desarrollado para la separación selectiva de Au(III) a una muestra real.

HIPOTESIS

La obtención de nuevos materiales poliméricos en los cuales el agente extractante se incorpora en la matriz permite incrementar la estabilidad de la membrana haciendo posible su aplicación en procesos de extracción de licores de lixiviación de Au(III) procedentes de fuentes secundarias (desechos electrónicos) constituyendo, además, una opción para el desarrollo de tecnologías de separación y preconcentración limpias.

III. PARTE TEÓRICA

III.1 Propiedades.

El oro principalmente predomina como metal nativo y los metales con que frecuentemente se asocia son plata, telurio, selenio, bismuto, mercurio, cobre, hierro, rodio y platino [Henley, 1975]. El oro puro es un excelente conductor eléctrico y térmico, además; tiene una densidad de $19,300 \text{ Kg m}^{-3}$, por lo que las partículas de tamaño superior a 10 nm pueden ser fácilmente recuperadas por concentración por gravedad. Las propiedades del oro se reportan en la tabla III.1.

Tabla III.1. Propiedades del oro [Kirk Othmer, 1994].

Propiedad	Valor
Peso atómico	196.9665
Punto de fusión, K	1337.59
Punto de ebullición, K	3081
Radio atómico, ηm	0.1422
Estructura cristalina	ccc 4 átomos/celda
Densidad a 273 K, g/cm^3	19.32
Esfuerzo de tensión a 573 K, Mpa	123.6-137.3
Elongación a 573 K, %	39-45
Conductividad térmica a 273 K, W/m.K	311.4
Expansión térmica a 273-373 K, K^{-1}	1.416×10^{-7}
Resistividad eléctrica a 273 K, $\Omega.\text{cm}$	2.05×10^{-5}

El oro es estable, ya que es inalterable con el aire y la mayoría de las soluciones acuosas, incluyendo ácidos fuertes; únicamente se disuelve en soluciones oxidantes y que contengan ligandos complejantes como: cianuro, haluros y tiourea. Agentes oxidantes como el ácido nítrico, sulfúrico y perclórico no disuelven al oro en ausencia de agentes complejantes. Este comportamiento único permite extraer selectivamente trazas de oro. Las especies y compuestos de oro en solución existen exclusivamente en los estados de oxidación de Au(I) y Au(III) [Cotton, 1972].

Aunque el oro forma complejos estables con el ión cloruro, el ácido clorhídrico por sí solo no es suficientemente oxidante para disolver el metal. Mezclas de ácido clorhídrico y ácido nítrico (agua regia), o ácido clorhídrico y cloruro se requieren para proveer los componentes complejantes y oxidantes necesarios para atacar el oro.

Los números de coordinación de 2 y 4 para los complejos de Au(I) y Au(III), resultan en estructuras lineal y cuadrado plana, respectivamente. En agua, Au(I) y Au(III) existen como acuocomplejos. El tricloruro de oro, AuCl_3 , y el ácido cloroáurico, HAuCl_4 , son algunos de los compuestos más comunes. El complejo AuCl_4^- tiene una forma cuadrada plana, como la que se muestra en la figura III.1. También se les asigna una geometría cuadrada plana a otros aniones del tipo $[\text{AuX}_4]^-$, siendo X: Cl^- , Br^- , I^- , y CN^- ; al igual que en los complejos equivalentes de Cu(II), Pd(II) y Pt(II) [Huheey, 2005, Basolo, 1980].

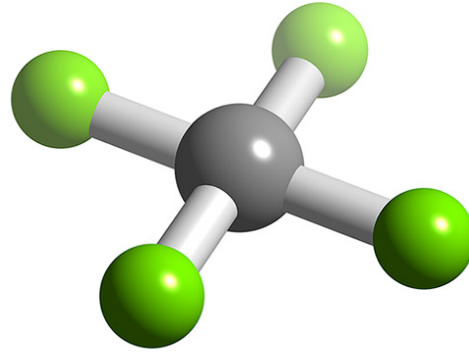


Figura III.1. Representación tridimensional de la molécula del complejo AuCl_4^- .

Las reacciones de complejación son importantes en la hidrometalurgia del oro ya que determinan el grado de disolución del oro y metales asociados en el mineral. Esto afecta el valor del grado de recuperación del metal, el consumo de reactivos y la eficiencia de las etapas de procesamiento subsecuentes. Por ejemplo, la presencia de cobre soluble durante la lixiviación con cianuro incrementa el consumo de cianuro y puede interferir en la etapa de adsorción con carbón y los procesos de precipitación y electrorefinación originando, además, una disminución en la eficiencia.

III.2. Extracción del oro.

El oro y el cobre son los primeros metales utilizados por el hombre debido a que se encuentran en su estado nativo y a sus propiedades maleables y dúctiles que permitían que pudieran ser trabajados con herramientas primitivas. La extracción del metal de fuentes primarias y secundarias ha dado lugar al desarrollo de métodos de aplicación industrial que han originado como resultado un incremento en nuevas tecnologías. La hidrometalurgia es la base para la mayoría de los procesos de extracción del oro. Actualmente, la mayoría de los métodos de extracción se fundamentan en técnicas conocidas desde hace mucho tiempo. La concentración por gravedad, amalgamación, lixiviación con cianuro, cloración, precipitación con zinc y adsorción con carbón son algunos ejemplos. Los procesos hidrometalúrgicos inician en el siglo XVIII cuando la concentración por gravedad y la amalgamación no se recomiendan para minerales sulfurados. Además, actualmente se ha disminuido la aplicación de la amalgamación y la precipitación con zinc debido a políticas ambientales [Bosch, 1987].

Los métodos usados para recuperar metales a partir de sus minerales dependen de sus propiedades físicas y químicas. El oro se encuentra en minerales sulfurados como la pirita y arsenopirita, siendo el oro nativo la forma principal en que existe en la naturaleza, estando frecuentemente acompañado por plata. La aleación formada por combinación de oro y plata se llama “electrum” y contiene un 15-35% de plata. El cobre y hierro son las impurezas más frecuentes en los minerales de oro. Cantidades importantes de oro se producen como subproducto en la refinación del cobre.

La figura III.2, muestra un diagrama de flujo de las etapas básicas de procesamiento para la extracción de oro a partir de minerales o de minerales de cobre auríferos [Kongolo, 1998]. Los fundamentos del proceso, métodos y técnicas son examinadas en este documento.

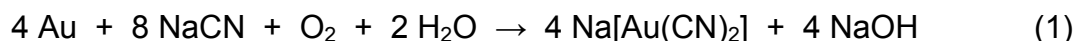
III.2.1. Concentración por gravedad.

La separación de oro por concentración por gravedad se basa en la diferencia de densidades entre los componentes del mineral o del concentrado mineral. El movimiento en un fluido (agua) de dos partículas minerales con diferente densidad será diferente. Las partículas más pesadas se sedimentan rápidamente mientras que las más ligeras están suspendidas en el fluido y son arrastradas hacia fuera del recipiente debido al movimiento del fluido. Debido a la gran diferencia de densidades entre el oro (densidad de 19.3) y la ganga del mineral (densidad promedio de 2.7 a 3.5), el manejo de la separación por gravedad del oro es ampliamente utilizado para su concentración. Generalmente, la liberación de oro de los componentes del mineral se lleva a cabo por colección y molienda. La eficiencia de la separación por gravedad disminuye significativamente conforme el tamaño de partícula disminuye. En la práctica, el intervalo de tamaño de partícula está entre 2 mm y disminuyendo hasta 40 μm .

Los diagramas de flujo del proceso por gravedad incluyen las siguientes etapas: colección, molienda, clasificación granulométrica de las partículas minerales, concentración multietapas, recuperación del concentrado y desecho del residuo. En ocasiones, el concentrado de oro obtenido se somete a amalgamación. Durante este proceso, las partículas con oro se mojan con mercurio para formar una aleación Au-Hg con lo que el oro se separa de la mayoría de las impurezas. Posteriormente, el mercurio se elimina por destilación. Después de enfriar, el mercurio es reciclado al proceso de amalgamación. Este proceso con mercurio fue ampliamente utilizado, pero actualmente se evita debido al daño a la salud y al ambiente.

III.2.2. Disolución del oro a partir de sus minerales.

En muchos casos, las partículas de oro se presentan en tamaño inferior a 50 μm o en minerales de bajo grado para ser eficientemente concentradas por el método de gravedad. Por tanto, los minerales de oro pueden ser lixiviados por cianuración de acuerdo a la siguiente reacción:



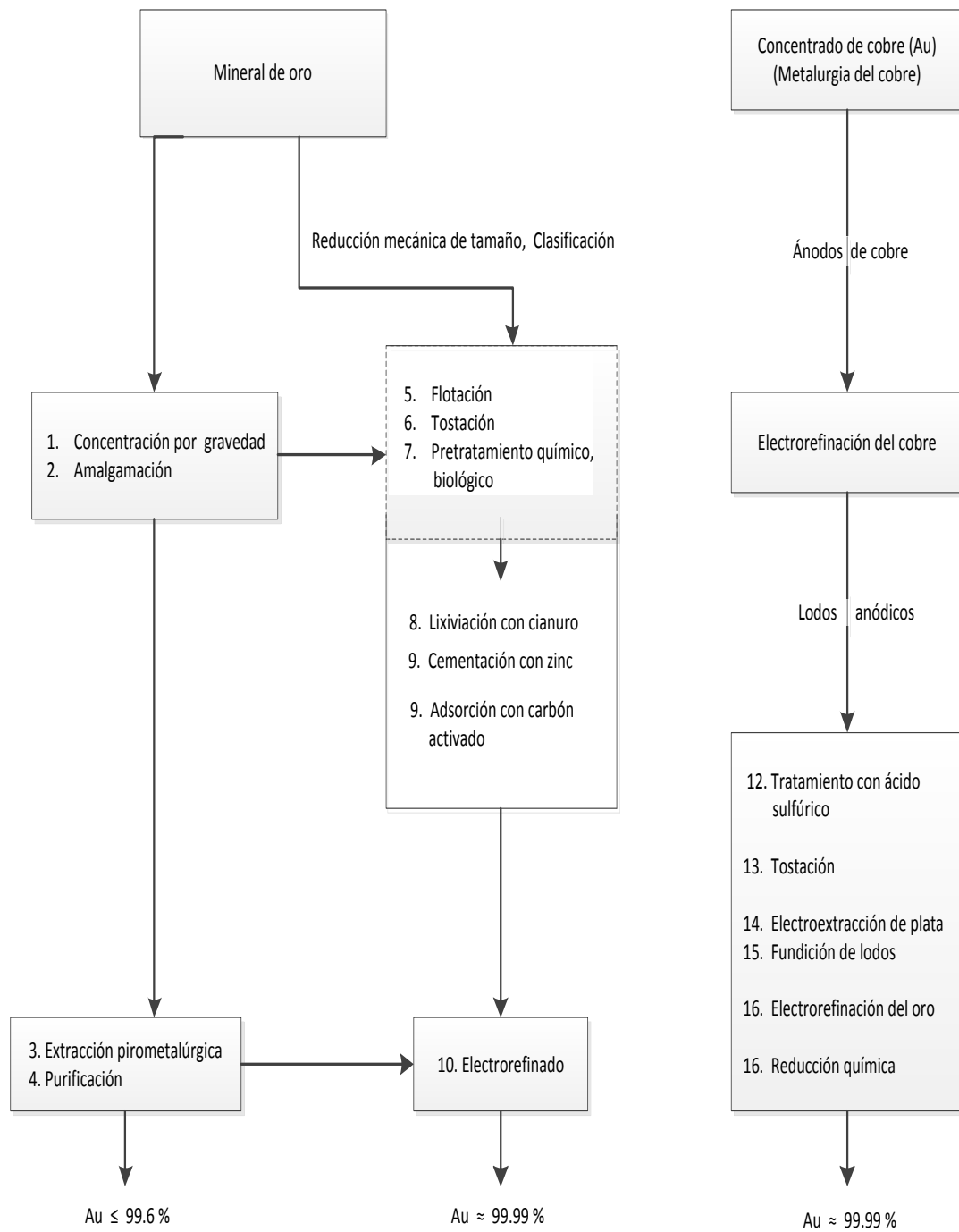


Figura III.2. Diagrama de flujo del procesamiento básico para la extracción de oro de minerales auríferos [Kongolo, 1998].

Si está presente en el mineral, la plata se disuelve de manera similar. En la práctica, la lixiviación de minerales de oro se realiza en grandes tanques “Pachuca” en los cuales se inyecta aire para proveer el oxígeno y mantener los sólidos en suspensión en la pulpa del mineral. El tiempo de lixiviación varía de 8 a 24 horas o aún más. La solución que contiene el cianocomplejo se colecta y se almacena. La extracción del oro con este método puede llevarse a cabo en tratamientos de varios días para minerales que contienen 1 g/t extrayendo entre un 60-70% del oro.

Minerales de muy bajo grado, que pueden considerarse como desecho, pueden económicamente ser tratados al utilizar varias etapas de lixiviación debido al bajo costo de operación y capital requerido.

III.2.3. Tratamiento de minerales refractarios de oro.

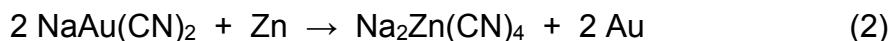
Los minerales sulfurados que contienen oro, como la pirita y arsenopirita, así como cuando los telurios estén presentes deben ser sometidos a una oxidación previamente a la etapa de cianuración. Esto se lleva a cabo convencionalmente por una tostación oxidante del concentrado lo cual produce un calcinado (residuo) poroso, el cuál es más recomendable para la lixiviación con cianuro [Schnabel, 1921].

Debido a problemas ambientales y a una limitada eficiencia, la tostación no es recomendable. Se prefieren los métodos de oxidación hidrometalúrgica. Generalmente se aplica una oxidación utilizando H_2SO_4 a una temperatura elevada (≥ 170 °C). Alternativamente, se puede emplear una oxidación bioquímica para oxidar los sulfuros metálicos por acción de bacterias, principalmente la *Thiobacillus ferro-oxidans*, la cual oxida tanto al hierro como al sulfuro en medio ácido.

III.2.4. Recuperación de oro de sus soluciones o lixiviados.

III.2.4.1. Cementación con polvo de zinc.

El oro puede ser recuperado de la solución cianurada por cementación o precipitación con polvo de zinc el cual actúa como un agente reductor de acuerdo a la siguiente reacción:



Este método llamado “Proceso Merrill-Crowe” ha sido utilizado mundialmente desde 1890. Si la plata está presente, de manera similar, también es precipitada.

La solución cianurada se alimenta al filtro Merrill en el que la solución fluye a través de un lecho de zinc. Se prefiere la cementación para el tratamiento de soluciones con un alto grado de oro o plata.

III.2.4.2. Adsorción en carbón activado.

Debido a sus ventajas técnicas y económicas el proceso de adsorción en carbón activado ha sido establecido como un método estándar para la recuperación de oro de soluciones cianuradas. Se recomienda emplear cuando la separación de sólidos finos de un líquido puede ser difícil y costosa como para aplicar el proceso de cementación con una eficiencia aceptable. En este método el licor lixivante se mezcla con carbón activado y se agita la pulpa en tanques. La carga de carbón se separa de la pulpa por cribado. La elución del oro adsorbido se realiza con una solución de reextracción de NaCN y NaOH a una temperatura elevada (90 °C). Pueden agregarse solvatantes orgánicos a la solución de reextracción para tener una rápida elución. De esta manera, la reextracción se reduce de 48-72 horas a 10 horas. La carga de carbón se empaca en una columna de camas fijas, donde se bombea la solución de elución (reextracción). El extracto se envía a electrorefinación de oro. Después de la elución del oro, el carbón se somete a un lavado ácido y se reactiva por calentamiento a 600-900 °C para poder reutilizarse en el proceso de adsorción del metal. Para el baño electrolítico, se emplea una celda de electrólisis con ánodos de placa de acero inoxidable y cátodos de acero o zinc para que el oro sea galvanizado con algunas impurezas (cobre, plomo, mercurio). El cátodo y su precipitado puede ser fundido en lingotes o barras de oro.

Alternativamente, el oro puede ser recuperado por adsorción en resinas de intercambio o por extracción líquido-líquido.

III.2.5. Purificación del oro.

El método de purificación o refinación del oro más utilizado es el "Proceso Miller". Este método se aplica para el tratamiento de grandes cantidades de oro que contiene trazas de otros metales preciosos. El oro bruto no refinado se funde con bórax y se trata con gas cloro a una temperatura elevada (1150 °C). El gas cloro reacciona rápidamente con las impurezas. El hierro, plomo y zinc se eliminan como cloruros volátiles. Los cloruros solubles en la escoria se separan del oro por gravedad. La escoria enriquecida con plata es tratada con soluciones acuosas de HCl y NaClO₃ para disolver la plata, la cual finalmente es separada por cementación con zinc. El oro refinado producido es de un 99.6% de pureza. Si es necesario, se puede aplicar el método de electrorefinación para aumentar la pureza del oro.

La electrorefinación es necesaria para obtener oro de la más alta calidad y para separarlo de otros metales preciosos. El oro bruto derretido se moldea en ánodos de oro para su electrorefinación en medio de HCl, conteniendo 50-80 g/L de Au y 5-7% de HCl (Proceso Wholwill). Se obtiene oro de una gran calidad (99.99%). El platino y paladio pueden recuperarse de la solución, mientras que el osmio y el iridio se extraen de los lodos anódicos [Kongolo, 1998].

III.2.6. Recuperación de oro como subproducto de la metalurgia del cobre.

El oro se obtiene como subproducto principalmente de la metalurgia de minerales sulfurados de cobre. En la práctica, los minerales auríferos sulfurados

de cobre son primeramente concentrados por flotación. Los concentrados se tratan pirometalúrgicamente para producir ampollas de cobre en las que se encuentra el oro acumulado. Las ampollas de cobre se purifican con fuego y subsecuentemente se electrorefinan para producir cobre de muy alta calidad.

En el proceso de electrorefinación, los ánodos de cobre se disuelven en la solución, mientras que los iones Cu^{2+} se reducen y se depositan como cobre de alta pureza en el cátodo. Los metales preciosos (oro, plata y metales del grupo de platino), los cuales están presentes como impurezas en los ánodos de cobre, permanecen sin disolver formando los lodos anódicos. Aproximadamente el 0.5-1% del ánodo se precipita como lodos anódicos que contienen de 20-40% de Au. Los metales preciosos se recuperan en procesos de refinación.

De la misma manera, los lodos anódicos formados en la electropurificación de la plata contienen un 80-90% de Au. Estos lodos son tratados con ácido sulfúrico para eliminar impurezas. Finalmente los lodos se funden en ánodos de oro para su electrorefinación en medio de HCl de acuerdo al Proceso Wholwill descrito anteriormente.

El Au(III) puede ser rápidamente extraído de soluciones acuosas de ácido clorhídrico con solventes orgánicos básicos. En particular, la recuperación de oro contenido en los lodos anódicos se realiza por extracción líquido-líquido utilizando dibutil carbitol (DBC) [Yoshifumi, Patent 5942024]. El DBC es un extractante orgánico básico, estable, con baja toxicidad y solubilidad en agua y poco volátil (punto de ebullición 254 °C). Debido a que el coeficiente de distribución del oro entre la fase orgánica de DBC y la fase acuosa es elevado ($D \approx 10^3 - 10^4$) la extracción de oro es eficiente (99%). El lodo se disuelve. El licor contiene Au(III) en medios de HCl concentrado. El metal se extrae con dibutil carbitol como fase orgánica. El oro no se reextrae, pero se reduce in situ en la fase orgánica con una solución de ácido oxálico a una temperatura de 70-80 °C por un periodo de 1 a 3 horas, obteniéndose oro metálico con una elevada pureza (99.998%). El método es selectivo para separar el Au(III) de paladio y platino.

En Canadá, se aplica la extracción por solventes con el dibutil carbitol o butex para la purificación de metales preciosos de concentrados minerales que se producen en la metalurgia extractiva del níquel y cobre [Morris, 1968]. El DBC no extrae a los metales del grupo del platino de soluciones acuosas de ácido clorhídrico. En este proceso, el Au(III) se extrae con DBC de la solución resultante del tratamiento con agua regia del concentrado que contiene los metales preciosos. La capa orgánica se separa y lava con HCl 1.5 M. El oro extraído en la fase orgánica es reducido con ácido oxálico. La reducción en presencia del DBC precipita al metal.

Otro método de separación y recuperación de oro de medios cloruro [Demopoulos, Patent US 4654145] consiste en extraer el Au(III) empleando como extractante una quinoleína sustituida en la fase orgánica. Las fases se separan y la fase orgánica se lava con agua para eliminar el ácido. Posteriormente, el oro se precipita por contacto con hidrógeno.

III.3. Extracción líquido-líquido.

El aumento en la demanda de metales en lo general, y la necesidad de disponer de metales con más alta pureza en lo particular, han conducido al desarrollo de métodos eficaces para el procesamiento de minerales y su recuperación a partir de desperdicios metálicos. La hidrometalurgia proporciona nuevos procesos y, por lo tanto, la extracción por solventes (SX) juega un papel importante en muchos de estos. La extracción líquido-líquido es un método de separación, purificación y/o preconcentración de especies metálicas.

En operaciones de recuperación o separación de metales, usualmente el componente valioso es una especie metálica presente en una solución acuosa. Esta fase acuosa se pone en contacto con una fase orgánica inmiscible que contiene un extractante, el cual transfiere el componente deseado de la fase acuosa hacia la fase orgánica.

Cuantitativamente, el reparto del metal entre las dos fases inmiscibles en condiciones de equilibrio a una temperatura determinada, está dada por el Coeficiente de Distribución (D) que se define en la ecuación (III.1).

$$D = \frac{[M]}{[M]} \quad (\text{III.1})$$

donde,

D = Coeficiente de distribución del metal entre las dos fases.

$[M]$ = Concentración total del metal en la fase acuosa.

$[M]$ = Concentración total del metal en la fase orgánica.

La transferencia del metal de la fase acuosa hacia la fase orgánica se debe a una interacción química. El extractante es el componente de la fase orgánica que interactúa con el metal.

El porcentaje de extracción (%E) de la especie de interés depende de la cantidad de la especie que ha sido transferida de la fase acuosa a la fase orgánica (ecuación III.2).

$$\%E = \frac{Q_A}{Q_A^0} 100 = \frac{D_A}{1 + D_A} 100 \quad (\text{III.2})$$

donde:

Q_A^0 = Cantidad inicial de la especie A.

Q_A = Cantidad de la especie A extraída.

Esta expresión es válida si la fase acuosa es extraída en una sola etapa de extracción empleando una relación de fases igual a la unidad (volumen de fase acuosa = volumen de fase orgánica).

La selectividad del extractante para separar a dos analitos en ciertas condiciones depende del coeficiente de distribución o reparto de cada uno de ellos y está definida por el Factor de Separación ($S_{A/B}$):

$$S_{A/B} = \frac{D_A}{D_B} \quad (\text{III.3})$$

donde:

D_A = Coeficiente de reparto de A.

D_B = Coeficiente de reparto de B.

III.4. Membranas líquidas soportadas.

En su definición más general, una membrana es una barrera que permite el paso selectivo de diversas especies. El concepto de membrana polimérica líquida se conoce desde hace 4 décadas y se propuso como una alternativa para el método convencional de extracción por solventes (SX). En particular, los sistemas de extracción con membranas líquidas soportadas (MLS) son procesos que permiten separar con eficiencia y selectividad especies metálicas en soluciones acuosas con un bajo costo energético. Una MLS es una membrana líquida formada por una película polimérica que actúa como soporte sólido y que contiene un extractante o acarreador. Este tipo de membranas se preparan con una solución orgánica que contiene el acarreador; que se embebe en los intersticios de un polímero poroso que puede tener forma de hoja plana o fibra hueca. Esta película polimérica generalmente está hecha de polipropileno, polisulfona u otro material hidrofóbico con un tamaño de poro de 0.02 a 1 μm . La MLS se interpone entre dos disoluciones acuosas (una de alimentación y otra de recuperación). De esta manera, se minimizan las cantidades necesarias del diluyente orgánico y acarreador para realizar la extracción, sin embargo son inestables debido a la pérdida del solvente orgánico y del acarreador.

III.5. Membranas poliméricas de inclusión.

En los últimos años, las membranas denominadas membranas poliméricas de inclusión (MPI) se han desarrollado debido a que presentan una excelente versatilidad y estabilidad, así como por disminuir la pérdida del diluyente orgánico y del extractante o acarreador, particularmente comparadas con las membranas líquidas soportadas (MLS) [Nghiem, 2006]. Las MPI presentan una mayor estabilidad física y química que se traducen en tiempos de vida más largos y una mayor resistencia mecánica, comparable con las membranas de filtración. Se ha demostrado que tienen una buena estabilidad presentando valores de permeabilidad variando ligeramente desde el primero de varios ciclos de trabajo sin mostrar signos de debilitamiento estructural de la membrana. Las membranas poliméricas de inclusión se preparan mezclando un soporte polimérico, triacetato de celulosa (TAC) o cloruro de polivinilo (PVC), un extractante (acarreador) y un plastificante o modificador; los que se disuelven con un diluyente orgánico volátil. El acarreador es esencialmente el responsable de transportar la especie de interés a través de la membrana. Este proceso depende del gradiente de concentración de las especies, el cual actúa como la fuerza impulsora que permite el transporte a través de la membrana. El soporte polimérico le proporciona a la membrana fuerza

mecánica, mientras que el plastificante le provee elasticidad y flexibilidad y constituye la fase líquida a través de la cual el acarreador puede difundir. El plastificante disminuye la temperatura de transición vítrea de la membrana y mejora la compatibilidad de los componentes de la membrana. En ocasiones, el acarreador actúa también como plastificante; y el modificador se adiciona para mejorar la solubilidad de las especies extraídas en la fase líquida de la membrana.

Entre los primeros grupos de investigación que han aplicado las MPI se menciona a Sugiura y Hirata, (1993), presentando la separación de lantánidos mediante MPI preparadas con TAC y diferentes acarreadores.

III.5.1. Acarreadores.

El transporte de especies metálicas a través de una membrana polimérica se realiza por medio de un acarreador, el cual es esencialmente un agente complejante o un intercambiador iónico. El complejo o par iónico formado entre el acarreador y la especie metálica se solubiliza dentro de la membrana y facilita el transporte del ion metálico a través de la membrana. La membrana por si sola constituye una tercera fase que separa las fases de alimentación y recuperación. Los mecanismos de transporte pueden ser difíciles de elucidar y se encuentran fuertemente influenciados por las propiedades fisicoquímicas del acarreador y el soluto de interés y en menor grado por la composición de la membrana, así como por las de las fases de alimentación y recuperación. Cabe destacar que la eficiencia de este tipo de membranas depende del acarreador, por lo que la elección de este componente es de suma importancia.

Almeida et al. (2012), tomaron en cuenta los estudios de extracción y transporte en MPI para clasificar a los extractantes/acarreadores en los siguientes tipos:

a) Acarreadores básicos.

Los acarreadores básicos principalmente son compuestos como sales de amonio cuaternarias y aminas terciarias. Por ejemplo, el Aliquat 336 es un extractante comercial consistente en una mezcla de cloruros de amonio cuaternario y de gran aplicación en MPI debido a que también tiene propiedades como plastificante, por lo que frecuentemente se utiliza combinándolo únicamente con el soporte polimérico. Respecto a las aminas terciarias, se han utilizado la tri-n-octil amina (TOA) y la tri-isooctilamina (TIOA) principalmente para la extracción de Cu(II), Co(II) y Ni(II) [Walkowiak, 2007].

b) Acarreadores ácidos y quelatantes.

Hay varios compuestos que entran dentro de este tipo de acarreador. Estos incluyen ácidos organofosforados (por ejemplo, ácido bis (2-etil,hexil) fosfórico, D2EHPA, y el ácido bis (2,4,4-trimetil pentil) fosfínico, Cyanex 272). Otro grupo de compuestos que tienen propiedades ácidas y quelatantes incluyen a hidroxioximas (extractantes LIX) y quinoleínas (Kelex 100). En particular, el D2EHPA y el Aliquat 336 pueden actuar tanto como acarreadores o plastificantes.

El Kelex 100 (figura III.3) es una 8-hidroxiquinoleína sustituida que se emplea como extractante de iones metálicos (Au, Rh y Pt) en soluciones acuosas,

funcionando como reactivo quelatante o formando pares de iones con aniones en medios ácidos [Gefvert, Patente US 5284633, Shafiqul, 1997].

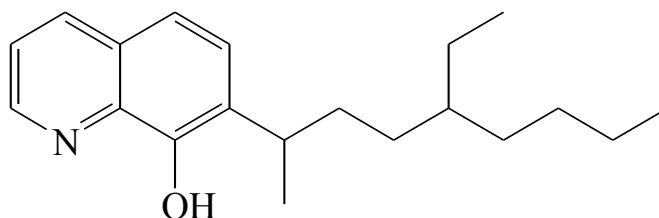


Figura III.3. Estructura del Kelex 100.

c) Acarreadores neutros o solvatantes.

Extractantes de este tipo son de naturaleza básica y solvatan moléculas inorgánicas o complejos [Ritcey, 1984]. Entre los acarreadores neutros o solvatantes disponibles comercialmente se encuentran principalmente el fosfato de tributilo (TBP) y el óxido trioctil fosfínico (TOPO) que presentan una alta selectividad hacia los lantánidos y actínidos. También, en este grupo se incluyen otros reactivos orgánicos neutros con una fuerte capacidad de solvatación como las amidas, cetonas, alcoholes y éteres. En general, la extracción con agentes solvatantes está limitada por la co-extracción de ácido en medios concentrados de ácido. Es interesante observar, que los modificadores que se utilizan vienen de esta clase de extractantes. Esto no es de sorprender, ya que tanto se requiere de un grupo con la habilidad de donar densidad de carga electrónica y en otros casos ser un donador/aceptor de enlace de hidrógeno. Se ha estudiado el efecto en el transporte en MPI de mezclas de diferentes modificadores/plastificantes [Cho, 2011]; entre ellos el hexanol, heptanol, octanol, decanol y dodecanol.

d) Acarreadores macromoleculares o macrocíclicos.

Dentro de este tipo de acarreadores se encuentran principalmente los éteres corona, que se han utilizado para la separación de iones metálicos. Es de gran interés, el hecho de que sus estructuras sean hechas a la medida para la separación de un metal en particular a pesar de no ser comercialmente disponibles. Aunque son caros de sintetizar, se ha demostrado que se requieren pequeñas cantidades para preparar una membrana polimérica de inclusión. Otro compuesto orgánico cíclico es la ω -tiocaprolactama (2-tiooxohexametilenimina), de fórmula condensada $C_6H_{11}NS$, la cual presenta una baja solubilidad en agua y es soluble en cloroformo y acetona. En la figura III.4 se muestra su estructura química. La ω -tiocaprolactama es un eficiente extractante de $Hg(II)$ de medios ácidos de nitratos, cloruros y percloratos usando cloroformo como diluyente orgánico [Núñez, 1998].

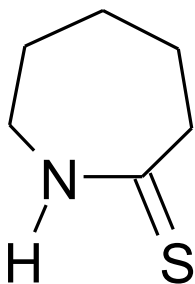


Figura III.4. Estructura molecular de la ω -tiocaprolactama ($C_6H_{11}NS$).

El uso de acarreadores macrocíclicos se ha incrementado en los últimos años debido a su alta selectividad en específico de metales pesados. Actualmente, por su costo resulta inviable utilizarlos en sistemas de separación en gran escala; sin embargo se tiene un gran potencial para emplearlos en la preconcentración de analitos.

III.5.2. Soporte polimérico.

A pesar de la existencia de un gran número de polímeros, el triacetato de celulosa (TAC) ó el cloruro de polivinilo (PVC) son los soportes poliméricos más ampliamente utilizados en las MPI, ya que son compatibles con la mayoría de los acarreadores y le proporcionan fuerza mecánica a la membrana. Propiedades tales como su elevada hidrofobicidad, buena resistencia química y una excelente estabilidad mecánica y térmica hacen de estos polímeros un buen soporte polimérico para las MPI. Sin embargo, solo algunos estudios se han enfocado en el efecto de sus propiedades en el funcionamiento de la membranas pólíméricas de inclusión. Los resultados indican que la naturaleza del polímero tiene una influencia limitada en la eficiencia del transporte [Kebiche, 2010]. En la figura III.5 se muestra la estructura química del triacetato de celulosa.

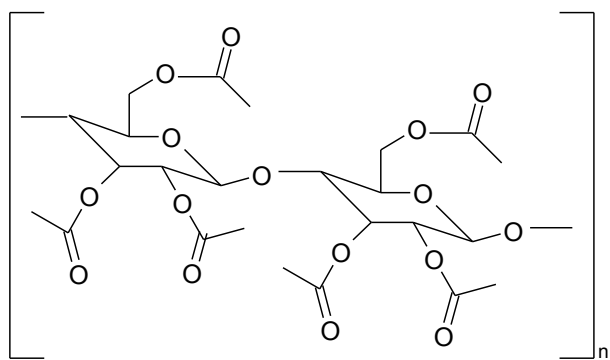


Figura III.5. Estructura química del triacetato de celulosa (TAC).

III.5.3. Plastificantes.

Ya se ha indicado que acarreadores como el Aliquat 336, D2EHPA y TBP también son buenos plastificantes. En la mayoría de los casos, un plastificante o modificador se adiciona en la preparación de la MPI para mejorar la flexibilidad y compatibilidad entre los componentes de la membrana.

El plastificante tiene como función disminuir la temperatura de transición vítrea del polímero, dándole a la membrana propiedades plásticas que permiten su manejo [Seymour, 2005], además de considerar que puede actuar como el medio en el que se disuelve el acarreador dentro de la membrana. Entre los plastificantes que más se utilizan se pueden mencionar: 2-nitrofenil octil éter (NPOE), tris(2-butoxietil) fosfato (TBEP), tris(2-etilhexil)fosfato (TEHP) y tetraisopropil metilendifosfonato (TIMDP).

Particularmente se conoce que en membranas líquidas soportadas el NPOE (figura III.6) puede incrementar el flujo y la estabilidad de la membrana. Es un solvente fuertemente lipofílico, muy poco soluble en agua (0.16 mg/L agua) y es un excelente solvente para la impregnación de materiales en membranas y polímeros macroporosos [Chen, 2002]. La principal razón para este comportamiento es frecuentemente atribuida a la naturaleza fisicoquímica del plastificante (por ejemplo, la polaridad y viscosidad) y se ha sugerido que el flujo se incrementa con el aumento de la constante dieléctrica y con la disminución de la viscosidad del plastificante.

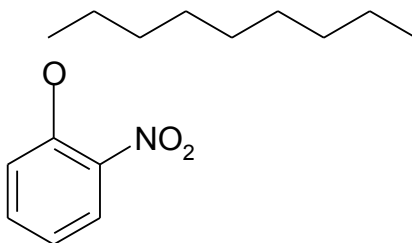


Figura III.6. Estructura del plastificante NPOE (2-nitrofenil octil éter).

III.6. Mecanismos de transporte.

En un sistema de separación por membranas poliméricas (figura IV.1) el transporte global selectivo de un analito o soluto de la solución de alimentación a la solución de recuperación a través de la membrana consiste en dos procesos: la transferencia del soluto al cruzar las dos interfaces y su difusión a través de la membrana. Estos procesos son similares tanto para sistemas de MLS y MPI. Sin embargo, es de esperarse que debido a las diferencias que existen en la composición y morfología entre ambas membranas existan diferencias en el mecanismo de difusión de bulto del soluto al interior de la membrana polimérica. Por lo tanto, el mecanismo de transporte global de los sistemas MLS y MPI no es idéntico. Respecto al mecanismo de transporte interfacial éste depende de los fenómenos químicos observados en las dos interfaces membrana/solución

acuosa. Debido a la agitación constante de las fases acuosas que ocasiona que las interfaces se encuentren muy cerca de la membrana, el proceso de difusión del

soluto de un lado al otro de la capa o fase acuosa de estancamiento es relativamente rápido y por tanto, puede no tomarse en cuenta [de Gyves, 1999, Danesi, 1984]. La figura III.7, muestra esquemáticamente las tres etapas que caracterizan el transporte de soluto de la fase de alimentación a la de recuperación en sistemas de MPI. En particular, se describe el transporte del metal cuesta arriba el cual se presenta en el proceso. En la primera etapa, el soluto después de difundir en la fase de estancamiento del lado de la interface de la solución de alimentación/membrana, reacciona con el acarreador en la interface para formar un complejo, el cual es transportado a través de esta interface y reemplazado por otra molécula de acarreador. En la segunda etapa, el complejo difunde a través de la membrana hacia la solución de recuperación. Finalmente, en la tercera etapa, el complejo se disocia en la interface membrana/solución de recuperación y el soluto es liberado en la solución de recuperación, lo que es esencialmente el proceso contrario al que ocurre en la interface solución de alimentación/membrana.

En la figura III.7, los esquemas “a” y “d” son representativos de la gran mayoría de los sistemas de MPI reportados en la literatura sin especificar el proceso de especiación, por lo que la concentración del metal en las fases acuosas es la concentración analítica total, que por definición es la suma de las concentraciones de todas las especies químicas formadas con el metal.

En un sistema MPI la separación del soluto se lleva a cabo en un proceso simultáneo de extracción-reextracción y, por lo tanto, el transporte ocurre en condiciones de no equilibrio. Para que el proceso sea eficiente, es obvio que del lado de la solución de alimentación, el coeficiente de distribución o reparto (D) del metal debe ser lo más elevado posible para favorecer la extracción. En contraste, del lado de la fase de recuperación el coeficiente de reparto debe ser lo suficientemente pequeño para favorecer la reextracción del metal de la membrana y liberarlo en la solución de recuperación. En consecuencia, al interior de la membrana, se presenta un gradiente de concentración del complejo (o par de ión) actuando como la fuerza impulsora del transporte a través de la membrana, aún a pesar del hecho de que la concentración analítica total del soluto en el lado de la solución de alimentación pueda ser más pequeña que en la solución de recuperación. En otras palabras, el transporte cuesta arriba sólo se presenta con respecto a la concentración analítica total del soluto, mientras que en la membrana es un transporte cuesta abajo con respecto a la difusión real de la especie química a través de la membrana. En la práctica, esta diferencia entre los coeficientes de reparto del metal entre las soluciones de alimentación y recuperación se logra con la composición química idónea de estas soluciones. Por ejemplo, un reactivo complejante fuerte es frecuentemente utilizado en la solución de recuperación para reextraer el ión metálico de la membrana.

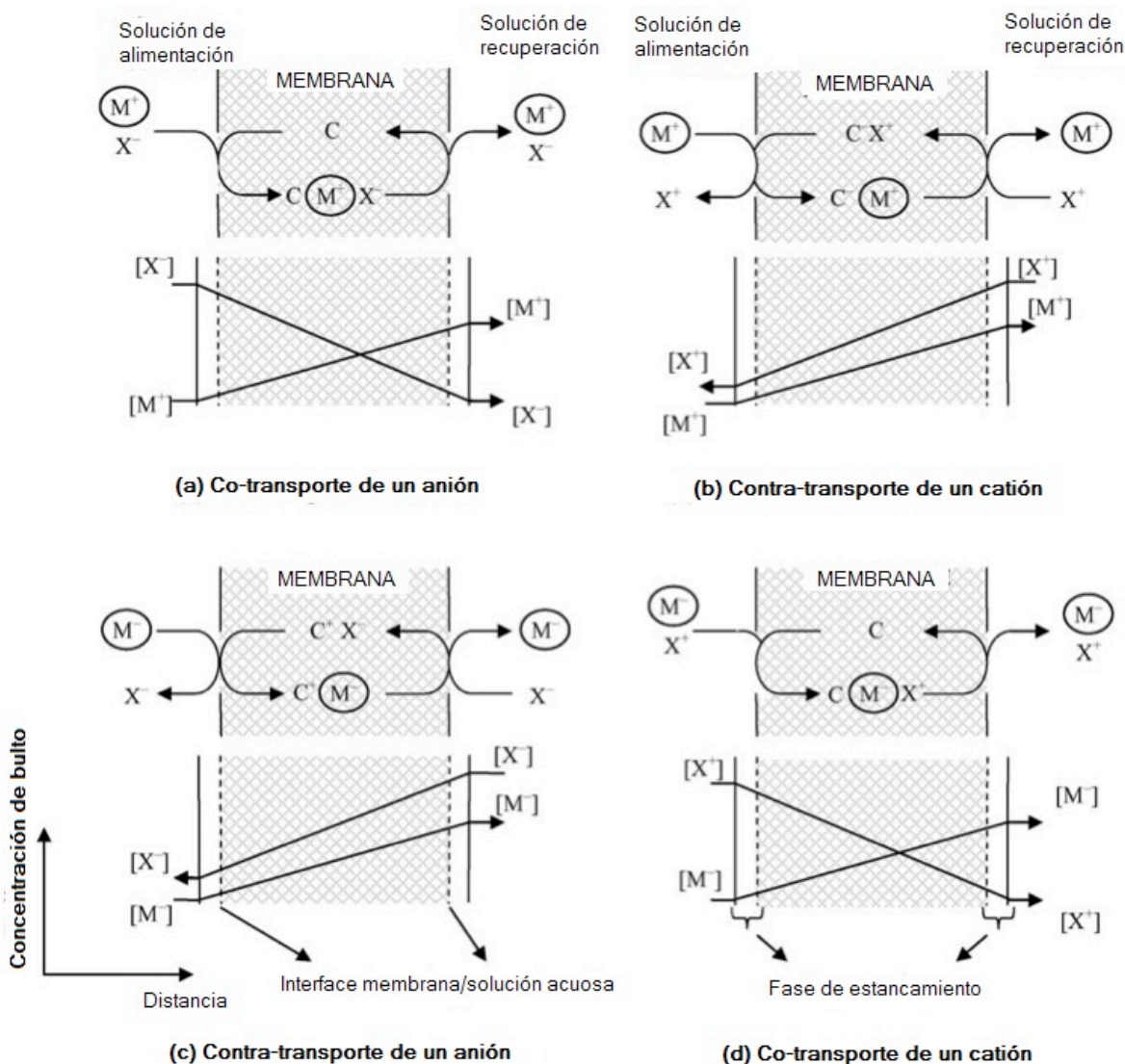


Figura III.7 Descripción esquemática del transporte acoplado de una especie cargada positivamente (M^+) o negativamente (M^-) a través de una MPI. C representa al extractante o acarreador. X es el ión del transporte acoplado. $[M^+]$, $[M^-]$, $[X^-]$, $[X^+]$, representan las concentraciones analíticas totales de las respectivas especies en el bulto de las fases acuosas. (a) El soluto es un catión y es transportado por medio del transporte acoplado de un anión. (b) El soluto es un catión y es contra-transportado por medio del transporte acoplado de un catión. (c) El soluto es un anión y es contra-transportado por medio del transporte acoplado de un anión. (d) El soluto es un anión y es transportado por medio del transporte acoplado de un catión [Nghiem, 2006].

Otra fuerza impulsora del fenómeno de transporte cuesta arriba es el gradiente de potencial para el transporte acoplado de un ión a través de la membrana. En un proceso de MPI, el soluto de interés es transportado en asociación con este ión para mantener la electroneutralidad. Esto se conoce como el fenómeno de transporte acoplado, el cuál puede ser co-transporte (figura III.7. a y d) o contra-transporte (figura III.7. b y c), dependiendo de la dirección del transporte acoplado del ión con respecto al transporte del soluto. Un ejemplo, es la

aplicación de sistemas MPI con acarreadores ácidos o quelatantes, en los que el gradiente de potencial de protones (ajuste de pH) puede considerarse como una fuerza impulsora del transporte cuesta arriba del metal a través de la membrana. En efecto, estudios indican que para acarreadores ácidos o quelatantes se tiene una correlación característica entre la permeabilidad y la diferencia de pH entre las soluciones de alimentación y recuperación [Nghiem, 2006]. Es bien conocido, que en extracción líquido-líquido el coeficiente de distribución (D) depende del pH.

En la práctica estas dos fuerzas impulsoras no se pueden distinguir; en esencia, son parte integral de un mecanismo de transporte interfacial muy complejo. Una pone de relieve la diferencia entre los coeficientes de reparto (D) de las fases acuosas, mientras que la otra hace hincapié en el gradiente de potencial del transporte acoplado del ión a través de la membrana.

III.7. Mecanismos de transporte de bulto.

Como se mencionó anteriormente, el transporte facilitado de un soluto a través de la membrana polimérica desde la fase de alimentación hacia la fase de recuperación involucra la difusión del complejo soluto-acarreador a través del bulto de la membrana adicionalmente al transporte a través de las dos interfaces solución acuosa/membrana. En procesos de MLS, se asume que el acarreador es capaz de moverse libremente al interior de la membrana y simplemente juega el papel de “transportador” del soluto de interés. También, el transporte facilitado ocurre en membranas en las que el acarreador se enlaza covalentemente a la estructura polimérica. En este caso, el acarreador está inmovilizado y se asume que la difusión de bulto del soluto toma lugar vía cambios sucesivos de un sitio reactivo a otro. Debido a que los acarreadores frecuentemente son voluminosos, sus movilidades en las MPI están mucho más restringidas comparadas con las MLS. Por lo tanto, los procesos de difusión de bulto pueden ser diferentes entre sistemas MPI y MLS.

Cussler (1989), propone su teoría del “acarreador encadenado” para describir el proceso de transporte facilitado en membranas en las que la movilidad del acarreador está restringida. Este modelo indica que existen algunas condiciones en las que la permeabilidad de una membrana con acarreador inmovilizado, (MPI), puede compararse con la permeabilidad en membranas con acarreador móvil, (MLS). Más importante aún, es que se demuestra que las membranas con acarreadores de movilidad restringida presentan un “umbral de percolación”, es decir; la membrana debe tener una concentración de acarreador lo suficientemente elevada para que se produzca un efecto de transporte en cadena continuo a través de la membrana. El modelo también indica que el transporte facilitado puede presentarse sólo cuando el propio acarreador tiene alguna movilidad local. Una limitación de este modelo es asumir que el soluto sin complejar no puede entrar a la membrana y que los sitios activos del acarreador se encuentran en su interior al alcance uno del otro para que el transporte del soluto tenga lugar. White (2001), propone una extensión del modelo de difusión de bulto y menciona que adicionalmente a la movilidad local del acarreador también debe considerarse que el soluto puede saltar de una molécula de acarreador a otra.

A diferencia del mecanismo de difusión del acarreador móvil, el cual asume que la formación y disociación del complejo ocurre en las interfaces de solución acuosa/membrana, el mecanismo de salto en sitios fijos incluye la reacción de complejación entre el acarreador y el soluto de interés como una parte integral del transporte de bulto en la membrana. De cualquier manera, la información que se ha generado en cuanto a la cinética de este mecanismo de transporte refleja la importancia del proceso de complejación, el cual junto con la termodinámica que lo gobierna, han resultado ser factores cruciales para la permeabilidad y selectividad de las membranas MPI.

Sin embargo, los resultados experimentales hacen difícil distinguir entre los dos mecanismos de difusión ya mencionados. De hecho, el mecanismo de salto en sitios fijos fue establecido basándose exclusivamente en el umbral de percolación; sin embargo, un aumento en la concentración del acarreador puede modificar la morfología de la membrana e influir en la naturaleza del proceso de difusión. En efecto, cuando el acarreador no está enlazado covalentemente a la estructura del polímero, se asume que el mecanismo real de difusión es intermedio entre la difusión con el acarreador móvil y el de saltos en sitios fijos de acarreador.

IV. PARTE EXPERIMENTAL

IV.1. Equipo.

Para el análisis de los metales se usó un espectrómetro de absorción atómica Perkin Elmer, modelo 3100. Cuando los metales se encontraban a nivel de ultratrazas se empleó un espectrómetro de plasma acoplado por inducción con detector de masas Agilent 7500 cuadrupolo.

Para la obtención de los espectros de IR se utilizó un espectrómetro FTIR de Perkin Elmer modelo Spectrum GX. Para algunos análisis se trabajó con un aditamento de ATR (DuraSampl IR II de SensIR Technologies) controlado por computadora. El software empleado para la adquisición de datos es el Spectrum QUANT v4.51.

IV.2. Reactivos.

- Solución de oro certificada, 1025 ppm en HCl al 5%, Aldrich Chem. Co.
- Solución de paladio certificada, 1005 ppm en HCl al 5%, Aldrich Chem. Co.
- Solución de platino certificada, 980 ppm en HCl al 5%, Aldrich Chem. Co.
- Solución de cobre certificada, 1010 ppm en HCl al 5%, Aldrich Chem. Co.
- ω -Tiocaprolactama, 98%, Aldrich Chem. Co.
- Kelex 100, (7-(4-etil-1-metilooctil)-8-hidroxiquinoleína), 90%, Sherex Co.
- Octanol, 99%, Aldrich Chem Co.
- Decanol, 99%, Aldrich Chem Co.
- Dodecanol, 98%, Aldrich Chem Co.
- HCl al 37%, (pureza 99.999%), Aldrich Chem. Co.
- CHCl_3 , 99.9%, J. T. Baker.

- CH_2Cl_2 , 99.6%, Aldrich Chem. Co.
- 1-2 Diclorobenceno, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$, 99%, Merck.
- NaCl , 99.5%, J. T. Baker.
- Triacetato de celulosa, TAC, Aldrich Chem. Co.
- 2-nitrofenil octil éter, NPOE, 99%, Aldrich Chem. Co.
- NaNO_3 , 99%, J. T. Baker.

Todos los reactivos utilizados en los estudios fueron grado R.A., A.C.S. o superior.

IV.3. Separación por extracción líquido-líquido.

En todos los casos, los experimentos se realizaron por triplicado con un error de $\pm 5\%$.

IV.3.1. Optimización de las reacciones de extracción y reextracción.

En este método de separación y/o preconcentración se pusieron en contacto con agitación intensa en un embudo, volúmenes iguales de la fase acuosa, conteniendo el metal de interés, y la fase orgánica formada por el extractante disuelto en un diluyente orgánico. El tiempo de contacto entre las fases inmiscibles entre sí se optimizó para alcanzar condiciones de equilibrio. Posteriormente, se separó cuidadosamente la fase acuosa de la fase orgánica y se determinó la concentración del metal en la fase acuosa por espectrometría de absorción atómica. El balance de masa del analito se determinó con los ensayos de reextracción del metal contenido en la fase orgánica.

Mediante esta técnica se estudió la separación de trazas de Au(III) 0.1 ó 0.2 mM y otros metales de interés en medios de ácido clorhídrico de 1 a 3 ó 7 M empleando cloroformo o keroseno como diluyente orgánico y con diferentes extractantes: ω -tiocaprolactama, Kelex 100 y octanol. El estudio del sistema de extracción, metal – extractante - disolvente orgánico, consistió en establecer la influencia de factores tales como: pH de la fase acuosa, efecto de la concentración del extractante en la fase orgánica, naturaleza del diluyente y tiempo de contacto de las fases.

En los ensayos de extracción líquido-líquido se emplearon diferentes relaciones molares [metal]:[extractante] (1:10, 1:30, 1:50, 1:75 y 1:100). Los ensayos se realizaron por triplicado presentando un error de $\pm 5\%$. La eficiencia de extracción se representa en gráficos de % de extracción en función de la variación de la concentración del extractante para diferentes concentraciones de HCl. Además, se estimó el coeficiente de distribución o reparto (D) del metal entre la fase orgánica y la acuosa.

Para los estudios de reextracción se realizaron experimentos variando la naturaleza de los reactivos, su concentración y cinética.

IV.3.2. Establecimiento de los modelos de extracción.

Para proponer el modelo de extracción se trazaron gráficos de $\log D$ vs \log [Extractante], $\log D$ vs \log [HCl] o bien, se aplicó el Método de Job. Con apoyo del programa computacional LETAGROP-DISTR se refinó el modelo de extracción y se calculó(calcularon) la(s) constante(s) de extracción de la(s) especie(s) extraída(s) en la fase orgánica. Este programa permite proponer diferentes modelos de extracción, siendo el mejor modelo aquél que mejor se ajusta a los datos experimentales y que, por tanto, presente el valor más bajo tanto de U (suma de residuales al cuadrado) como de σ (desviación estándar).

IV.3.3. Selectividad de los sistemas de extracción.

El paladio(II) y el oro(III) forman aleaciones con el cobre(II) y otros metales preciosos que se utilizan en materiales eléctricos y electrónicos. Asimismo, el Au(III) y Pd(II) se asocian al Cu(II) en el proceso de refinación del cobre [McCoy, 2000]. Por esta razón, se realizaron estudios de selectividad en extracción líquido-líquido con los extractantes usados en este trabajo. En el caso de la ω -tiocaprolactama, para el estudio de la selectividad se prepararon soluciones que contenían mezclas Au(III)-Cu(II) y Pd(II)-Cu(II) en medios de HCl. Para el caso del Kelex 100, se prepararon mezclas bimetálicas que contenían Au(III) y Cu(II), y para el caso del octanol se estudió una mezcla de Pd(II), Pt(IV) y Au(III).

IV.4. Separación mediante membranas poliméricas de inclusión (MPI).

Los valores experimentales reportados corresponden al promedio de dos réplicas; la desviación observada es de $\pm 5\%$.

IV.4.1. Preparación de las MPI.

Las MPI se prepararon disolviendo un soporte (triacetato de celulosa, TAC), un plastificante (2-nitrofenil octil éter, NPOE) y los extractantes de estudio (ω -tiocaprolactama, octanol, decanol o dodecanol) en 10 mL de CH_2Cl_2 . Cuando la mezcla está homogénea se vierte en un recipiente de vidrio de 5 cm de diámetro, se tapa y se deja evaporar durante toda la noche a temperatura ambiente. Finalmente se procede a separar cuidadosamente la membrana del recipiente.

IV.4.2. Comportamiento extractivo de las MPI en celdas de dos compartimentos.

Las membranas preparadas de acuerdo al apartado IV.4.1. se colocan en medio de una celda de permeación de dos compartimentos (figura IV.1), separando las fases de alimentación y recuperación. Ambas fases se agitan mediante unos motores colocados en la parte superior a una velocidad de 650 rpm o mayor para asegurar que las fases tienen un mezclado uniforme y para minimizar el espesor de las interfases a ambos lados de la membrana. Se tomaron

muestras de 1 mL a diferentes intervalos durante el transcurso del experimento para monitorear el transporte del oro y, de ser el caso, de los otros metales de estudio.

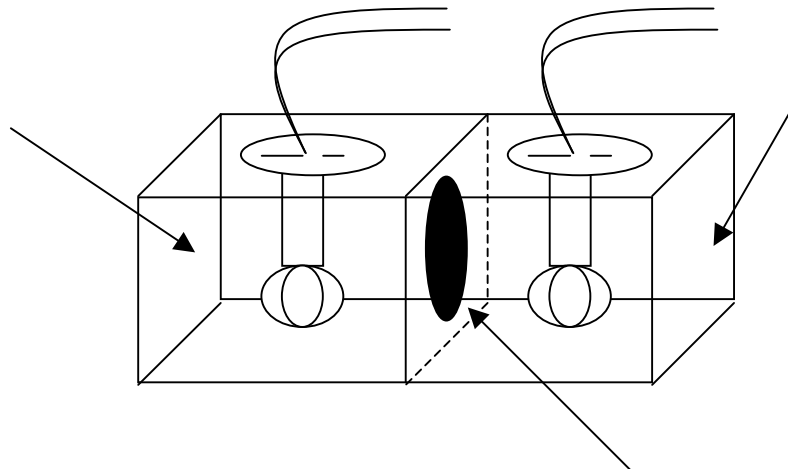


Figura IV.1. Celda de permeación de dos compartimentos. La membrana separa las fases de alimentación y recuperación.

Los ensayos de la separación de Au(III) se realizaron empleando una solución de alimentación con $[Au(III)] = 2 \times 10^{-4}$ M en medios de HCl, mientras que la solución de recuperación estaba compuesta de NaCl 0.1 molar con un pH ≈ 5.6 . En los experimentos con membranas se evaluó la permeabilidad, P , usando la ecuación IV.1 para la fase de alimentación:

$$P = \frac{J}{[Au(III)]_a} = -\frac{V_a}{A} \frac{1}{[Au(III)]_a} \frac{d[Au(III)]_f}{dt} \quad (IV.1)$$

Donde J es el flujo del metal en la fase de alimentación, V_a es el volumen de disolución en la fase de alimentación, A es el área efectiva de la membrana, t es el tiempo y $[Au(III)]_a$ es la concentración de oro en la fase de alimentación.

De acuerdo a la ecuación IV.1, la permeabilidad es dependiente del tiempo, por lo que su integración genera la ecuación IV.2:

$$\ln \frac{[Au(III)]_t}{[Au(III)]_0} = -P \frac{A}{V_a} t \quad (IV.2)$$

Donde $[Au(III)]_t$ es la concentración de Au en alimentación en un tiempo t , $[Au(III)]_0$ es la concentración total de Au en la fase de alimentación al inicio.

Para la fase de reextracción se usó la ecuación IV.3:

$$\ln \frac{[Au(III)]_0 - [Au(III)]_t}{[Au(III)]_0} = P \frac{A}{V_r} t \quad (IV.3)$$

Donde V_r es el volumen de disolución en la fase de reextracción.

IV.4.3. Optimización de la composición de las MPI.

Como punto de partida se consideró la siguiente composición de la membrana: 30% de TAC, 60% de NPOE y 10% de extractante. Con la finalidad de obtener los mejores resultados en la extracción y recuperación de Au, se procedió a optimizar la composición variando la naturaleza y la cantidad de los componentes señalados (en el diseño del experimento se varió un componente a la vez, permaneciendo constantes los otros dos), de acuerdo a la tabla IV.1.

Tabla IV.1 Composición usada para la preparación de la MPI.

SOPORTE (g)	PLASTIFICANTE (g)	EXTRACTANTE (g)
TAC: 0.015 - 0.030	NPOE: 0.03 - 0.09	ω -Tiocaprolactama: 0.01-0.03
TAC: 0.010 - 0.036	NPOE: 0.01 - 0.10	Octanol : 0.05 - 0.60
TAC: 0.020 - 0.036	NPOE: 0.025-0.10	Decanol: 0.05 - 0.20
TAC: 0.026	NPOE: 0.05	Dodecanol: 0.005 - 0.05

IV.4.4. Selectividad de las MPI.

La selectividad se estudió con las membranas poliméricas de inclusión de octanol y dodecanol con composición óptima para metales que se asocian al oro en fuentes secundarias, específicamente en los circuitos electrónicos, como lo son el cobre, paladio, platino y fierro. Estos elementos se midieron en las soluciones de alimentación y recuperación al inicio y al final del proceso de transporte a través de la MPI. El factor de separación de Au(III) con respecto a cada uno de los elementos medidos se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$F.S. = \frac{[Au(III)]_{r,f} [Mx]_{a,i}}{[Au(III)]_{a,i} [Mx]_{r,f}} \quad (IV.4)$$

donde,

$[Au]_{a,i}$ = Concentración inicial de Au en la fase de alimentación.

$[Au]_{r,f}$ = Concentración final de Au en la fase de recuperación.

$[Mx]_{a,i}$ = Concentración inicial del metal X en la fase de alimentación.

$[Mx]_{r,f}$ = Concentración final del metal X en la fase de recuperación.

IV.4.5. Estabilidad de las MPI.

Se estudió la estabilidad de las MPI de octanol, decanol y dodecanol sometiendo las membranas a varios ciclos de operación de reuso. Cada ciclo de operación fue de 360 min. La composición de las membranas utilizadas correspondió a las de composición óptima de acarreador, plastificante y soporte polimérico encontrada para cada alcohol. El análisis para la estabilidad de las membranas se confirmó con la determinación de la pérdida de acarreador por espectroscopía de infrarrojo con la técnica de reflectancia especular y realizando el análisis cuantitativo con la herramienta quimiométrica Spectrum Quant+.

IV.4.6. Estudios adicionales.

El estudio del espesor de las membranas poliméricas óptimas de octanol, decanol y dodecanol se realizó por FT-IR acoplado a un microscopio mediante la técnica de reflexión visible. Los resultados indicaron que el espesor de las diferentes membranas fueron: $80.4 \pm 4.9 \mu\text{m}$, $72.5 \pm 5.8 \mu\text{m}$ y $54.3 \pm 3.1 \mu\text{m}$ para las MPI de octanol, decanol y dodecanol, respectivamente.

IV.4.7. Aplicación de la separación de Au(III) empleando una MPI a una muestra real.

Con el objetivo de aplicar a una muestra real el método de separación desarrollado empleando membranas poliméricas de inclusión con dodecanol como acarreador selectivo de Au(III), se utilizó desecho sólido de material electrónico proveniente de una tarjeta de una computadora (PWB, del inglés printed wiring boards). Hoy día, se realiza mayor esfuerzo en las operaciones de reciclado en PWBs para la recuperación de metales preciosos, ya que éstos representan el material más valioso contenido en una PWB. El oro se emplea en PWBs en conectores de alta eficiencia (conocidos como “dedos de oro”) mientras que la plata se encuentra en soldaduras y como relleno en adhesivos. También se presentan trazas de paladio y platino.

V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

V.1. Extracción líquido-líquido.

V.1.1. Extracción líquido-líquido de Au(III) con un extractante que contiene un átomo de azufre en su molécula (ω -tiocaprolactama) en cloroformo.

En un embudo de separación se pusieron en contacto 10 mL de una disolución de Au(III) 10^{-4} M en medios de ácido clorhídrico de 1 a 3 M con 10 mL de solución de ω -tiocaprolactama disuelta en cloroformo. Se agitó vigorosamente durante el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio entre las fases. El balance de masa se determinó por reextracción con soluciones 0.1 M de tiourea y 0.1 M de tiosulfato de sodio.

Las relaciones molares [metal]:[extractante] que se utilizaron fueron de 1:30, 1:50, 1:75 y 1:100.

V.1.1.1. Optimización de la extracción y reextracción.

El tiempo necesario para alcanzar condiciones de equilibrio fue corto ya que se requirieron de 5 minutos (figura V.1), condición que contrasta con los tiempos largos que usualmente requieren los extractantes sulfurados para la extracción del metal [Katsutoshi, 1990; Fontás, 2001]. La ω -tiocaprolactama es un extractante con un átomo de azufre en su molécula (figura III.4) por lo que de acuerdo a la teoría de ácidos y bases duros y blandos [Manku, 1983] es una base blanda y, por tanto, un extractante eficiente para iones Au(I), Ag(I), Hg(II), Pt(II), entre otros. Tanto el Au(III) como es Cu(II) por lo general están clasificados como ácidos límites. Sin embargo, aunque esta teoría puede ser utilizada para predecir la formación de complejos, está documentado en la literatura [Katsutoshi, 1986] que otros factores pueden favorecer o limitar la formación de complejos en solución acuosa (por ejemplo fuerza iónica, pH, tamaño de las especies hidratadas, composición química de la solución). En el caso de la extracción líquido-líquido, la distribución de las especies ha sido discutida en términos no sólo desde el punto de vista termodinámico sino también de la cinética de formación de la especie en fase acuosa y también considerando efectos interfaciales. Se ha establecido que la extracción de un metal de la fase acuosa hacia la fase orgánica depende de las moléculas de agua que acompañan a la especie metálica [Ashrafizadeh, 1995]. Esta agua favorece la solubilidad de la especie metálica en la fase acuosa y disminuye su solubilidad en la fase orgánica. Cuando el ión metálico está completamente coordinado, es decir, todos los sitios de coordinación están ocupados por átomos del ligante, el agua formará la esfera externa del complejo mediante solvatación. En este caso, las moléculas de agua interactúan con el complejo y no directamente con el catión. Sin embargo, para iones metálicos con elevados números de coordinación, el agua puede existir en la esfera interna del complejo. Ambos tipos de asociación del agua con el complejo pueden tener el efecto de abatir la extracción del complejo, pero si el agua forma parte de la esfera

interna el problema es más serio. De acuerdo con lo señalado, los resultados obtenidos en el caso de la extracción de Au(III) y Cu(II) con la ω -tiocaprolactama, se pueden explicar considerando que si bien ambas especies metálicas forman complejos con estructura cuadrada plana tetracoordinados con varios ligandos, en el medio HCl 1 M, el Au(III) existe como AuCl_4^- en tanto que el Cu(II) como Cu^{2+} , CuCl^+ y CuCl_2 , por lo que en el caso del cobre algunos sitios de coordinación pueden estar ocupados por moléculas de agua.

En la figura V.2 se muestra que la ω -tiocaprolactama es un extractante eficiente para Au(III) ya que en un solo paso de extracción extrae el 99% del metal en medio de ácido clorhídrico en el intervalo de acidez de $0.1 \text{ M} \leq [\text{HCl}] \leq 3.0 \text{ M}$. Como se constata, no se observa dependencia del porcentaje de extracción con la concentración del HCl en la fase acuosa ni con la concentración del extractante disuelto en el diluyente orgánico (cloroformo).

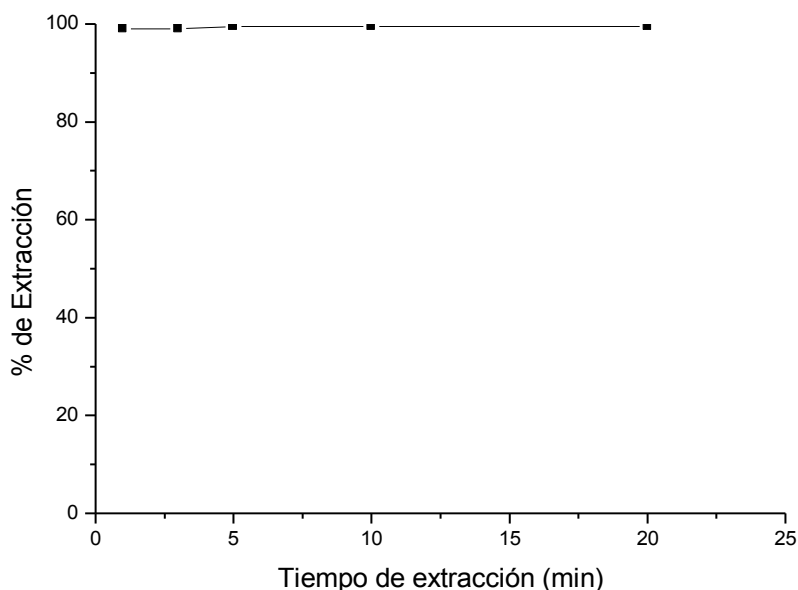


Figura V.1. Extracción de Au(III) 10^{-4} M en función del tiempo de agitación. Medio:HCl 1 M, [Metal]:[Extractante] de 1:30, pH=0. Diluyente orgánico: CHCl_3 .

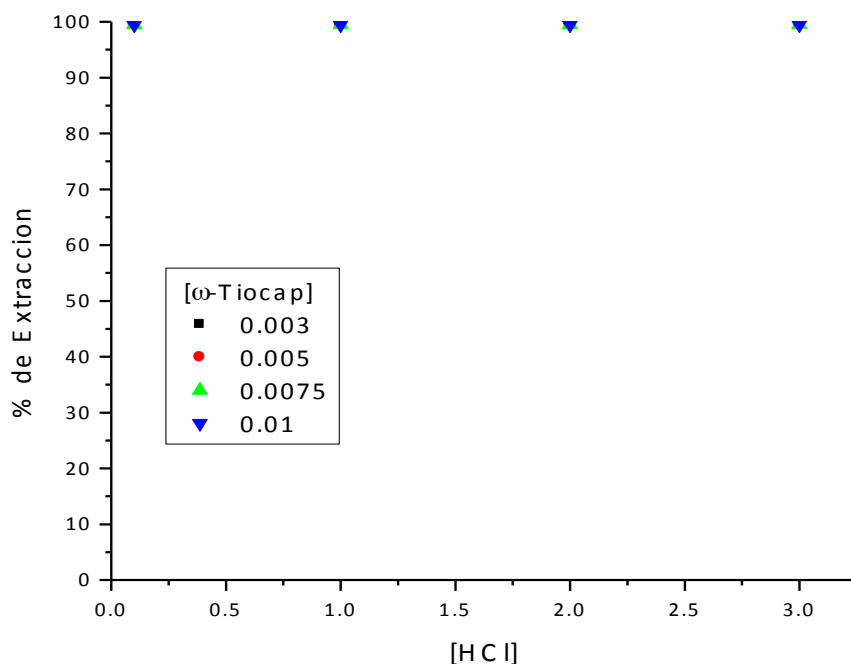


Figura V.2. Variación del porcentaje de extracción con la concentración de HCl para diferentes concentraciones del extractante. $[Au(III)] = 10^{-4}$ M. Medio: HCl. Fuerza iónica: $NaNO_3$ 1 M para $[HCl]=0.1$ M. Diluyente orgánico: cloroformo.

V.1.1.2. Caracterización de la reacción de extracción. Determinación de la relación metal:extractante y de la constante de equilibrio.

Debido a la elevada eficiencia de extracción de la ω -tiocaprolactama en los medios estudiados, se aplicó el método de Job o método de las variaciones continuas en medio bifásico, el cual permite establecer la relación estequiométrica metal:ligando de la especie extraída y determinar el valor de la constante de equilibrio. Para su aplicación es necesario preparar una serie de soluciones que cumplan con las siguientes condiciones:

- 1)- La suma de las concentraciones del metal y del extractante debe ser igual en todas las disoluciones.
- 2)- Las concentraciones del metal y del extractante deben ser diferentes en cada disolución.

Por tanto, se prepararon diferentes disoluciones acuosas de Au(III) en medio de HCl 1 M y de ω -tiocaprolactama en cloroformo, en las que se cumple que la suma de $[Au(III)]_{tot} + [\omega\text{-tiocaprolactama}]_{org\ tot} = 0.1$ mM. Las diferentes concentraciones utilizadas se indican en la tabla V.1 Las extracciones se realizaron utilizando volúmenes iguales de las fases (10 mL de fase acuosa/10 mL de fase orgánica), agitando 10 minutos; posteriormente se separaron las fases y se determinó la concentración del metal en la fase acuosa. La concentración del Au(III) en la fase orgánica se estima por balance de masa. La figura V.3, muestra los resultados obtenidos por el método de Job en medios de HCl 1 M y representa

3.5×10^{-7}
 3.0×10^{-5}
 2.5×10^{-5}
 2.0×10^{-5}
 1.5×10^{-5}
 1.0×10^{-5}
 5.0×10^{-6}
 0.0

datos experimentales
 simulación
 Estequiometría 1:2

la concentración de Au(III) en la fase orgánica en función de la fracción molar (X_L) de la ω -tiocaprolactama en la fase orgánica. Es necesario mencionar que en la figura V.3 los puntos correspondientes a $X_L = 0.7, 0.8$ y 0.9 se obtuvieron midiendo por ICP-MASAS en un equipo Agilent 7500 cuadrupolo.

Tabla V.1. Concentraciones del metal en fase acuosa en HCl y del extractante en fase orgánica.

X_L	$[\text{Au(III)}]_{\text{tot}}$	$[\omega\text{-tiocaprolactama}]_{\text{org tot}}$
0.6	$1 \times 10^{-5} \text{ M}$	$9 \times 10^{-5} \text{ M}$
0.7	$2 \times 10^{-5} \text{ M}$	$8 \times 10^{-5} \text{ M}$
0.8	$3 \times 10^{-5} \text{ M}$	$7 \times 10^{-5} \text{ M}$
0.9	$4 \times 10^{-5} \text{ M}$	$6 \times 10^{-5} \text{ M}$
1.0	$5 \times 10^{-5} \text{ M}$	$5 \times 10^{-5} \text{ M}$
	$6 \times 10^{-5} \text{ M}$	$4 \times 10^{-5} \text{ M}$
	$7 \times 10^{-5} \text{ M}$	$3 \times 10^{-5} \text{ M}$
	$8 \times 10^{-5} \text{ M}$	$2 \times 10^{-5} \text{ M}$
	$9 \times 10^{-5} \text{ M}$	$1 \times 10^{-5} \text{ M}$
	$1 \times 10^{-4} \text{ M}$	0 M

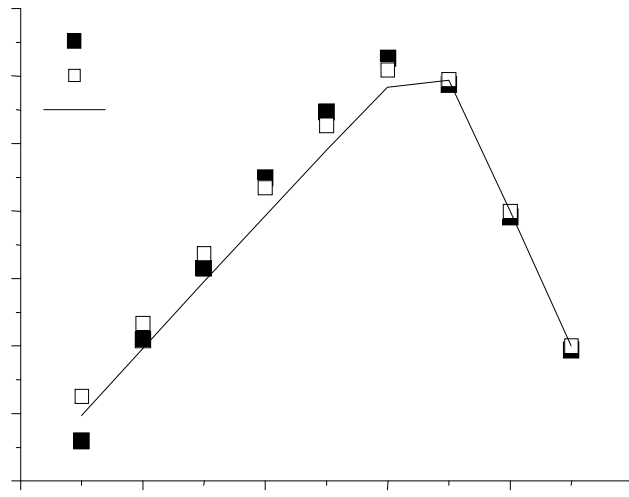
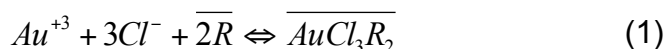


Figura V.3. Extracción de Au(III) de una solución acuosa 1 M en HCl con ω -tiocaprolactama disuelta en CHCl_3 . $[\text{Au(III)}]_{\text{tot}} + [\omega\text{-tiocaprolactama}]_{\text{org, tot}} = 0.1 \text{ mM}$. Los datos simulados fueron calculados con base en las constantes de extracción obtenidas del análisis numérico empleando el programa LETAGROP-DISTR. Los datos calculados para la relación 1:2 [metal]:[extractante] se representan con la línea continua.

A partir de la figura V.3, se determina el punto de intersección de las dos rectas que se obtienen por la extrapolación de los primeros y últimos puntos experimentales. Este punto de intersección corresponde a la fracción molar de ω -tiocaprolactama equivalente a la estequiometría de la especie extraída, obteniéndose una fracción de 0.66 que indica una relación [metal]:[extractante] de 1:2. Lo anterior permite proponer un primer modelo de extracción:



Sin embargo, la cantidad de oro extraída para los valores de las fracciones molares comprendidas entre 0.4 y 0.6 es mayor a la que se esperaría para una estequiometría [metal]:[extractante] de 1:2 lo cual es indicativo de la presencia de otro equilibrio en la extracción de Au(III). Por consiguiente, para ahondar en la interpretación de los datos experimentales obtenidos, éstos fueron analizados numéricamente con el programa LETAGROP-DISTR [Liem, 1971]. Los valores de los coeficientes de distribución experimentales obtenidos del método de Job permitieron refinar el modelo de extracción; los resultados se indican en la tabla V.2. La comparación de los valores de σ y U permiten establecer que el mejor modelo de extracción para el Au(III) en HCl 1M con ω -tiocaprolactama corresponde al modelo número 3, con las especies extraídas $AuCl_3R$ y $AuCl_3R_2$ y con constantes de extracción de $\log K_{ext}=30.8$ y $\log K_{ext}=37.2$, respectivamente. De acuerdo con estos valores, para concentraciones altas de extractante ($[\omega\text{-tiocaprolactama}] \geq 0.2$ mM para $[Au(III)]_{0,aq} = 0.1$ mM) la contribución a la extracción de Au(III) debida a la especie 1:2 predominará, siendo prácticamente exclusiva. Otros extractantes que contienen átomos de azufre se comportan similarmente formando dos diferentes especies [metal]:[extractante] (1:1, 1:2), cuando se usan para la extracción de Au(III) a partir de medios cloruro [Aaramni, 1998]. De la tabla V.2 también es evidente que el ajuste matemático no mejora cuando este modelo se simplifica o se asumen otras especies.

Tabla V.2. Resultados de los modelos químicos propuestos por LETAGROP-DISTR para el sistema Au(III)- ω -tiocaprolactama-HCl. [HCl]=1 M.

Número	Modelo	Log K _E	σ	U
1	AuCl ₃ R	30.9 MAX 31.4	0.409	1.840
2	AuCl ₃ R ₂	37.3 MAX 37.7	0.195	0.418
3	AuCl₃R AuCl₃R₂	30.8 MAX 31.2 37.2 MAX 37.6	0.180	0.322
4	AuCl ₃ R AuCl ₃ R ₂ AuCl ₃ R ₃	30.0 MAX 32.8 40.2 MAX 40.4 46.4 MAX 46.9	0.193	0.493

$$[Au^{3+}]_{TOT} = 0.10 \text{ mM}$$



1.0

Las reacciones de extracción se pueden escribir como:

0.8



0.6



Fracción

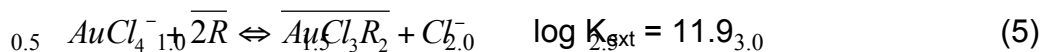
0.4

En medio de ácido clorhídrico el Au(III) predomina en forma de la especie $AuCl_4^-$, tal como se muestra en la figura V.4 [Programa MEDUSA, Puigdomenech, 2004], por lo que las especies extraídas en este medio y las constantes de las reacciones de extracción (empleando la constante de formación global de $AuCl_4^-$, $\log \beta_4 = 25.3$, [Senanayake, 2004]) se pueden expresar de la siguiente manera:

0.2



0.0



$$[H^+]_{TOT} \quad M$$

Estos valores de constantes de extracción se usaron para predecir las concentraciones de Au(III) presentes en la fase orgánica al equilibrio para el experimento descrito en la figura V.3. Los valores simulados y los valores calculados para una estequiometría [metal]:[extractante] de 1:2 se graficaron en la misma figura para su comparación. El diagrama de predominio de especies realizado con el programa Medusa que corresponde al modelo 3 de la tabla V.2 se muestra en la figura V.5.



Figura V.4. Diagrama de predominio de especies. $[Au(III)] = 10^{-4} \text{ M}$. Medio: $0.1 \text{ M} \leq [HCl] \leq 3.0 \text{ M}$. Fuerza Iónica: NaCl 1.0 M.

$$[\text{Au}^{3+}]_{\text{TOT}} = 0.10 \text{ mM}$$

$$[\text{H}^+]_{\text{TOT}} = 1.00 \text{ M}$$

$$[\text{Cl}^-]_{\text{TOT}} = 1.00 \text{ M}$$

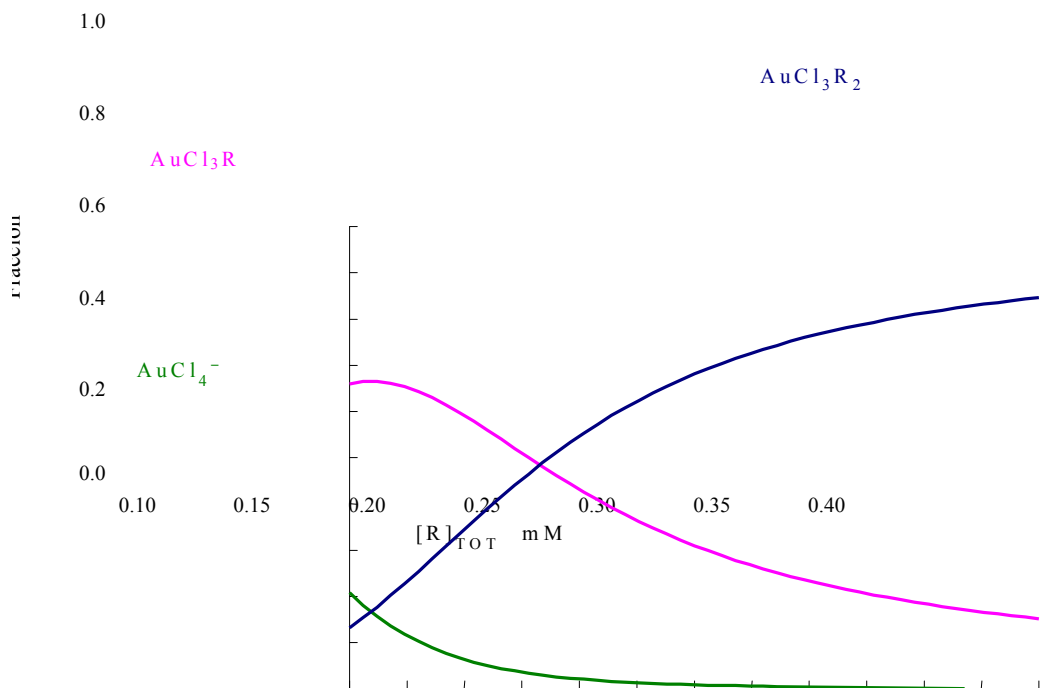


Figura V.5. Diagrama bifásico de distribución de especies para el modelo de extracción $\text{AuCl}_3\text{R} + \text{AuCl}_3\text{R}_2$ en función de la concentración total de ω -tiocaprolactama (R).

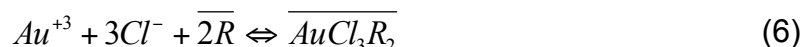
Con el fin de fortalecer la caracterización de las especies extraídas en medios de ácido clorhídrico, se sintetizó un monocristal que se analizó por difracción de rayos X en un equipo SIEMENS P4 correspondiendo en principio a una molécula de fórmula química AuCl_3R , siendo R = ω -tiocaprolactama. Los datos cristalográficos y parámetros geométricos del estudio del monocristal se reportan en el Anexo I. Para la preparación del monocristal se consideró una relación molar estequiométrica 1:1 de $[\text{Au(III)}]:[\omega\text{-tiocaprolactama}]$. Se pesaron 0.0680 g de HAuCl_4 y se agregaron 20 mL de solución 0.01 M de ω -tiocaprolactama disuelta en cloroformo. Se agitó por 3 horas, filtró y finalmente se dejó eliminar el diluyente orgánico lentamente a temperatura ambiente para obtener el residuo cristalino.

Por otra parte, la reextracción de Au(III) se estudió empleando tiourea y tiosulfato de sodio. Se realizaron pruebas de reextracción del metal contenido en la fase orgánica, tomando una alícuota de 5 mL de la fase orgánica y agitando por 30 min con 5 mL de una solución del agente de reextracción en concentración décimo molar. Para ambos reactivos se obtuvieron rendimientos de reextracción cuantitativos (>99%). Sin embargo, el ion tiosulfato puede dismutar en azufre coloidal y ion sulfito en medio ácido [Davis, 1958]. Por consiguiente, se prefirió a la tiourea como agente de reextracción.

V.1.1.3 Efecto del diluyente. Sistema de extracción líquido-líquido Au(III)- ω -tiocaprolactama-diclorobenceno.

Debido al interés que se tiene en este trabajo de implementar un sistema de extracción con base en una membrana líquida soportada, se procedió a realizar el estudio de la extracción líquido-líquido de Au(III) en medios de ácido clorhídrico disolviendo el extractante en un diluyente orgánico menos volátil que el cloroformo como lo es el 1,2 diclorobenceno. Para este sistema de extracción se estudió el tiempo de agitación y la eficiencia de extracción.

El oro se extrae rápidamente requiriendo menos de 10 minutos de contacto entre las fases para alcanzar condiciones de equilibrio (figura V.6). La extracción es cuantitativa, ya que el porcentaje de extracción es mayor al 99% en el intervalo de concentraciones de ácido clorhídrico de $1.0 \text{ M} \leq [\text{HCl}] \leq 3.0 \text{ M}$ y para relaciones molares [metal]:[extractante] de 1:2, 1:5, 1:10, 1:30 y 1:50. Para una relación [metal]:[extractante] de 1:1 se observa que el porcentaje de extracción del metal es aproximadamente constante en 57% para el intervalo de concentración en HCl de 1, 2 y 3 molar (figuras V.7 y V.8), lo que es indicativo de que el reactivo limitante es el extractante. Cuando se emplean relaciones molares [metal]:[extractante] de 1:2 y 1:5, se presenta la extracción cuantitativa del metal en los medios de HCl estudiados, sugiriendo además que se presenta un primer modelo de extracción con una relación estequiométrica Au: ω -tiocaprolactama de 1:2. Por lo tanto, se puede proponer el siguiente modelo de extracción:



Al comparar con el sistema Au(III)- ω -tiocaprolactama-cloroformo (figuras V.1 y V.2) se puede concluir que no hay diferencia entre los dos diluentes orgánicos, ya que tanto el cloroformo como el diclorobenceno son solventes clorados de baja polaridad. En ambos sistemas de extracción líquido-líquido se presenta una rápida extracción y una separación eficiente del 99% del oro presente.

Se realizaron pruebas de reextracción del metal presente en la fase orgánica, con soluciones 0.1 M de tiourea y 0.1 M de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Se encontró que la reextracción fue eficiente con ambos reactivos.

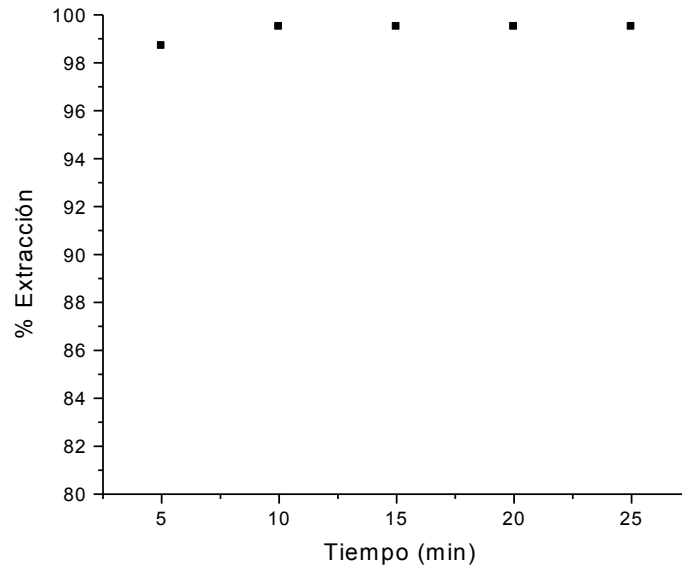


Figura V.6. Extracción de $[Au(III)] = 0.1 \text{ mM}$ en función del tiempo de agitación. Medio: HCl 1 M. Relación $[metal]:[extractante]$ de 1:30. Diluyente orgánico: 1-2 diclorobenceno.

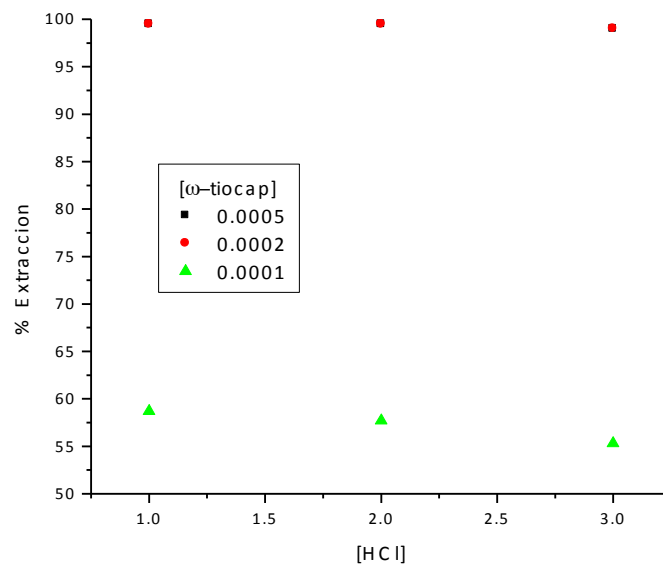


Figura V.7. Variación del porcentaje de extracción con la concentración del HCl para diferentes concentraciones del extractante. $[Au(III)] = 0.1 \text{ mM}$. Medio: HCl. Diluyente orgánico: 1-2 diclorobenceno.

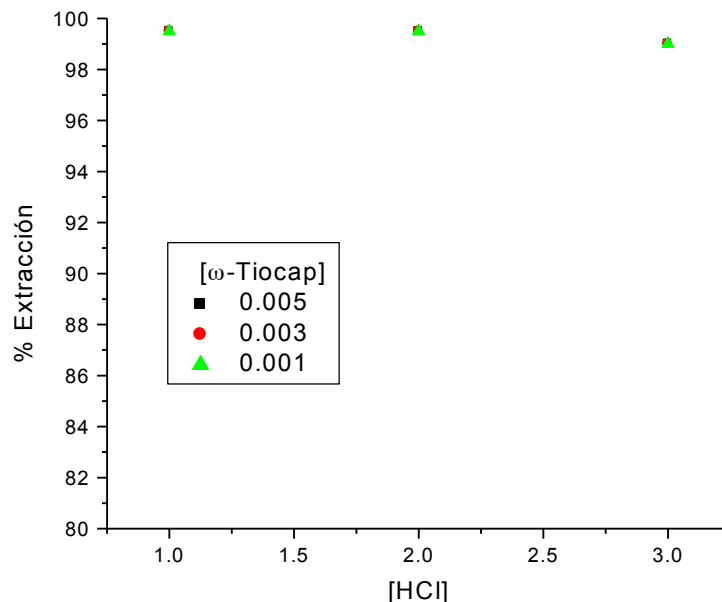


Figura V.8. Variación del porcentaje de extracción con la concentración del HCl para diferentes concentraciones del extractante. [Au(III)]=0.1 mM. Medio: HCl. Diluyente orgánico: 1-2 diclorobenceno.

V.1.1.4. Selectividad de la extracción de Au(III).

V.1.1.4.1. Sistema de extracción líquido-líquido Cu(II)-ω-tiocaprolactama-cloroformo.

V.1.1.4.1.1. Optimización de la extracción y reextracción.

El Cu(II) se extrae lentamente ya que se requiere de 180 minutos para alcanzar condiciones de equilibrio (figura V.9). La eficiencia de extracción se estudió realizando la separación con diferentes concentraciones molares de HCl en la fase acuosa en una solución que contenía [Cu(II)]= 0.1 mM. Simultáneamente se estudió el efecto de la concentración del extractante. Las relaciones molares [metal]:[extractante] que se emplearon fueron: 1:30, 1:50, 1:75 y 1:100. Los resultados mostraron que la ω-tiocaprolactama extrae cuantitativamente al Cu(II) en el intervalo de concentraciones de ácido clorhídrico de $1.0 \text{ M} \leq [\text{HCl}] \leq 3.0 \text{ M}$ y que la concentración de HCl ejerce una influencia importante en la razón de distribución del Cu(II) como se puede apreciar en la figura V.10 al igual que la concentración del extractante. Así, para un tiempo fijo de extracción (200 min), la extracción de Cu(II) disminuye a medida que la concentración de HCl disminuye. A bajas concentraciones de extractante (relación molar [Cu(II)]:[ω-tiocaprolactama] de 1:30 hasta 1:50), la extracción de Cu(II) es superior al 90% solamente cuando la concentración de

HCl es 1 M o mayor. Por tanto, en soluciones acuosas de HCl 0.1 M, la extracción cuantitativa de Cu(II) ocurre para una relación molar de 1:100 de [Cu(II)]:[ω -tiocaprolactama]. Este efecto se debe principalmente a los valores muy bajos de las constantes de formación de los complejos Cu(II)-cloruros en agua [Khan, 1976]. Las constantes de formación global son: CuCl^+ , $\beta_1= 4$; CuCl_2 , $\beta_2= 4.7$; CuCl_3^- , $\beta_3= 1.6$; CuCl_4^{2-} , $\beta_4= 0.17$.

Por otra parte, cabe recordar que la cinética de extracción de Au(III) con ω -tiocaprolactama es mucho más rápida ya que para todas las concentraciones de extractante usadas se requirieron únicamente de 10 min de agitación para alcanzar el equilibrio. Para concentraciones más elevadas de extractante el tiempo requerido para alcanzar el equilibrio se reduce considerablemente.

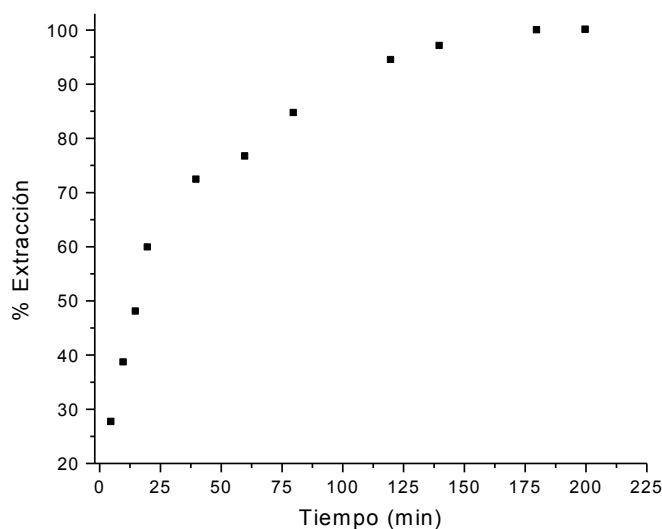


Figura V.9. Extracción de [Cu(II)]= 0.1 mM en función del tiempo de agitación. Medio: HCl 1 M. [Metal]:[Extractante] de 1:30. Diluyente orgánico: CHCl_3 .

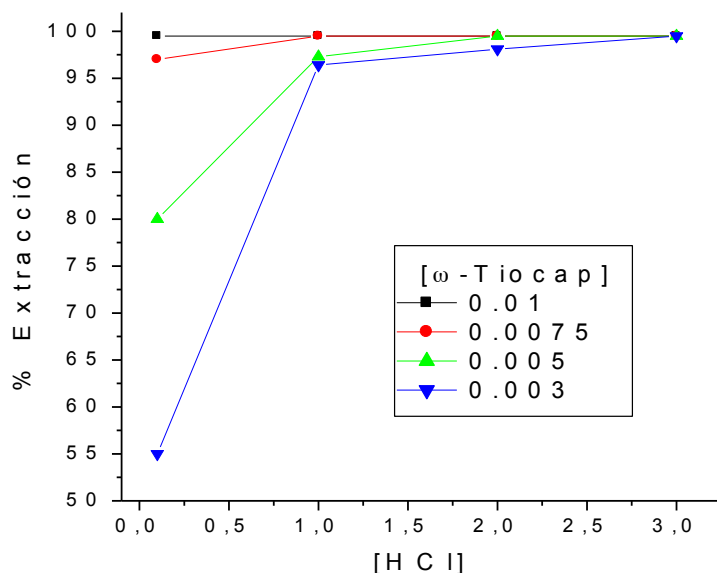


Figura V.10. Variación del porcentaje de extracción con la concentración de HCl para diferentes concentraciones del extractante. $[Cu(II)] = 0.1$ mM. Tiempo de extracción: 200 min. Fuerza iónica: $NaNO_3$ 1 M para $[HCl] = 0.1$ M. Diluyente orgánico: $CHCl_3$.

En soluciones que contienen $[Au(III)] = [Cu(II)] = 0.1$ mM y $[HCl] = 1$ M, ambos metales se extraen cuantitativamente ($>99\%$ y 98% para $Au(III)$ y $Cu(II)$, respectivamente) en 10 min cuando se emplea ω -tiocaprolactama 0.01 M (figura V.11), lo cual se explica por la elevada concentración de extractante utilizada. Cuando la concentración de ω -tiocaprolactama en cloroformo alcanza el valor de 0.003 M, el $Au(III)$ continua siendo extraído cuantitativamente pero el porcentaje de extracción (%E) de $Cu(II)$ es aproximadamente de 38% después de 10 min de agitación. Los resultados claramente indican que es posible lograr una separación de $Au(III)$ respecto al $Cu(II)$ en soluciones de HCl 1 M empleando un menor exceso de extractante si se reduce el tiempo de extracción. El factor de separación calculado de acuerdo a la ecuación III.3 y empleando los datos de la figura V.11 a un tiempo de extracción de 3 min y concentración de extractante de 0.003 M es de $S_{Au/Cu} = 906$. En soluciones que contienen $[Au(III)] = 0.1$ mM + $[Cu(II)] = 10$ mM en HCl 1 M, empleando ω -tiocaprolactama 0.001 M, 0.003 M y 0.01 M (figura V.12), esto es en condiciones que se tiene suficiente extractante para el $Au(III)$ pero no para el $Cu(II)$, después de 10 min de extracción, mientras que %E para $Au(III)$ es $>99\%$, el de $Cu(II)$ es de $\approx 8\%$, 12% y 32% , respectivamente. De acuerdo con estos resultados si se mantiene la concentración del extractante en ligero exceso respecto al $Au(III)$ y se emplean tiempos de extracción cortos es posible lograr una disminución significativa de la relación $Au(III):Cu(II)$ en fase orgánica. Para una mejor separación se podría emplear una fase acuosa que permita la reextracción de uno de ellos selectivamente.

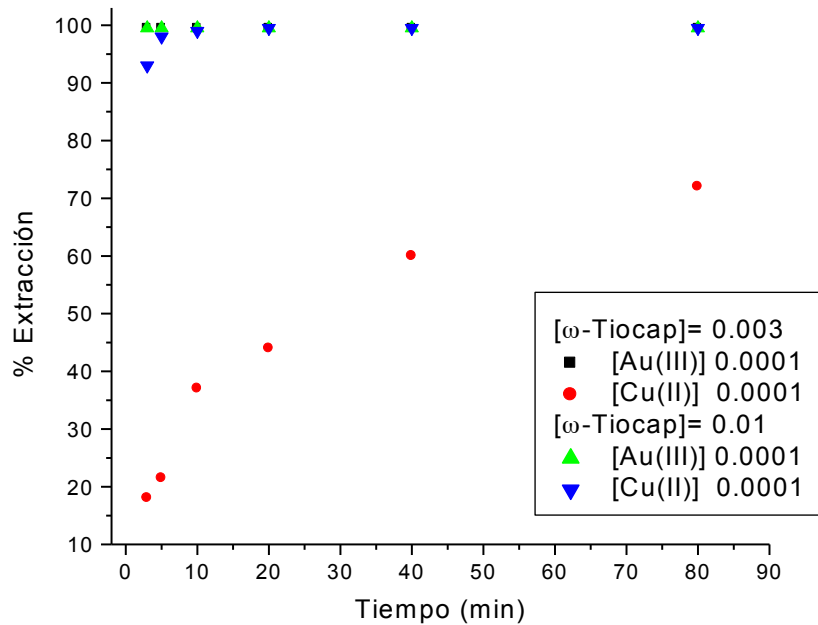


Figura V.11. Variación del porcentaje de extracción en función del tiempo de agitación para diferentes concentraciones del extractante. [Au(III)] = [Cu(II)] = 0.0001 M. Medio: HCl 1 M. Diluyente orgánico: CHCl₃.

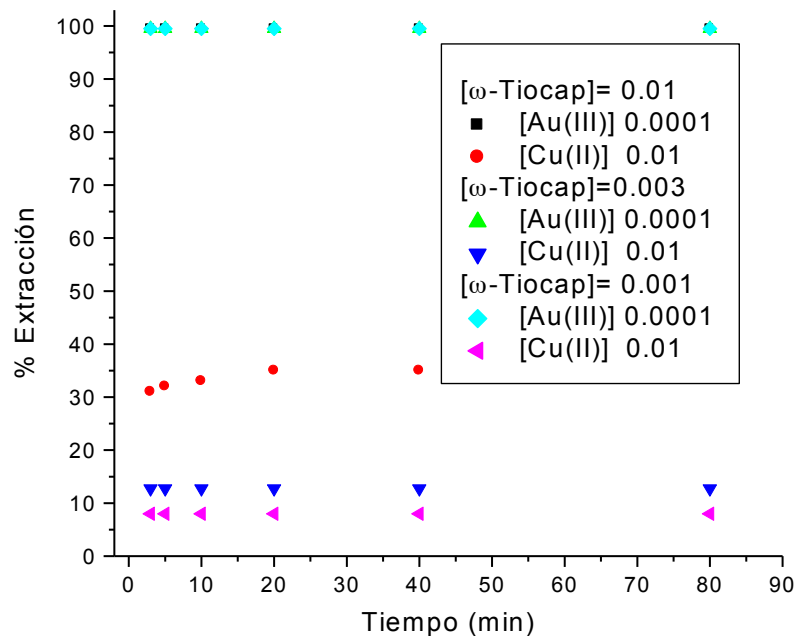


Figura V.12. Variación del porcentaje de extracción en función del tiempo de agitación para diferentes concentraciones del extractante. [Au(III)] = 0.1 mM, [Cu(II)] = 10 mM. Medio: HCl 1 M. Diluyente orgánico: CHCl₃.

V.1.1.4.1.2. Caracterización de la reacción de extracción. Determinación de la relación [metal]:[extractante] y de la constante de equilibrio.

El análisis numérico de los datos al equilibrio de la extracción de Cu(II) 0.1 mM con el programa LETAGROP-DISTR favorece un modelo de extracción con una relación estequiométrica [metal]: [extractante] de 1:2, en el cual solamente una especie del Cu(II), (CuCl₂R₂) se extrae en la fase orgánica (tabla V.3). El valor de la constante de extracción correspondiente es log K_{ext} = 7.5 ± 0.096. El equilibrio de extracción que se propone es:



En los medios concentrados de ácido clorhídrico en estudio la especie neutra de Cu(II) es CuCl₂, de acuerdo a la figura V.13 [Programa Medusa], por lo que el equilibrio (7) se puede expresar:



Tabla V.3. Resultados de los modelos químicos propuestos por LETAGROP-DISTR para el sistema Cu(II)- ω-tiocaprolactama-HCl. 0.1 M ≤[HCl]≤3 M

Número	Modelo	Log K _E	σ	U
1	CuCl ₂ R	4.8 ± 0.11	0.0082	0.064
2	CuCl₂R₂	7.5 ± 0.096	0.00602	0.055
3	CuCl ₂ R CuCl ₂ R ₂	4.6 ± 0.25 7.0 MAX 7.31	0.0075	0.06137

$$[Cu^{2+}]_{TOT} = 0.10 \text{ mM}$$

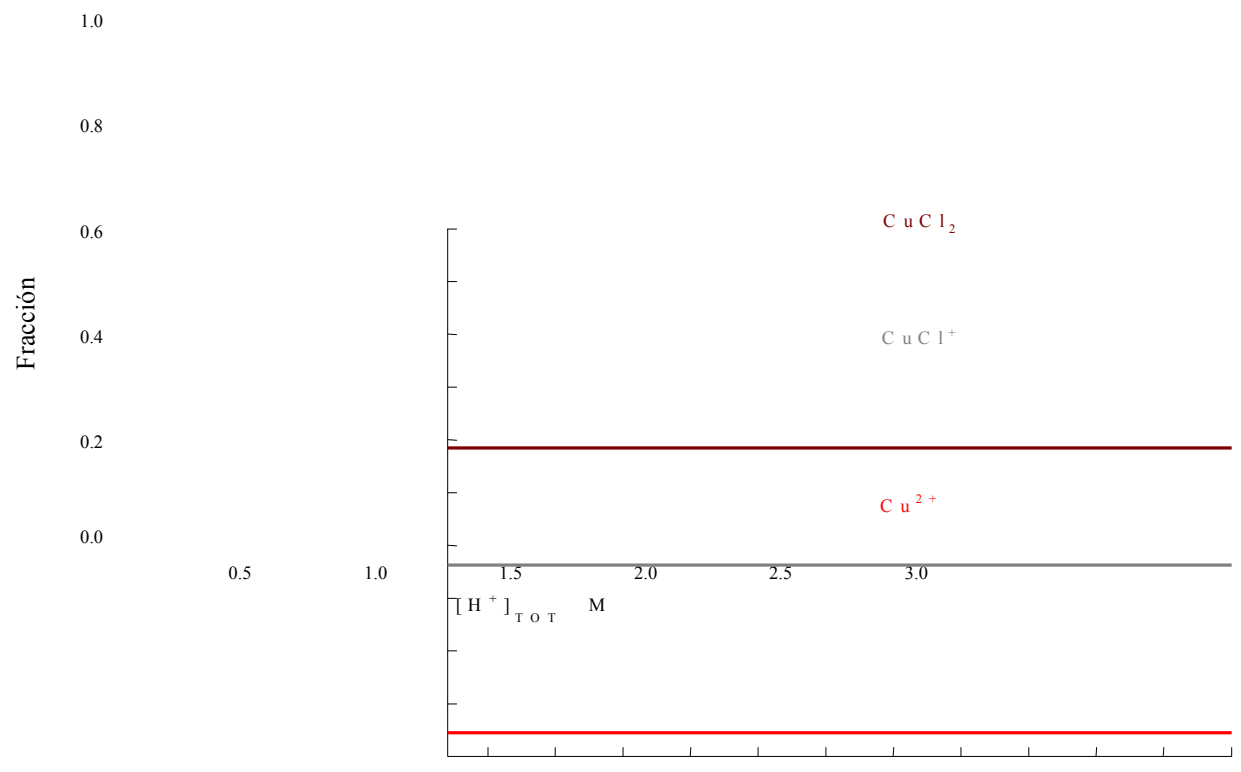


Figura V.13. Diagrama de distribución de especies para el Cu(II) en función del pH. Condiciones: [Cu(II)] = 0.1 mM. Medio: 0.1 M ≤ [HCl] ≤ 3.0 M.

V.1.1.4.2. Sistema de extracción líquido-líquido Pd(II)-ω-tiocaprolactama-cloroformo.

V.1.1.4.2.1. Optimización de los procesos de extracción y reextracción.

El Pd(II) se extrae rápidamente, requiriendo de 5 min de agitación de las fases en contacto, tal como se muestra en la figura V.14. La ω-tiocaprolactama presenta un porcentaje de extracción >98% en medios de ácido clorhídrico; demostrando ser un extractante eficiente para el Pd(II) en medios de ácido clorhídrico concentrado. La extracción es independiente de la concentración de extractante y de la concentración de ácido clorhídrico de acuerdo al comportamiento indicado en la figura V.15.

Para los ensayos de selectividad se utilizaron mezclas con relaciones molares [Pd(II)]:[Cu(II)] de 1:1 y de 1:100 en HCl 1M y concentración de extractante de 0.001 M, 0.003 M y 0.01 M. Se empleó cloroformo como diluyente orgánico. Los resultados son similares a los mostrados por las mezclas Au(III)-Cu(II). En las figuras V.16 y V.17, el Pd(II) se extrae eficientemente (>99%), mientras que la extracción del cobre aumenta conforme se incrementa el tiempo de extracción y la concentración de ω-tiocaprolactama. Estos resultados permiten indicar que es posible una separación Pd/Cu en medios concentrados de HCl si se

mantienen tiempos de extracción cortos y concentración de extractante baja. Por lo tanto, para la mezcla con relación molar $[Pd(II)]:[Cu(II)]$ de 1:1 y $[HCl] = 1$ M con una etapa de extracción de 3 minutos de contacto entre fases se presentó un factor de separación calculado de acuerdo a la ecuación III.3 de $S_{Pd/Cu} = 2223$ con una concentración de extractante de 0.003 M (figura V.16). Sin embargo, ambos metales se extraen cuantitativamente (>99% y 97% para Pd(II) y Cu(II), respectivamente) en 20 min cuando se emplea ω -tiocaprolactama 0.01 M (figura V.16), lo cual se explica por la elevada concentración de extractante utilizada.

Por otra parte, en soluciones que contienen $[Pd(II)] = 0.1$ mM + $[Cu(II)] = 10$ mM en HCl 1 M, empleando ω -tiocaprolactama 0.001 M, 0.003 M y 0.01 M (figura V.17), esto es en condiciones que se tiene suficiente extractante para el Pd(II) pero no para el Cu(II), después de 20 min de extracción, mientras que el porcentaje de extracción (%E) para Pd(II) es >99%, el de Cu(II) es de $\approx 7\%$, 15% y 35% respectivamente. Del análisis de estos resultados, si se mantiene la concentración de ω -tiocaprolactama en ligero exceso respecto al Pd(II) y se emplean tiempos de extracción cortos es posible lograr una disminución significativa de la relación Pd(II):Cu(II) en la fase orgánica.

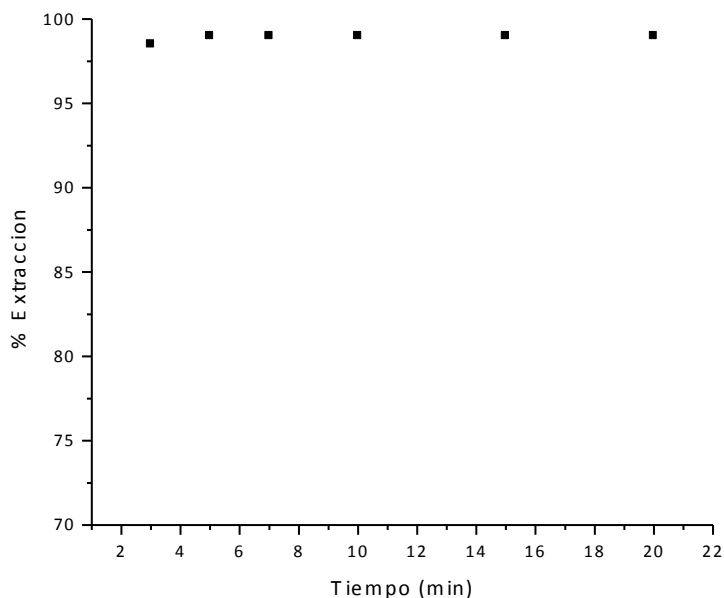


Figura V.14. Extracción de $[Pd(II)] = 10^{-4}$ M en función del tiempo de agitación. Medio: HCl 1 M. Fuerza Iónica=1.0. Relación molar [metal]:[extractante] de 1:30. Diluyente orgánico: $CHCl_3$.

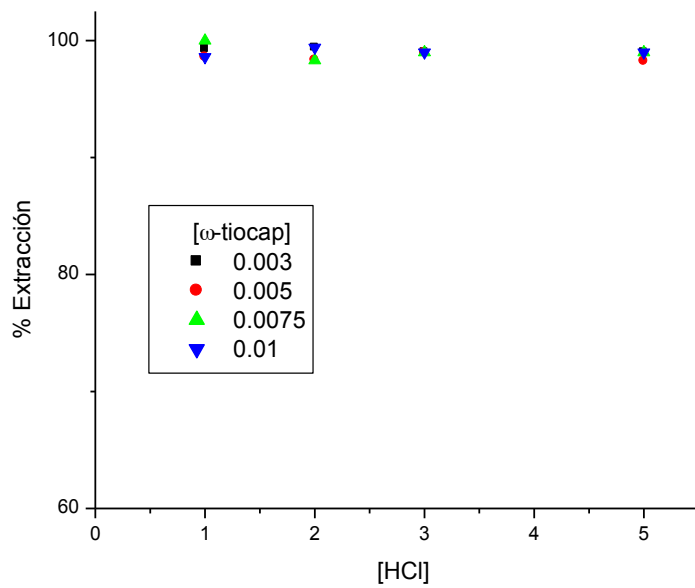


Figura V.15. Variación del porcentaje de extracción con la concentración de HCl para diferentes concentraciones del extractante. $[Pd(II)] = 10^{-4}$ M. Tiempo de extracción: 10 min. Diluyente orgánico: $CHCl_3$.

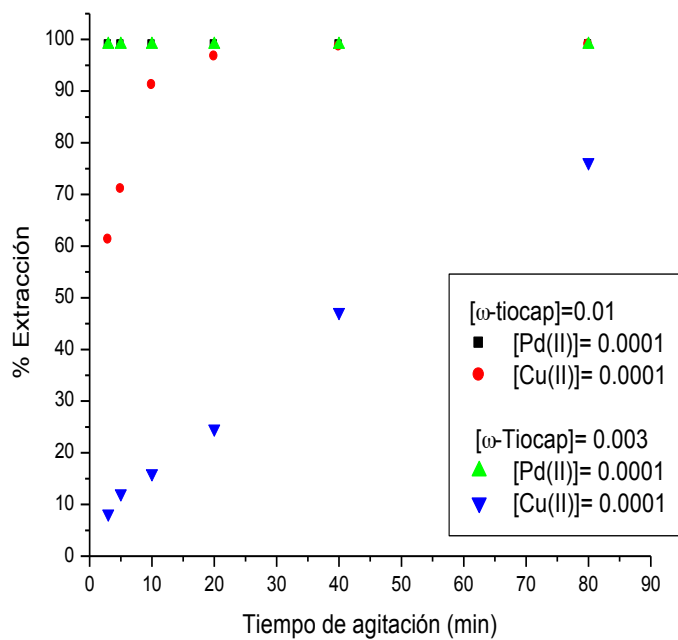


Figura V.16. Variación del porcentaje de extracción en función del tiempo de agitación para diferentes concentraciones de extractante. $[Pd(II)]=[Cu(II)]=0.0001$ M, Medio: HCl 1 M.

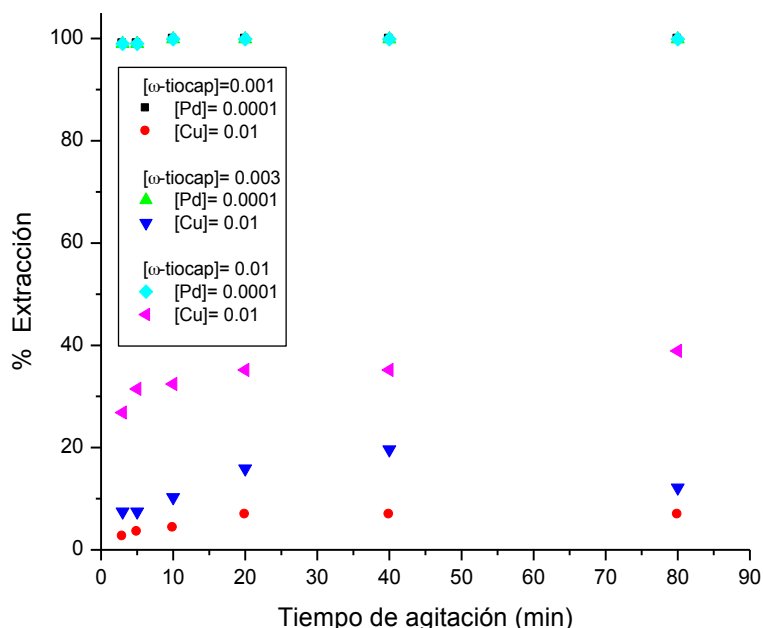


Figura V.17. Variación del porcentaje de extracción en función del tiempo de agitación para diferentes concentraciones de extractante. [Pd(II)]=0.0001 M [Cu(II)]=0.01 M, Medio:HCl 1 M.

V.1.1.4.2.2. Caracterización de la reacción de extracción. Determinación de la relación [metal]:[extractante] y de la constante de equilibrio.

Los datos experimentales representados en el método de Job (figura V.18), muestran que la relación estequiométrica Pd:ω-tiocaprolactama de la especie extraída en la fase orgánica es aproximadamente de 1:2. El punto de intersección de las dos rectas que se obtienen por la extrapolación de los primeros y últimos puntos experimentales corresponde a la fracción molar de ω-tiocaprolactama equivalente a la estequiometría de la especie extraída, obteniéndose una fracción de 0.66 que indica una relación [metal]:[extractante] de 1:1.9. El análisis numérico de los datos experimentales del equilibrio de extracción aportado por el método de Job con el programa LETAGROP-DISTR se indica en la tabla V.4. Realizando un análisis comparativo de los parámetros estadísticos de la desviación estándar (σ) y de la suma de residuales (U) se puede concluir que el mejor modelo de extracción propuesto es el número 4, que corresponde a la extracción simultánea de PdCl₂R y PdCl₂R₂ cuyos valores del logaritmo de la constante de extracción (K_{ext}) son 16.5 y 22.4, respectivamente.

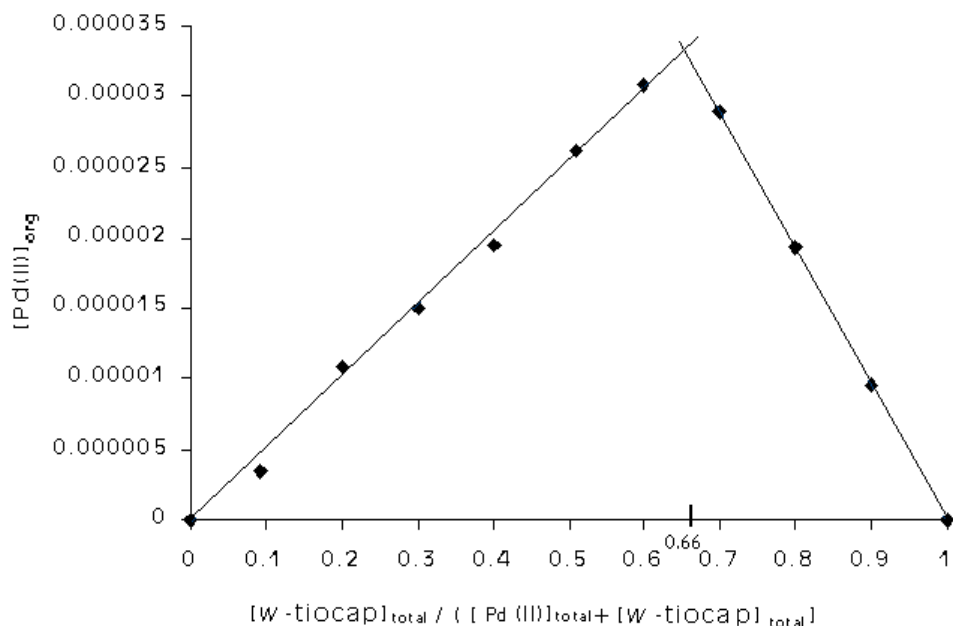


Figura V.18. Extracción de Pd(II) en una solución acuosa 1 M en HCl con ω-tiocaprolactama disuelta en CHCl₃. [Pd(II)]_{tot} + [ω-tiocaprolactama]_{org tot} = 0.1 mM.

Tabla V.4. Resultados de los modelos químicos propuestos por LETAGROP-DISTR para el sistema Pd(II)-ω-tiocaprolactama-HCl. [HCl]= 1 M. R=ω-tiocaprolactama

Número	Modelo	log K _E	σ	U
1	PdCl ₂ R	16.8 MAX 17.2	0.285	0.487
2	PdCl ₂ R ₂	22.6 MAX 23.0	0.190	0.216
3	PdCl ₂ R ₃	29.2 MAX 29.9	0.517	0.160
4	PdCl₂R PdCl₂R₂	16.5 MAX 16.9 22.4 MAX 22.8	0.148	0.109
5	PdCl ₂ R	18.2 MAX 18.6	0.242	0.352
	PdCl ₂ R ₃	31.1 MAX 31.8		
6	PdCl ₂ R ₂	23.9 MAX 24.5	0.221	0.244
	PdCl ₂ R ₃	29.2 MAX 30.1		

$$[\text{Pd}^{2+}]_{\text{TOT}} = 0.10 \text{ mM}$$

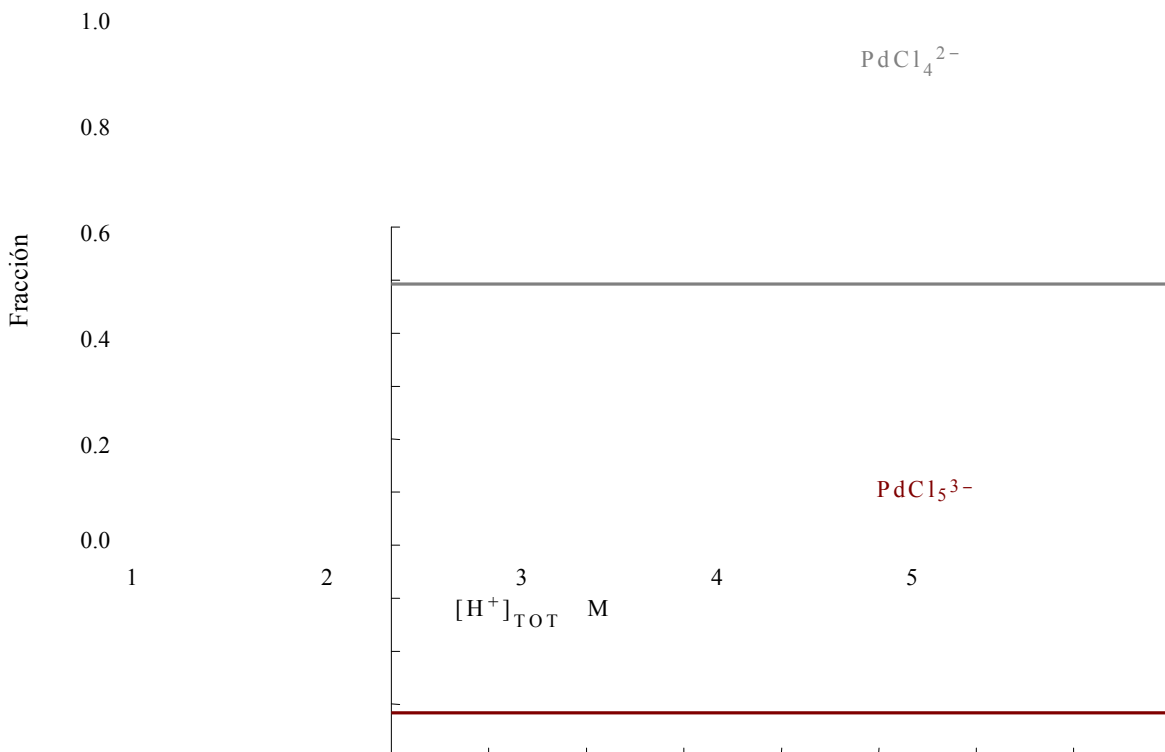
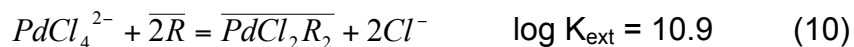
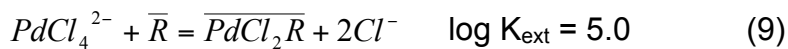


Figura V.19. Diagrama de distribución de especies para el Pd(II) en función del pH. Condiciones: $[\text{Pd(II)}] = 0.1 \text{ mM}$. Medio: $1 \text{ M} \leq [\text{HCl}] \leq 5 \text{ M}$.

Por otra parte, el diagrama de distribución de especies obtenido con el programa Medusa (figura V.19) demuestra que la especie predominante presente en la fase acuosa es el complejo aniónico PdCl_4^{2-} . Por lo que, el mecanismo de extracción considerando la especie predominante PdCl_4^{2-} y las constantes de extracción respectivas (empleando la constante de formación global de PdCl_4^{2-} , $\log \beta_4 = 11.5$ [Sucha, 1985], se pueden expresar en la forma siguiente:



Se realizaron pruebas de reextracción del metal presente en la fase orgánica, con soluciones 0.4 M de tiourea en HCl 0.2 M y con 0.1 M de tiourea. Se encontró que la reextracción fue eficiente con ambos reactivos, cumpliéndose, además; el balance de masa del paladio(II).

V.1.2. Extracción líquido-líquido de Au(III) con un extractante que contiene átomos de oxígeno y nitrógeno en su molécula (KELEX 100) disuelto en keroseno.

V.1.2.1 Optimización de la extracción y reextracción.

Se realizaron ensayos por extracción líquido-líquido de $[Au(III)] = 0.1 \text{ mM}$ en medios 1.25, 2 y 3 M de HCl con Kelex 100 utilizando como diluyente orgánico keroseno. El keroseno se obtiene de la destilación del petróleo y contiene la fracción de alcanos de $C_{12} - C_{18}$. Las relaciones molares $[\text{metal}]:[\text{extractante}]$ utilizadas fueron 1:20, 1:30, 1:40 y 1:50. Las fases acuosa y orgánica en contacto, alcanzan el equilibrio en 5 min. El gráfico de % de extracción vs $[HCl]$ para diferentes concentraciones de Kelex 100 disuelto en keroseno se representa en la figura V.20. En el gráfico se observa que el Kelex 100 extrae el Au(III) de medios de ácido clorhídrico, aumentando su eficiencia de extracción conforme se incrementa la concentración del HCl en la fase acuosa y la del extractante en el diluyente orgánico.

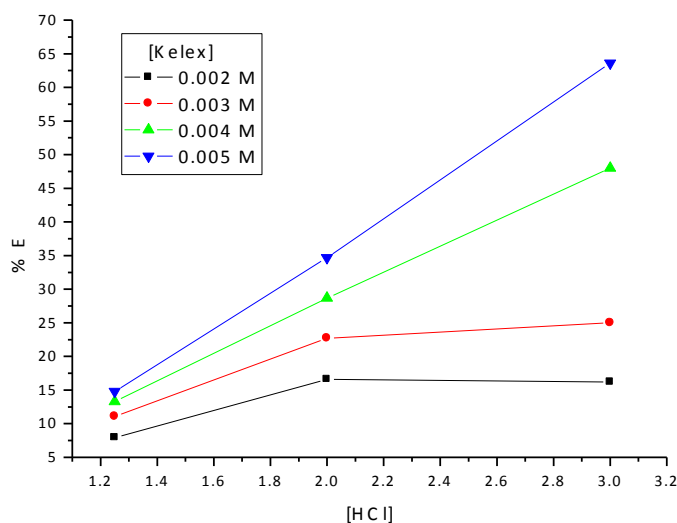


Figura V.20. Variación del porcentaje de extracción con la concentración de HCl para diferentes concentraciones del extractante. $[Au(III)] = 0.1 \text{ mM}$. Medio: HCl. Diluyente orgánico: keroseno. Tiempo de agitación: 10 min.

En la figura V.20 se puede observar que para concentraciones bajas de Kelex 100 (relación $[\text{metal}]:[\text{extractante}]$ de 1:20 y 1:30) el porcentaje de extracción varía poco en el medio de HCl 1.25 M. Conforme se incrementa la relación metal:extractante, el porcentaje de extracción de Au(III) se incrementa notoriamente en los medios de HCl 2 M y 3 M posiblemente por el exceso de extractante. En el medio de HCl 3 M se aprecia que el porcentaje de extracción se incrementa aún más en presencia de un exceso de extractante, lo cual se puede explicar por un efecto de concentración iónica total en la fase acuosa ("salting out" [Valcarcel, 1984]).

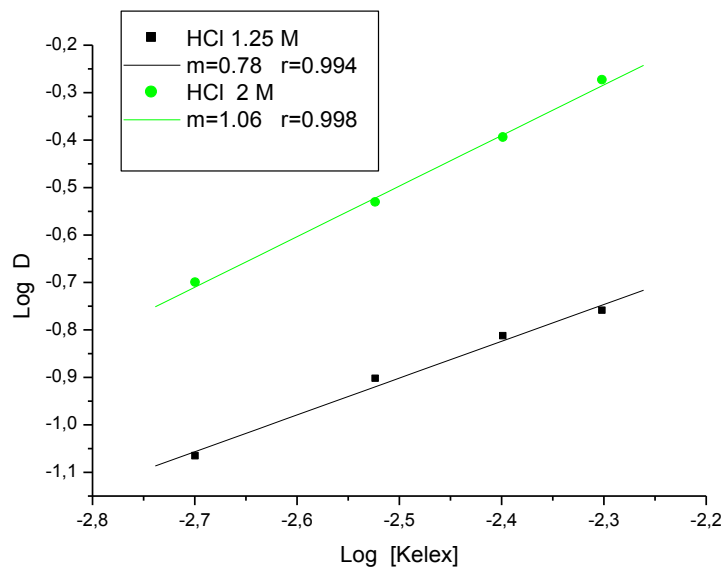


Figura V.21. Variación del log del coeficiente de distribución (D) de Au(III) con la concentración total del extractante. [Au(III)]=0.1 mM. Medio: HCl 1.25 M y 2 M. Diluyente orgánico: Keroseno. Tiempo de agitación: 10 min.

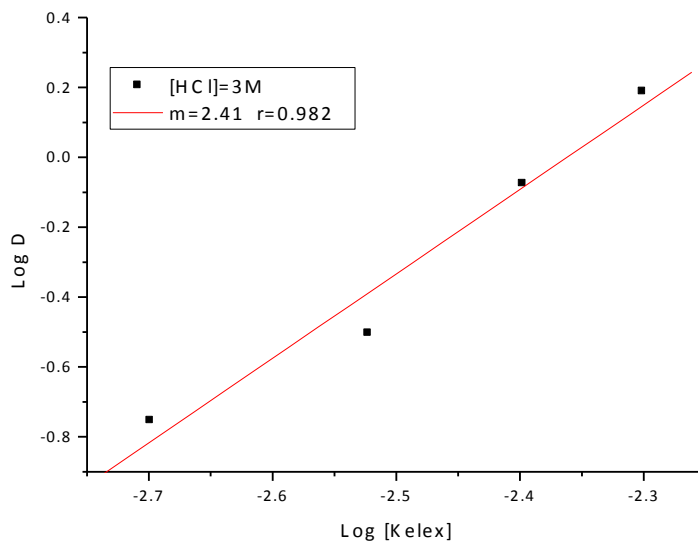


Figura V.22. Variación del log del coeficiente de distribución (D) de Au(III) con la concentración total del extractante. [Au(III)]=0.1 mM. Medio: HCl 3 M. Diluyente orgánico: Keroseno. Tiempo de agitación: 10 min.

V.1.2.2 Caracterización de la reacción de extracción. Determinación de la relación [metal]:[extractante] y de la constante de equilibrio.

Se propone que la extracción del Au(III) en medios concentrados de HCl se realiza de acuerdo al siguiente esquema de reacción en el que se presenta un mecanismo de solvatación entre la especie neutra $H^+AuCl_4^-$ y el Kelex 100 (R-HQ) de acuerdo a la reacción 11:



donde las barras representan a las especies presentes en la fase orgánica y $AuCl_4^-$ el clorocomplejo de Au(III) predominante en la solución acuosa.

La constante de extracción (K_{ext}) para la reacción (11) está dada por:

$$K_{ext} = \frac{[\overline{R-HQ, H^+ AuCl_4^-}]}{[H^+][AuCl_4^-][\overline{R-HQ}]} \quad (V.1)$$

Considerando que las especies predominantes del oro en las fases orgánica y acuosa son, respectivamente, $\overline{R-HQ, H^+ AuCl_4^-}$ y $AuCl_4^-$, la ecuación V.1 se puede escribir como:

$$K_{ext} = \frac{[Au(III)]}{[Au(III)][H^+][\overline{R-HQ}]} \quad (V.2)$$

El coeficiente de distribución (D) del Au(III) entre las fases orgánica y acuosa se define:

$$D = \frac{[Au(III)]}{[Au(III)]} \quad (V.3)$$

Por lo que:

$$K_{ext} = \frac{D}{[H^+][\overline{R-HQ}]} \quad (V.4)$$

El balance de masa para el extractante se establece de acuerdo con:

$$C_{KELEX} = [\overline{R-HQ}] + [\overline{R-HQ, H^+ AuCl_4^-}] \quad (V.5)$$

El segundo término de la ecuación V.5 se puede despreciar ya que aunque se asume la formación cuantitativa de la especie extraída en la fase orgánica, la relación [metal]:[extractante] utilizada implica que la concentración a nivel de trazas del metal es el reactivo limitante. Combinando las ecuaciones V.4 y V.5 y aplicando logaritmo:

$$K_{ext} = \frac{D}{[H^+] C_{KELEX}} \quad (V.6)$$

$$\log K_{ext} = \log D - \log [H^+] - \log C_{KELEX} \quad (V.7)$$

$$\log D = \log K_{ext} + \log [H^+] + \log C_{KELEX} \quad (V.8)$$

Por tanto, al graficar el logaritmo del coeficiente de distribución (D) versus el logaritmo de la concentración del extractante en la fase orgánica se debería de obtener una línea recta con pendiente igual a 1 y ordenada al origen igual al término $\log K_{ext} + \log [H^+]$. El análisis gráfico (figura V.21) de las pendientes obtenidas de los gráficos experimentales de Log D vs Log [extractante] para la extracción de Au(III) en HCl 1.25 M y 2 M muestra una pendiente de 0.78 y 1.06, respectivamente. Esto indica que el modelo de extracción más sencillo corresponde al de la reacción (11):



En la tabla V.5 se muestran los valores de la constante de extracción obtenidos con el análisis de las pendientes de la figura V.21 para la reacción principal (11).

Tabla V.5 Valores de la constante de extracción obtenidos con el análisis de las pendientes de la figura V.21.

[HCl]	Pendiente (m)	Intercepto (a)	Log K_{ext}
1.25 M	0.78	1.039	0.94 ± 0.20
2 M	1.06	2.16	1.86 ± 0.10

Para el caso de la extracción en HCl 3M, el análisis gráfico se muestra en la figura V.22 en la que se obtiene una pendiente de 2.41.

El conjunto de estos resultados parece indicar que en función de la concentración de HCl en la fase acuosa se pudieran formar solvatos con diferente estequiometría así como tener lugar la coextracción de HCl a la fase orgánica.

V.I.2.3. Efecto de la presencia de octanol como modificador.

La extracción líquido-líquido de una solución acuosa de Au(III) 10^{-4} M en medios de HCl con Kelex 100 disuelto en keroseno en ensayos con relaciones molares [metal]:[extractante] mayores de 1:30 y a concentraciones elevadas de HCl, presentó la formación de una tercera fase. Por consiguiente, se adicionó octanol como modificador, empleando como fase orgánica una mezcla de composición 15% v/v octanol- 85% v/v keroseno dado que ha sido utilizada en estudios de separación por extracción con disolventes de metales con Kelex 100 [Bogacki, 2000]. Los modificadores son compuestos orgánicos neutros con una fuerte capacidad de solvatación, como por ejemplo, los alcoholes [Almeida, 2012].

Las relaciones molares [metal]:[extractante] que se emplearon fueron de 1:30, 1:50, 1:75 y 1:100. El oro se extrae rápidamente requiriendo de 5 minutos para alcanzar condiciones de equilibrio (figura V.23). Respecto a la eficiencia de extracción, se observa que el porcentaje de extracción depende de las concentraciones empleadas de ácido clorhídrico y Kelex 100 (figura V.24). En el intervalo de concentración de $1 \text{ M} < [\text{HCl}] < 2 \text{ M}$, el porcentaje de extracción se incrementa conforme se aumenta la concentración de extractante y la de ácido clorhídrico. Este incremento se hace menos notorio en el intervalo $2 \text{ M} < [\text{HCl}] < 3 \text{ M}$.

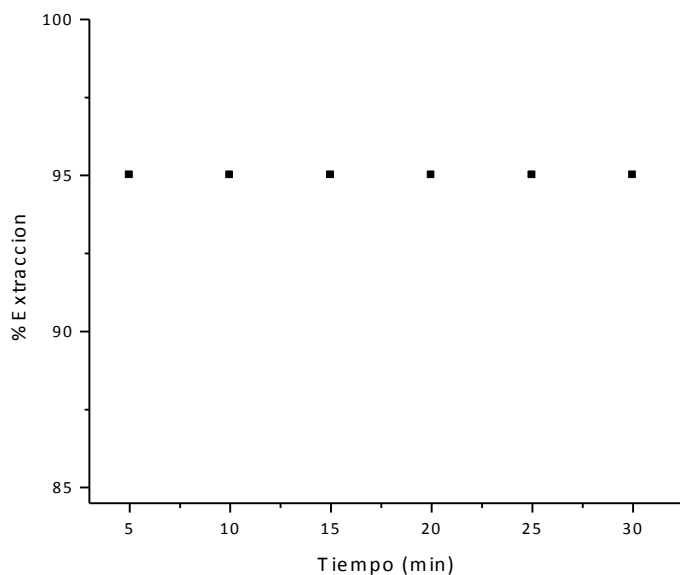


Figura V.23. Extracción de $[\text{Au(III)}] = 0.1 \text{ mM}$ en función del tiempo de agitación. Medio: HCl 2 M. Relación molar [Metal]:[Extractante] de 1:100. Fase orgánica: 15% v/v octanol- 85% v/v keroseno.

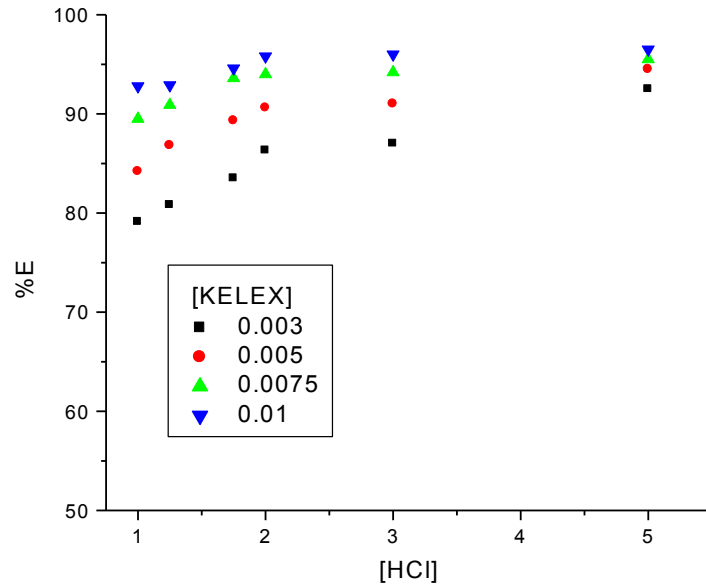


Figura V.24. Variación del porcentaje de extracción con la concentración de HCl para diferentes concentraciones del extractante. $[Au(III)]=0.1$ mM. Medio: HCl. Fase orgánica: 15% v/v octanol-85% v/v keroseno. Tiempo de agitación: 10 min.

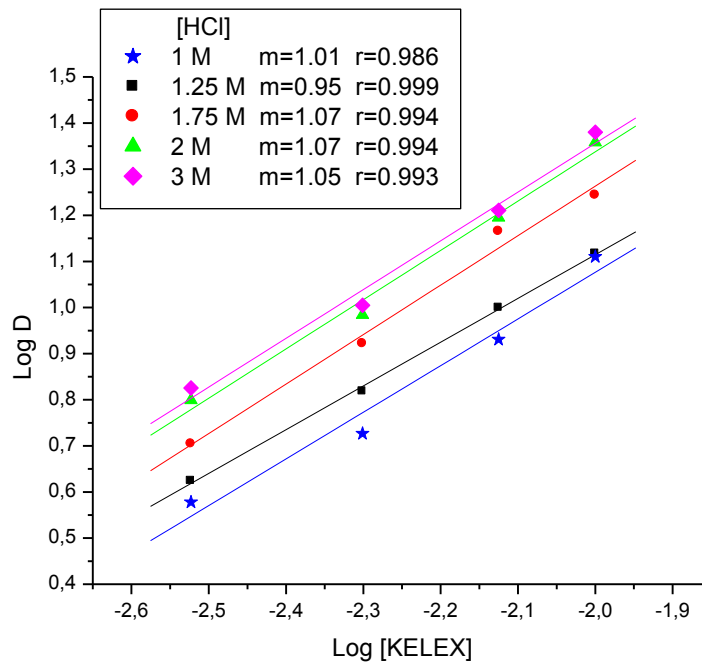


Figura V.25. Variación del coeficiente de distribución (D) de Au(III) con la concentración total del extractante. $[Au(III)]=0.1$ mM. Fase orgánica: 15%v/v octanol-85% v/v keroseno.

En la figura V.25 se observa que para una concentración constante de ácido clorhídrico el coeficiente de distribución (D) de la especie extraída aumenta conforme se incrementa la concentración de Kelex 100 y las rectas representadas en el diagrama $\text{Log } D = f(\text{Log } [\text{Extractante}])$ tienen una pendiente aproximada de 1.0. Asimismo, se tiene que para una concentración dada de extractante el coeficiente de distribución de la especie extraída se favorece al aumentar la concentración de ácido clorhídrico (figura V.26).

En este sistema de extracción líquido-líquido el keroseno no extrae el metal, por lo que se concluye que el octanol ejerce un efecto sinérgico que incrementa la extracción de oro.

Ashrafizadeh y Demopoulos (1995), demostraron que en sistemas de extracción líquido-líquido en medios concentrados de HCl y en presencia de un modificador (tridecanol), el Kelex 100 forma, en la fase orgánica, microemulsiones constituidas por Kelex 100 protonado-tridecanol-HCl-agua. En particular, para iones metálicos con un elevado número de coordinación (≥ 6), la formación de estos agregados en la fase orgánica promueven la hidratación en la esfera interna de la especie extraída ocasionando una disminución en el porcentaje de extracción. Por otra parte, se ha observado sinergismo en sistemas compuestos por agentes quelatantes, ácidos carboxílicos y ácidos organofosforados en combinación con éteres, cetonas, aminas, alcoholes y compuestos organofosforados neutros, principalmente [Ballinas, 2003]. El fenómeno depende de la basicidad del extractante neutro, de la naturaleza del diluyente orgánico, el número de coordinación del metal y el poder quelatante del agente ácido.

De manera general, el sinergismo es un fenómeno que ocurre cuando se cumple la siguiente condición:

$$D_{1,2} = D_1 + D_2 + \Delta D_M \quad (\text{V.9})$$

Donde:

$D_{1,2}$: Coeficiente de distribución del metal con la mezcla sinérgica, extractante 1 + extractante 2.

D_1 : Coeficiente de distribución del metal con el extractante 1.

D_2 : Coeficiente de distribución del metal con el extractante 2.

ΔD_M : Diferencia en el coeficiente de distribución del metal al emplear la mezcla sinérgica.

Entonces, si se tiene una modificación en la distribución de una especie en fase orgánica respecto a la sumatoria de los coeficientes de distribución que se presentan con los extractantes de manera individual, se tiene la extracción sinérgica del metal. Dependiendo del valor de ΔD_M se tendrá un sistema con menor a mayor sinergismo.

Un tratamiento de los resultados de las figuras V.20, V.24 y V.28 para los medios de HCl 1.25 M, 2 M y 3 M permite evaluar el término ΔD_M y concluir que se tiene un efecto sinérgico, por lo que se presenta un incremento notable en el porcentaje de extracción del Au(III) en presencia de Kelex 100 y octanol (Anexo II).

Cabe señalar que no se consideró del interés de este trabajo el proponer un mecanismo de extracción para este sistema complejo.

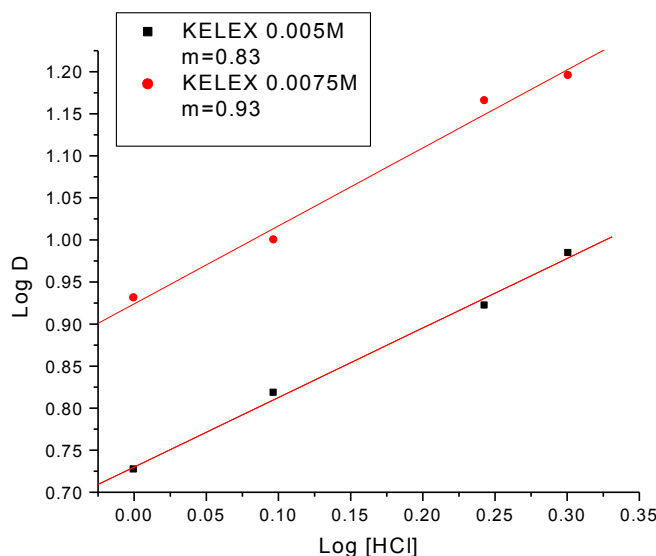


Figura V.26. Variación del coeficiente de distribución (D) de Au(III) con la concentración de ácido clorhídrico. Fase orgánica: 15% v/v octanol-85% v/v keroseno.

V.1.2.3.1. Selectividad de la extracción de Au(III)/Cu(II).

Con miras a la separación selectiva Au(III)/Cu(II) en medio de HCl y empleando Kelex 100 como extractante, se realizó la extracción por disolventes de una mezcla que contenía cantidades iguales de cada metal ($[Au(III)] = [Cu(II)] = 10^{-4} M$) en medio de ácido clorhídrico 2 M y se agitó por 15 minutos. Los porcentajes de extracción que se obtuvieron al variar la concentración de Kelex 100 en la fase orgánica (15% v/v octanol- 85% keroseno), se muestran en la tabla V.6. Los resultados muestran que de Au(III) se extrajo un 88.5% y de Cu(II) un 7% cuando se empleó una concentración 0.01 M de Kelex en la fase orgánica, haciendo posible una separación con un factor de $S_{Au/Cu} = 102$.

Tabla V.6 Variación del porcentaje de extracción de Au(III) y Cu(II) en función de la concentración de extractante. $[Au(III)]=[Cu(II)]= 0.0001 M$. Medio: HCl 2 M. Tiempo de agitación: 15 min. Fase orgánica:15% v/v octanol-85% v/v keroseno.

[KELEX 100] (M)	EXTRACCION Au(III) (%)	EXTRACCION Cu(II) (%)
0.003	72.4	7
0.005	80.1	7
0.0075	85.3	7
0.01	88.5	7

Se realizaron pruebas de reextracción con soluciones 0.1 M de tiourea y 0.1 M de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. La reextracción es completa con ambos reactivos para Au(III).

V.1.3. Extracción líquido-líquido de Au(III) con el sistema octanol-keroseno.

Para verificar que el octanol utilizado en la mezcla de diluyente orgánico (15% v/v octanol-85% v/v keroseno) es capaz por sí mismo de extraer el Au(III) en los medios de ácido clorhídrico estudiados, se realizaron ensayos por extracción líquido-líquido. Lo anterior se representa en la figura V.27, que muestra el porcentaje de extracción de Au(III) en función de la concentración de ácido clorhídrico. En esta figura se observa que el porcentaje de extracción del metal se incrementa conforme la concentración del ácido clorhídrico aumenta, lo que permite predecir que la extracción de oro se favorece al incrementar la concentración de HCl en el medio si se emplea octanol como extractante. Por consiguiente, se realizaron los ensayos de extracción líquido-líquido de este sistema con el objeto de estudiar la separación de Au(III) en sistemas de membranas poliméricas de inclusión.

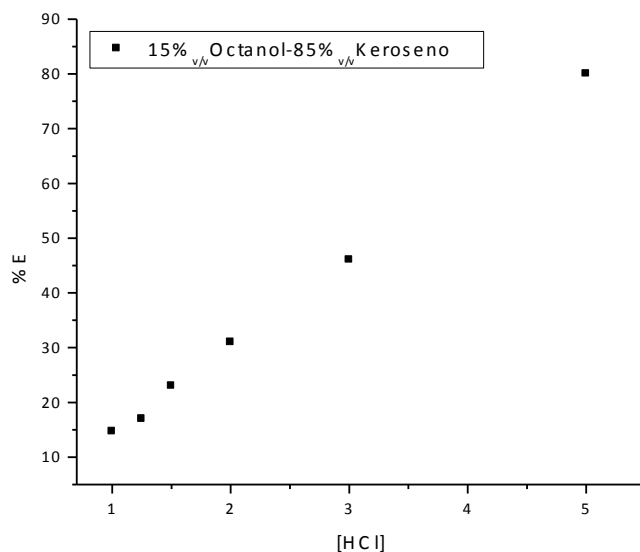


Figura V.27. Variación del porcentaje de extracción de $[\text{Au(III)}] = 0.1 \text{ mM}$ con la concentración de HCl. Fase orgánica: 15% v/v octanol-85% v/v keroseno.

V.1.3.1. Optimización de la extracción y reextracción.

Para el estudio se utilizaron volúmenes iguales (5 mL) de la fase acuosa y de la orgánica y se pusieron en agitación intensa durante el tiempo necesario para alcanzar condiciones de equilibrio. Se observó que las fases se separan rápidamente y que no hay presencia de terceras fases.

La fase acuosa contiene Au(III) 0.2 mM en medios de ácido clorhídrico en el intervalo de $1 \text{ M} \leq [\text{HCl}] \leq 7 \text{ M}$. La fase orgánica contiene el octanol disuelto en keroseno en concentraciones de 5, 10, 15, 20, y 25 % v/v. El tiempo de agitación fue de 10 min.

La eficiencia de extracción se muestra en la figura V.28, que representa el porcentaje de extracción en función de la concentración de HCl y del extractante. Los resultados indican que la extracción de Au(III) se incrementa conforme se aumenta la concentración de HCl en la fase acuosa y de octanol en la fase orgánica, siendo cuantitativa en el intervalo de $5 \text{ M} \leq [\text{HCl}] \leq 7.25 \text{ M}$ cuando se emplean concentraciones de octanol de 20 % v/v y 25 % v/v.

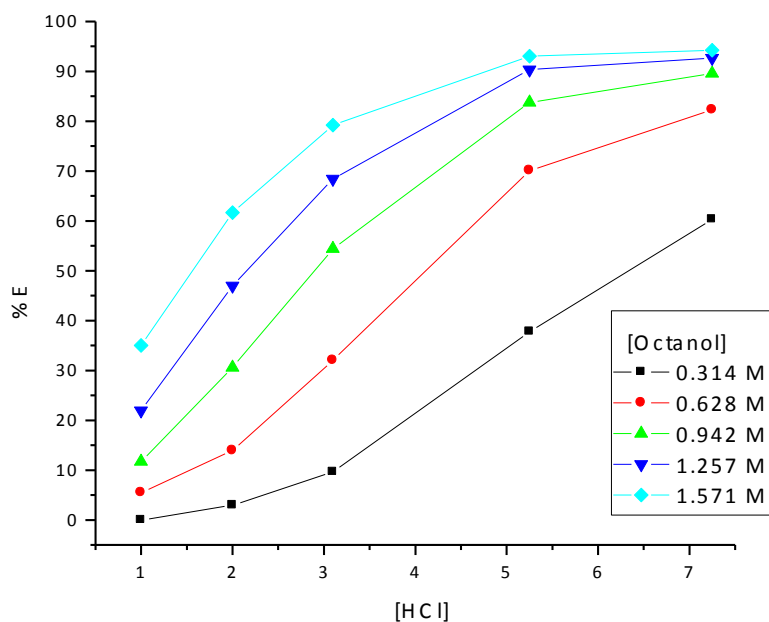
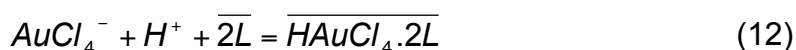


Figura V.28. Variación del porcentaje de extracción en función de la concentración de HCl para diferentes concentraciones del extractante. $[\text{Au(III)}]=0.2 \text{ mM}$. Medio: HCl. Diluyente orgánico: keroseno. Tiempo de agitación: 10 min.

V.1.3.2. Caracterización de la reacción de extracción. Determinación de la relación [metal]:[extractante] y de la constante de equilibrio.

La figura V.29, representa el Log del coeficiente de distribución (D) de Au(III) vs el Log de la concentración del extractante para diferentes concentraciones de ácido clorhídrico. En esta figura se observa que el coeficiente de distribución del metal aumenta conforme se incrementa la concentración de octanol y de ácido clorhídrico.

En el medio acuoso estudiado, el Au(III) se encuentra predominantemente formando la especie $AuCl_4^-$. Tomando en cuenta los valores de las pendientes obtenidas del análisis gráfico de esta figura se propone un primer modelo de extracción:



Donde L representa al extractante.

Con apoyo del programa computacional LETAGROP-DISTR es posible proponer modelos de extracción y evaluar la(s) constante(s) de extracción. Los resultados del análisis numérico se indican en las tablas V.7 a V.9.

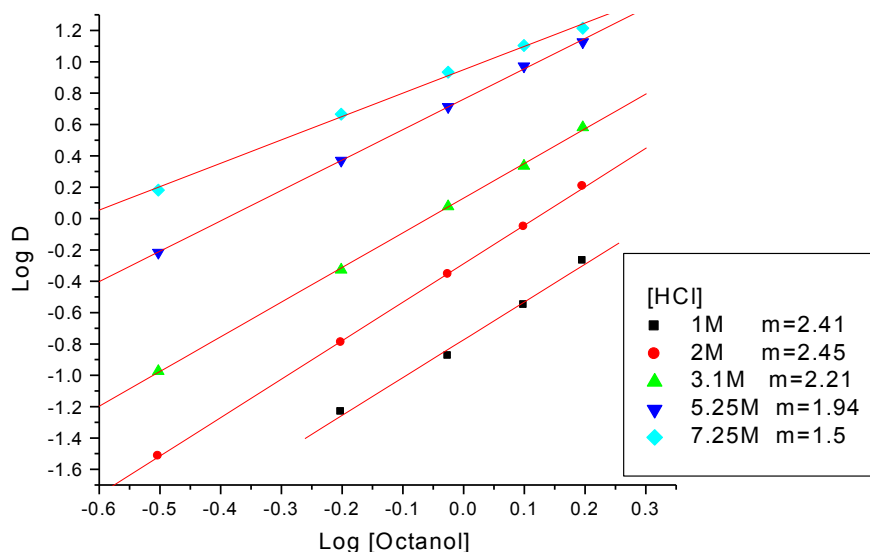


Figura V.29. Variación del coeficiente de distribución (D) de Au(III) con la concentración del extractante. $[Au(III)] = 2 \times 10^{-4}$ M. Medio: HCl. Diluyente orgánico: keroseno.

Tabla V.7. Resultados de los modelos químicos propuestos por LETAGROP-DISTR para el sistema Au(III)-octanol-HCl. HCl=1 M. σ es la desviación estándar y U es la suma de errores al cuadrado. L = octanol.

No.	MODELO	U	$\sigma(\text{Log D})$	Log K_{EXT}
1	HAuCl ₄ .L	0.18036	0.24519	25.2506 MAX 25.5172
2	HAuCl ₄ .2L	0.01878	0.07914	25.2335 \pm 0.1190
3	HAuCl ₄ .3L	0.03427	0.10688	25.2166 \pm 0.1611
4	HAuCl ₄ .L HAuCl ₄ .2L	0.01921	0.08002	24 25.2311 \pm 0.1211
5	HAuCl ₄ .L HAuCl ₄ .3L	0.86423E-03	0.02079	24.6558 \pm 0.1639 25.0616 \pm 0.0714
6	HAuCl ₄ .2L HAuCl ₄ .3L	0.26465E-02	0.03638	24.9845 MAX 25.2057 24.8422 MAX 25.1121

Tabla V.8. Resultados de los modelos químicos propuestos por LETAGROP-DISTR para el sistema Au(III)-octanol-HCl. HCl=2 M. σ es la desviación estándar y U es la suma de errores al cuadrado. L=octanol.

No.	MODELO	U	$\sigma(\text{Log D})$	Log K_{EXT}
1	HAuCl ₄ .L	0.64543	0.40170	25.2848 MAX 25.6351
2	HAuCl ₄ .2L	0.06347	0.12597	25.3713 \pm 0.17
3	HAuCl ₄ .3L	0.09069	0.15058	25.4584 \pm 0.2036
4	HAuCl ₄ .L HAuCl ₄ .2L	0.18951	0.29924	23.1177 MAX 25.1355 25.2095 MAX 25.5137
5	HAuCl ₄ .L HAuCl ₄ .3L	0.5518E-02	0.04289	24.4790 \pm 0.2437 25.3293 \pm 0.0892
6	HAuCl ₄ .2L HAuCl ₄ .3L	0.3220E-03	0.01036	25.0583 \pm 0.0533 25.1346 \pm 0.0542

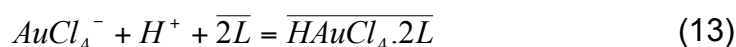
Tabla V.9. Resultados de los modelos químicos propuestos por LETAGROP-DISTR para el sistema Au(III)-octanol-HCl. HCl=3 M. σ es la desviación estándar y U es la suma de errores al cuadrado. L=octanol.

No.	MODELO	U	σ (Log D)	Log K_{EXT}
1	HAuCl ₄ .L	0.44865	0.33491	25.5342 MAX 25.8434
2	HAuCl ₄ .2L	0.01445	0.06011	25.6208 ± 0.0808
3	HAuCl ₄ .3L	0.18937	0.21758	25.7084 ± 25.9322
4	HAuCl ₄ .L HAuCl ₄ .2L	0.20028	0.30796	24.4675 MAX 25.3573 25.3730 MAX 25.6916
5	HAuCl ₄ .L HAuCl ₄ .3L	0.90849E-02	0.05503	24.9406 ± 0.2367 25.4988 ± 0.1318
6	HAuCl ₄ .2L HAuCl ₄ .3L	0.37831E-03	0.01123	25.4950 ± 0.0426 25.0597 ± 0.1239

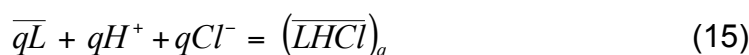
Tabla V.10. Resultados de las sumatoria de U y σ de los modelos evaluados por LETAGROP DISTR en medios de HCl, 1 M ≤ [HCl] ≤ 3 M.

MODELO	$\sum U$	$\sum \sigma$
HAuCl ₄ .L	1.2744	0.9818
HAuCl ₄ .2L	0.0967	0.2652
HAuCl ₄ .3L	0.3143	0.4750
HAuCl ₄ .L HAuCl ₄ .2L	0.4091	0.6872
HAuCl ₄ .L HAuCl ₄ .3L	0.0154	0.1187
HAuCl₄.2L HAuCl₄.3L	3.346E-03	0.0579

Para poder clarificar cuál es el mejor modelo de extracción, se realiza la sumatoria de U y de σ para cada modelo propuesto. En la tabla V.10, se indican los resultados de las mencionadas sumatorias. De acuerdo a los valores obtenidos para la suma de errores al cuadrado (U) y la desviación estándar (σ) para los modelos propuestos, se puede indicar que el modelo final de extracción es aquél con la menor suma de U y de σ y corresponde al modelo 6 en el que las especies extraídas son $\text{HAuCl}_4.2\text{L}$ y $\text{HAuCl}_4.3\text{L}$:



Es decir, la extracción líquido-líquido de Au(III) con octanol disuelto en keroseno se explica considerando la formación de diferentes solvatos para la especie predominante HAuCl_4 con moléculas de octanol. Sin embargo, el octanol es un extractante solvatante que presenta un equilibrio de asociación con el HCl para la extracción de éste en la fase orgánica [Rodríguez, 1997]:



Consecuentemente, este hecho debe ser tomado en cuenta al proponer el mejor modelo de extracción. Este equilibrio de coextracción de ácido clorhídrico por el octanol no ha sido tomado en cuenta en el análisis numérico realizado con el programa LETAGROP-DISTR. Los valores exactos o apropiados del equilibrio de asociación entre el octanol y el HCl se requieren para modelar el sistema de extracción por solventes especialmente si la separación se explica considerando la asociación del octanol y la solvatación de la especie extraída. Por tanto, es de esperar que en la figura V.29 las líneas presenten valores de pendientes fraccionarias y que se considere aproximado el modelo 6 de extracción propuesto en la tabla V.10.

Finalmente, cabe señalar que se esperaría que la coextracción de HCl sea más importante a medida que se incrementa la concentración de HCl en la fase acuosa, lo cual podría explicar que las pendientes de los medios HCl 5.25 y 7.25 de la figura V.29 sean menores a las de los medios más diluidos.

V.1.3.3. Estudio de selectividad de Au(III), Pd(II) y Pt(IV) con octanol .

Se realizó la extracción por disolventes con octanol puro para Pd(II), Pt(IV) y Au(III) en HCl 1 M en función del tiempo de agitación. Los resultados indican que el octanol extrae rápida y cuantitativamente al Au(III), mientras que extrae parcialmente al Pt(IV) y no extrae al Pd(II) (tabla V.11).

Tabla V.11. Porcentaje de extracción de Pd(II), Pt(IV) y Au(III) con octanol en medio de HCl 1 M en función del tiempo de agitación.

TIEMPO (min)	PORCENTAJE DE EXTRACCION (%E)		
	Pd(II)	Pt(IV)	Au(III)
10			> 99
20	2	20.6	> 99
40	2		> 99
60	2	20.6	> 99

V.2. Separación de Au(III) mediante membranas poliméricas de inclusión (MPI).

V.2.1. MPI empleando como acarreador un alcohol alifático de cadena larga.

Se realizaron ensayos para la separación de Au(III) en medios de ácido clorhídrico mediante membranas poliméricas de inclusión formadas por un soporte polimérico (triacetato de celulosa), un plastificante (2-nitro fenil octil éter, NPOE) y como acarreador un alcohol alifático de cadena larga (octanol, decanol o dodecanol). Para su preparación se utilizó como diluyente orgánico diclorometano. La solución de alimentación contenía Au(III) 2×10^{-4} M en medios de HCl y la solución de recuperación NaCl 0.1 M con un pH ≈ 5.6 .

El primer ensayo que se realizó fue con objeto de determinar si el acarreador por sí solo era capaz de transportar al metal en ausencia del plastificante.

V.2.1.1. Influencia del acarreador en ausencia de plastificante.

Dado que se considera al plastificante como un componente clave, en la preparación de las MPI se han realizado considerables esfuerzos para comprender la función de éste dentro de la membrana. Se ha reportado, que algunos acarreadores, como por ejemplo las sales de amonio cuaternarias o los ácidos éster fosfóricos, se han empleado al mismo tiempo como plastificantes [Wang, 2000; Argiropoulos, 1998] debido a que reúnen propiedades tales como buena compatibilidad con el soporte polimérico, constante dieléctrica alta, volatilidad, viscosidad y toxicidad bajas y un costo bajo. Con objeto de evaluar la posibilidad de que los alcoholes alifáticos de cadena larga pudieran desempeñar este doble papel de plastificante y extractante se prepararon MPI en ausencia del plastificante utilizado en este trabajo, el NPOE, esto es se prepararon membranas conteniendo únicamente el soporte polimérico y el extractante. En el caso de la MPI de octanol (figura V.30) se tiene que el acarreador transporta al metal hasta alcanzar condiciones de equilibrio (50% de extracción, 50% de recuperación), comportamiento que presentan acarreadores solvatantes. Las MPI de decanol (figura V.30) y de dodecanol (figura V.31) extraen oro mostrando un transporte

activo. En todos los casos se tiene el transporte acoplado de iones hidrógeno de la solución de alimentación a la de recuperación. Sin embargo, resulta evidente que en el caso del octanol, el HCl se transporta cuantitativamente muy rápidamente, de tal forma que al cabo de 400 min el pH de la solución de reextracción es aproximadamente de 0.1, limitando en consecuencia, el transporte de Au(III) hacia la solución de recuperación. En el caso de los otros alcoholes, el transporte de HCl se hace más lento, por lo que es posible el transporte activo de Au(III).

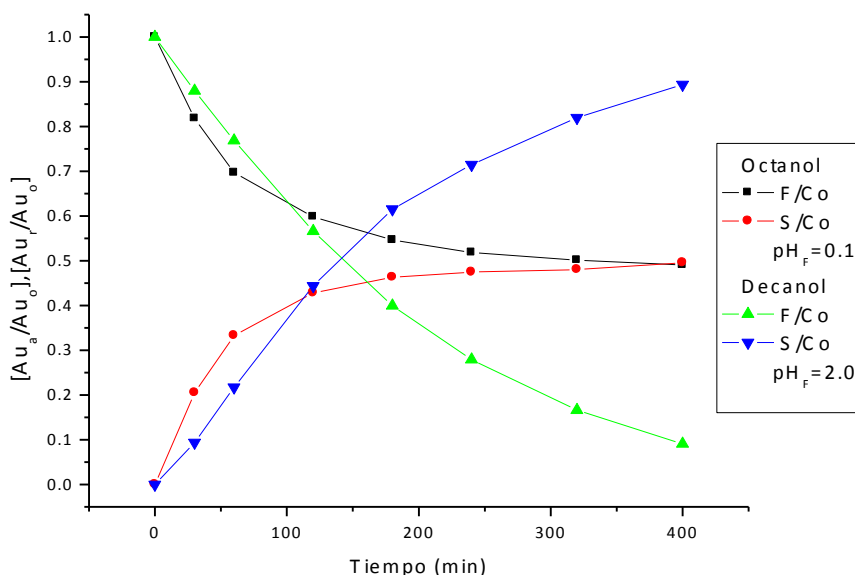


Figura V.30. Efecto del octanol y decanol en MPI sobre el transporte de Au(III) en ausencia de plastificante.

MPI: Octanol= 88.58%, TAC= 11.42%

MPI: Decanol= 76.75%, TAC= 23.25%

Alimentación: $[Au(III)] = 2 \times 10^{-4}$ M, $[HCl] = 1$ M. Recuperación: $[NaCl] = 0.1$ M $pH_i = 5.6$
 $pH_F = 0.1$ para la MPI de octanol. $pH_F = 2$ para la MPI de decanol.

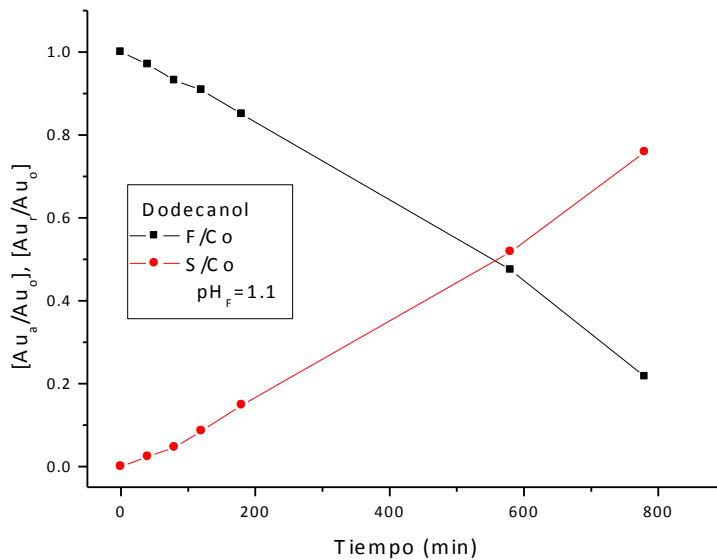


Figura V.31. Efecto del dodecanol en MPI sobre el transporte de Au(III) en ausencia de plastificante.

MPI: Dodecanol= 54.06%, TAC= 45.94%

Alimentación: [Au(III)]= 2×10^{-4} M, [HCl]=1 M. Recuperación: [NaCl]= 0.1 M
 $pH_i= 5.6$ $pH_F= 1.1$.

V.2.1.2. Efecto del plastificante en ausencia de acarreador.

Este estudio se realizó con MPI compuestas por el soporte polimérico y el plastificante, en ausencia del acarreador. El plastificante presenta el efecto de incrementar el transporte de metal conforme se incrementa su cantidad (figura V.32). Para una MPI con una composición de 26.47% de TAC y 73.53% de NPOE, se observa que el plastificante tiene un efecto despreciable en el transporte del metal para un ciclo de operación de 290 min. Por tanto, se asume que en MPI con bajas cantidades de plastificante (NPOE < 73.53%), el transporte del metal se debe únicamente a la presencia del acarreador en la membrana, despreciándose el transporte por parte del plastificante. Para cantidades de NPOE > a 84.74% el plastificante participa también como acarreador del metal.

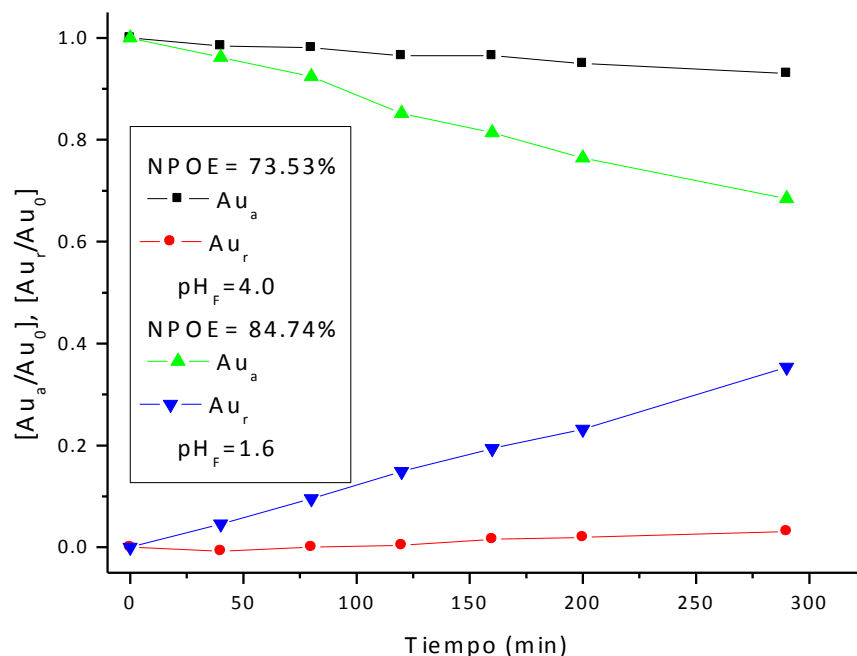


Figura V.32. Efecto de la cantidad de NPOE en MPI sobre el transporte de Au(III) en ausencia de extractante.

MPI: NPOE=73.53%, 84.74%, TAC= 26.47%, 15.26%

Alimentación: $[Au(III)] = 2 \times 10^{-4}$ M, $[HCl] = 1$ M

Recuperación: $[NaCl] = 0.1$ M. $pH_F = 4$ para la MPI de NPOE= 73.53%. $pH_F = 1.6$ para la MPI de NPOE= 84.74%.

V.2.1.3. Optimización de los componentes de la membrana polimérica de inclusión de octanol.

V.2.1.3.1. Influencia de la concentración del acarreador.

Se realizó el estudio para las membranas poliméricas de inclusión de octanol, utilizando membranas preparadas con cantidades constantes del soporte polimérico y del plastificante y variando la cantidad del extractante o acarreador. Las figuras V.33 y V.34, muestran que el transporte de Au(III) se favorece conforme se incrementa la cantidad de octanol en las membranas, obteniéndose resultados semejantes para las membranas que contienen 59.56% y 74.42%. Tomando en cuenta, que al incrementar la cantidad del acarreador en la membrana (figura V.35), ésta adquiere características físicas que la hacen de manejo más difícil, además de favorecer la acumulación del metal en la membrana, se establece que la concentración óptima del acarreador en la MPI es de 59.56%.

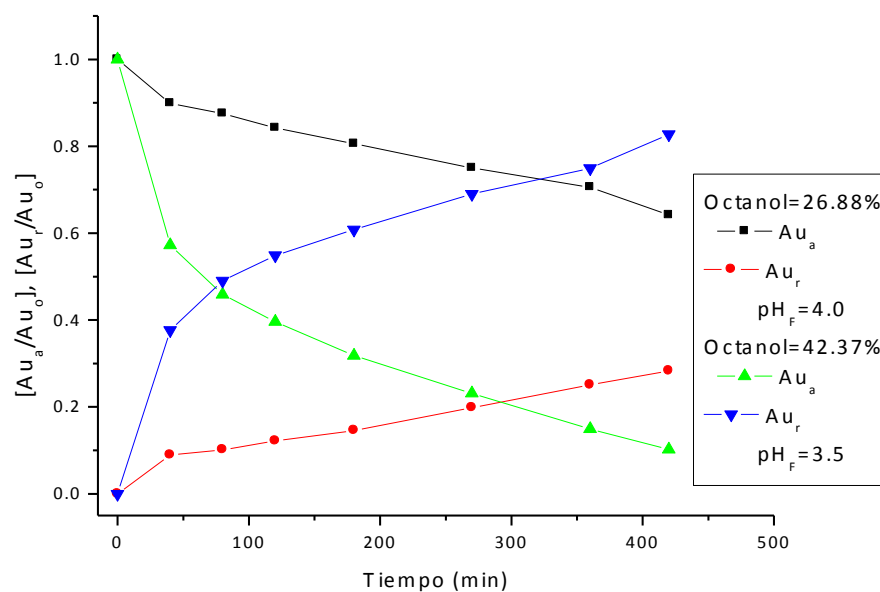


Figura V.33. Efecto de la cantidad de octanol en MPI sobre el transporte de Au(III).MPI: Octanol=26.88%, 42.37%, NPOE=53.76%, 42.37% TAC=19.36%, 15.26%.Alimentación:[Au(III)]= 2×10^{-4} M, [HCl]=1 M. Recuperación: [NaCl]= 0.1 M. pH_F= 4.0 para octanol= 26.88%. pH_F= 3.5 para octanol= 42.37%.

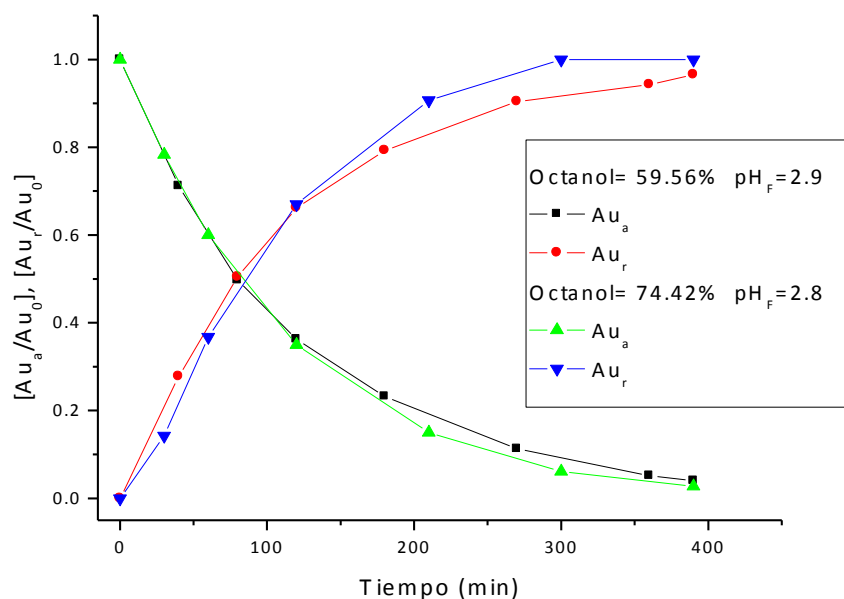


Figura V.34. Efecto de la cantidad de octanol en MPI sobre el transporte de Au(III). MPI: Octanol=59.56%, 74.42%, NPOE=29.70%, 19%, TAC=10.74%, 6.58%. Alimentación: [Au(III)]= 2×10^{-4} M, [HCl]=1 M. Recuperación: [NaCl]= 0.1 M. pH_F= 2.9 para octanol=59.56%. pH_F= 2.8 para octanol= 74.42%.

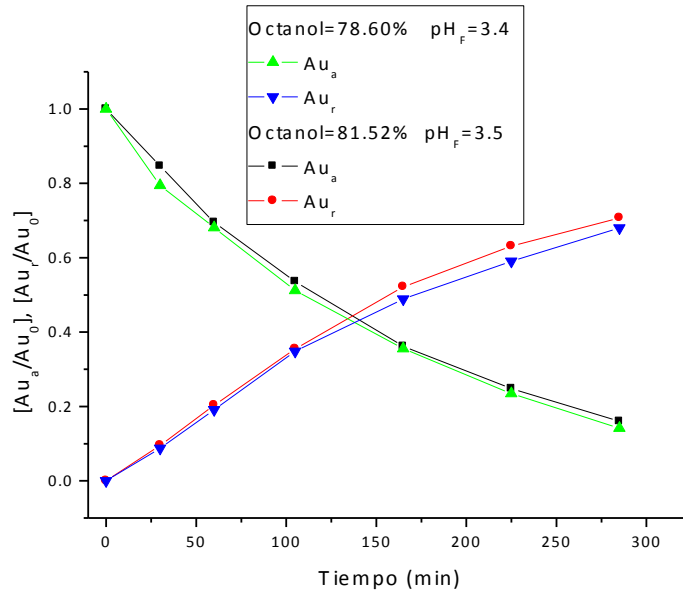


Figura V.35. Efecto de la cantidad de octanol en MPI sobre el transporte de Au(III). MPI: Octanol=78.60%, 81.52%, NPOE=15.7%, 13.58%, TAC=5.7%, 4.9%. Alimentación: [Au(III)]= 2×10^{-4} M, [HCl]=1 M. Recuperación: [NaCl]= 0.1 M $pH_F = 3.4$ para octanol=78.60%. $pH_F = 3.5$ para octanol= 81.52%

Por otra parte, es interesante comparar el comportamiento de la membrana con 59.56 % de octanol con y sin NPOE (figura V.30) en donde se puede concluir que la presencia del NPOE permite que se tenga un transporte activo para el Au(III), limitando el transporte de HCl.

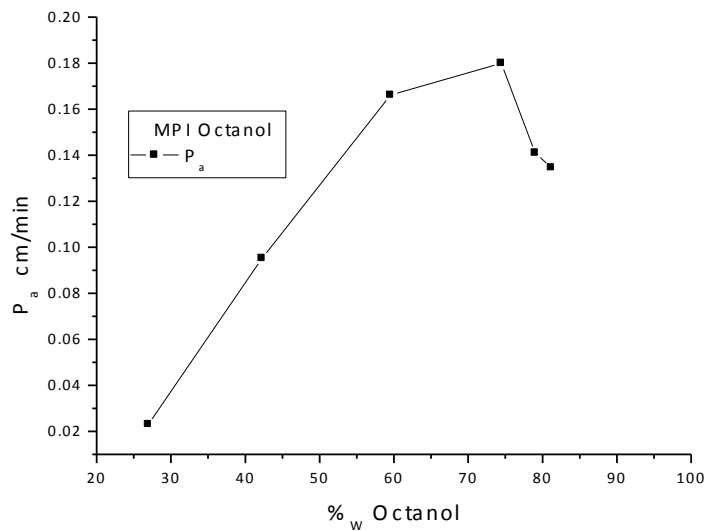


Figura V.36. Variación de la permeabilidad en la fase de la alimentación con respecto a la concentración de octanol para el transporte de Au(III) a través de la MPI. Alimentación: [Au(III)]= 2×10^{-4} M, [HCl]=1 M. Recuperación: [NaCl]= 0.1 M.

Para muy bajas concentraciones de octanol (26.88%) el transporte de Au(III) es extremadamente lento. Esto se puede deber a la coextracción de HCl por parte del octanol y a su limitada concentración. Se observa que a medida que la concentración de octanol se incrementa (59.56% y 74.42%) el transporte de Au(III) se incrementa, no se aprecia acumulación de Au(III) en la membrana y se alcanza el 50% de extracción en aproximadamente 80 min. Sin embargo, para concentraciones mayores de octanol (78.60% y 81.52%), se tiene una limitación del transporte, en este caso debido al incremento de la viscosidad del medio que conduce a la acumulación del metal en la membrana [Almeida, 2012]. Estos resultados se representan conjuntamente en la figura V.36.

V.2.1.3.2. Influencia de la concentración del plastificante.

El estudio se realizó preparando MPI en las que se mantiene constante la cantidad de polímero (TAC) y la cantidad óptima de octanol, mientras que se varía la cantidad de plastificante en el intervalo $4.17\% \leq \text{NPOE} \leq 31.14\%$. En la figura V.37, se observa que los mejores resultados se tienen para las MPI con 11.27% de plastificante ($P_a=0.154$ cm/min) y para 17.52% ($P_a=0.168$ cm/min). La MPI que presenta mejor eficiencia en el transporte del metal es la que se preparó con 17.52% de plastificante, ya que además en estas condiciones no se tiene acumulación del metal en la membrana.

A partir de estos resultados también se constata que a medida que se incrementa la cantidad de NPOE en la membrana el pH final de la solución de reextracción se incrementa, esto indica que la presencia del plastificante disminuye el transporte de HCl.

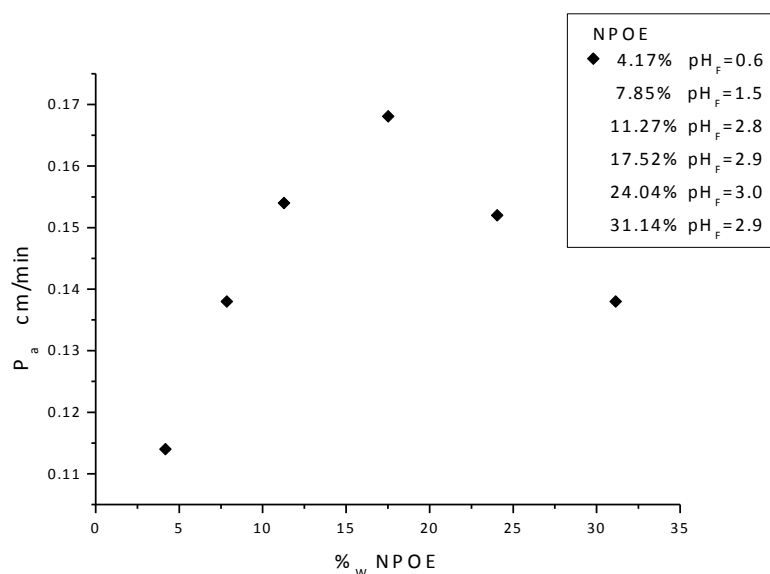


Figura V.37. Variación de la permeabilidad en la fase de la alimentación con respecto a la concentración de NPOE para el transporte de Au(III) a través de la MPI. Alimentación: $[\text{Au(III)}]= 2 \times 10^{-4}$ M, $[\text{HCl}]=1$ M. Recuperación: $[\text{NaCl}]= 0.1$ M.

V.2.1.3.3. Influencia de la concentración del TAC.

Se prepararon MPI con cantidades constantes de plastificante y de octanol mientras que se varió la cantidad del triacetato de celulosa en el intervalo de $3.61\% \leq \text{TAC} \leq 12.7\%$. Las membranas que contienen las más bajas cantidades de TAC, aunque presentan transporte de Au(III), son muy delgadas y físicamente de difícil manejo. La MPI que presenta una elevada extracción de Au(III) contiene 9.3% de triacetato de celulosa, (figura V.38); es delgada y de fácil manejo. Esta membrana tiene una $P_a=0.22$ cm/min. Por otra parte, a medida que se incrementa el contenido de TAC, las membranas se hacen más gruesas lo que dificulta el transporte de la especie metálica.

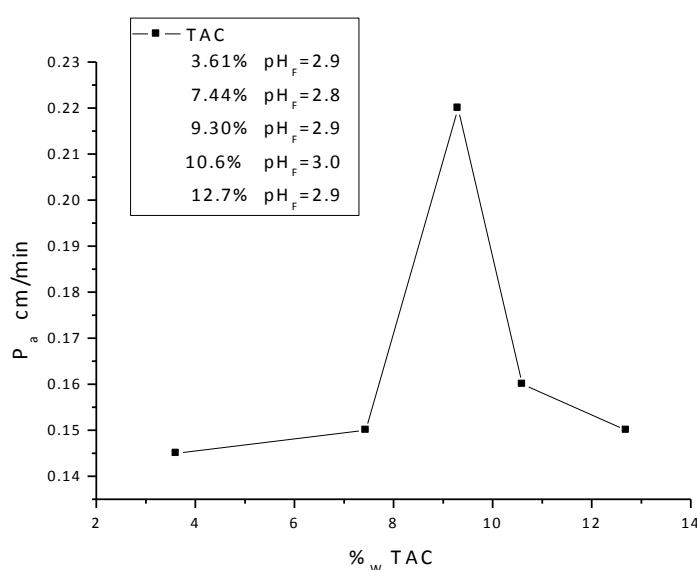


Figura V.38. Variación de la permeabilidad en la fase de la alimentación con respecto a la concentración de TAC para el transporte de Au(III) a través de la MPI. Alimentación: $[\text{Au(III)}]= 2 \times 10^{-4}$ M, $[\text{HCl}]=1$ M. Recuperación: $[\text{NaCl}]= 0.1$ M.

Por tanto, las cantidades óptimas de polímero, plastificante y acarreador para preparar una MPI que presente una elevada eficiencia en el proceso extracción-reextracción son: 9.1% TAC, 18.2% NPOE y 72.7% de octanol.

De acuerdo a Platé, (1995), el tipo de perfil mostrado en las figuras V.36 - V.38 en que se presenta un punto máximo en el transporte del metal es característico del mecanismo de transporte facilitado “tipo flujo”, en el que se forman canales de conductividad en los que la “corriente” de H^+ arrastra a los iones metálicos cargados negativamente y los transporta a través de la membrana en contra del gradiente de concentración del metal. La formación de los canales se debe a un mecanismo de intercambio iónico con el agua y entre los grupos de cadena larga de las moléculas del extractante en exceso y que no

están directamente enlazados a los átomos de metal. Este es un mecanismo de transporte iónico “cíclico” en el que se asume que el número de H^+ transportados es comparable con el de los iones metálicos. Por tanto, si el ión metálico se transfiere, el valor de pH de la solución de recuperación disminuye; incluso se ha observado una disminución de pH mayor de lo esperado. En nuestro caso, el medio concentrado en HCl provee el gradiente de concentración, el cuál es lo suficientemente elevado para soportar la corriente o el paso del protón por un largo tiempo. Además, se observó la disminución en el pH de la fase de recuperación.

V.2.1.4. Optimización de los componentes de la membrana polimérica de inclusión de decanol.

V.2.1.4.1. Influencia de la concentración del acarreador.

Se prepararon membranas con cantidades constantes de plastificante ($29.76\% \leq NPOE \leq 53.76\%$) y soporte polimérico ($10.72\% \leq TAC \leq 19.36\%$) y se varió la cantidad de decanol en 26.88%, 42.45%, 52.46% y 59.62%. En la figura V.39, se reportan los resultados obtenidos de la permeabilidad referida a la fase de alimentación. La membrana que presenta la más alta permeabilidad en la fase de alimentación corresponde a la MPI que contiene 42.45% del acarreador. El perfil mostrado corresponde al mecanismo de transporte “tipo-flujo” reportado por Platé [1995].

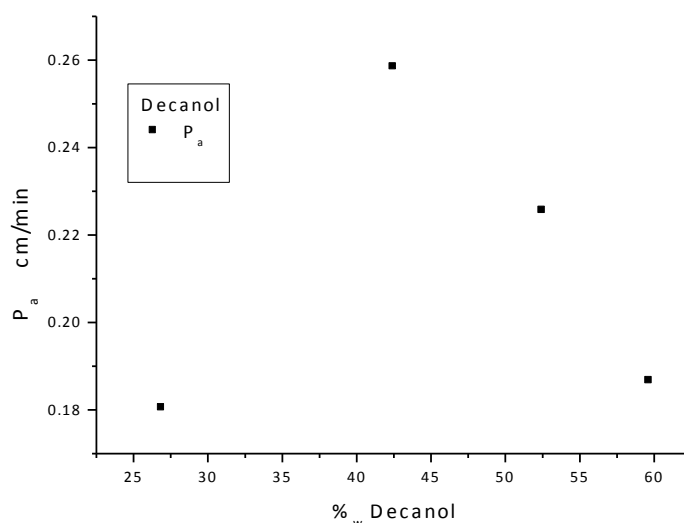


Figura V.39. Variación de la permeabilidad en la fase de la alimentación con respecto a la concentración de decanol para el transporte de Au(III) a través de la MPI. Alimentación: $[Au(III)] = 2 \times 10^{-4}$ M, $[HCl] = 1$ M. Recuperación: $[NaCl] = 0.1$ M.

V.2.1.4.2. Influencia de la concentración del plastificante.

Se prepararon varias membranas con la cantidad óptima de acarreador de 42.37% ≤decanol≤ 62.11%, con una cantidad constante de soporte polimérico de 15.26% ≤TAC≤ 22.37% y variando la cantidad de NPOE en 15.53%, 26.69%, 35.56% y 42.45%. La membrana que presenta un mejor transporte del metal corresponde a la de permeabilidad más elevada. Por lo tanto, en este caso, la membrana más eficiente contiene 26.69% de plastificante (figura V.40).

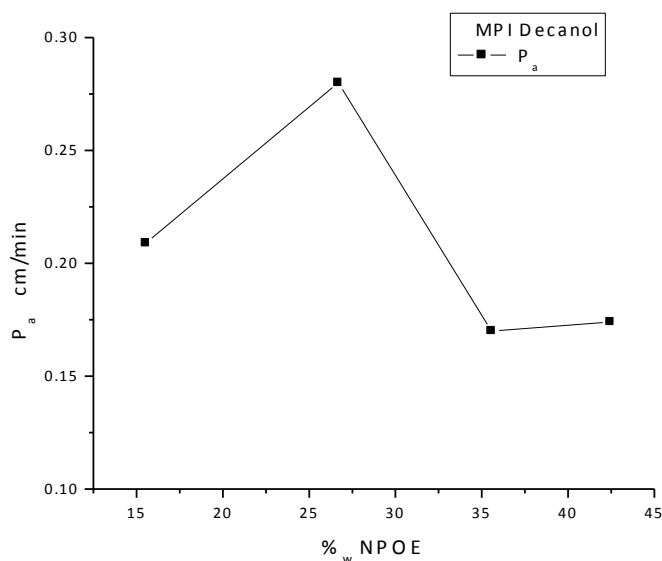


Figura V.40. Variación de la permeabilidad en la fase de la alimentación con respecto a la concentración de NPOE para el transporte de Au(III) a través de la MPI. Alimentación: $[Au(III)] = 2 \times 10^{-4}$ M, $[HCl] = 1$ M. Recuperación: $[NaCl] = 0.1$ M.

V.2.1.4.3. Influencia de la concentración del TAC.

Considerando las cantidades óptimas de decanol y 2-nitrofenil octil éter encontradas, se prepararon membranas con cantidades constantes de acarreador (53.77% ≤decanol≤ 58.82%) y de plastificante (26.88% ≤NPOE≤ 29.42%), variando la cantidad del triacetato de celulosa (TAC: 11.76%, 14.28%, 16.66%, 19.35%). La membrana polimérica que presenta un mejor transporte de Au(III) corresponde a la MPI que contiene 16.48% de triacetato de celulosa (figura V.41).

Concluyendo, las cantidades óptimas de polímero, plastificante y acarreador para preparar una MPI con decanol que presente una elevada eficiencia en el proceso continuo de extracción-reextracción son: 16.7% TAC, 27.7% NPOE y 55.6% decanol, respectivamente.

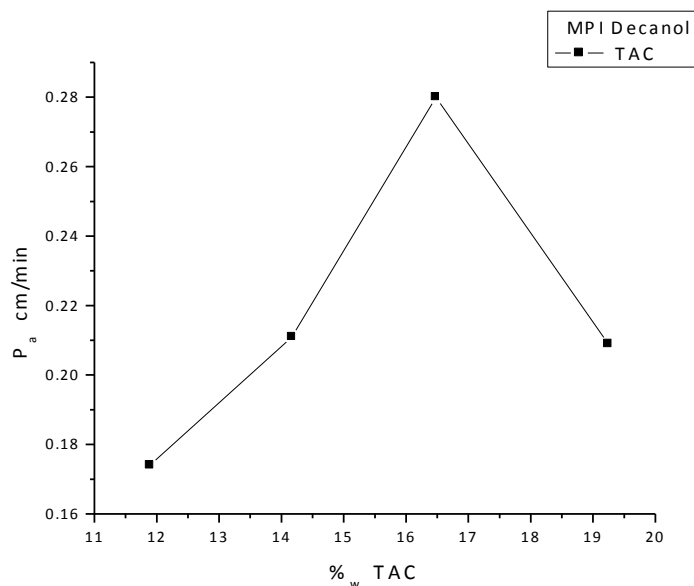


Figura V.41. Variación de la permeabilidad en la fase de la alimentación con respecto a la concentración de TAC para el transporte de Au(III) a través de la MPI. Alimentación: $[Au(III)] = 2 \times 10^{-4}$ M, $[HCl] = 1$ M. Recuperación: $[NaCl] = 0.1$ M.

V.2.1.5. Optimización de los componentes de la membrana polimérica de inclusión de dodecanol.

Para obtener la composición de la MPI de dodecanol se tomaron en cuenta los resultados previos obtenidos con el octanol y decanol, Por ello, en este caso, se optimizó únicamente la cantidad de acarreador, manteniendo constantes la cantidad de NPOE y de TAC.

V.2.1.5.1. Influencia de la concentración del acarreador.

En estas membranas podemos observar que el transporte de Au(III) se favorece conforme se incrementa la cantidad de dodecanol hasta alcanzar un valor máximo y después disminuye (figura V.42). Este tipo de perfil, es indicativo de que no se dispone de un amplio intervalo de composición respecto al contenido de dodecanol. Así entonces, la membrana que presenta el máximo de transporte contiene un 28.3% de acarreador, 24.5% TAC y 47.2% NPOE. También en este caso, el perfil mostrado corresponde al mecanismo de transporte “tipo-flujo” reportado por Platé (1995).

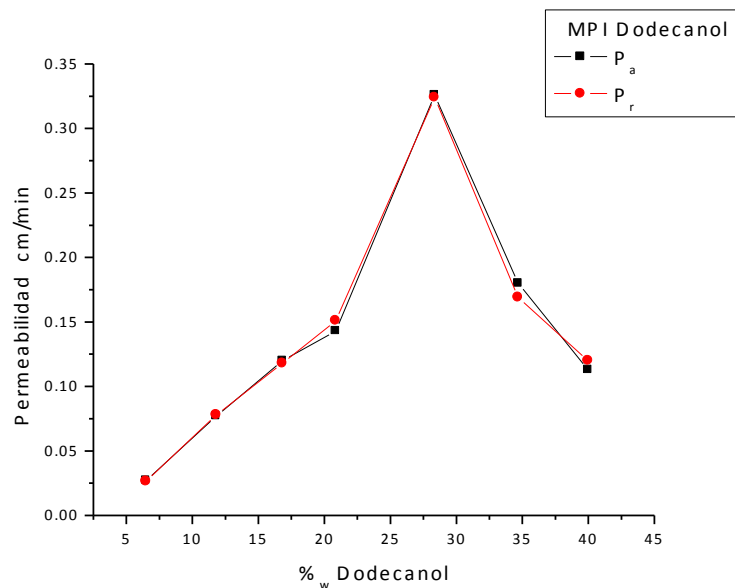


Figura V.42. Efecto de la cantidad de dodecanol en MPI sobre el transporte de Au(III). MPI: 6.49% ≤Dodecanol≤ 39.68%, 9.98% ≤NPOE≤ 61.73%, 20.64% ≤TAC≤ 32.10%.Alimentación: [Au(III)]= 2 x 10⁻⁴ M, [HCl]=1 M. Recuperación: [NaCl]= 0.1 M

V.2.1.5.2. Influencia de la concentración de Au(III) en la alimentación.

Con miras a la aplicación de la membrana de dodecanol en ensayos de estabilidad y preconcentración, se realizó el estudio de la variación de concentración del metal en la fase de alimentación. El contenido de Au(III) se varió en el intervalo 2 x 10⁻⁴ M ≤ [Au(III)] ≤ 0.001 M en HCl 1 M como fase de alimentación y una solución de NaCl 0.1 M como fase de recuperación. La composición de la membrana corresponde a: TAC ≈ 25%, NPOE ≈ 47% y dodecanol ≈ 28%. La tabla V.12, indica los porcentajes de oro obtenidos en cada fase después de operar durante un tiempo determinado. Los resultados muestran que el transporte del metal disminuye y se hace más lento conforme se incrementa la concentración de Au(III) en la alimentación. De hecho, se concluye que el sistema es eficiente en la separación del oro cuando la concentración de Au(III) en HCl 1 M aumenta de 2 x 10⁻⁴ M a 6 x 10⁻⁴ M.

Tabla V.12. Influencia de la concentración de Au(III) en la solución de alimentación. MPI: Dodecanol= 28.6%, NPOE: 47.6%, TAC= 23.8%. Medios: alimentación: [HCl]=1 M, recuperación: [NaCl]= 0.1 M.

Co [Au(III)] inicial (M)	Tiempo de operación (min)	% Au (III) Alimentación	% Au (III) recuperación
0.0002	370	1	99
0.0004	460	1	99
0.0006	460	3	98
0.001	460	6	95

V.2.1.5.3. Estudio de preconcentración.

Tal como se muestra más adelante en el estudio de estabilidad (figuras V.47, V.48 y V.49); ésta disminuye en el orden dodecanol>decanol> octanol; siendo interesante observar el comportamiento de preconcentrar el Au(III) en la solución de recuperación utilizando la MPI optimizada de dodecanol. La MPI utilizada tenía una composición de: 28.2% dodecanol, 47.2% NPOE y 24.6% TAC. La solución de alimentación contenía una concentración de $[Au(III)]=2 \times 10^{-4}$ M en HCl 1 M y la solución de recuperación utilizada fue NaCl 0.1 M. Cada ciclo de trabajo fue de 360 min y para estudiar el efecto de preconcentración, en cada ciclo se utilizaba una solución “fresca” de alimentación, mientras que como solución de recuperación se empleaba la solución remanente del ciclo anterior, que contenía el Au(III) separado en el medio de NaCl 0.1 M. Se realizaron 6 ciclos de preconcentración y los resultados se muestran en la tabla V.13, la que indica que a partir del cuarto ciclo, el sistema disminuye su eficiencia y se presenta acumulación de Au(III) en la membrana.

Tabla V.13. Evolución de concentraciones para 6 ciclos de preconcentración.

No. de ciclo	Co (M)	F/Co	S/Co
1	2.02×10^{-4}	0.03	0.97
2	2.02×10^{-4}	0.08	1.90
3	2.02×10^{-4}	0.13	2.75
4	2.02×10^{-4}	0.15	3.30
5	2.02×10^{-4}	0.19	3.90
6	2.02×10^{-4}	0.27	4.60

V.2.1.6. Estudio de selectividad de las membranas poliméricas.

V.2.1.6.1. Selectividad de una MPI de octanol.

La membrana polimérica optimizada (72.7% octanol, 18.2% NPOE y 9.1% TAC) se sometió a estudios de selectividad con metales que se encuentran asociados al oro, tanto en fuentes primarias, como lo son los lodos anódicos residuales de la refinación electrolítica del cobre y los concentrados minerales de la etapas finales de la metalurgia extractiva de metales (Cu y Ag), o bien; en fuentes secundarias en donde tienen relevancia los desperdicios de circuitos electrónicos, en los que el oro se asocia al Cu, Ag, Fe, Pd, Pt.

Para este estudio de selectividad se manejaron dos mezclas que contienen Au(III), Pd(II), Pt(IV) y Cu(II), una de ellas con los metales en la misma relación estequiométrica (1:1) y la otra en la que únicamente el cobre se adiciona en una proporción de 90 veces más. Está última mezcla trata de simular las condiciones en las que se encuentran los metales preciosos en una matriz de cobre, semejante a las condiciones presentes en lodos anódicos o en aleaciones o recubrimientos que se emplean en circuitos electrónicos. Los resultados muestran que es posible separar al Au(III) del Pd(II), Pt(IV) y Cu(II) en medios de ácido clorhídrico, tanto HCl 1 M como HCl 5.25 M. Las figuras V.43 y V.44, muestran la separación

selectiva de Au(III) con la MPI de octanol del Pd(II), Pt(IV) y Cu(II) en medios concentrados de HCl 5.25 M; mientras que la figura V.45 representa la separación en HCl 1 M. En todos los casos se empleó como fase de recuperación NaCl 0.1 M.

En otro ensayo de selectividad, se estudió la extracción de fierro(III) en medios de HCl 1 M. La membrana de octanol no transportó el fierro. La alimentación contenía $[Fe(III)] = 2 \times 10^{-4}$ M ó en una concentración 100 veces mayor equivalente a 0.02 M en HCl 1 M y la solución de recuperación fue NaCl 0.1 M. En otra experiencia similar y a las mismas concentraciones, se demostró que la MPI de octanol no transporta Pb(II).

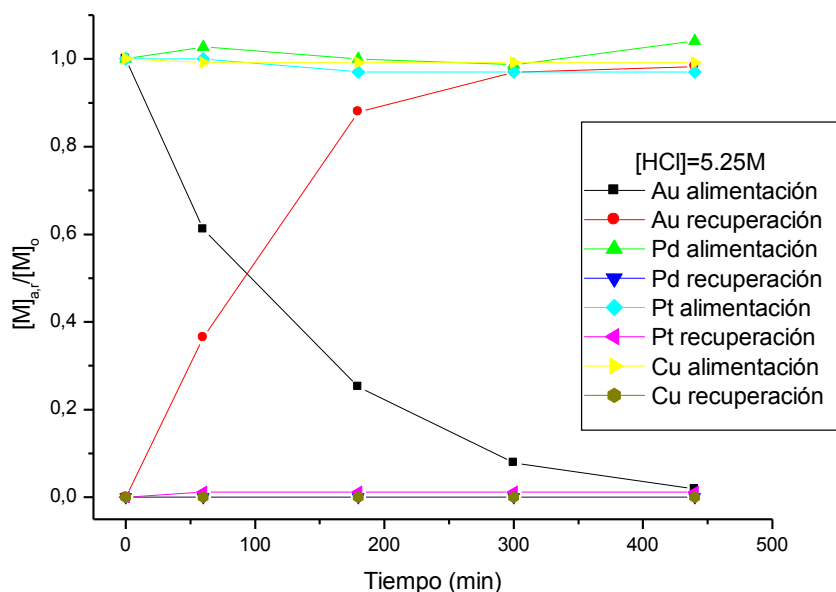


Figura V.43. Transporte de Au(III), Pd(II), Pt(IV) y Cu(II) a través de una MPI de octanol. MPI: Octanol=72.3%, NPOE=18.3%, TAC=9.4%. Alimentación: $[Au(III)] = [Pd(II)] = [Pt(IV)] = [Cu(II)] = 2 \times 10^{-4}$ M, $[HCl] = 5.25$ M. Recuperación: $[NaCl] = 0.1 M$.

Por lo tanto, la MPI de octanol es selectiva para separar el Au(III) del Pd(II), Pt(IV), Cu(II), Fe(III) y Pb(II) en medios de ácido clorhídrico.

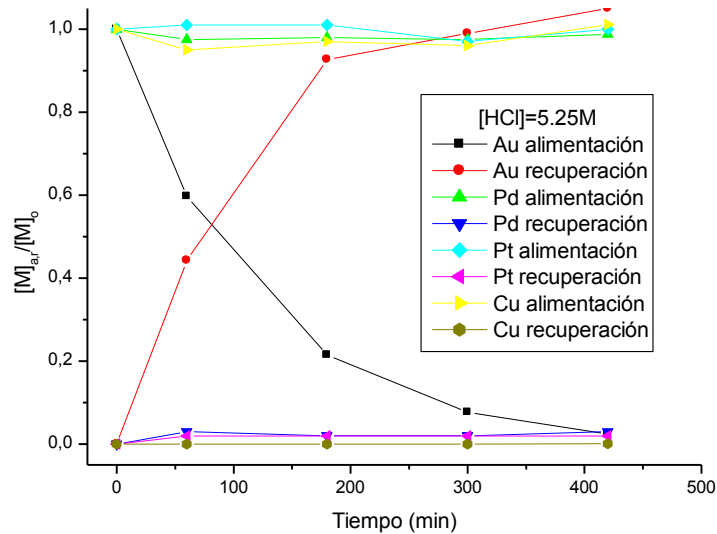


Figura V.44. Transporte de Au(III), Pd(II), Pt(IV) y Cu(II) a través de una MPI de octanol. MPI: Octanol=72.4%, NPOE=18.2%, TAC=9.4%. Alimentación: [Au(III)]=[Pd(II)]=[Pt(IV)]= 2×10^{-4} M, [Cu(II)]=0.018 M, [HCl]=5.25 M. Recuperación: [NaCl]=0.1 M.

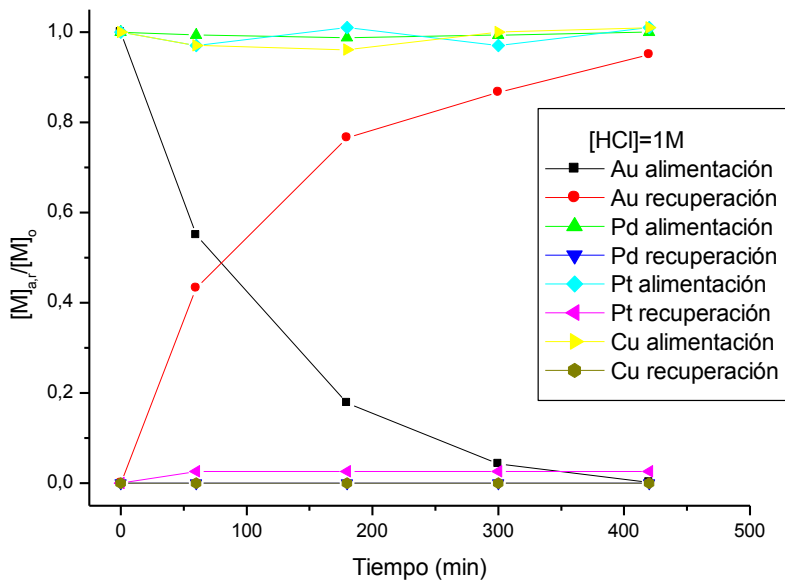


Figura V.45. Transporte de Au(III), Pd(II), Pt(IV) y Cu(II) a través de una MPI de octanol. MPI: Octanol=72.7%, NPOE=18.1%, TAC=9.2%. Alimentación: [Au(III)]=[Pd(II)]=[Pt(IV)]= 2×10^{-4} M, [Cu(II)]=0.018 M, [HCl]=1 M. Recuperación: [NaCl]=0.1 M.

V.2.1.6.2. Selectividad de una MPI de dodecanol.

Así mismo se estudió la selectividad de la MPI optimizada de dodecanol en la separación de Au(III) del Pd(II) y Pt (IV) en una matriz de Cu(II). La figura V.46, muestra el transporte eficiente y separación de Au(III) del Pd(II), Pt(IV) y Cu(II) en medio concentrado de HCl 5.25 M con la MPI de dodecanol empleando como fase de recuperación NaCl 0.1 M.

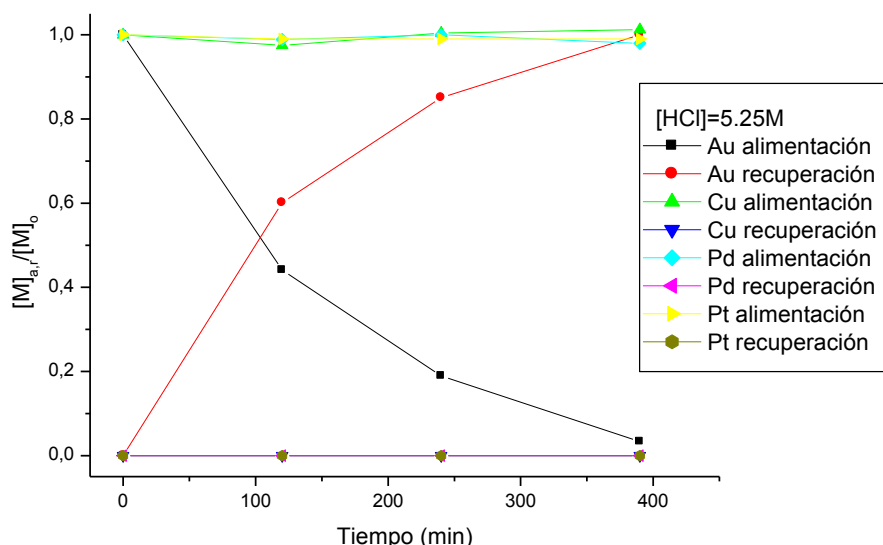


Figura V.46. Transporte de Au(III), Pd(II), Pt(IV) y Cu(II) a través de una MPI de dodecanol. MPI: Dodecanol=28.6%, NPOE=47.1%, TAC=24.3%. Alimentación: [Au(III)]=[Pd(II)]=[Pt(IV)]= 2×10^{-4} M, [Cu(II)]=0.016 M, [HCl]=5.25 M. Recuperación: [NaCl]=0.1 M.

V.2.1.7. Estudio de la estabilidad de las membranas poliméricas.

Se estudió la estabilidad de las membranas poliméricas de inclusión de octanol, decanol y dodecanol sometiénolas a varios ciclos de reuso. En cada ciclo de 360 min se emplearon soluciones recientes de alimentación y recuperación. La solución de alimentación contenía [Au(III)]= 2×10^{-4} M en medios de ácido clorhídrico 1 M. Como solución de recuperación se utilizó NaCl 0.1 M. La composición de las membranas utilizadas corresponde a las de composición óptima de acarreador, plastificante y soporte polimérico encontrada para cada alcohol. Las figuras V.47, V.48 y V.49 muestran el porcentaje de Au(III) que permanece en las fases de alimentación y recuperación en cada ciclo de operación. La membrana con octanol (figura V.47) no es estable ya que únicamente se puede utilizar 1 ciclo en el que se separa el 99% del metal. Los resultados de la membrana con decanol (figura V.48) indican que el transporte disminuye de manera importante en el cuarto ciclo de uso.

Esta disminución en el transporte del metal que se presenta en las membranas de octanol y decanol, se explica por la pérdida del acarreador en la membrana que puede atribuirse a la solubilidad que presentan en las fases acuosas (tabla V.14) y/o a la agitación del sistema. Los valores de % Au(III) en las fases de alimentación y recuperación observadas al término de cada ciclo permiten indicar que la MPI de dodecanol es la más estable, ya que mantiene su misma capacidad de extracción en 8 ciclos de reuso (figura V.49). Con el fin de determinar si la disminución en el transporte del metal se debe a la pérdida del acarreador en las membranas, se sometieron éstas después de utilizarse a un estudio de espectroscopía de IR.

Tabla V.14. Propiedades físicas del octanol, decanol y dodecanol.

ACARREADOR	DENSIDAD g/mL	SOLUBILIDAD g/100 g H ₂ O
OCTANOL	0.8258	0.06
DECANOL	0.8297	INSOLUBLE
DODECANOL		INSOLUBLE

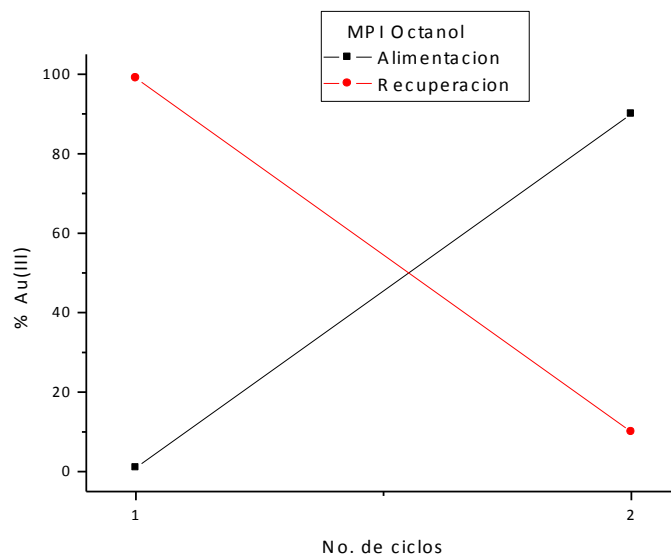


Figura V.47. Estudio de la estabilidad de la MPI con octanol.

MPI: Octanol=72.5%, NPOE=18.2%, TAC=9.3%.

Alimentación: [Au(III)]= 2×10^{-4} M, [HCl]=1 M. Recuperación: [NaCl]=0.1 M.

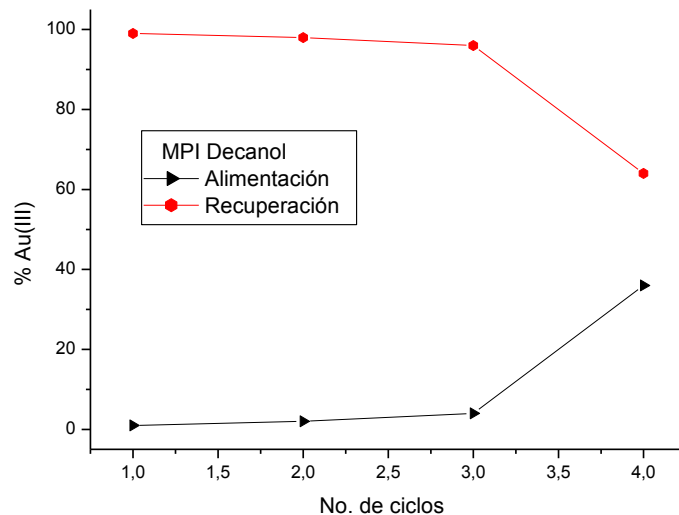


Figura V.48. Estudio de la estabilidad de la MPI con decanol.
 MPI: Decanol=55.5%, NPOE=27.7%, TAC=16.8%.
 Alimentación: [Au(III)]= 2×10^{-4} M, [HCl]=1 M. Recuperación: [NaCl]=0.1 M.

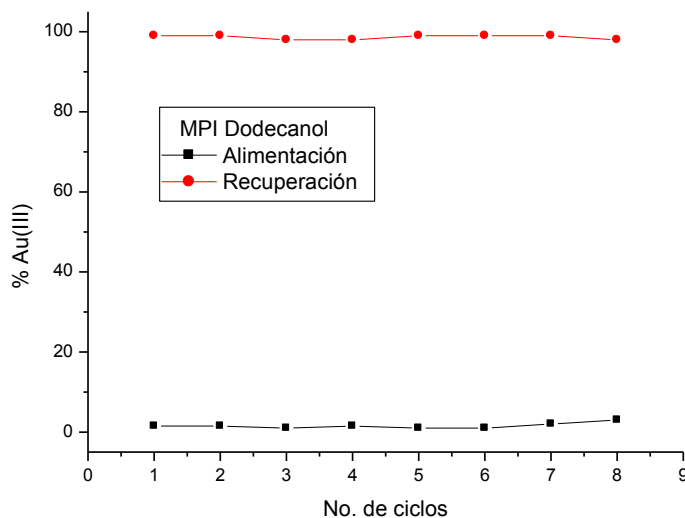


Figura V.49 Estudio de la estabilidad de la MPI con dodecanol.
 MPI: Dodecanol=28.4%, NPOE=47.2%, TAC=24.4%.
 Alimentación: [Au(III)]= 2×10^{-4} M, [HCl]=1 M. Recuperación: [NaCl]=0.1 M.

V.2.1.7.1. Determinación de la pérdida de acarreador en las membranas por FTIR-ATR mediante análisis quimiométrico.

Las características de los métodos de IR empleados y los parámetros más importantes se indican en el Anexo III.

La pérdida del acarreador en las membranas después de reutilizarlas durante varios ciclos en la prueba de estabilidad, se evidenció mediante análisis quimiométrico por espectroscopía de infrarrojo. El equipo utilizado fue un espectrofotómetro de FTIR, Perkin Elmer, Spectrum GX, con un accesorio de ATR (Reflectancia Total Atenuada) de diamante DuraSampl IR II de SensIR Technologies. Las membranas se analizaron por triplicado mediante la técnica de reflectancia especular y el análisis cuantitativo se realizó con la herramienta quimiométrica spectrum quant+.

Para obtener las curvas de calibración se prepararon un número importante de estándares diferentes con cantidades constantes de plastificante (NPOE) y de soporte polimérico (TAC) y variando la cantidad de acarreador (mg de alcohol) en los siguientes intervalos: $24.9 \text{ mg} \leq \text{octanol} \leq 225 \text{ mg}$, $10.7 \text{ mg} \leq \text{decanol} \leq 120.1 \text{ mg}$, $5 \text{ mg} \leq \text{dodecanol} \leq 46.8 \text{ mg}$.

La curva de calibración se basa en el modelo final de regresión y se representa por la cantidad estimada de acarreador (mg) vs cantidad especificada de acarreador (mg). Las curvas de calibración para el octanol, decanol y dodecanol se muestran en las figuras V.50, V.51 y V.52, respectivamente. Las membranas con composición óptima de cada acarreador utilizadas en el estudio de estabilidad fueron sometidas al análisis de predicción.

La membrana de octanol se utilizó en dos ciclos de operación y cumplía con la siguiente composición: 72.5% octanol, 18.2% NPOE y 9.3% TAC. El análisis de predicción de esta membrana con octanol contiene un promedio de 33.4 mg, es decir se tiene una pérdida del 83.3% del octanol que inicialmente estaba en la membrana. Por tanto, si el transporte de Au(III) a través de la membrana depende de la cantidad del acarreador (figura V.47), al disminuir éste en forma importante, el metal no se transporta y el sistema deja de ser eficiente.

Por otra parte, la membrana polimérica de inclusión con decanol empleada en la prueba de estabilidad cumplía con la siguiente composición: 55.5% decanol, 27.7% NPOE y 16.8% TAC. El análisis de predicción que se realizó a la MPI de decanol utilizada en el estudio de estabilidad, indica que la membrana contiene 65 mg del acarreador, dando como resultado una pérdida de decanol en la membrana del 35%, lo que concuerda con el comportamiento del transporte mostrado en la figura V.48, ya que esta pérdida de acarreador influye en la capacidad de la membrana para transportar el metal.

Respecto a la membrana polimérica de inclusión óptima de dodecanol, ésta demostró ser eficiente en el transporte de Au(III) en medios de HCl y estable; por lo que se asume que la membrana no debe presentar pérdidas de acarreador apreciables. Con el fin de obtener los cambios de composición de dodecanol en función del número de ciclos, se prepararon 6 membranas con una composición de 47% NPOE, 25% TAC y 28% dodecanol, las cuales se sometieron a 1, 2, 3, 4, 5 o 6 ciclos de operación, respectivamente. A cada una de las membranas obtenidas después del ensayo de estabilidad, se les realizó el análisis de predicción.

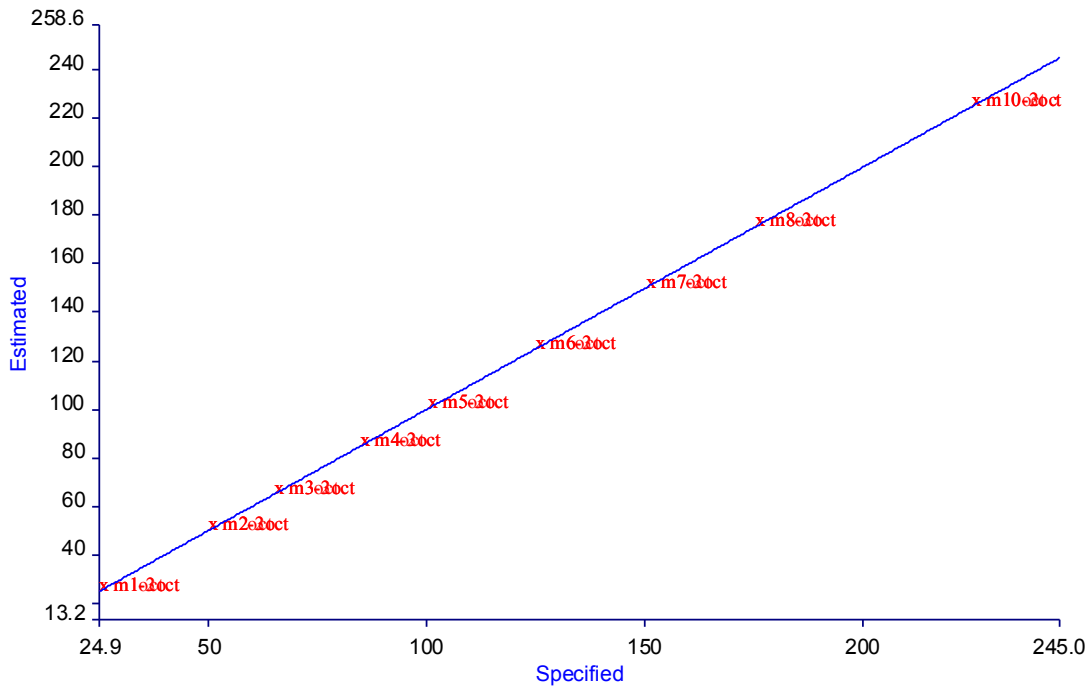


Figura V.50. Curva de calibración para el octanol obtenida por IR. Cantidad estimada de octanol (mg) vs cantidad especificada de octanol (mg).

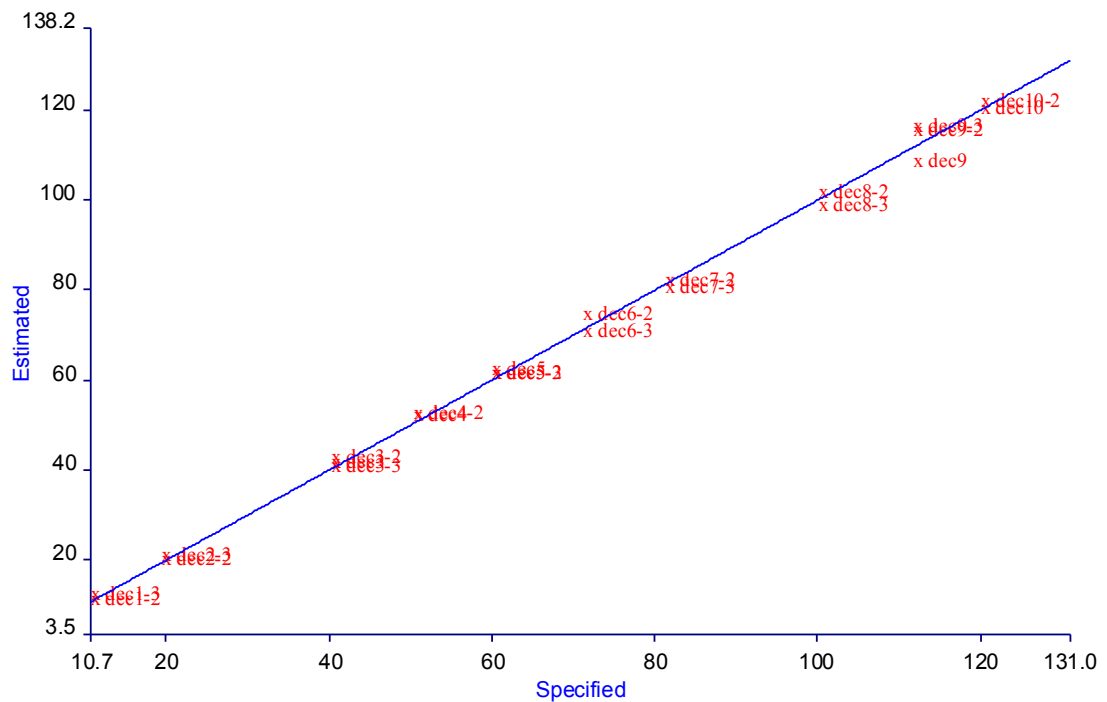


Figura V.51. Curva de calibración para el decanol obtenida por IR. Cantidad estimada de decanol (mg) vs cantidad especificada de decanol (mg).

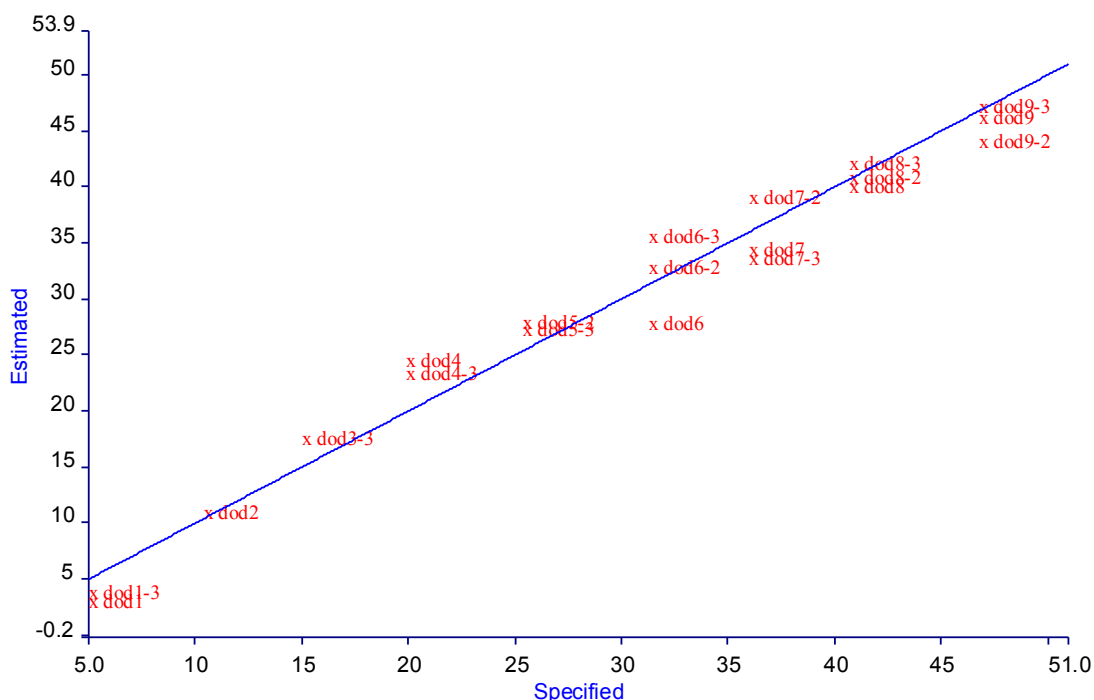


Figura V.52. Curva de calibración para el dodecanol obtenida por IR. Cantidad estimada de dodecanol (mg) vs cantidad especificada de dodecanol (mg).

El análisis de predicción realizado por quintuplicado a cada una de las membranas se reporta en la tabla V.15, indicando el contenido de dodecanol que permanece en la membrana después de los ciclos de trabajo y el porcentaje en peso de pérdida del acarreador.

Tabla V.15. Contenido de acarreador y porcentaje de pérdida en las MPI de dodecanol utilizadas en pruebas de estabilidad.

No. de ciclos	Dodecanol, mg	%pérdida
1	26	13 ± 2
2	25	16 ± 2
3	26	13 ± 3
4	25	16 ± 2
5	24	20 ± 2
6	26	13 ± 3

Tal como lo muestran los resultados de la tabla V.15, el porcentaje promedio de pérdida es 15.1% y es inferior al del octanol y decanol; por lo que la cantidad de dodecanol que permanece en la membrana es cercana a la cantidad total inicial de acarreador y permite el eficiente transporte del metal aún en varios ciclos de reuso, explicando así la estabilidad que presenta la MPI de dodecanol.

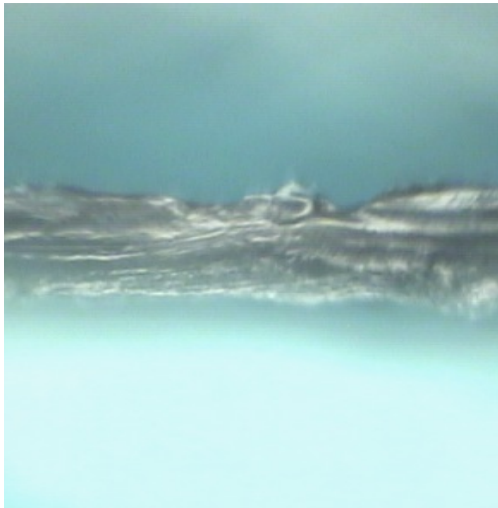
Los resultados obtenidos del análisis quimiométrico confirman así el decremento en la solubilidad de los acarreadores en las fases acuosas con el aumento en su cadena hidrocarbonada.

V.2.1.8. Determinación del espesor de las MPI de octanol, decanol y dodecanol.

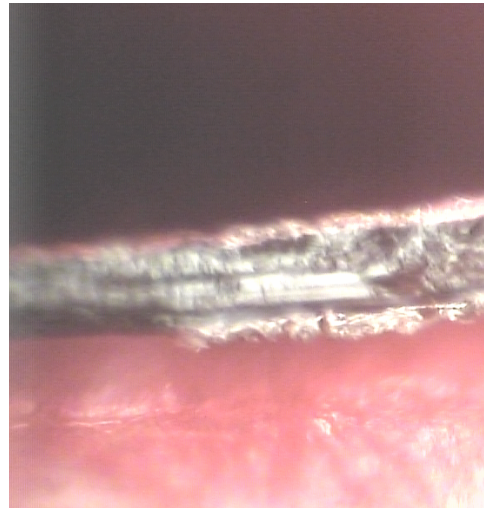
El estudio del espesor de las membranas poliméricas óptimas de octanol, decanol y dodecanol se realizó empleando el equipo de microscopía de FTIR operándolo por la técnica de reflexión visible. El microscopio incluye una cámara y un sistema de video que permite magnificar la imagen de cualquier punto de interés de la muestra. En las imágenes que se obtienen se observa el montaje de la membrana entre dos placas de papel con un color contrastante, de tal forma que se pueda realizar la medición del espesor de la membrana en las mejores zonas a lo largo del montaje. El espesor obtenido, que se reporta es un valor promedio de al menos 10 mediciones para cada membrana y corresponde a membranas que no son delgadas, particularmente la de octanol. Los resultados obtenidos se indican en la tabla V.16 y las imágenes en la figura V.53.

Tabla V.16. Espesor de las MPI óptimas

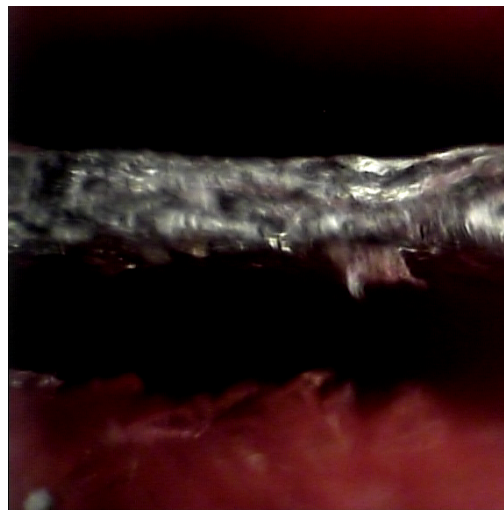
ACARREADOR	COMPOSICION (%)	ESPESOR (μm)
OCTANOL	9.1% TAC 18.2% NPOE 72.7% OCTANOL	80.4 \pm 4.9
DECANOL	16.7% TAC 27.7% NPOE 55.6% DECANOL	72.5 \pm 5.8
DODECANOL	24.5% TAC 47.2% NPOE 28.3% DODECANOL	54.3 \pm 3.1



a) MPI de octanol



b) MPI de decanol



c) MPI de dodecanol

Figura V.53. Imágenes obtenidas por microscopía FTIR de las MPI óptimas de a) octanol, b) decanol y c) dodecanol.

V.2.2. MPI empleando como acarreador ω -tiocaprolactama.

V.2.2.1. Influencia del acarreador.

Para estudiar la permeabilidad de las membranas de ω -tiocaprolactama se prepararon diferentes membranas poliméricas de inclusión con cantidad constante de triacetato de celulosa (0.03 g) y de nitrofeniloctil éter (0.05 g), pero variando la cantidad de ω -tiocaprolactama. Se observó (figura V.54) que el transporte de Au(III) disminuye drásticamente con las concentraciones más elevadas utilizadas de acarreador, fenómeno que se tiene debido a problemas de solubilidad de la ω -tiocaprolactama en la membrana. Por otra parte, la composición de la fase de recuperación se varió para observar la influencia en el transporte de oro a través de la membrana; en particular (figura V.55), el transporte de Au(III) se incrementó al 60% cuando se utilizó como fase de reextracción una solución 0.01 M de KI en HCl 0.01 M, presentándose también acumulación en la membrana [Mercader F., 2005]. En conclusión, las MPI con ω -tiocaprolactama presentan un lento transporte del oro y acumulación en la membrana.

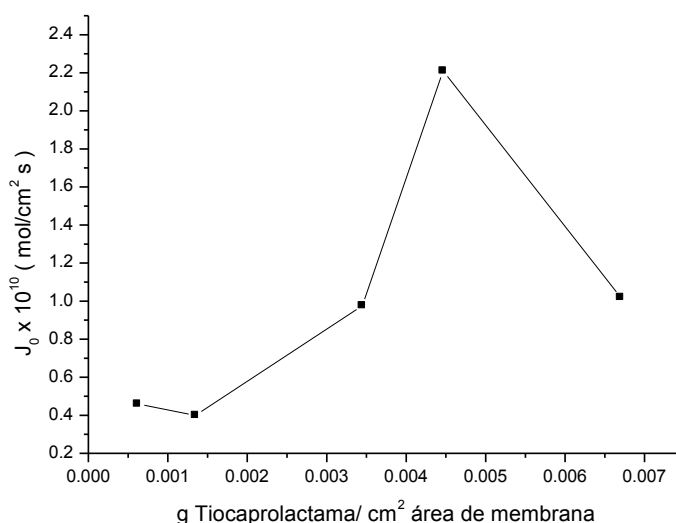


Figura V.54. Flujo inicial (lado de la alimentación) a través de las MPI ($J_0 = P_a \times [Au(III)]_{a,0}$) para membranas conteniendo diferentes cantidades de ω -tiocaprolactama. Alimentación: $[Au(III)] = 1 \times 10^{-4}$ M en HCl 1 M. Recuperación: NaCl 0.1 M.

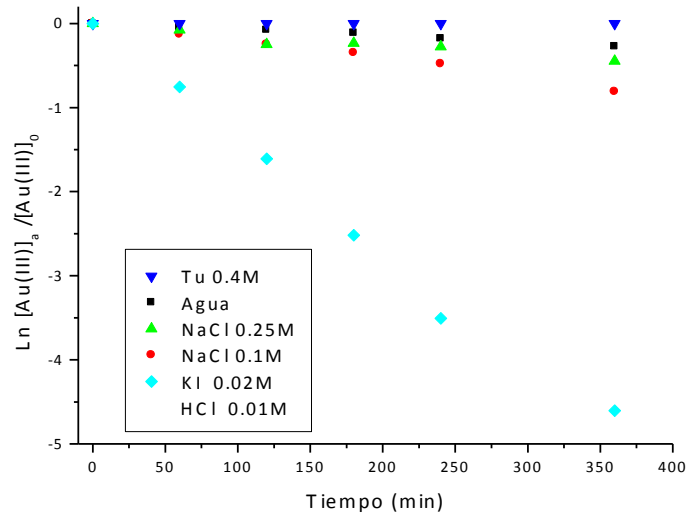


Figura V.55. Efecto en la permeabilidad del lado de la alimentación de diferentes reactivos reextractantes para el transporte de Au(III) en MPI. Alimentación: 2×10^{-4} M en HCl 1 M.

V.3. Aplicación a una muestra real.

Hoy día, las técnicas hidrometalúrgicas muestran avances para la recuperación de trazas de oro en diferentes matrices mediante procesos de lixiviación y extracción por disolventes. El desarrollo alcanzado se debe en gran medida a la desventaja que representa la expulsión de gases tóxicos a la atmósfera en los procesos pirometalúrgicos. El fin, es producir oro de alta pureza a partir de fuentes que contienen plata, cobre y metales preciosos o metales del grupo del platino con un amplio intervalo de contenido de oro. Así tenemos, la extracción y recuperación de Au de desechos sólidos de electrorefinación en medio de HCl 2M utilizando Aliquat 336 en keroseno [Saleh, 2001]. El licor se somete a cloración con gas cloro. Se recupera el 99% del Au presente en la fase orgánica, el cual se reextrae con tiourea. El Au(III) contenido en la reextracción se reduce a Au y éste se recupera como polvo metálico. Por otra parte, Ubaldini, [Ubaldini,2000]; desarrolla un proceso de recuperación de oro contenido en la stibnita (Sb_2S_3) utilizando como agente lixivante el cianuro. Se alcanza un 75% de recuperación con un pretratamiento químico alcalino del concentrado mineral seguido por el tratamiento convencional para la extracción de oro que consiste en la cianuración, adsorción del oro/desorción y electrorefinación.

Con el objetivo de aplicar a una muestra real el método de separación desarrollado por membranas poliméricas de inclusión con dodecanol como acarreador selectivo de Au(III), se utilizó desecho sólido de material electrónico (PWB, del inglés printed wiring boards). Una tarjeta del circuito electrónico de un ordenador se destruyó y se recuperaron las diferentes terminales e hilos metálicos conductores que la componen. Una pesada de 0.4952 g de la muestra así obtenida se disolvió con agua regia, se filtró, aforó a 10 mL y analizó por AES-ICP (espectrometría de emisión atómica con plasma acoplado por inducción). Los resultados del análisis semicuantitativo que se obtuvieron empleando el software IMAGE indican la siguiente composición en %p/p: Fe 0.01, Au 0.09, Ag 0.001, Cd 0.0002, Co 0.001, Cu 44.5, Ni 0.9, Pb 0.1, Sn 0.6, Zn 7.9, Pt 0.007.

Tomando en cuenta la composición de la PWB, para el proceso de separación de oro de este deshecho sólido electrónico se propusieron dos etapas de lixiviación, la primera con una solución de ácido nítrico para remover el cobre y otros metales y después con agua regia (mezcla de 3 partes en volumen de HCl con una parte de HNO_3) para disolver el oro y metales del grupo del platino. Finalmente, se realiza la separación del Au(III) utilizando una MPI con dodecanol como acarreador selectivo. Por tanto, se pesaron 10.9726 g de muestra, se agregaron 100 mL de HNO_3 1:1 y se digirieron por 9 horas. Se filtró y lavó el residuo con agua nanopura. Posteriormente, el residuo se disolvió con 30 mL de agua regia mediante calentamiento por 5 horas. Finalmente se aforó a 100 mL con agua nanopura. El contenido en Au(III) se analizó por espectrofotometría de absorción atómica y se obtuvo la siguiente composición en %p/p: Au 0.107, Cu 0.055, lo cual indica que al proponer las dos etapas de lixiviación se obtiene el oro en una matriz con un contenido de cobre mucho menor que el original. No se detectó contenido de paladio y platino al realizar la medición por AAS.

La etapa de separación de Au(III) en medio de HCl se realizó en 1 ciclo de operación de 535 min mediante una celda de dos compartimentos con una membrana polimérica de inclusión de composición: 24.2% TAC, 47.3% NPOE y 28.5% dodecanol. El filtrado obtenido de la digestión en agua regia se empleó como solución de alimentación y como solución de recuperación se utilizó NaCl 0.1 M. La separación del metal fue efectiva, teniéndose un 99% de oro en la solución de recuperación en 400 min de operación de la celda, mientras que el Cu(II) no se transporta. Este resultado se ilustra en la figura V.56.

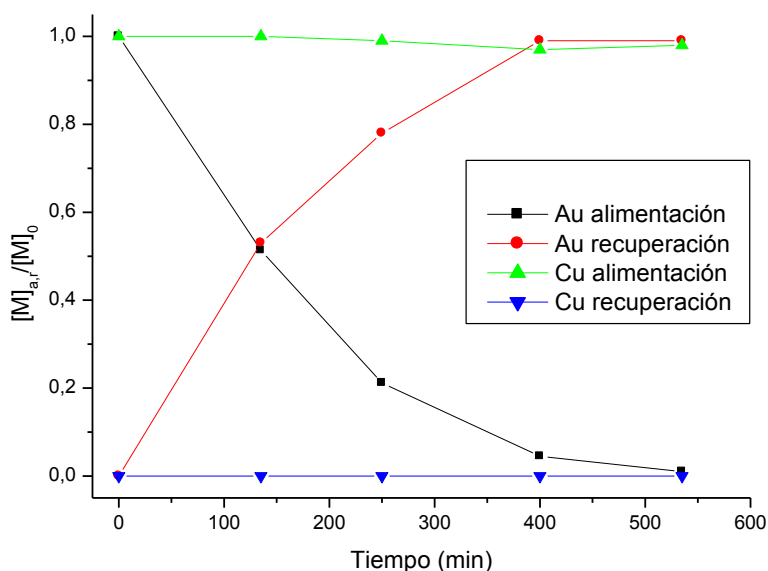


Figura V.56. Separación selectiva Au(III)/Cu(II) en medio HCl de una muestra obtenida a partir de desechos sólidos de material electrónico (PWB). Composición MPI: TAC=24.2%, NPOE=47.3%, dodecanol=28.5%. Alimentación: $[Au(III)]=6.04 \times 10^{-4}$ M. Recuperación: $[NaCl]=0.1$ M.

VI. CONCLUSIONES

Se desarrollaron procesos de separación empleando extractantes novedosos y/o comerciales por el método de extracción líquido-líquido y membranas poliméricas de inclusión para la separación de trazas de Au(III) ($1 \text{ mM} \leq [\text{Au(III)}] \leq 2 \text{ mM}$) de medios concentrados de ácido clorhídrico.

Los diferentes sistemas de estudio por extracción líquido-líquido, ω -tiocaprolactama, Kelex 100 y octanol, mostraron una rápida y eficiente separación del metal con elevados porcentajes de extracción en una sola etapa de extracción. En particular, la ω -tiocaprolactama es un extractante selectivo para separar mezclas Au(III)/Cu(II). Además, el octanol usado como modificador en presencia de Kelex 100 como extractante, presenta un efecto sinérgico y evita la formación de una tercera fase.

Se establecieron modelos de extracción para los sistemas líquido-líquido con los extractantes antes mencionados.

Se desarrollaron procesos de separación eficientes por membranas poliméricas de inclusión (MPI) empleando alcoholes alifáticos de cadena larga (octanol, decanol y dodecanol) como acarreadores y una solución de NaCl 0.1 M como fase de recuperación, lo que implica que sean separaciones limpias y de bajo costo.

Del análisis en MPI con octanol de los perfiles de transporte del oro y el cambio de pH en la solución de recuperación, se establece que el transporte de Au(III) se debe a su difusión a través de la membrana ocasionado por el gradiente de concentración, además del transporte acoplado de iones hidrógeno (H^+). La MPI de dodecanol presenta la permeabilidad más alta y es estable ya que mantiene su misma capacidad de extracción en 8 ciclos de reuso.

Finalmente, la aplicación del método desarrollado con una MPI de dodecanol para la recuperación de oro de un material electrónico sólido de desecho (tarjeta de circuito electrónico de una computadora), permitió la separación efectiva de Au(III), lográndose la reextracción selectiva de un 99% del Au(III) en 400 min de operación a un medio de NaCl 0.1 M sin la extracción de las especies Cu(II), Pd(II) y Pt(IV). Se tiene, por consiguiente, una recuperación económica de un metal valioso y que al mismo tiempo permite disminuir el impacto ambiental.

Las conclusiones específicas de este estudio son:

1. Extracción líquido-líquido.

a) ω -tiocaprolactama.

* La ω -tiocaprolactama (R) es un extractante novedoso con un átomo de azufre en su molécula que presenta una extracción rápida para el Au(III) y Pd(II), mientras que extrae lentamente al Cu(II).

* La separación del Au(III) es eficiente: rendimiento del 99% en una sola etapa de extracción y no depende de la concentración del extractante. El refinamiento de los resultados del estudio de la relación M:L y de la constante de equilibrio

mediante el programa Letagrop-Distr establece que las especies extraídas son $AuCl_3R$ y $AuCl_3R_2$ con constantes de extracción de $\log K_{ext} = 30.8$ máx 31.2 y $\log K_{ext} = 37.2$ máx 37.6 , respectivamente.

* El Cu(II) se extrae lentamente y depende de la concentración de extractante, por lo que se tiene la separación selectiva Au(III)/Cu(II) para mezclas con relación molar [Au(III)]:[Cu(II)] de 1:1 en función de un tiempo corto de agitación y baja concentración de ω -tiocaprolactama.

* El Pd(II) se extrae rápidamente con un rendimiento de extracción del 99% que es independiente de la concentración de ω -tiocaprolactama. Se tiene la separación selectiva Pd(II)/Cu(II) para mezclas con relación molar [Pd(II)]:[Cu(II)] de 1:1 en función de un tiempo corto de agitación y baja concentración de ω -tiocaprolactama.

b) Kelex 100.

* Empleando Kelex 100 (R-HQ) disuelto en una mezcla orgánica sinérgica de 15 % v/v de octanol y 85 % v/v de keroseno que además evita la formación de terceras fases, se tiene una extracción del metal rápida y la eficiencia de extracción depende de la concentración de ácido clorhídrico y del Kelex 100.

* El análisis de las pendientes de las rectas de los gráficos log coeficiente de distribución del metal (D) vs log concentración de Kelex 100 en medios de HCl 1-3 M y en ausencia de octanol, permitió establecer como especie extraída el solvato $H AuCl_4, R-HQ_{org}$. Sin embargo, se aprecia que en función de la concentración de HCl en la fase acuosa se pudieran formar solvatos con diferente estequiometría.

* Se tiene una separación selectiva de Au(III) del Cu(II) en una mezcla equimolar que presenta un factor de separación, $S_{Au/Cu} = 102.2$.

c) Octanol.

* El octanol es un extractante solvatante que disuelto en keroseno extrae rápidamente al Au(III) y la eficiencia de extracción depende de la concentración de ácido clorhídrico y del octanol.

* El análisis numérico realizado con el programa computacional LETAGROP-DISTR permite proponer el siguiente modelo de extracción:



* El octanol puro extrae cuantitativamente el Au(III), parcialmente al Pt(IV) y no extrae al Pd(II).

2. Extracción con membranas poliméricas de inclusión.

Las membranas poliméricas de inclusión preparadas en este trabajo constan de tres componentes: un polímero (triacetato de celulosa, TAC), un plastificante (2-nitrofenil octil éter, NPOE) y un acarreador o extractante (ω -tiocaprolactama y alcoholes alifáticos de cadena larga). Las fases de alimentación y reextracción contenían el Au(III) en medios de HCl y NaCl 0.1 M, respectivamente.

a) MPI de ω -tiocaprolactama.

* El transporte de Au(III) disminuye drásticamente con las concentraciones más elevadas utilizadas de acarreador, fenómeno que se observa debido a problemas de solubilidad de la ω -tiocaprolactama en la membrana, presentándose acumulación en la membrana.

b) MPI de alcoholes alifáticos.

* La composición óptima para las MPI de los diferentes alcoholes, que presentaron la mejor eficiencia (99%) en el transporte del metal fueron:

MPI OPTIMA	ACARREADOR (%)	NPOE (%)	TAC (%)
Octanol	72.7	18.2	9.1
Decanol	55.6	27.7	16.7
Dodecanol	28.3	47.2	24.5

* Las membranas de octanol y dodecanol son selectivas para separar Au(III) del Cu(II), Pd(II), Pt(IV) y Fe(III). Ag(I) presente en fuentes secundarias se separa en un primer paso de disolución con HNO₃ ya que en medios de HCl precipita.

* Sólo la membrana de dodecanol es aceptablemente estable pudiéndose reutilizar en al menos ocho ciclos de operación de 360 min, manteniendo su capacidad de extracción de Au(III) (%E \geq 99).

* Las membranas de octanol y decanol no son estables debido a la pérdida del acarreador.

* El espesor de las membranas poliméricas óptimas de octanol, decanol y dodecanol es de: 80, 72.5 y 54.3 μ m, respectivamente.

* Se aplicó el método de separación desarrollado por membranas poliméricas de inclusión con dodecanol para recuperar el oro de un desecho sólido de material electrónico (PWB). La etapa de separación se realizó en un ciclo de trabajo de 535 min con una MPI de composición 24.2% TAC, 47.3% NPOE y 28.5% dodecanol. La separación del metal fue efectiva, teniéndose un 99% de oro en la solución de recuperación en 400 min de operación de la celda, mientras que el Cu(II) no se transporta.

VII. BIBLIOGRAFÍA

Aamrani F.Z., Anil K., Beyer L., Cortina J. L., Sastre A. M., Liquid-liquid extraction of gold(III) and its separation over copper(II), Iron(III) and zinc(II) using thiourea derivatives from chloride media, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **1998**, 16(6), 1389-1406.

Adamson R. J., *Gold Metallurgy in South Africa*, Chamber of Mines of South Africa, Johannesburg, **1972**, 452.

Akimbaeva A. M., Ergozhin E. E., Sorption of gold(III) ions from hydrochloric acid solutions by aminated shungite, *Russian Journal of Applied Chemistry*, **2004**, 77(11), 1754-1756.

Alguacil F. J., Solvent extraction of Au(III) by the chloride salt of the amine Alamine 304 and its application to a solid supported liquid membrane system, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **2003**, 21(6), 841-852.

Alguacil F. J., Alonso M., Sastre A. M., Facilitated supported liquid membrane transporte of gold(III) using cyanex 921, *Journal of Membrane Science*, **2005**, 252, 237-244.

Almeida M. Inés, Cattrall Robert, Kolev Spas; Recent trends in extraction and transport of metal ions using polymer inclusion membranes (PIMs), *Journal of Membrane Science*, in press **2012**, 1-15.

Argiropoulos G., Cattrall R. W., Hamilton I. C., Kolev S. D., Paimin R., The study of a membrane for extracting gold(III) from hydrochloric acid solutions, *Journal of Membrane Science*, **1998**, 138, 279-285.

Ashrafizadeh S. N. A., Demopoulos G. P., Formation of W/O microemulsion in the extraction system Rh(III)-HCl-Kelex100 and its impact in the Rh(III) distribution, *J.Colloid Interface Sci.*, **1995**, 173, 448-459.

Ballinas Casarrubias María de Lourdes, "Recuperación de As(V) mediante compuestos organofosforados de matrices ácidas", Tesis de Doctor en Ciencias, **2003**, U.N.A.M.

Barroso M. A., López F. A., Sastre A. M., Alguacil F. J., Study of the extraction of gold(III) in aqueous hydrochloric acid media by the phosphine oxide Cyanex 925, *Hydrometallurgy*, **1997**, 45, 199-209.

Basolo Fred & Ronald Johnson, *Química de los compuestos de coordinación*, **1980**, Ed. Reverté, 68.

Bérnes S., Núñez Ma. E., Bernal J. P., Rodríguez de San Miguel E., de Gyves J., *Acta Cryst.*, Section C, **1998**, C54, 49-51.

Bogacki M. B., Zhivkova S., Kyuchoukov G. and Szymanowski J., Modeling of copper(II) and zinc(II) extraction from chloride media with kelex 100, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2000, 39, 740-745.

Bosch D. W. Treatment of residues. The extractive metallurgy of gold in South Africa, Vol.2, **1987**, Ed. Stanley, *Afr. Inst. Min. Metall.*, 707-743.

Burriel Marti Fernando, *Química Analítica Cualitativa*, **1989**, Editorial Paraninfo, Madrid, España, 559.

Chen J., and Veltkamp A. C., Peractate removal by macroporous polymer impregnated with 2-nitrophenyl octyl ether (NPOE), *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **2002**, 20(4), 515-524.

Chen J., Huang K., A new technique for extraction of platinum group metals by pressure cyanidation, *Hydrometallurgy*, **2006**, 82, 164-171.

Chowdhury D. A. & Kanata S., Neutral bifunctional phosphonates as reagents for solvent extraction of Au(III), *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **1997**, 15(2), 231.

Coté B., Demopoulos G. P., A new 8-hydroxyquinoline derivative extractants for platinum group metal separation. Part 3. Pt(IV) extraction equilibria and stripping, *Solvent Extr. Ion Exch.*, **1994**, 12(1), 517-540.

Cotton F. A. & Wilkinson G., *Advanced Inorganic Chemistry*, 3rd. **1972**, Ed., Interscience, New York, 1396.

Cussler E. L., Aris R., Bhowan A., On the limits of facilitated diffusion, *J. Membr. Sci.*, **1989**, 43, 149-164.

Danesi P.R., Separation of metal species by supported liquid membranes, *Sep. Sci. Technol.* **1984**, 19, 857-894

Davis R. E., Displacement reactions at the sulfur atom, *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**, 80, 3565-3568.

De Gyves J. and Rodríguez de San Miguel E., Metal ion separations by supported liquid membranes, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1999**, 38, 2182-2202.

Demopoulos G., Pouskouleli G., Prud'homme P., Direct recovery of precious metals by solvent extraction and selective removal, Número de Patente: US 4654145, **1987**.

Deng T., Liao M., Gold recovery enhancement from a refractory flotation concentrate by sequential bioleaching and thiourea leach, *Hydrometallurgy*, **2002**, 63, 249-255.

Dicinoski G. W., Gahan L. R., Lawson P. J. Rideout J. A., Application of the shrinking core model to the kinetics of extraction of gold(I), silver(I) and nickel(II) cyanide complexes by novel anion exchange resins, *Hydrometallurgy*, **2000**, 56, 323-336.

Domínguez M., Anticó E., Beyer L., Aguirre A., García-Granda S., Salvadó V., Liquid-liquid extraction of palladium(II) and gold(III) with N-benzoyl-N', N'-diethylthiourea and the synthesis of a palladium benzoylthiourea complex, *Polyhedron*, **2002**, 21, 1429-1437.

Donmez B, Ekinci Z., Celik C., Colak S., Optimisation of the chlorination of gold in decopperized anode slime in aqueous medium, *Hydrometallurgy*, **1999**, 52, 81-90.

Fontás C., Compañó L., Polo A., Salvadó V. And Hidalgo M., Benzil (2-methoxy-3-diphenylphosphino) propyl ether as a carrier for the selective transport of Pd(II) through a solid supported liquid membranes, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **2001**, 19(2), 329-344.

Fontás C., Tayeb R., Tingry S., Hidalgo M., Seta P., Transport of platinum(IV) through supported liquid membrane (SLM) and polymeric plasticized membrane (PPM), *Journal of Membrane Science*, **2005**, 263, 96-102.

Foo K. A. & Bath M. D., New gold processing techniques: An engineer's perspective, Ed. Bhappu R. B. & Harden R. J., **1989**, 233-250.

Gefvert D. L., Solvent extraction of precious metals with hydroxyquinoline and stripping with acidified thiourea treating impure aqueous chloride solution with 7-substituted 8-hydroxyquinoline chelating agent, then scrubbing impurities and stripping quinoline compound to recover metals, Patent US 5284633, **1994**.

Heitzch O., Gloe K., Stephan H., Weber E., Liquid-liquid extraction of Ag(I), Hg(II), Au(III) and Pd(II) by some macrocyclic ligands incorporating aromatic and heteroaromatic subunits, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **1994**, 12(3), 475.

Henley K. J., Gold ore mineralogy and its relation to metallurgical treatment, *Miner. Sci. Eng.*, **1975**, 7 (4), 289-312.

Hoffmann I. I., Processing of slimes, *Journal of the Metals, Minerals & Material Society*, **1990**, 42(8), 38.

Huheey James, Keiter Ellen & Keiter Richard, *Química Inorgánica*, 4a. Edición, **2005**, Alfaomega Grupo Editor, 429, 506.

Katsutoshi I., Baba Y. and Takagi M., Sulfur containing extractants, Department of Industrial Chemistry, Saga University, Saga 840, **1984**, Japan.

Katsutoshi I. and Takeshi M., Solvent extraction of palladium with SME 529: equilibria and kinetics, Hydrometallurgy, **1986**, 16, 93-104.

Kebiche O, Tingry S., Seta P., Benamor M., Selective extraction of Cr(VI) over metallic species by polymer inclusion membrane using anion (Aliquat 336) as carrier, Desalination, **2010**, 258, 59-65.

Khan M. A.,Schwing-Weill M. J., Stability and electronic spectra of the copper(II) chloro complexes in aqueous solutions, Inorg. Chem., **1976**, 15, 2202-2205.

Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, **1994**, John Wiley & Sons, New York, U.S.A., 4th. Edition, Vol. 12, 738.

Kongolo K. and Mwema M. D., The extractive metallurgy of gold, Hyperfine Interactions, **1998**, 111, 281-289.

Liem D. H., High speed computers as a supplement to graphical methods. Application of letagrop to data for liquid-liquid distribution equilibria. Act. Chem. Scand., **1971**, 25.1521-1534.

Manku G. S., Principios de Química Inorgánica, Mc Graw Hill, **1983**.

McCoy Michael, Next generation chips, Chemical & Engineering News. **2000**, 20, 17-24

Martínez S., Navarro P., Sastre A. M., Alguacil F. J., The solvent extraction system Au(III)-HCl-Cyanex 471X, Hydrometallurgy, **1996**, 43, 1-12.

Martínez S., Sastre A. M., Alguacil F. J., Solvent extraction of gold(III) by the chloride salt of the tertiary amine Hostarex A327, Hydrometallurgy, **1999**, 52,63-70.

Mercader Flora, Tesis Doctoral , Doctorado en Ciencias Químicas, **2005**, UNAM.

Morris D. F. C. and Ali Khan M., Application of solvent extraction to the refining of precious metals, Talanta, **1968**, 15, 1301-1305.

Muhammed M., Zuo G.,Orecchio S., Facilitated transport of gold through a membrane via complexation to thiourea-based reagents, Separation Science and Technology, **1996**, 31(11), 1597-1613.

Narita H., Tanaka M., Morisaku K., Abe T., Extraction of gold(III) in hydrochloric acid solution using monoamide compounds, Hydrometallurgy, **2006**, 81, 153-158.

Nghiem Long D., Mornane Patrick, Potter Ian, Perera Jilka, Catrall Robert, Kolev Spas, Extraction and transport of metal ions and small organic compounds using polymer inclusion membranes (PIMs), *Journal of Membrane Science*, **2006**, 281, 7-41.

Noble R.D. and Way J.d., *En Liquid Membranes : Theory and Applications*. R.D. Noble y J.D. Way (Eds.), **1987**, ACS Symposium Series. U.S.A.

Núñez Gaytán María Elena, "Contribución al Estudio de la Extracción Líquido-Líquido de Hg(II) con ω -Tiocaprolactama ", Tesis de Maestría en Ciencias Químicas, **1997**, Facultad de Química, U.N.A.M.

Núñez M. E., Rodríguez de San Miguel E., Aguilar J. C., Rodríguez M. T. J., de Gyves J., ω -Thiocaprolactam as an extracting reagent for Hg(II) from chloride, nitrate and perchlorate media, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **1998**, 16(6), 1421-1435.

Ortiz I., Galán B. and Irabien A., Membrane mass transport coefficient for the recovery of Cr(VI) in hollow fiber extraction and back-extraction modules, *Journal of Membrane Science*, **1996**, 118, 213-221.

Parthasarathy N., Pelletier M. and Buffle J., Hollow fiber-based supported liquid membrane: a novel analytical system for trace metal analysis, *Anal. Chim. Acta*, **1997**, 350, 183-195.

Platé N. A., Lebedeva T. L., Shandryuk G. A. Kardivarenko L. M. Bagreev V. V., On the mechanism of metal-ions facilitated transport through pseudo-liquid membranes, *J. Membrane Science*, **1995**, 104, 197-203.

Petrich M., Cortina J. L., Hartung J., Aguilar M., Sastre A., Beyer L., Gloe K., Extraction of gold(III) from hydrochloric acid solutions by N-(thiocarbamoyl) benzamides, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **1993**, 11(1), 51-66.

Puigdomenech I., <http://www.kemi.kth.se/medusa>, **2004**.

Puvvada G.V.K. Murthy D.S.R., Selective precious metals leaching from a chalcopirite concentrate using chloride/hypochlorite media, *Hydrometallurgy*, **2000**, 58, 185-191.

Ritcey G. M. and Ashbrook A. W., *Solvent Extraction*, Elsevier, **1984**, 36-39.

Rodríguez de San Miguel E., Aguilar J. C., Bernal P. J., Ballinas M. L., Rodríguez M. T. J., de Gyves J., Schimmel K., Extraction of Cu(II), Fe(III), Ga(III) Ni(II), In(III), Co(II) and Pb(II) with LIX 984 dissolved in n-heptane, *Hydrometallurgy*, **1997**, 47, 19-30.

Safavi A., Shams E., Selective and efficient liquid membrane transport of gold cyanide using an anion carrier, *Journal of Membrane Science*, **1999**, 157, 171-176.

Saleh M. S., Said S. A., El-Shahawi M. S., Extraction and recovery of Au, Sb and Sn from electrorefined solid waste, *Analytica Chimica Acta*, **2001**, 436, 69-77.

Sánchez J. M., Hidalgo M., Valiente M., Salvadó V., New macroporous polymers for the selective adsorption of gold(III) and palladium (II), *Journal of Polymer Science, Part A*, **2000**, 38, 269-278.

Sastre A., Madi A., Cortina J. L., Miralles N., Mass Transfer in facilitated supported liquid membrane transport of gold(III) using phospholene derivatives as carriers, *Journal of Membrane science*, **1998**, 139, 57-65.

Schnabel C., *Handbook of Metallurgy*, Vol. 1, 3erd. Edn., Macmillan London, **1921**, 936-1134..

Sekine T. & Hasegawa Y., *Solvent Chemistry*, Ed. Marcel Dekker Inc, New York, **1990**, 217-218.

Senanayake G., Gold leaching in non-cyanide lixiviant systems: critical issues on fundamentals and applications, *Miner. Eng.*, **2004**, 17, 785-801.

Seymour Raimond & Carraher Charles Jr., *Introducción a la química de los polimeros*, Reverté, **2002**, Spain, 32-40.

Shafiqul Alam M., Inoue K., Extraction of rhodium from other platinum group metals with Kelex 100 from chloride media containing tin, *Hydrometallurgy*, **1997**, 46, 373-382.

Sucha L., Kotrly S., *Handbook of chemical equilibria in analytical chemistry*, John Wiley & Sons, New York, **1985**, 136.

Sugiura M, Effect of quaternary ammonium salts on carrier-mediated transport of lanthanide ions through cellulose triacetate membranes, *Sep. Sci. Tech.*, **1993**, 28(7), 1453-1463.

Sugiura M, Hirata H., Effect of phospholipids on carrier-mediated transport of lanthanide ions through cellulose triacetate membranes, *Sep. Sci. Tech.*, **1993**, 28(10), 1933-1937.

Sum E., The recovery of metals from electronic scrap, *Journal of the Metals, Minerals & Material Society*, **1991**, 43(4), 53-61

Trochimczuk W. A., Uptake of gold from hydrochloric acid solutions by polymeric resins bearing various phosphorus containing ligands, *Separation Science and Technology*, **2002**, 37(14), 3201-3210.

Ubaladini S., Vegliò F, Fornari P., Abbruzzese C., Process flow-sheet for gold and antimony recovery from stibnite, Hydrometallurgy, **2000**, 57, 187-199.

Uragami T., En Membrane Science and Technology, I. Osada and T. Nakagawa (Eds.), **1992**, Marcel Dekker, N.Y., 377-417.

Valcarcel Casas M. y Silva Rodríguez M., Teoría y práctica de la extracción líquido-líquido, Alhambra, Madrid, **1984**.

Villaescusa I., Miralles N., de Pablo J., Salvadó V., Extraction of gold(III) from hydrochloric acid solutions by tri-n-dodecylammonium chloride in toluene, Solvent Extraction and Ion Exchange, **1993**, 11(4), 613-626.

Walkowiak W., Pospiech B., Separation of copper(II), cobalt(II) and nickel (II) from chloride solutions by polymer inclusion membranes, Sep. Purif. Technol., **2007**, 57, 461-465.

Wang L., Paimini R., Cattrall R. W., Wei S., Kolev S. D., The extraction of cadmium(II) and copper(II) from hydrochloric acid solutions using Aliquat 336/PVC membranes, J. Membr. Sci., **2000**, 176 (1), 105-111.

White K. M., Smith B. D., Duggan P. J., Sheahan S. L., Tyndall E. M., Mechanism of facilitated saccharide transport through plasticized cellulose triacetate membranes, J. Membr. Sci., **2001**, 194 (2), 165-175.

Yoshifumi et al., Method of recovering gold powder, Patent US 5942024, **1999**, Nippon Mining & Metals Co.

Zhang B., Gozzellino G., Dai Y., A non steady state model for the transport of iron(III) across n-decanol supported liquid membrane facilitate by D2EHPA, J. Membr. Sci., **2002**, 210, 103-111.

ANEXO I

ESTUDIO CRISTALOGRAFICO DE DIFRACCIÓN DE MONOCRISTAL

Con el fin de fortalecer la caracterización de las especies extraídas en medios de ácido clorhídrico, se sintetizó un monocristal que se analizó por difracción de rayos X en un equipo SIEMENS P4. Para la preparación del monocristal se consideró una relación molar estequiométrica 1:1 de [Au(III)]:[Tiocaprolactama]. Se pesaron 0.0680 g de HAuCl_4 y se agregaron 20 mL de solución 0.01M de tiocaprolactama ($\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NS}$) disuelta en cloroformo. Se agitó por 3 horas, filtró y finalmente se dejó eliminar el diluyente orgánico lentamente a temperatura ambiente para obtener el residuo cristalino. En principio es un complejo de Au(III) de fórmula química $\text{AuCl}_3\text{S}(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N})$. Los datos cristalográficos y parámetros geométricos del estudio del monocristal se reportan en las tablas A.I.1 y A.I.2 respectivamente. La distancia Au-Cl1 es muy corta, alrededor de 2.25 Å, mientras que las distancias Au-S están en el intervalo de 2.27-2.29 Å.

Una vista de la molécula $\text{AuCl}_3\text{S}(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N})$ se representa en la figura A.1.1. La interpretación de los datos experimentales es una propuesta del Dr. Sylvain Bernes.

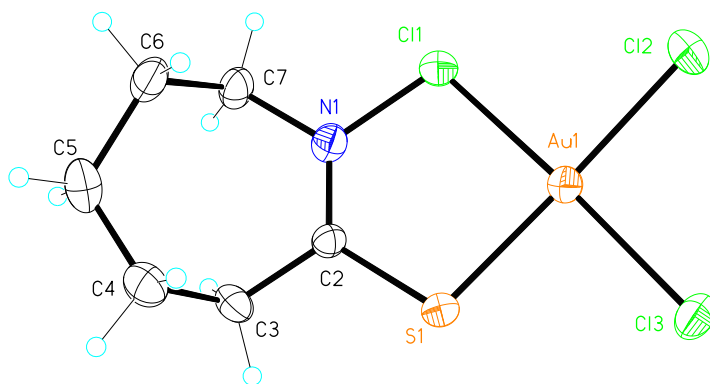
Table A.I.1. Datos cristalográficos y experimentales de la estructura $\text{AuCl}_3\text{S}(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N})$

Formula	$\text{C}_6 \text{H}_{10} \text{Au} \text{Cl}_3 \text{N} \text{S}$	
Formula weight	431.53	
Temperature	299(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Sistema	Triclínico	
Grupo espacial	P-1	
Parámetros de la celda	$a = 6.8285(6) \text{ \AA}$	$\alpha = 75.377(9)^\circ$.
	$b = 8.9912(11) \text{ \AA}$	$\beta = 73.083(8)^\circ$.
	$c = 9.7584(10) \text{ \AA}$	$\gamma = 89.776(9)^\circ$.
Z	2	
Volumen	$553.07(10) \text{ \AA}^3$	
Densidad (calculada)	2.591 mg/m^3	
Coeficiente de absorción	14.161 mm^{-1}	
F(000)	398	
Reflexión	6383	
Reflexión independiente	3210 [R(int) = 0.0381]	
REFINAMIENTO		
Método	Mínimos cuadrado de F^2	
F^2	1.080	
Indice R [datos obs]	R1 = 0.0488, wR2 = 0.1212	
Indice R (todos los datos)	R1 = 0.0515, wR2 = 0.1240	

Tabla A.I.2 Parámetros geométricos para AuCl₃S(C₆H₁₀N): distancias de enlaces (Å) y ángulos (°)

Au(1)-S(1)	2.2524(18)	S(1)-Au(1)-Cl(1)	89.19(6)
Au(1)-Cl(1)	2.2537(19)	S(1)-Au(1)-Cl(2)	177.75(7)
Au(1)-Cl(2)	2.314(2)	Cl(1)-Au(1)-Cl(2)	89.16(9)
Au(1)-Cl(3)	2.317(2)	S(1)-Au(1)-Cl(3)	88.15(8)
S(1)-C(2)	1.722(6)	Cl(1)-Au(1)-Cl(3)	176.88(6)
Cl(1)-N(1)	1.725(6)	Cl(2)-Au(1)-Cl(3)	93.55(10)
N(1)-C(2)	1.297(8)	C(2)-S(1)-Au(1)	102.7(2)
N(1)-C(7)	1.485(9)	N(1)-Cl(1)-Au(1)	102.4(2)
C(2)-C(3)	1.485(8)	C(2)-N(1)-C(7)	121.9(6)
C(3)-C(4)	1.519(11)	C(2)-N(1)-Cl(1)	123.0(5)
C(4)-C(5)	1.500(13)	C(7)-N(1)-Cl(1)	115.1(5)
C(5)-C(6)	1.567(12)	N(1)-C(2)-C(3)	122.0(6)
C(6)-C(7)	1.542(10)	N(1)-C(2)-S(1)	122.6(5)
		C(3)-C(2)-S(1)	115.4(5)
		C(2)-C(3)-C(4)	113.1(6)
		C(5)-C(4)-C(3)	112.9(6)
		C(4)-C(5)-C(6)	115.1(7)
		C(7)-C(6)-C(5)	111.7(6)
		N(1)-C(7)-C(6)	112.6(5)

Fig. A.1.1. Estructura molecular de AuCl₃S(C₆H₁₀N).



ANEXO II

SINERGISMO

La extracción de Au(III) en medios concentrados de ácido clorhídrico empleando una mezcla de Kelex 100 y octanol disuelto en keroseno es un sistema complejo ya que se tiene una mezcla sinérgica formada por dos extractantes. Lo anterior se concluye del análisis de las figuras V.20, V.24 y V.28.

El sinergismo se puede definir en los siguientes términos [Ballinas, 2003]:

$$D_{1,2} = D_1 + D_2 + \Delta D_M \text{ donde:}$$

$D_{1,2}$: Coeficiente de distribución del Au(III) con la mezcla sinérgica, Kelex 100 + octanol.

D_1 : Coeficiente de distribución del Au(III) con el Kelex 100.

D_2 : Coeficiente de distribución del Au(III) con octanol.

ΔD_M : Incremento que se tiene en el coeficiente de distribución del Au(III) al emplear la mezcla sinérgica.

Los coeficientes de distribución se pueden estimar de las figuras V.20, V.24 y V.28 en el caso de D_1 , $D_{1,2}$ y D_2 , respectivamente.

Los valores de ΔD_M se muestran en la tabla A.II.1. Se observa una modificación en la distribución del Au(III) en la fase orgánica respecto a la sumatoria de los coeficientes de distribución que se presentan con los extractantes de manera individual. Este incremento en la distribución del metal implica un sinergismo positivo que ocasiona un incremento en el porcentaje de extracción para la mezcla Kelex 100 + octanol.

Tabla A.II.1. Valores de la diferencia en el coeficiente de distribución (D) del Au(III) al emplear la mezcla sinérgica, ΔD_M .

Mezcla Sinérgica	[HCl]	D_1	D_2	$D_{1,2}$	ΔD_M
Kelex 0.003 M Octanol 15 % v/v	1.25M	0.1248	0.2048	4.2083	3.87
	2 M	0.294	0.4409	6.2992	5.56
	3 M	0.3333	1.1929	6.6923	5.17
Kelex 0.005 M Octanol 15 % v/v	1.25 M	0.1737	0.2048	6.5757	6.19
	2 M	0.5314	0.4409	9.6383	8.67
	3 M	1.7473	1.1929	10.1111	7.17

Cabe señalar que los experimentos para el cálculo de D_1 se hicieron con concentración 0.1 mM de Au(III), en tanto que los de D_2 con concentración de 0.2 mM. Sin embargo, tomando en consideración que generalmente los valores de D disminuyen al aumentar la concentración del metal y que se está trabajando en condiciones de exceso de extractante, no se esperaría variaciones importantes en los valores de D_1 y D_2 reportados en la tabla A.II.1. Por otra parte, el $D_{1,2}$ es significativamente mayor.

ANEXO III

ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO

La espectrometría de infrarrojo involucra el estudio de los modos vibracionales y rotacionales de torsión y flexión de los átomos de una molécula, ya que en la interacción con la radiación infrarroja, parte de la radiación incidente es absorbida a longitudes de onda específicas. La multiplicidad de vibraciones que ocurren simultáneamente produce un espectro de absorción que es característico de los grupos funcionales y de la configuración global de la molécula. El espectro de infrarrojo de un compuesto es esencialmente la superposición de bandas de absorción de sus grupos funcionales específicos, aunque las interacciones débiles con los átomos circundantes de la molécula le confieren un sello de individualidad al espectro de cada compuesto. La espectroscopía de infrarrojo es una técnica poderosa e importante en aplicación para la identificación y determinación de la estructura principalmente de especies orgánicas.

La región del infrarrojo del espectro electromagnético se divide en tres segmentos: región del infrarrojo cercano (NIR) que comprende la región de frecuencias que inicia en 12500 cm^{-1} y se extiende a 4000 cm^{-1} , región del infrarrojo intermedio (MIR) que comprende la región de los $4000\text{-}650\text{ cm}^{-1}$, y la región de infrarrojo lejano (FIR) comprende la región de $667\text{-}10\text{ cm}^{-1}$.

Respecto a la instrumentación, actualmente ocupan un lugar relevante los espectrómetros no dispersivos que utilizan filtros de interferencia, fuentes láser sintonizables o un interferómetro; como es el caso del espectrómetro de infrarrojo de transformada de Fourier (FTIR).

En nuestro caso la técnica de IR fue una herramienta de gran utilidad ya que se utilizó un equipo ATR/FT-IR (Reflectancia Total Atenuada/Espectroscopía de IR con Transformada de Fourier) de Perkin Elmer, modelo SPECTRUM GX acoplado a un microscopio AUTOIMAGE para realizar la determinación de octanol, decanol y dodecanol en las membranas poliméricas empleadas en los ensayos de estabilidad y para estimar el espesor de las membranas.

La técnica de reflectancia total atenuada (ATR) permite la medición directa de muestras sólidas y líquidas sin ninguna preparación de la muestra. La técnica requiere un buen contacto entre la muestra y un cristal hecho a partir de un material que transmita la radiación IR y que tiene un elevado índice de refracción. Cuando el haz de IR entra al cristal en un cierto ángulo, la reflexión interna ocurre. A cada reflexión, la radiación de IR continúa sobre la superficie del cristal y entre la muestra.

En IR se pueden obtener espectros de muestras que manifiesten cualquiera de los tres tipos de reflectancia: reflectancia difusa, reflectancia especular, y la de reflexión-absorción (figura A.2.1). En reflectancia difusa, la radiación incidente se refleja de la superficie de la muestra en todas direcciones, tal como se observa en muestras de papel. La reflectancia especular es la reflexión en una sola dirección; este tipo de reflexión ocurre en superficies suaves y lisas. La reflexión-absorción ocurre cuando la radiación incidente pasa a través de una película delgada

absorbente que está sobre una superficie reflectante (como es una superficie metálica) y es entonces reflejada a través de la película; un ejemplo lo es el espectro de trazas de aceite sobre un contacto electrónico.

El equipo de ATR/FT-IR al acoplarse a un microscopio permite obtener espectros de muestras extremadamente pequeñas. El microscopio incluye una cámara y un sistema de video que magnifica la imagen de luz visible de la muestra para poder ver su posición y aislar un punto de interés. La imagen de la muestra se observa en el monitor de la computadora y el software permite el control de operación del microscopio, además de mapear y obtener el espectro de una muestra en el modo de reflectancia o transmitancia. En particular, el software "AUTOIMAGE" permite controlar: enfoque, iluminación, posición de la platina, cambiar a reflectancia o transmitancia y cambiar automáticamente del modo visible a infrarrojo.

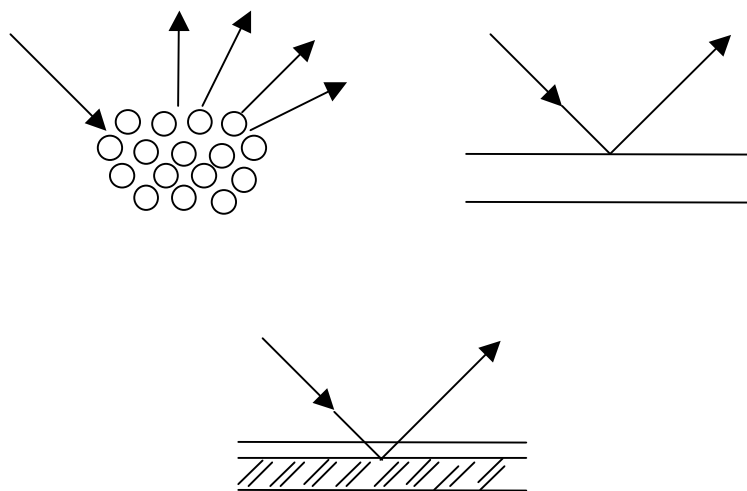


Figura A.3.1. Tipos de reflectancia: difusa, especular y reflexión-absorción.

Spectrum Quant+

Spectrum Quant+ V4.51, es una herramienta quimiométrica que combina el desarrollo de un método con la posibilidad de cuantificar componentes en mezclas complejas. La cuantificación se realiza con los algoritmos de calibración multivariante PCR+, PLS1 o PLS2. Estas técnicas intentan establecer interrelaciones, una para cada componente o propiedad de interés, entre los espectros de los estándares de calibración y el correspondiente valor de la propiedad determinada de forma independiente. Estas interrelaciones pueden utilizarse para la subsecuente predicción de muestras desconocidas.

En spectrum quant+, el modelo de regresión para cada propiedad se ajusta al seleccionar un algoritmo de calibración multivariante. En los algoritmos PCR y PLS2, el espectro es modelado por un juego de factores y cada propiedad es modelada al relacionar los valores de concentración con estos factores. En PLS1, el espectro es modelado por diferentes juegos de factores para cada propiedad y los valores de concentración se modelan por sus respectivos factores. Por lo tanto, PLS1 contiene “n” calibraciones, donde n es el número de propiedades del método. Es decir, en el algoritmo PLS1, cada propiedad se analiza individualmente con respecto a los datos del espectro. Esto significa, que sí se tiene un alto grado de correlación entre propiedades, es más eficiente usar los algoritmos PCR y PLS2.

En general para construir un método quimiométrico sofisticado se debe tener principalmente en cuenta:

- i) Especificar el algoritmo cuantitativo para utilizarse durante la calibración.
- ii) Seleccionar las condiciones espectrales y cualquier parámetro de procesamiento para aplicarse a los datos.
- iii) Validar el método durante la calibración.
- iv) Producir reportes de predicción.
- v) Revisar la estructura de los estándares de calibración, el modelo y los resultados de validación, y predecir los valores de la propiedad para muestras desconocidas.

Parámetros del método y reporte de calibración para la determinación de octanol, decanol y dodecanol en MPI utilizando Spectra Quant+.

Las membranas poliméricas de inclusión se analizaron por reflectancia especular, realizando varias mediciones en posiciones diferentes de la superficie de cada membrana.

1. Octanol.

1.1 Método.

Method summary:

Method:

Name: prueba

Ident: Spectrum QUANT+ v4.51

Version: 5

ID: 1710

Analyst: male

Title: metdetoct

Description: método de prueba

Created: 10/30/2003 20:07:05

Last modified: 10/30/2003 20:21:16

Secured: No

No. of properties: 1
No. of standards: 27
Calibrated: Yes

Calculation Parameters:
Algorithm: PLS2
Range: 6500 to 500 cm-1
Interval: 1 cm-1
Analysis Type: Absorbance
Scaling (Spectra): Mean
Scaling (Property): Mean
Smooth: None
Baseline correction: Offset
Normalization: None
Ordinate threshold:
Upper threshold: 1.5 A
Lower threshold: None
Number of factors:
Minimum: 1
Maximum: 100
Blank regions: None

Property Values:

Standards:	octanol
m1-2oct	24.9000 mg
m1-3oct	24.9000 mg
m1oct	24.9000 mg
m2-2oct	49.9000 mg
m2-3oct	49.9000 mg
m2oct	49.9000 mg
m3-2oct	65.2000 mg
m3-3oct	65.2000 mg
m3oct	65.2000 mg
m4-2oct	84.8000 mg
m4-3oct	84.8000 mg
m4oct	84.8000 mg
m5-2oct	100.3000 mg
m5-3oct	100.3000 mg
m5oct	100.3000 mg
m6-2oct	125.0000 mg
m6-3oct	125.0000 mg
m6oct	125.0000 mg
m7-2oct	150.2000 mg
m7-3oct	150.2000 mg
m7oct	150.2000 mg
m8-2oct	175.5000 mg
m8-3oct	175.5000 mg

m8oct 175.5000 mg
 m10-2oct 225.0000 mg
 m10-3oct 225.0000 mg
 m10oct 225.0000 mg

1.2 Calibración.

Calibration report:

Final regression model for property octanol

Calculated data for property octanol

Standard	Leverage	Actual	Calc. Val.	%Residual	Residual
M1-2OCT	0.8092	24.9	24.9	-6.184e-005	-1.54e-005
M1-3OCT	0.7443	24.9	24.9	-1.666e-005	-4.148e-006
M1OCT	0.7318	24.9	24.9	8.465e-006	2.108e-006
M2-2OCT	0.7017	49.9	49.9	-2.701e-005	-1.348e-005
M2-3OCT	0.5345	49.9	49.9	-6.303e-005	-3.145e-005
M2OCT	0.8202	49.9	49.9	-2.089e-005	-1.043e-005
M3-2OCT	0.4496	65.2	65.2	1.871e-005	1.22e-005
M3-3OCT	0.7048	65.2	65.2	-3.9e-005	-2.543e-005
M3OCT	0.6587	65.2	65.2	-4.282e-005	-2.792e-005
M4-2OCT	0.5331	84.8	84.8	5.469e-006	4.637e-006
M4-3OCT	0.4441	84.8	84.8	-2.167e-005	-1.837e-005
M4OCT	0.6673	84.8	84.8	1.254e-005	1.063e-005
M5-2OCT	0.5166	100	100.3	-8.469e-006	-8.495e-006
M5-3OCT	0.7128	100	100.3	-3.907e-006	-3.919e-006
M5OCT	0.5719	100	100.3	1.17e-005	1.173e-005
M6-2OCT	0.7222	125	125	1.604e-006	2.005e-006
M6-3OCT	0.6582	125	125	7.099e-006	8.874e-006
M6OCT	0.4105	125	125	7.332e-006	9.165e-006
M7-2OCT	0.9478	150	150.2	2.724e-006	4.092e-006
M7-3OCT	0.6095	150	150.2	-4.822e-006	-7.243e-006
M7OCT	0.547	150	150.2	-1.047e-005	-1.573e-005
M8-2OCT	0.7261	176	175.5	8.519e-006	1.495e-005
M8-3OCT	0.7015	176	175.5	1.086e-005	1.905e-005
M8OCT	0.7907	176	175.5	6.034e-007	1.059e-006
M10-2OCT	0.5848	225	225	-2.982e-006	-6.709e-006
M10-3OCT	0.9399	225	225	1.035e-005	2.328e-005
M10OCT	0.7614	225	225	3.046e-006	6.853e-006

The sum of the leverages = 18.0, cutoff point = 1.0000

Std Error of Prediction: Estimate = 8.804e-005
Multiple Correlation = 1.0000
Mean Property Value = 111.2
% Variance (R squared) = 100.0000
Std Error of Estimate (SEE) = 2.626e-005
F-value = 7.962e+012

2. Decanol

2.1 Método.

Method summary:

Method:

Name: decanol

Ident: Spectrum QUANT+ v4.51

Version: 12

ID: 1413

Analyst: Maria Elena

Title: Determinacion de decanol

Description: En este método se determina decanol en membranas poliméricas usando reflectancia especular

Created: 11/13/2003 13:12:45

Last modified: 06/09/2004 18:21:59

Secured: No

No. of properties: 1

No. of standards: 23

Calibrated: Yes

Calculation Parameters:

Algorithm: PLS2

Range: 6500 to 650 cm⁻¹

Interval: 1 cm⁻¹

Analysis Type: Absorbance

Scaling (Spectra): Mean

Scaling (Property): Mean

Smooth: None

Baseline correction: Derivative

Order: 1

Width: 37

Normalization: Ref. band

Base 1: 1600 cm⁻¹

Peak Position: 0 cm⁻¹

Base 2: 1516 cm⁻¹

Tolerance: 0 cm⁻¹

Ordinate threshold:

Upper threshold: 1.5 A

Lower threshold: None
Number of factors:
Minimum: 4
Maximum: 10
Blank regions: None

Property Values:

Standards:	Norm. Factor	decanol
dec1-2	1.0000	10.7000 mg
dec1-3	1.0000	10.7000 mg
dec2-3	1.0000	19.5000 mg
dec3	1.0000	40.2000 mg
dec3-2	1.0000	40.2000 mg
dec3-3	1.0000	40.2000 mg
dec4-2	1.0000	50.3000 mg
dec5	1.0000	60.1000 mg
dec5-2	1.0000	60.1000 mg
dec5-3	1.0000	60.1000 mg
dec6-2	1.0000	71.2000 mg
dec6-3	1.0000	71.2000 mg
dec7-3	1.0000	81.3000 mg
dec8-2	1.0000	100.2000 mg
dec8-3	1.0000	100.2000 mg
dec9	1.0000	111.7000 mg
dec9-2	1.0000	111.7000 mg
dec9-3	1.0000	111.7000 mg
dec10	1.0000	120.1000 mg
dec10-2	1.0000	120.1000 mg
dec2-2	1.0000	19.5000 mg
dec4	1.0000	50.3000 mg
dec7-2	1.0000	81.3000 mg

2.1 Calibración.

Calibration report:

Final regression model for property decanol

Calculated data for property decanol

Standard	Leverage	Actual	Calc. Val.	%Residual	Residual
DEC1-2	0.1732	10.7	9.873	7.727	0.8268
DEC1-3	0.7707	10.7	11.08	-3.555	-0.3804
DEC2-3	0.8068	19.5	19.84	-1.753	-0.3418
DEC3	0.1108	40.2	40.27	-0.1643	-0.06606
DEC3-2	0.05419	40.2	41.48	-3.177	-1.277
DEC3-3	0.09723	40.2	39.39	2.004	0.8054
DEC4-2	0.09138	50.3	51.42	-2.228	-1.121
DEC5	0.332	60.1	61.01	-1.507	-0.9056
DEC5-2	0.1549	60.1	60.29	-0.3239	-0.1947
DEC5-3	0.16	60.1	60.18	-0.1296	-0.07787
DEC6-2	0.08441	71.2	73.37	-3.041	-2.165
DEC6-3	0.5168	71.2	69.68	2.131	1.517
DEC7-3	0.1053	81.3	79.22	2.562	2.083
DEC8-2	0.7709	100	100.5	-0.3479	-0.3486
DEC8-3	0.2291	100	97.55	2.646	2.652
DEC9	0.08701	112	107.5	3.803	4.248
DEC9-2	0.1153	112	114.3	-2.317	-2.589
DEC9-3	0.1343	112	115	-2.976	-3.325
DEC10	0.3918	120	119.1	0.8077	0.97
DEC10-2	0.1315	120	120.7	-0.4896	-0.588
DEC2-2	0.461	19.5	18.82	3.484	0.6794
DEC4	0.04953	50.3	50.88	-1.157	-0.5817
DEC7-2	0.1719	81.3	81.12	0.2211	0.1798

Std Error of Prediction: Estimate = 2.11
 Multiple Correlation = 0.9989
 Mean Property Value = 67.07
 % Variance (R squared) = 99.7794
 Std Error of Estimate (SEE) = 1.965
 F-value = 1206

3. Dodecanol.

3.1 Método.

Method:

Name: dode-3

Ident: Spectrum QUANT+ v4.51

Version: 6

ID: 3340
Analyst: malena
Title: determinacion dodecanol-4
Description:
Created: 12/10/2003 19:16:25
Last modified: 12/10/2003 19:51:15
Secured: No
No. of properties: 1
No. of standards: 20
Calibrated: Yes

Calculation Parameters:
Algorithm: PLS2
Range: 4600 to 1000 cm-1
Interval: 1 cm-1
Analysis Type: Absorbance
Scaling (Spectra): Mean
Scaling (Property): Mean
Smooth: None
Baseline correction: Derivative
Order: 1
Width: 25
Normalization: Ref. band
Base 1: 1600 cm-1
Peak Position: 0 cm-1
Base 2: 1516 cm-1
Tolerance: 0 cm-1
Ordinate threshold:
Upper threshold: 1.5 A
Lower threshold: None
Number of factors:
Minimum: 1
Maximum: 100
Blank regions: None

Property Values:

Standards:	Norm. Factor	dodecanol
dod1	1.0000	5.0000 mg
dod1-3	1.0000	5.0000 mg
dod2	1.0000	10.4000 mg
dod3-3	1.0000	15.0000 mg
dod4	1.0000	19.9000 mg
dod4-3	1.0000	19.9000 mg
dod5-3	1.0000	25.4000 mg
dod5-2	1.0000	25.4000 mg
dod6	1.0000	31.3000 mg
dod6-2	1.0000	31.3000 mg

dod6-3	1.0000	31.3000 mg
dod7	1.0000	36.0000 mg
dod7-2	1.0000	36.0000 mg
dod7-3	1.0000	36.0000 mg
dod8	1.0000	40.7000 mg
dod8-2	1.0000	40.7000 mg
dod8-3	1.0000	40.7000 mg
dod9	1.0000	46.8000 mg
dod9-2	1.0000	46.8000 mg
dod9-3	1.0000	46.8000 mg

3.2 Calibración.

Calibration report:

Final regression model for property dodecanol

Calculated data for property dodecanol

Standard	Leverage	Actual	Calc. Val.	%Residual	Residual
DOD1	0.283	5	2.387	52.26	2.613
DOD1-3	0.2594	5	3.298	34.03	1.702
DOD2	0.356	10.4	10.34	0.6007	0.06248
DOD3-3	0.07783	15	16.99	-13.26	-1.989
DOD4	0.01799	19.9	23.9	-20.08	-3.995
DOD4-3	0.01841	19.9	22.73	-14.22	-2.831
DOD5-3	0.004548	25.4	26.76	-5.335	-1.355
DOD5-2	0.01357	25.4	27.36	-7.703	-1.957
DOD6	0.1511	31.3	27.13	13.32	4.17
DOD6-2	0.01372	31.3	32.33	-3.288	-1.029
DOD6-3	0.0941	31.3	34.98	-11.77	-3.683
DOD7	0.009718	36	33.94	5.721	2.06
DOD7-2	0.2951	36	38.38	-6.611	-2.38
DOD7-3	0.01386	36	32.99	8.359	3.009
DOD8	0.04064	40.7	39.45	3.071	1.25
DOD8-2	0.04331	40.7	40.32	0.9321	0.3794
DOD8-3	0.05559	40.7	41.48	-1.923	-0.7828
DOD9	0.08147	46.8	45.61	2.538	1.188
DOD9-2	0.07158	46.8	43.45	7.165	3.353
DOD9-3	0.09899	46.8	46.58	0.4613	0.2159

Std Error of Prediction: Estimate = 2.695
Multiple Correlation = 0.9838
Mean Property Value = 29.52
% Variance (R squared) = 96.7887
Std Error of Estimate (SEE) = 2.536
F-value = 256.2

ANEXO IV

PUBLICACIONES

- 1) Catena-Poly[bromo(ω -thiocaprolactam- κ S)gold(I)](Au-Au), Ma. E. Núñez Gaytán, S. Bernés, E. Rodríguez de San Miguel and J. de Gyves, *Acta Cryst.C60*, 2004, 414-417. (ISSN: 0108-2701)
- 2) Selective ω -thiocaprolactam-based recovery of Au(III) from chloride media in solvent extraction and polymer inclusion membrane systems. *Separation and Purification Technology*, M. E. Núñez-Gaytán, E. Rodríguez de San Miguel, F. Mercader-Trejo, J. C. Aguilar and J. de Gyves, *Sep. & Purification Technology*, 2006, 51, 57-63.(ISSN: 1383-5866)
- 3) Application of an organic-inorganic hybrid membrane for selective gold permeation, E. Rodríguez de San Miguel, A. V. Garduño-García, M. E. Núñez-Gaytán, J. C. Aguilar, J. de Gyves, *J. Membrane Sci.*, 2008, 307, 1-9. (ISSN: 0376-7388).

**catena-Poly[bromo(ω -thiocapro-
 lactam- κ S)gold(I)](Au—Au)**

María-Elena Núñez Gaytán,^a Sylvain Bernès,^{b*} Eduardo Rodríguez de San Miguel^c and Josefina de Gyves^c

^aFacultad de Ingeniería Química, Departamento de Química, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Ciudad Universitaria, 58060 Morelia, Mich., Mexico, ^bCentro de Química, Instituto de Ciencias, Universidad Autónoma de Puebla, AP 1613, 72000 Puebla, Pue., Mexico, and ^cDepartamento de Química Analítica, Facultad de Química, UNAM, Ciudad Universitaria, 04510 México DF Mexico

Correspondence e-mail: sylvain@eros.pquim.unam.mx

Received 17 March 2004

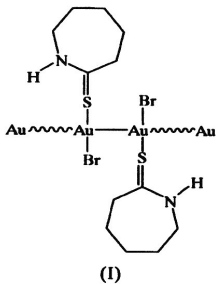
Accepted 15 June 2004

Online 21 July 2004

The title compound, [AuBr(C₆H₁₁NS)]_n, formed through an Au^{III}→Au^I reduction process, presents a polymeric structure including Au chains with alternating Au—Au distances of 3.0898 (8) and 3.1181 (8) Å. The coordination geometry is best described on the basis of linear [AuBr(C₆H₁₁NS)] molecules, which are associated into a one-dimensional polymer *via* a common aurophilic interaction.

Comment

As an extension of our work on the extractive properties of ω -thiocaprolactam (1-azacycloheptane-2-thione, Hthcl) in liquid–liquid separation processes, we recently directed our efforts toward gold. Au^I is classified as a soft acid and is known to coordinate to a variety of soft bases, particularly sulfur-containing ligands. For instance, thiourea gives a very stable



water-soluble Au^I complex, *viz.* [Au{S=C(NH₂)₂}₂]⁺ which is useful in the extraction of gold from ores (Chernyak *et al.*, 1979). Moreover, Au compounds with sulfur-containing ligands are of current interest owing to their fascinating structural chemistry, and due to their wide variety of applications in classical and modern technologies (Schmidbaur, Grohmann, Olmos & Schier, 1999; Schmidbaur, Grohmann &

Olmos, 1999) and in medicine (Brown & Smith, 1980; Shaw, 1999). We previously reported the efficiency of Hthcl for binding late transition metals with a *d*¹⁰ electronic configuration, such as Hg^{II} (Nuñez Gaytán *et al.*, 1998) and Cd^{II} and Ag^I (Bernès *et al.*, 1999). We now report the preparation and characterization of the title compound, (I), the first Au^I complex including Hthcl as a ligand.

The asymmetric unit of (I) contains two Au^I ions, two Br[−] anions and two S-coordinated Hthcl ligands, with all atoms lying on general positions (Fig. 1). The two Au^I cations present similar coordination geometries (Table 1). The Br and Hthcl moieties are *trans*-coordinated [Br—Au—S = 172.75 (9)° for Au1 and 170.69 (9)° for Au2] and a dimeric fragment is formed through an Au—Au single bond. These [AuBr(Hthcl)]₂ units are joined *via* an intermolecular Au⋅Au interaction [Au—Au1⋅Au = 143.595 (18)° and Au—Au2⋅Au = 148.803 (17)°], forming a one-dimensional inorganic polymer based on an [Au1 Au2]_∞ chain running along a 2₁ axis parallel to *b* (Fig. 2). These chains are densely packed in the

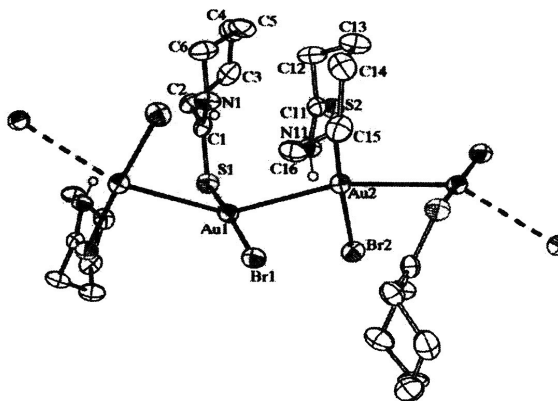


Figure 1
 Part of the polymeric structure of (I), showing the atom labelling for the asymmetric unit. Displacement ellipsoids are drawn at the 30% probability level. H atoms bonded to C atoms have been omitted for clarity. Dashed bonds indicate the direction of polymerization.

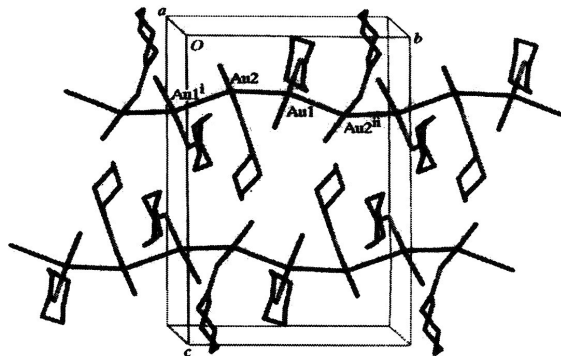


Figure 2
 A view, along the *a* axis, of the unit cell of (I). H atoms have been omitted for clarity. [Symmetry codes: (i) 1 - *x*, *y* - 1/2, 1/2 - *z*; (ii) 1 - *x*, *y* + 1/2, 1/2 - *z*.]

crystalline state, reaching a packing-index of 0.706 (Spek, 2003). The two metal centres are chemically identical Au^I cations, as evidenced from electrochemical reduction of (I) (see *Experimental*). On the other hand, the Hthcl ligands are unaffected by the polymeric character of (I) and retain the geometry of the free ligand (Mozzhukhin *et al.*, 1993; Núñez Gaytán, 1997), characterized by a chair conformation for the seven-membered ring and an actual C=S bond [1.677 (13) and 1.689 (13) Å]; however, this bond is slightly weakened by coordination to Au, as reflected in the shift of 45 cm⁻¹ for the C=S stretching vibration (see *Experimental*).

Numerous homometallic polymeric species incorporating an Au chain and monodentate ligands have been reported, which can be structurally classified as follows: with the minimal empirical formula for the complex being [AuL₁L₂], the corresponding polymer may be either a homopolymer or a copolymer, which in the crystalline state is necessarily regular. For the former class, each Au ion coordinates two different L₁ and L₂ ligands, while in the latter, Au(L₁)₂ and Au(L₂)₂ fragments alternate along the chain. The same formula may even be crystallized in both forms, as reported with L₁ = Cl and L₂ = pyridine (Jones & Ahrens, 1998). An exhaustive classification of these compounds should consider the special case L₁ = L₂: the resulting homopolymer is then a cationic species (e.g. Jiang *et al.*, 2000).

Compound (I) belongs to the homopolymer class. The arrangement of the ligands along the chain is characterized by the X—Au1—Au2—X torsion angles, where X is Br1, Br2, S1, S2 or a symmetry-related Au centre. All these angles are close to 0 or 90°. This feature extends along the polymeric chain. *i.e.*, it can be observed for torsion angles about Au1—Au2ⁱ [symmetry code: (i) 1 - x, y + ½, ½ - z; Table 1]. Each independent Au atom thus apparently presents an almost square-planar geometry, with *cis* angles in the range 87.48 (4)–96.53 (9)° (Table 1). However, on the basis of orbital theory considerations, a tetrahedral geometry (6s6p³-hybridized metal centre is expected for a four-coordinate Au^I atom, rather than a square-planar geometry (5d6s6p² hybridization). Clearly, the actual coordination geometry around the metal centres is linear. Compound (I) consists of linear [AuBr(Hthcl)] molecules, centred on common 6s6p-hybridized Au^I ions, with aurophilic (*i.e.* non-covalent) intermolecular interactions. To a certain extent, this interpretation of the X-ray structure is analogous to that used for complexes of the copolymer class. A copolymer with formula [AuL₁L₂] may be re-formulated as [Au(L₁)₂]⁺[Au(L₂)₂]⁻ with intermolecular aurophilic interactions. This description given for (I) is in full agreement with numerous reports on Au^I complexes with a linear geometry which present aurophilic interactions, a well documented phenomenon (Schmidbaur, 2000).

Some reports quantified these aurophilic interactions and concluded that they are similar in strength to hydrogen bonds, *i.e.* 7–11 kcal mol⁻¹ (Schmidbaur, 1995; Harwell *et al.*, 1996; 1 kcal mol⁻¹ = 4.184 kJ mol⁻¹). From a structural point of view, it was established that two-coordinate Au^I complexes experience an attractive aurophilic interaction if the Au^I–Au

separation is less than 3.6 Å (Pathaneni & Desiraju, 1993). This criterion is verified in the case of (I), with separations Au1—Au2 = 3.0898 (8) Å within the asymmetric unit and Au1—Au2ⁱ = 3.1181 (8) Å for the link between asymmetric units. These values are far from the Au—Au separation reported for metallic gold (2.877 Å, Wells, 1975), but are comparable with those found in related [AuL₁L₂] polymers based on an infinite chain of Au atoms. Hitherto, three such complexes have been structurally characterized, all with L₁ = Br. With L₂ = pyridine (Conzelmann *et al.*, 1984), the Au^I–Au separations are 3.302 and 3.562 Å, with L₂ = *o*-xylylisocyanato, one Au^I–Au distance is observed, of 3.348 Å (Ecken *et al.*, 1998); finally, with L₂ = tetrahydrothiophene (Ahrlund *et al.*, 1993), this separation is 3.353 Å. Shorter Au—Au distances are obtained by using bridging ligands, such as thiocarbamates (Bishop *et al.*, 1998), which constrain the geometry of the Au chain (Au—Au = 2.790 and 3.157 Å for the covalent bond and the aurophilic interaction, respectively).

A careful scrutiny of these geometrical features leads to a general conclusion for (I). Assuming a direct correlation between bond length and bond strength, the Au—Au covalent bond and aurophilic interaction in (I) probably have very similar strengths. The above-mentioned range, namely 7–11 kcal mol⁻¹ per Au^I–Au contact, thus seems to be underestimated, at least for (I) and related compounds. Another noteworthy conclusion, related to liquid–liquid extraction of gold by means of Hthcl or related sulfur-containing molecules, is that these aurophilic interactions may be sufficiently strong to persist in solution (Balch *et al.*, 1990). The ¹³C NMR spectrum of (I) is complicated (see *Experimental*), which may result from partial decomposition into oligomers, conformational changes for Hthcl, thio-enolization of Hthcl, or a combination of these three phenomena.

Up to now, using Hthcl as ligand, we have obtained different solid-state structures with each d¹⁰ metal studied: monomer, cyclic oligomer or polymer. In the present case, an Au^{III}→Au^I reduction is observed during the course of the reaction (see *Experimental*), which is not surprising because (I) crystallizes slowly. On the other hand, the low yield obtained for a reaction which should be almost quantitative suggests the formation of other uncharacterized compounds, including Au^{III} complexes. This is supported by the isolation of a monomeric Au^{III} complex when using AuCl₃ (or HAuCl₄) as starting material (Núñez Gaytán *et al.*, 2004). A more thorough rationalization of this complex behaviour of Hthcl towards Au^{III} will be the subject of future studies.

Experimental

A 0.01 M solution of ω-thiocaprolactam in CHCl₃ was prepared. AuBr₃ (0.044 g, 0.1 mmol) was added to this solution (10 ml, 0.1 mmol of ω-thiocaprolactam). After stirring for 2 h at 300 K, the mixture was filtered and allowed to concentrate slowly in a test tube at 277 K. A slow rate of evaporation (several weeks) is essential for obtaining the title compound. A brown solid was collected after drying the crude product in air (yield 25.6%, 10.4 mg). Repeated crystallization of this solid by slow evaporation of an AcOEt solution

at 300 K afforded suitable single crystals of (I). ATR/FT-IR (attenuated total reflectance/Fourier transform IR spectroscopy) data were obtained on a Perkin-Elmer GX equipped with a diamond ATR sampling accessory (DuraSampl IR II from SensIR Technologies): $\nu_{\max}(\text{C}=\text{S}) = 1546 \text{ cm}^{-1}$ for Hthcl, 1501 cm^{-1} for (I); $\nu_{\max}(\text{N}-\text{H}) = 3170 \text{ cm}^{-1}$ for Hthcl, 3364 cm^{-1} for (I). ^{13}C NMR (100 MHz, CH_3OD): 18 signals in the range 24.20–43.56 p.p.m. None of these signals corresponds to free Hthcl; the signal for $\text{C}=\text{S}$ was not detected, a common feature for this class of complexes (e.g. Raubenheimer *et al.*, 1992). Electrochemical measurements were made using an EG&G model 273 potentiostat/galvanostat. A platinum-disc working electrode, a platinum-wire auxiliary electrode and a silver pseudo-reference electrode (immersed in the supporting electrolyte and separated from the working solution by a fritted glass disc) were used in a three-electrode configuration. All experiments were performed in 0.1 M TBAP (tetrabutylammonium perchlorate) in CH_2Cl_2 under a dry N_2 atmosphere at 290 K with a scan rate of 50 mV s^{-1} . The peak potential for the chemically irreversible reduction of Au^{I} to Au^0 is -0.745 V , referenced to the observed half-wave potential for the $\text{Cp}_2\text{Fe}^+/\text{Cp}_2\text{Fe}$ pair.

Crystal data

[AuBr(C₆H₁₁NS)]
 $M_r = 406.09$
 Monoclinic, $P2_1/c$
 $a = 10.1039 (10) \text{ \AA}$
 $b = 11.3131 (16) \text{ \AA}$
 $c = 17.4278 (19) \text{ \AA}$
 $\beta = 105.314 (9)^\circ$
 $V = 1921.4 (4) \text{ \AA}^3$
 $Z = 8$
 $D_x = 2.808 \text{ Mg m}^{-3}$

Mo $K\alpha$ radiation
 Cell parameters from 72 reflections
 $\theta = 4.2\text{--}12.3^\circ$
 $\mu = 19.62 \text{ mm}^{-1}$
 $T = 296 (1) \text{ K}$
 Irregular prism, brown
 $0.32 \times 0.12 \times 0.10 \text{ mm}$

Data collection

Bruker P4 diffractometer
 ω scans
 Absorption correction: refined on ΔF (DIFABS; Walker & Stuart, 1983)
 $T_{\min} = 0.040$, $T_{\max} = 0.139$
 4490 measured reflections
 3374 independent reflections
 2455 reflections with $I > 2\sigma(I)$

$R_{\text{int}} = 0.035$
 $\theta_{\max} = 25.0^\circ$
 $h = -12 \rightarrow 2$
 $k = -13 \rightarrow 1$
 $l = -20 \rightarrow 20$
 3 standard reflections every 97 reflections
 intensity decay: 1.5%

Table 1 Selected geometric parameters (\AA , $^\circ$).

Au1—S1	2.287 (4)	S1—C1	1.677 (13)
Au1—Br1	2.4237 (15)	S2—C11	1.689 (13)
Au1—Au2	3.0898 (8)	N1—C1	1.308 (14)
Au1—Au2 ⁱ	3.1181 (8)	N1—C6	1.461 (16)
Au2—S2	2.282 (3)	N11—C11	1.303 (14)
Au2—Br2	2.4284 (14)	N11—C16	1.491 (15)
S1—Au1—Br1	172.75 (9)	Br2—Au2—Au1	89.03 (4)
S1—Au1—Au2	92.88 (10)	S2—Au2—Au1 ⁱⁱ	88.98 (9)
Br1—Au1—Au2	87.48 (4)	Br2—Au2—Au1 ⁱⁱ	90.11 (4)
S1—Au1—Au2 ⁱ	90.38 (10)	Au1—Au2—Au1 ⁱⁱ	148.803 (17)
Br1—Au1—Au2 ⁱ	93.62 (4)	C1—S1—Au1	110.1 (4)
Au2—Au1—Au2 ⁱ	143.595 (18)	C11—S2—Au2	110.8 (4)
S2—Au2—Br2	170.69 (9)	C1—N1—C6	128.1 (11)
S2—Au2—Au1	96.53 (9)	C11—N11—C16	126.4 (10)
S1—Au1—Au2—S2	86.70 (12)	Au2—Au1—Au2 ⁱ —Au1 ⁱ	78.52 (5)
Au2 ⁱ —Au1—Au2—S2	-7.86 (8)	Au2—Au1—Au2 ⁱ —Br2 ⁱ	-9.79 (5)
Br1—Au1—Au2—Br2	86.94 (5)	Br1—Au1—Au2 ⁱ —Br2 ⁱ	80.87 (5)
Br1—Au1—Au2—Au1 ⁱⁱ	-1.68 (5)	S1—Au1—Au2 ⁱ —Au1 ⁱ	-16.86 (9)
Au2 ⁱ —Au1—Au2—Au1 ⁱⁱ	91.01 (5)	S1—Au1—Au2 ⁱ —S2 ⁱ	84.09 (12)

Symmetry codes: (i) $1-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$; (ii) $1-x, y, \frac{1}{2}-z$.

Refinement

Refinement on F^2
 $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.043$
 $wR(F^2) = 0.106$
 $S = 1.03$
 3374 reflections
 182 parameters
 H-atom parameters constrained
 $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0476P)^2 + 9.115P]$
 where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

$(\Delta/\sigma)_{\max} < 0.001$
 $\Delta\rho_{\max} = 1.51 \text{ e \AA}^{-3}$
 $\Delta\rho_{\min} = -1.31 \text{ e \AA}^{-3}$
 Extinction correction: SHELXL97 in SHELXTL-Plus (Sheldrick, 1998)
 Extinction coefficient: 0.00047 (7)

Due to the high $\mu \times R$ value for the crystal of (I), the absorption correction was applied through a ΔF refinement procedure instead of using collected ψ -scan data, which gave a somewhat worse final refinement [$R_1 = 0.048$ for $2455 I > 2\sigma(I)$, versus $R_1 = 0.043$ for the refinement reported here]. The structure was first refined isotropically with all H atoms placed in idealized positions ($R_1 = 0.094$). DIFABS (Walker & Stuart, 1983) from the WinGX system (Farrugia, 1999) was then applied to the raw diffraction data and the model was refined to convergence. The accuracy of the applied correction is far from perfect, as evidenced by the high residual peak observed in the final difference map of 1.5 e \AA^{-3} close to atom Au1. Unfortunately, the crystal shape was considered to be inappropriate for an accurate and error-free numerical absorption correction. H atoms were refined using a riding model, with constrained N—H distances of 0.86 \AA and C—H distances of 0.97 \AA , and with $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{eq}}(\text{parent atom})$.

Data collection: XSCANS (Siemens, 1996); cell refinement: XSCANS; data reduction: XSCANS; program(s) used to solve structure: SHELXTL-Plus (Sheldrick, 1998); program(s) used to refine structure: SHELXTL-Plus; molecular graphics: SHELXTL-Plus and MERCURY (Bruno *et al.*, 2002); software used to prepare material for publication: SHELXTL-Plus.

The authors thank CONACyT (38061-U) and DGAPA-UNAM (PAPIIT-IN106802) for financial support, J. C. Aguilar for performing the electrochemical measurements, and R. I. del Villar and N. Esturau for NMR spectra acquisition and interpretation, respectively. MENG expresses her gratitude to PROMEP for a scholarship.

Supplementary data for this paper are available from the IUCr electronic archives (Reference: FA1058). Services for accessing these data are described at the back of the journal.

References

- Ahrland, S., Dreisch, K., Norén, B. & Oskarsson, Å. (1993). *Mater. Chem. Phys.* **35**, 281–289.
 Balch, A. L., Fung, E. Y. & Olmstead, M. M. (1990). *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 5181–5186.
 Bernès, S., Aguilar, J. C., Rodríguez de San Miguel Guerrero, E., Nuñez Gaytán, M. E. & De Gyves, J. (1999). *Acta Cryst.* **C55**, 1627–1631.
 Bishop, P., Marsh, P., Brisdon, A. K., Brisdon, B. J. & Mahon, M. F. (1998). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* pp. 675–682.
 Brown, D. H. & Smith, W. E. (1980). *Chem. Soc. Rev.* **9**, 217–240.
 Bruno, I. J., Cole, J. C., Edgington, P. R., Kessler, M., Macrae, C. F., McCabe, P., Pearson, J. & Taylor, R. (2002). *Acta Cryst.* **B58**, 389–397.
 Chernyak, A. S., Ovchinnikova, O. V., Zavyalova, L. L., Krylov, V. N. & Pitalev, V. G. (1979). *Zh. Prikl. Khim.* **52**, 724–728.
 Conzelmann, W., Hiller, W., Strähle, J. & Sheldrick, G. M. (1984). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **512**, 169–176.

- Ecken, H., Olmstead, M. M., Noll, B. C., Attar, S., Schlyer, B. & Balch, A. L. (1998). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* pp. 3715–3720.
- Farrugia, L. J. (1999). *J. Appl. Cryst.* **32**, 837–838.
- Harwell, D. E., Mortimer, M. D., Knobler, C. B., Anet, F. A. L. & Hawthorne, M. F. (1996). *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 2679–2685.
- Jiang, F., Olmstead, M. M. & Balch, A. L. (2000). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* pp. 4098–4103.
- Jones, P. G. & Ahrens, B. (1998). *Z. Naturforsch. Teil B*, **53**, 653–662.
- Mozzhukhin, A. O., Ovchinnikov, Yu. E., Antipin, M. Yu., Struchkov, Yu. T., Shipov, A. G., Sergeev, V. N., Artamkin, S. A. & Baukov, Yu. I. (1993). *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* pp. 198–202.
- Núñez Gaytán, M. E. (1997). Masters thesis, Facultad de Química, UNAM, Mexico.
- Núñez Gaytán, M. E., Bernès, S., de San Miguel Guerrero, E. R., Bernal, U. J. P. & De Gyves, J. (1998). *Acta Cryst.* **C54**, 49–51.
- Núñez Gaytán, M. E., Bernès, S., Rodríguez de San Miguel, E. & De Gyves, J. (2004). Unpublished results.
- Pathaneni, S. S. & Desiraju, G. R. (1993). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* pp. 319–322.
- Raubenheimer, H. G., Otte, R., Linford, L., Van Zyl, W. E., Lombard, A. & Kruger, G. J. (1992). *Polyhedron*, **11**, 893–900.
- Schmidbaur, H. (1995). *Chem. Soc. Rev.* **24**, 391–400.
- Schmidbaur, H. (2000). *Gold Bull.* **33**, 3–10. (Available online at http://www.gold.Org/discover/sci_indu/GBull/2000_1/Schmidbaur.pdf)
- Schmidbaur, H., Grohmann, A. & Olmos, M. E. (1999). *Gold Progress in Chemistry, Biochemistry and Technology*, edited by H. Schmidbaur, pp. 648–745. Chichester: Wiley.
- Schmidbaur, H., Grohmann, A., Olmos, M. E. & Schier, A. (1999). *The Chemistry of Organic Derivatives of Gold and Silver*, edited by S. Patai & Z. Rappoport, pp. 227–311. Chichester: Wiley.
- Shaw, C. F. III (1999). *Chem. Rev.* **99**, 2589–2600.
- Sheldrick, G. M. (1998). *SHELXTL-Plus*. Release 5.10. Siemens Analytical X-ray Instruments Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- Siemens (1996). *XSCANS*. Version 2.21. Siemens Analytical X-ray Instruments Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- Spek, A. L. (2003). *J. Appl. Cryst.* **36**, 7–13.
- Walker, N. & Stuart, D. (1983). *Acta Cryst.* **A39**, 158–166.
- Wells, A. F. (1975). *Structural Inorganic Chemistry*. Oxford: Clarendon Press.



Selective ω -thiocaprolactam-based recovery of Au(III) from chloride media in solvent extraction and polymer inclusion membrane systems

M.E. Núñez^{a,b}, E. Rodríguez de San Miguel^a, F. Mercader-Trejo^c, J.C. Aguilar^a, J. de Gyves^{a,*}

^a Departamento de Química Analítica, Facultad de Química, UNAM, Ciudad Universitaria, 04510 México, D.F. México

^b Departamento de Química, Escuela de Ingeniería Química, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Ciudad Universitaria, 58060 Morelia, Michoacán, México

^c Centro Nacional de Metrología, División de Materiales Metálicos, Querétaro, Qro., México

Received 21 October 2005; received in revised form 17 December 2005; accepted 17 December 2005

Abstract

The selective transport of Au(III) over Cu(II) and Hg(II) using ω -thiocaprolactam as extractant and carrier in solvent extraction and polymer inclusion membrane transport experiments is discussed. Solvent extraction experiments were carried out using the extractant dissolved in chloroform to establish the chemical equilibria involved in the Au(III)- ω -thiocaprolactam separation system. Au(III) is extracted into the organic phase quantitatively (E (%) > 99%) at low extractant concentrations from aqueous HCl solutions. Cu(II) extraction kinetics is slow compared to Au(III) extraction, allowing for the efficient separation of both metals. Polymer inclusion membranes (PIMs) are designed as alternatives to the use of high amounts of hazardous and expensive reagents. Several stripping phases were tested. Up to 70% of Au(III) can be recovered from 1 M HCl feed aqueous phase solutions. Interference from Cu(II) or Hg(II) is negligible at short times (160 min) in competitive ($[M(\text{II}, \text{III})]_{0,\text{feed}} = 0.1 \text{ mM}$) membrane transport experiments using a cellulose triacetate/NPOE/ ω -thiocaprolactam PIM and a potassium iodide–hydrochloric acid aqueous stripping solution. Apparent diffusion coefficients in the membrane for Au(III) and Hg(II) in the system were estimated to be 2.2×10^{-11} and $3.4 \times 10^{-15} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ respectively.

© 2006 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Gold recovery; ω -Thiocaprolactam; Polymer inclusion membranes; Solvent extraction; Chloride media

1. Introduction

The processing of electronic wastes containing considerable amounts of valuable components for their recovery or separation is of great interest. Circuit boards, particularly, printed wire boards (PWBs) [1,2], contain a great variety of metals in widely varying concentrations. However, recycling operations of PWBs make most emphasis in the recovery of precious metals since they are by far the most valuable components of these materials. Precious metals in PWBs can be recovered utilizing several conventional and non-conventional techniques [3–5]. A currently used approach for the recovery of precious metals is copper smelting, although the long time and energy consumption it requires may discourage its use. Hydrometallurgy is an interesting alternative since it offers a more direct method of extraction. Methods comprising solvent extraction (SX) of gold

and other precious metal bearing chloride leach solutions have been reported [6–8].

It is well known that SX methods usually consume large amounts of reagents, solvents and extractants, which in many cases are considered as environmental and health hazards. In order to reduce the amounts of reactants and energy needed for separation and to decrease the environmental and economic impact of SX separations, several membrane-based separation techniques have been proposed in the past years. Supported liquid membranes (SLM) have been extensively studied since they offer high transport rates, good selectivities and automatization possibilities, although lack of stability hinders their use in practical applications. As an alternative to SLMs, polymer inclusion membranes (PIMs) have been developed. In these membranes, the carrier is efficiently confined within a polymeric matrix consisting of a support (cellulose triacetate, CTA, or polyvinyl chloride, PVC) and a plasticizer, improving membrane stability.

Alguacil [9], in a recently published work cites several of the most frequently solvent extraction reagents used for Au(III),

* Corresponding author. Tel.: +5255 56223792; fax: +5255 56162010.
E-mail address: degyves@servidor.unam.mx (J. de Gyves).

Nomenclature

A	effective membrane area (m^2)
D_{calc}	calculated distribution coefficient
D_{exp}	experimental distribution coefficient
D_0	apparent diffusion coefficient in the membrane phase ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
J	flux of metal ion ($\text{mole m}^{-2} \text{s}^{-1}$)
K_E	Cu(II) extraction equilibrium constant
K_{Ei}	Au(III) extraction equilibrium constants ($i = 1, 2$)
k_f	Pseudo-first-order rate constant of extraction at the feed aqueous phase solution–membrane interface (min^{-1})
l	membrane thickness (m)
P	membrane permeability (m s^{-1})
t	time
t_{lag}	lag-time
V_f	volume of the feed aqueous phase solution (m^3)
V_0	volume of the membrane (m^3)
V_s	volume of the stripping aqueous phase solution (m^3)
x_R	mole fraction of ω -thiocaprolactam
x_f	gold mole fraction in the feed aqueous phase solution
x_m	gold mole fraction in the membrane
Greek letters	
β_A	overall formation constant for AuCl_4^-
β_{Ei}	overall extraction constants for Au(III) ($i = 1, 2$)
θ	membrane porosity

among which are amines, phosphine oxides, and reagents containing sulfur or oxygen as donor atoms. Also several reports concerning applications of solid-supported liquid membranes are mentioned. Although some PVC-based membranes for Au(III) extraction from chloride media have been reported [10–12], to the best of our knowledge, only one report on Au(III) transport using CTA-based plasticized membranes has been published so far, where the extractants used were oxygen, nitrogen and sulfur donor crown ethers. These extractants showed the following order of selectivity: $\text{Ag(I)} > \text{Cu(II)} > \text{Au(III)}$ [13].

In the present work, continuing our research on the extractive properties of ω -thiocaprolactam [14], which is known to be a soft base that can react with soft acids such as Au(III), solvent extraction experiments were carried out in 1–3 M chloride media in order to establish the chemical equilibria involved in the Au(III)- ω -thiocaprolactam separation system. Furthermore, with the aim of reducing the organic inventory of the extraction procedure, the performance of ω -thiocaprolactam as carrier in a polymer inclusion membrane prepared using cellulose triacetate (CTA) as the support and nitrophenyl octyl ether (NPOE) as the plasticizer is reported. Selectivity over Hg(II) and Cu(II) is studied and discussed as well.

2. Experimental**2.1 Reagents and instrumentation**

ω -Thiocaprolactam (Aldrich) 98% was recrystallized twice from water. Stock solutions of the reagent were prepared by dissolving the appropriate weighted amounts in a given volume of chloroform previously washed successively with 0.01 M NaOH and deionized water until neutral pH was obtained. For most experiments Au(III) solutions were prepared from a 1025 mg L^{-1} in 5% HCl standard solution (Aldrich). All other chemicals were of analytical grade (Aldrich).

2.2. Solvent extraction experiments

Equal volumes of 5 mL of organic solutions of ω -thiocaprolactam dissolved in chloroform and the aqueous metal solutions (0.1 mM) were shaken in separatory funnels at room temperature ($20 \pm 2^\circ \text{C}$) until equilibrium was attained, using a Burrel-75 mechanical shaker. Ionic strength was fixed using HCl (1–3 M). The pH of the aqueous phases was measured using an Orion Research 701A pH-meter with a combined glass electrode Cole-Palmer 648, or determined by acid–base titration when necessary. In all cases, Au(III) extraction equilibrium is reached in less than 5 min. A Perkin-Elmer 3100 atomic absorption spectrometer was used for the analysis of Au(III) in the aqueous phases. An Agilent Technologies 7500 ICP-MS spectrometer was also used in some experiments. For the determination of Hg(II) , the computer-controlled AAS spectrometer was coupled with a Perkin-Elmer FIAS-100 system. Mass balance was checked in some experiments, back extracting the organic phases with 0.1 M thiourea aqueous solutions. At least duplicate experiments were performed. The deviation observed was within $\pm 5\%$.

In order to evaluate the Au: ω -thiocaprolactam stoichiometric ratio, the Job's method of continuous variations was used. The sum of the initial concentration of Au(III) in the aqueous phase and the total concentration of ω -thiocaprolactam was maintained constant at 0.1 mM, while the ratio between the total concentrations of Au(III) and the extractant was varied. Experiments were carried out using 1 M HCl as the aqueous phase, and equal volumes of organic and aqueous phases (10 mL) were shaken for 10 min. After phase separation, Au(III) concentration at equilibrium was determined in the aqueous phase by ICP-MS. Au(III) concentrations in the organic phase were determined from the difference between the initial and the final Au(III) concentrations in the aqueous phase.

2.3. Membrane preparation and transport experiments

PIMs were prepared according to the phase inversion procedure described by Sugiura [15], i.e., weighted amounts of CTA, plasticizer (NPOE) and carrier were dissolved in 10 mL of CH_2Cl_2 (casting solution) and poured into a glass dish (5 cm diameter); the solvent was allowed to evaporate overnight and the membrane formed was peeled off after adding cold water. The exposed membrane area in membrane transport

experiments was $4.52 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ and the average membrane thickness, measured by SEM [16], was $18 \times 10^{-6} \text{ m}$. Transport experiments were carried out using an 80 mL two-compartment cell as described elsewhere [17] at $20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ and a stirring rate of 650 rpm. Metal transport was observed to be negligible when membranes without carrier were used. Metal concentration in the aqueous phases at several time intervals was determined by FAAS. Instrumental conditions were used as recommended by the manufacturer. The reported values correspond to the average of two replicates; the deviation observed was within 5%.

3. Results and discussion

3.1 Solvent extraction

Quantitative extraction (>99%) of $1 \times 10^{-4} \text{ M Au(III)}$ was observed from $0.1 \text{ M} \leq [\text{HCl}] \leq 3.0 \text{ M}$ aqueous solutions when using ω -thiocaprolactam dissolved in chloroform as the organic phase. As a result of other studies, we found that solubility of ω -thiocaprolactam is limited in other solvents, thus we decided to use CHCl_3 in order to study and compare the solvent extraction properties of the extractant towards Au(III). The extractant concentration was varied between 0.003 and 0.01 M and no effect of this variable on the percent of extraction was observed within this range.

According to Job's method a plot of the concentration of the extracted Au(III) versus the molar fraction of ω -thiocaprolactam (x_R) is presented in Fig. 1.

This plot shows a maximum of $[\text{Au(III)}]_{\text{org}}$ between $0.6 \leq x_R \leq 0.7$ indicating that the metal:extractant ratio is about 1:2. However, the amount of gold extracted for $0.3 \leq x_R \leq 0.6$ is higher than that expected for the 1:2 metal:extractant stoichiometric ratio, thus indicating the presence of another equilibrium involved in Au(III) extraction. Therefore, the experimental results were analyzed numerically with the LETAGROP-DISTR program [18], in an attempt to clarify the interpretation of the

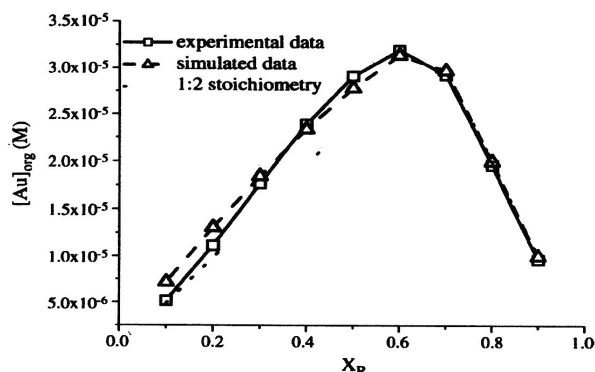


Fig. 1. Extraction of Au(III) from aqueous 1 M HCl solution with ω -thiocaprolactam dissolved in CHCl_3 . $[\text{Au(III)}]_{\text{tot}} + [\omega\text{-thiocaprolactam}]_{\text{org,tot}} = 0.1 \text{ mM}$, $V_{\text{org}} = V_{\text{aq}}$. Simulated data were calculated based on the extraction constants obtained from numerical analysis using the LETAGROP-DISTR program. Calculated data for a 1:2 metal:extractant stoichiometric ratio are presented as a dotted line.

Table 1
Results of the numerical treatment (LETAGROP-DISTR) of the extraction data of Au(III) in 1 M HCl with ω -thiocaprolactam, R, dissolved in chloroform

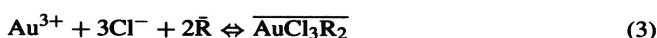
Model	Species	$\log \beta_{Ei}$	σ	U
1	AuCl_3R	30.9 max 31.4	0.409	1.840
2	AuCl_3R_2	37.3 max 37.7	0.195	0.418
3	AuCl_3R	30.8 max 31.2	0.180	0.322
	AuCl_3R_2	37.2 max 37.6		
4	AuCl_3R	30.0 max 32.8	0.193	0.493
	AuCl_3R_2	40.2 max 40.4		
	AuCl_3R_3	46.4 max 46.9		

experimental results. The aim of the numerical analysis is the minimization of the function:

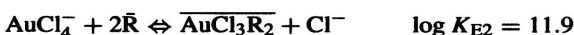
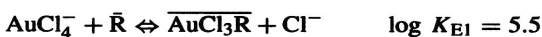
$$U = \sum (\log D_{\text{calc}} - \log D_{\text{exp}})^2 \quad (1)$$

where D_{exp} and D_{calc} are the experimental and the calculated (assuming a given chemical model) values for the distribution coefficient, respectively. The initial extraction reaction and the corresponding equilibrium constants are given on the basis of preliminary analysis of data shown in Fig. 1. Table 1 summarizes the results of the corresponding numerical data analysis.

A comparison of the U values shows that model 3 fits the experimental results better than the other three models. It considers species AuCl_3R and AuCl_3R_2 as the extracted forms of Au(III). The inclusion of the protonated species HAuCl_4R and HAuCl_4R_2 in the chemical model did not significantly improve the fit when compared to the former model. The overall extraction constants of $\log \beta_{E1} = 30.8$ and $\log \beta_{E2} = 37.2$ correspond to the following equilibria:



According to these values, for high extractant concentrations ($[\omega\text{-thiocaprolactam}] \geq 2 \times 10^{-4} \text{ M}$ for $[\text{Au(III)}]_{0,\text{aq}} = 0.1 \text{ mM}$) the contribution to Au(III) extraction due to the 1:2 species will predominate, being almost exclusive. Other sulfur donor extractants behave similarly, forming two different (1:1, 1:2) metal:extractant species, when used for the extraction of Au(III) from chloride media [19]. Due to the chloride concentration used in the experiment, it is reasonable to assume that the anionic species AuCl_4^- is the major species in solution (the predicted molar fraction is >99%, according to Medusa software [20]). Taking this into account, it is possible to amend the proposed extraction model (Eqs. (2) and (3)) and to recalculate the corresponding equilibrium constants (using the overall formation constant for AuCl_4^- $\log \beta_4 = 25.3$ [21]) as



These extraction equilibrium constants were used to calculate the concentrations of Au(III) found in the organic phase at equilibrium for the experiment shown in Fig. 1. The simulated data

and data calculated for the 1:2 metal:extractant stoichiometry are plotted in the same figure for comparison.

In back extraction experiments aqueous 0.1 M solutions of thiourea, sodium thiosulfate and potassium thiocyanate were tested as stripping reagents for Au(III) recovery from the loaded organic phase. The initial pH of the stripping aqueous solutions was about 7 and in all cases these solutions were unbuffered. Quantitative stripping (>99%) was achieved after 60 min with the first two reagents, while KSCN showed no stripping effect (<4%). However, thiosulfate ion can disproportionate into colloidal sulfur and sulfite ion among other products in acidic media [22]. Therefore, thiourea is the preferred stripping agent for Au(III) recovery in solvent extraction experiments.

Selectivity over Cu(II) was tested since this metal is usually present in high quantities in electronic wastes. Cu(II) is extracted very slowly with ω -thiocaprolactam when low concentrations of the extractant are used, as seen in Fig. 2. For a 0.1 mM Cu(II) solution in 1 M HCl extracted using a Cu(II): ω -thiocaprolactam molar ratio equal to 1:30, equilibrium is achieved after 175 min. On the other hand, Au(III) kinetics of extraction with ω -thiocaprolactam is much faster for all the extractant concentrations studied. Shaking times of 10 min are sufficient to reach equilibrium in all cases.

For higher extractant concentrations the equilibrium time shortens noticeably. HCl concentration also exerts an important influence on the Cu(II) distribution ratio, according to Fig. 3. For a fixed extraction time (200 min), Cu(II) extraction decreases as the HCl concentration levels are reduced. At low extractant concentrations (Cu(II): ω -thiocaprolactam molar ratio up to 50), Cu(II) extraction is over 90% only when HCl concentration is 1 M or higher. Thus, in 0.1 M HCl aqueous solutions, quantitative extraction of Cu(II) occurs for a 1:100 Cu(II): ω -thiocaprolactam molar ratio. This effect is mainly due to the very low values of the formation constants of the Cu(II)-chloride complexes in water [23].

The numerical analysis of equilibrium data of Cu(II) extraction favors an extraction model where only one Cu(II) species

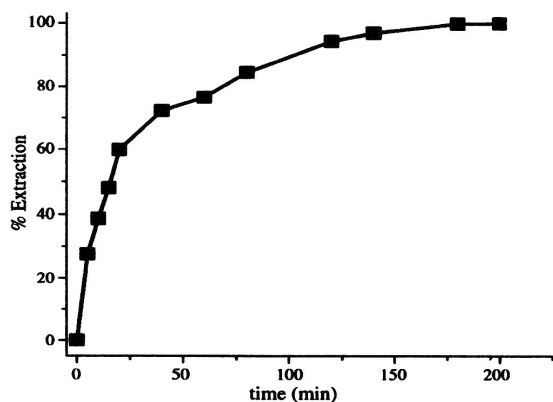


Fig. 2. Cu(II) extraction as a function of the contacting time for 0.003 M ω -thiocaprolactam in chloroform. $[\text{Cu(II)}]_{0,\text{aq}} = 0.1 \text{ mM}$ in HCl 1 M. Lines are added as visual guide only.

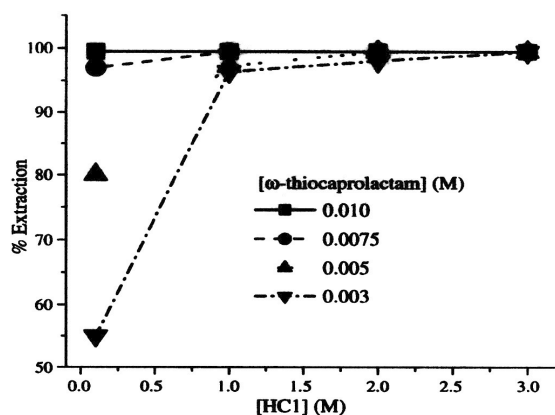


Fig. 3. Cu(II) extraction as a function of aqueous HCl concentration for different extractant concentrations. $[\text{Cu(II)}] = 0.1 \text{ mM}$. Shaking time: 200 min.

(CuCl_2R_2) is extracted into the organic phase. The value of the corresponding extraction constant is $\log K_E = 7.5 \pm 0.1$

In solutions containing $[\text{Au(III)}] = [\text{Cu(II)}] = 0.1 \text{ mM}$ and $[\text{HCl}] = 1 \text{ M}$, both metal ions are quantitatively extracted (>99% and 98% for Au(III) and Cu(II), respectively) in 10 min when 0.01 M ω -thiocaprolactam is used (Fig. 4). When the concentration of ω -thiocaprolactam in chloroform decreases to 0.003 M, Au(III) continues to be quantitatively extracted, but E (%) of Cu(II) is about 38% after 10 min of shaking. Moreover, in solutions containing $[\text{Au(III)}] = 0.1 \text{ mM}$ + $[\text{Cu(II)}] = 10 \text{ mM}$ in 1 M HCl, using 0.001 M ω -thiocaprolactam, after 10 min of extraction, while E (%) of Au(III) is >99%, that of Cu(II) is <10%. Results obtained indicate that a selective extraction of Au(III) over Cu(II) can be achieved even in solutions of high HCl (1–3 M) concentration, keeping the metal:extractant molar ratios low and using short contact times.

Comparing these results with those obtained from previous work on the extraction Hg(II) (also a soft acid) using ω -thiocaprolactam as the extractant [14], where we studied the

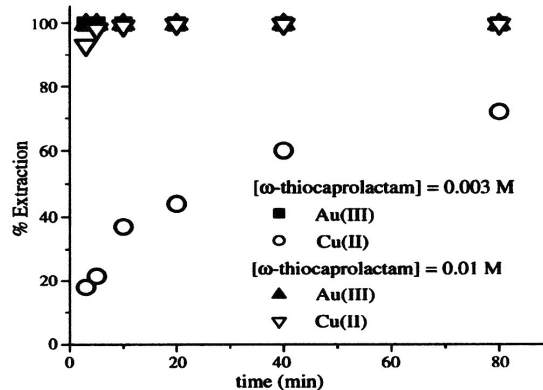


Fig. 4. Au(III) and Cu(II) extraction as a function of the contacting time for 0.003 and 0.01 M ω -thiocaprolactam in chloroform. $[\text{Au(III)}] = [\text{Cu(II)}] = 0.1 \text{ mM}$ in HCl 1 M.

selectivity over Cu(II), it should be pointed out that in solvent extraction experiments both Au(III) and Hg(II) are extracted quantitatively in 1 M chloride media, while Cu(II) can be separated remaining in the aqueous phase.

3.2. Polymer inclusion membranes

It is possible to apply the previous findings in membrane-based separations. In membrane transport experiments, the membrane is placed between two aqueous phases: the feed aqueous phase solution, containing the metal to be separated, and the stripping phase, deliberately designed so that the metal can be transported in an efficient way from the feed aqueous phase solution. In membrane experiments the permeability, P was evaluated using Eq. (4):

$$P = \frac{J}{[\text{Au(III)}]_f} = -\frac{V_f}{A} \frac{1}{[\text{Au(III)}]_f} \frac{d[\text{Au(III)}]_f}{dt} \quad (4)$$

where V_f is the volume of the feed aqueous phase solution, A the effective membrane area, t the time and $[\text{Au(III)}]$ is the concentration of gold in the feed aqueous phase solution. It can be assumed that permeability is time-independent, and integration of Eq. (4) results in

$$\ln \frac{[\text{Au(III)}]_t}{[\text{Au(III)}]_0} = -P \frac{A}{V_f} t \quad (5)$$

Although solvent extraction experiments were optimized using CHCl_3 as the solvent, it is well known that its use for the preparation of SLMs is not adequate due to its high volatility. Thus, in this work PIMs were chosen as an alternative.

The chemical compositions of the stripping solution and membrane were varied in order to study their influence on Au(III) transport across the membrane using a 1 M HCl feed aqueous phase solution. Fig. 5 shows the effect of using different stripping solutions on the feed side permeability. When the stripping phase is a 0.4 M KSCN aqueous solution no transport is observed (not shown). Aqueous NaCl solutions act as poor stripping phases. When $[\text{NaCl}] = 0.1$ M, a 36% of the initial Au(III) remains in the feed aqueous phase solution after 6 h, while when using a 0.01 M KI + 0.01 M HCl stripping aqueous phase solution, less than 2% of the initial Au(III) is present in the feed aqueous phase solution after the same transport time (Fig. 5).

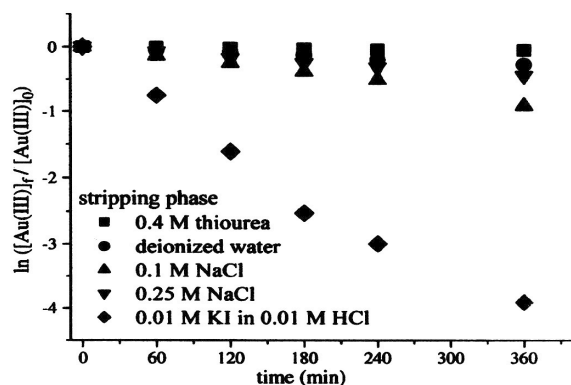


Fig. 5. Effect of different stripping reagents on the permeability of the feed side for Au(III) in PIM transport experiments. Feed: 0.1 mM Au(III) in 1 M HCl.

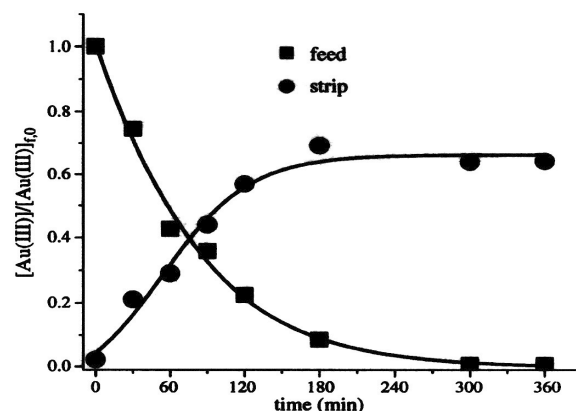


Fig. 6. Typical results from Au(III) transport across a ω -thiocaprolactam PIM. Feed phase: $[\text{Au(III)}]_{f,0} = 0.1$ mM in 1 M HCl. Stripping phase: 0.02 M KI in 0.01 M HCl. Lines are for visual aid only.

while when using a 0.01 M KI + 0.01 M HCl stripping aqueous phase solution, less than 2% of the initial Au(III) is present in the feed aqueous phase solution after the same transport time (Fig. 5).

It is worth noting that although thiourea proved to be a good stripping reagent in solvent extraction experiments using ω -thiocaprolactam dissolved in chloroform, in the case of PIMs, where the membrane matrix is composed of CTA and NPOE, practically no transport of the metal was observed with thiourea stripping solutions. Thiourea was found to migrate to the feed aqueous phase solution, where it probably reacted with Au(III) [24], hindering its transport across the PIM. However, in the presence of 0.02 M KI + 0.01 M HCl, more than 60% of the initial 0.1 mM Au(III) was transported from the feed compartment into the stripping phase (Fig. 6), while less than 10% of the initial Au(III) remained in the feed aqueous phase solution for times longer than 3 h.

Iodide ion was then found to be the best stripping agent for the membrane system considered. The overall formation constant of the tetratioaurate(III) ion is high [21], and the iodide ion is less toxic than other leaching/stripping agents for Au(III).

According to Eqs. (2) and (3) the extraction reaction is first order in Au(III). Therefore it is possible to apply the non-stationary transport model reported by Zhang et al. [25] under the same assumptions to estimate the apparent organic diffusion coefficient of the migrating species. In this form the equations that describe the variation of Au(III) concentrations in all phases are

$$d[\text{Au(III)}]_f = -k_f[\text{Au(III)}]_f dt \quad (6)$$

$$d[\text{Au(III)}]_m = \left(\frac{V_f k_f [\text{Au(III)}]_f}{V_0} - \frac{2D_0 A [\text{Au(III)}]_m}{V_0 l} \right) dt \quad (7)$$

$$d[\text{Au(III)}]_s = \frac{2D_0 A [\text{Au(III)}]_m}{V_s l} dt \quad (8)$$

in which V_0 stands for the volume of the membrane, V_s for the volume of the stripping aqueous phase solution, l for the membrane thickness, D_0 for the apparent diffusion coefficient

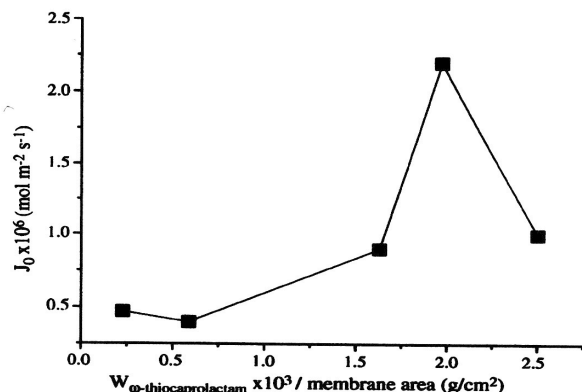


Fig. 7 Initial flux (feed side) of Au(III) across PIMs ($J_0 = P \times [\text{Au(III)}]_f$) for membranes containing different weights of ω -thiocaprolactam. Feed phase: $[\text{Au(III)}]_0 = 0.1$ mM in 1 M HCl. Lines are for visual aid only.

of the migrating species in the membrane phase and k_f for the pseudo-first-order extraction rate constant in the feed aqueous phase solution–membrane interface.

Applying stationary conditions for the Au(III) containing species in the membrane, i.e. $d[\text{Au(III)}]_m = 0$, from Eq. (7) it follows that

$$D_0 = \frac{V_f l k_f x_f}{2x_m A} \quad (9)$$

From Fig. 6, when the gold mole fraction in the membrane, x_m , is 0.3 and the gold mole fraction in the feed aqueous phase solution, x_f , is 0.05, the estimated value of D_0 is $2.2 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ obtained by substitution of the proper values of A , V and l together with $k_f = 5.1 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ taken from Fig. 5. This value agrees with those reported for similar SLM systems that use phospholene [26] and thiourea [27] derivatives as carriers. The fact that x_m reaches a constant value after 180 min implies that the condition $V_f k_f [\text{Au(III)}]_f < 2D_0 A [\text{Au(III)}]_m$ in Eq. (7) is never satisfied. A possible reason for gold accumulation in the membrane may be due to the reduction of Au(III) to Au(I), which is no longer back-extracted under the experimental conditions employed, as has been previously observed with *N*-benzoylthiourea derivatives as carriers in PVC membranes [12].

Regarding the effect of membrane composition on Au(III) transport, it was observed that as the amount of ω -thiocaprolactam in the membrane increased from 0.23×10^{-3} to $2.50 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^2$, the metal flux increased until the concentration of carrier in the membrane phase was approximately $1.97 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^2$ and then dramatically decreased for membranes containing $2.50 \times 10^{-3} \text{ g}$ of ω -thiocaprolactam per cm^2 of membrane (Fig. 7). This behavior can be explained in terms of the solubility of the extractant in the membrane phase since at this concentration level, physical evidence points towards the incomplete dissolution of the carrier in the plasticizer–polymer matrix. This kind of behavior has been observed also for crown ether-containing PIMs used for the non-selective transport of silver(I), copper(II) and gold(III) ions [13].

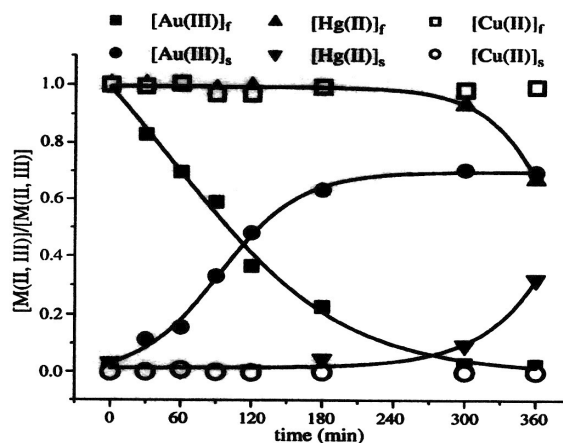


Fig. 8. Competitive transport of Au(III), Hg(II) and Cu(II). Feed: $[\text{Au(III)}]_0 = [\text{Hg(II)}]_0 = [\text{Cu(II)}]_0 = 0.1$ mM in HCl 1 M. Stripping phase: 0.02 M KI in 0.01 M HCl. Lines are for visual aid only.

Selectivity over Cu(II) and Hg(II) was also studied in membrane experiments. As shown in Fig. 8, practically no Cu(II) is transported when a feed aqueous phase solution containing $[\text{Au(III)}] = [\text{Hg(II)}] = [\text{Cu(II)}] = 0.1$ mM was used. Hg(II) is extracted only after a 70% of the initial Au(III) has been transported into the stripping phase. The observed kinetic effect can be used in order to selectively separate Au(III) from base metals. The observed separation factors, calculated from Eq. (10):

$$S_{M(\text{II})}^{\text{Au(III)}} = \frac{[\text{Au(III)}]_s [\text{M(II)}]_f}{[\text{Au(III)}]_f [\text{M(II)}]_s} \quad (10)$$

are $S_{\text{Hg(II)}}^{\text{Au(III)}} = 60.7$ and $S_{\text{Cu(II)}}^{\text{Au(III)}} > 500$ after 180 min.

From the lag-time observed in Fig. 8 for Hg(II) transport it is possible to estimate the diffusion coefficient of the mercury-containing species with Eq. (11) [28]:

$$D_0 = \frac{l^2 q}{6t_{\text{lag}}} \quad (11)$$

Assuming a value of 0.8 for the porosity, θ , calculated as the volume fraction of the plasticizer, the obtained value is $3.4 \times 10^{-15} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. This value is lower than that of Au(III), explaining why gold migrates first in competitive experiments.

As for the stability of the membranes, gold(III) recovery after seven cycles of 6 h each (42 h total) remained unchanged.

4. Conclusions

Au(III) can be selectively extracted over Cu(II) from HCl solutions using ω -thiocaprolactam as the extractant dissolved in chloroform. Au(III) kinetics of extraction is approximately 20 times faster than Cu(II) distribution (for $[\text{M(II,III)}]_{0,\text{aq}} = 0.1$ mM) in solvent extraction experiments when low concentration levels of extractant are used ($[\omega\text{-thiocaprolactam}]_{\text{org}} = 0.003$ M). Two Au(III) species are extracted, with metal:extractant molar ratios of 1:1 and 1:2, respectively, while only one Cu(II) species (CuCl_2R_2 ,

where R is the extractant) distributes between aqueous and organic phases. In membrane transport experiments, Au(III) ($[Au(III)]_{0,f} = 0.1 \text{ mM}$) can be transported up to $60\% < E$ ($\% < 70\%$ from the feed aqueous phase solution (1 M HCl) to a non-hazardous 0.02 M KI + 0.01 M HCl stripping phase. Separation over Hg(II) and Cu(II) is possible with high separation factors ($S_{Hg(II)}^{Au(III)} = 60.7$ and $S_{Cu(II)}^{Au(III)} > 500$) at relatively short times, and Au(III) recovery levels can be maintained for at least 50 h.

Acknowledgements

The authors wish to thank the financial support given by CONACYT (Project 38061-U), DGAPA UNAM (Project IN106802 and IN211405) and PROMEP (scholarship for ME Núñez).

References

- [1] T. Kinoshita, S. Akita, N. Kobayashi, S. Nii, F. Kawaizumi, K. Takahashi, *Hydrometallurgy* 69 (2003) 73.
- [2] F. Vegliò, R. Quaresima, P. Fornari, S. Ubaldini, *Waste Manage.* 23 (2003) 245.
- [3] H.M. Veita, T.R. Diehla, A.P. Salamia, J.S. Rodriguesa, A.M. Bernardesa, J.A.S. Tenório, *Waste Manage.* 25 (2005) 67.
- [4] M.A. Faramarzi, M. Stagers, E. Pensini, W. Krebs, H. Brandl, *J. Biotechnol.* 113 (2004) 321.
- [5] R.R. Kovalak, L.K. Hunt, US Patent 6,164,571 (1999).
- [6] A. Yoshifumi, I. Takehiko, US Patent 5,942,024 (1997).
- [7] G.P. Demopoulos, G. Pouskouleli, P.J. Prud'Homme, US Patent 4,654,145 (1987).
- [8] N.H. Chung, M. Tabata, *Talanta* 58 (2002) 927.
- [9] F.J. Alguacil, *Solvent Extr. Ion Exch.* 21 (2003) 841.
- [10] S.D. Kolev, G. Argiropoulos, R.W. Cattrall, I.C. Hamilton, R. Paimin, *J. Membr. Sci.* 137 (1997) 261.
- [11] G. Argiropoulos, R.W. Cattrall, I.C. Hamilton, S.D. Kolev, R. Paimin, *J. Membr. Sci.* 138 (1998) 279.
- [12] M. Domínguez, E. Anticó, L. Beyer, A. Aguirre, S. García-Granda, V. Salvadó, *Polyhedron* 21 (2002) 1429.
- [13] A. Gherrou, H. Kerdjoudj, R. Molinari, P. Seta, E. Drioli, *J. Membr. Sci.* 228 (2004) 149.
- [14] M.E. Núñez, E. Rodríguez de San Miguel, J.C. Aguilar, M.T.J. Rodríguez, J. de Gyves, *Solvent Extr. Ion Exch.* 16 (1998) 1421.
- [15] M. Sugiura, *J. Colloid Interf. Sci.* 81 (1981) 385.
- [16] G. Salazar-Alvarez, A.N. Bautista-Flores, E. Rodríguez de San Miguel, M. Muhammed, J. de Gyves, *J. Membr. Sci.* 250 (2005) 247.
- [17] E. Rodríguez de San Miguel, J.C. Aguilar, J. De Gyves, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 66 (1996) 56.
- [18] D.H. Liem, *Acta Chem. Scand.* 25 (1971) 1521.
- [19] F.Z. El Aamrani, A. Kumar, L. Beyer, J.L. Cortina, A.M. Sastre, *Solvent Extr. Ion Exch.* 16 (1998) 1389.
- [20] I. Puigdomenech, <http://www.kemi.kth.se/medusa>, 2004.
- [21] G. Senanayake, *Miner. Eng.* 17 (2004) 785–801.
- [22] R.E. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* 80 (1958) 3565.
- [23] M.A. Khan, M.J. Schwing-Weill, *Inorg. Chem.* 15 (1976) 2202.
- [24] E.N. Ovsepyan, V.M. Tarayan, G.N. Shaposhnikova, *Arm. Khim. Zh.* 19 (1966) 412.
- [25] B. Zhang, G. Gozzelino, Y. Dai, *J. Membr. Sci.* 210 (2002) 103.
- [26] A. Sastre, A. Madi, J.L. Cortina, N. Miralles, *J. Membr. Sci.* 139 (1998) 57.
- [27] F.Z. El Aamrani, A. Kumar, L. Beyer, J.L. Cortina, A.M. Sastre, *Hydrometallurgy* 50 (1998) 315.
- [28] F. Guyon, N. Parthasarathy, J. Buffle, *Anal. Chem.* 71 (1999) 819.



Application of an organic–inorganic hybrid membrane for selective gold(III) permeation

Eduardo Rodríguez de San Miguel^{a,*}, Anel V Garduño-García^a,
María E. Núñez-Gaytán^b, Julio C. Aguilar^a, Josefina de Gyves^a

^a Departamento de Química Analítica, Facultad de Química, UNAM, Ciudad Universitaria, 04510 México D.F., Mexico

^b Departamento de Química, Escuela de Ingeniería Química, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Ciudad Universitaria, 58060 Morelia, Michoacán, Mexico

Received 11 December 2006; received in revised form 23 January 2007; accepted 18 February 2007

Available online 21 February 2007

Abstract

An organic–inorganic hybrid membrane was synthesized and evaluated for gold(III) transport from concentrated hydrochloric acid medium. The membrane was prepared by crosslinking of hydroxy terminated poly(dimethylsiloxane) with (3-aminopropyl) triethoxysilane in the presence of the commercial extractant Kelex 100. An optimization of the transport conditions was performed and selectivity with respect to copper(II) and zinc(II) determined. Around 70% of Au(III) was transported from an initially 10 ppm aqueous solution under optimized conditions with high selectivity towards 50 ppm of Cu(II) or 100 ppm of Zn(II) in 6 h. In addition the membrane extraction equilibrium reaction and its corresponding extraction equilibrium constant were evaluated and compared to those obtained in liquid–liquid solvent extraction. Membrane characterization was attained by ATR-FTIR spectroscopy.

© 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Hybrid membrane; Gold transport; Kelex 100

1. Introduction

Organic–inorganic polymer hybrid materials are an emerging research field, which have given rise to a wide range of applications in different areas such as optics and electronics [1–3], catalysis [4,5], biomaterials and biochemical sensors [6,7], adsorbents [8], coatings [9,10], and membranes [11–13]. In the latter field, the combination of valuable characteristics of both inorganic and organic polymeric materials represent a promising strategy to solve problems related to the use of inorganic or organic membranes in different processes. These new materials can be prepared by several strategies such as in situ polymerization, interpenetrating polymer network (IPN) hybrids, in situ hydrolysis, π – π and ionic interactions [14]. The sol–gel process is usually the method of choice due to its specific advantages: it can be carried out under mild reaction conditions from a large variety of material precursors and it is compat-

ible with the use of different types of organic functionalities, making possible the engineering of chemical and physical properties (i.e. porosity) by assembling molecular building blocks into adaptable 3D structures [15–17]. Hybrid artificial membrane systems have exhibited high selectivities and fluxes, as well as good thermal and chemical resistance, allowing their application for transport of gases [11–13,18–20], aminoacids [21], protons [22,23], and metals [17,24,25].

In this work an organic–inorganic hybrid membrane containing Kelex 100 (7-(4-ethyl-1-methyloctyl)-8-hydroxyquinoline) was synthesized and evaluated for transport of metal ions. The aim was to immobilize a commercial extractant within a hybrid polymeric dense matrix in order to achieve selective gold(III) complexation. The great interest that the recovery of precious metals has in the processing of electronic wastes, particularly printed wire boards (PWBs), makes Au(III) transport using these membranes attractive for economical purposes [26–28]. Kelex 100 has proved to be an efficient extractant for gold in liquid–liquid extraction [29]. However, to the best of our knowledge, its use for gold separation has not been previously reported in a membrane system.

* Corresponding author. Tel.: +52 55 56223792; fax: +52 55 56223723.
E-mail address: erdsmsg@servidor.unam.mx (E.R. de San Miguel).

2. Experimental

2.1 Reagents

Working solutions were prepared by dilution with deionized water and adequate amounts of concentrated HCl (Baker A. R.) of reagent grade stock solutions of $1025 \mu\text{g mL}^{-1}$ Au(III) in 5 wt.% HCl, and $1000 \mu\text{g mL}^{-1}$ Cu(II) or Zn(II) from Aldrich. Kelex 100 was kindly supplied by Sherex and used as received. 7-(4-Ethyl-1-methyloctyl)-8-hydroxyquinoline (~90%) has been the active component in this commercial extractant since 1976 [30]. All stripping reagents (potassium thiocyanate, sodium thiosulfate, sodium sulfate and sodium chloride) were A.R. from Aldrich. Kerosene (low aromatics content, PEMEX) and octanol (Aldrich) were used as diluents in preliminary liquid–liquid solvent extraction experiments. Hydroxy terminated poly(dimethylsiloxane) (PDMS, typical $\eta = 25,000$ cSt, typical M_n 550, Aldrich), (3-Aminopropyl)triethoxysilane (APTS, 98%, ABCR), ether (98+%, Aldrich), sodium (pulum, pieces in kerosene, Fluka), and benzophenone (ReagentPlus, 99%, Aldrich) were employed in membrane preparation.

2.2. Equipment

Transport experiments were performed using a transport cell provided with a circular window ($4.8 \times 10^{-4} \text{ m}^2$) where the membrane was mounted; separating two aqueous solutions (85 cm^3 each), and mechanical stirring at 200 rpm was maintained with the aid of two motors located on the upper part of the cell.

Metal ion concentrations were determined using FAAS (3100 Perkin Elmer spectrophotometer) under the conditions recommended by the manufacturer.

A Perkin Elmer Spectrum GX FTIR spectrometer coupled with a diamond ATR sampling accessory (DuraSampl IR II from SensIR Technologies) was used for acquisition of FTIR spectra using the manufacturer's software.

A Burrel 75 mechanical shaker was employed in liquid–liquid and solid–liquid extraction experiments.

2.3. Solvent extraction procedure

Equal volumes (10 mL) of organic solutions of the extractant and the aqueous metal solutions (0.1 mM) were shaken in separatory funnels at room temperature ($20 \pm 2^\circ\text{C}$). In the absence of modifier in the organic phase (octanol) third phase formation was observed. This phenomenon was avoided by means of a mixture of 15% octanol/85% kerosene as the organic phase. Experiments using 2 mol dm^{-3} HCl and a metal:extractant ratio of 1:100 showed that equilibrium was reached very fast (<5 min), thus a shaking time of 20 min was employed in all subsequent experiments. Metal concentration in the aqueous phases at equilibrium was determined by FAAS, and mass balance was checked in some experiments by stripping the organic phases with aqueous 0.1 mol dm^{-3} $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Duplicate experiments were performed at $25 \pm 2^\circ\text{C}$. The deviation observed was within $\pm 5\%$.

The distribution coefficient was calculated as follows:

$$D = \frac{[\text{Au(III)}]}{[\text{Au(III)}]} = \frac{(C_0 - C_f) V_{\text{aq}}}{C_f V_{\text{org}}} \quad (1)$$

in which C_0 stands for the initial gold concentration in the aqueous phase, C_f for its equilibrium concentration in the same phase, V_{aq} for the volume of the aqueous phase, V_{org} for the volume of the organic phase and the bar denotes species in the organic phase.

2.4. Solid–liquid extraction experiments

These experiments were carried out in order to obtain information concerning the Au(III)–Kelex 100 complex stoichiometry and its extraction equilibrium constant in the membrane matrix. For this, 10 cm^3 of 0.5 mmol dm^{-3} Au(III) aqueous solutions in 1 mol dm^{-3} HCl were vigorously shaken for 3 h with membranes of variable composition using 50 cm^3 centrifuge tubes having an hermetic lid. The distribution coefficient between the membranes and aqueous phases was calculated according to

$$D = \frac{[\text{Au(III)}]}{[\text{Au(III)}]} = \frac{(C_0 - C_f) V_{\text{aq}}}{C_f M} \quad (2)$$

where M stands for the membrane mass and the bar denotes species in the membrane phase. The concentration of Kelex 100 in the membrane (mmol g^{-1}) was calculated assuming that the weighed quantity of extractant was homogeneously dissolved inside the membrane phase. As a metal transfer from the aqueous to the membrane phase was observed when no extracting reagent was present in the membrane phase, blank membranes were employed to evaluate the effective Kelex 100 contribution. Duplicate experiments were performed at $25 \pm 2^\circ\text{C}$. The deviation observed was within $\pm 5\%$.

2.5. Membrane preparation and transport experiments

Membranes were prepared by mixing weighted amounts of PDMS, APTS, and Kelex 100 in ether at room temperature. This solvent was previously dried for 12 h under reflux over sodium metal and used immediately for membrane synthesis. The mixture was stirred for 5 min in a 20 cm^3 teflon Griffin beaker, poured into a teflon Petri dish (5 cm diameter), and the solvent was allowed to evaporate at room temperature. After a given time (at least 1 h), the membrane was peeled away from the dish and used in transport experiments. Membranes prepared in this form were opalescent brown-yellow films with typical thicknesses of about $250 \mu\text{m}$ (estimated from measurements of the membrane volume by water displacement employing a 25 cm^3 pycnometer, and from the known membrane area). Several attempts to optimize the mixture composition were performed. The final, selected composition of about 0.5 g PDMS, 0.25 g APTS, and 0.01–0.05 g Kelex 100, produced membranes that showed good self-supporting properties, making them easy to manipulate throughout the transport experiments.

Aqueous 1 mol dm⁻³ HCl solutions and 0.05 mol dm⁻³ Na₂S₂O₃ solutions were mainly used throughout this work as feed and strip solutions, respectively, except when the influence of strip solution composition was evaluated. Temperature was kept constant at 20 ± 1 °C. The reported results correspond to the average of three replicates; the deviation observed was within 5%.

2.6. Permeability evaluation

Permeability was evaluated through Eq. (3):

$$P = \frac{J}{[\text{Au(III)}]} \quad (3)$$

where

$$J = -\frac{d[\text{Au(III)}] V}{dt Q} \quad (4)$$

V is the volume of each compartment of the cell and Q is the membrane area. Eq. (3) can be integrated considering the fact that P is constant when low metal ion concentrations are employed to give

$$\ln \frac{[\text{Au(III)}]}{[\text{Au(III)}]_{0,f}} = -P \frac{Q}{V} t \quad (5)$$

Two different values of the permeability coefficients were determined: one measured from the decrease of the metal concentration in the feed solution (P_f) and another determined from the increase of the metal ion concentration in the strip solution (P_s). P_f was evaluated from the slope of the graph $\ln([\text{Au(III)}]_f/[\text{Au(III)}]_{0,f})$ versus time, and P_s from the slope of the graph $\ln([\text{Au(III)}]_{0,f} - [\text{Au(III)}]_s)/[\text{Au(III)}]_{0,f}$ versus time.

Differences in the values of P_f and P_s indicate retention of the metal ion within the membrane phase. Permeabilities were obtained considering the data measured during the first 4 h.

3. Results and discussion

3.1. Establishment of SX operating conditions

Preliminary SX experiments were performed in a conventional way in order to establish appropriate conditions for operation of the membranes and to evaluate the extraction properties of the extractant. When extracting 0.1 mM aqueous Au(III) in 1–5 mol dm⁻³ HCl media with different organic solutions containing variable amounts of Kelex 100 (3–10 mmol dm⁻³) it was observed that, in general, the extracted percentage ($E\%$) increased with HCl and extractant concentrations (Fig. 1); however, the dependency on acid media significantly diminished at 10 mmol dm⁻³ of Kelex (0.3%, w/v) and $E\%$ was almost constant in the whole acid concentration range. According to these results, membrane experiments were usually performed with relatively high extractant concentrations in 1 mol dm⁻³ HCl medium.

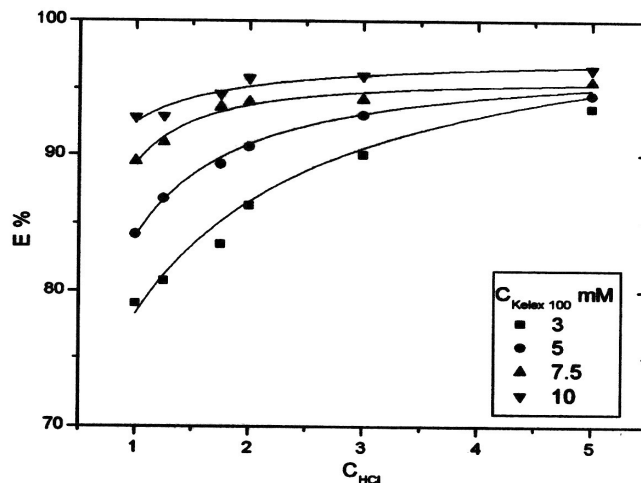
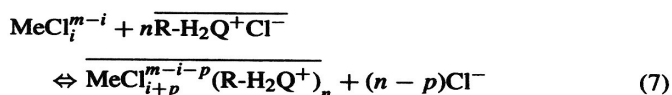
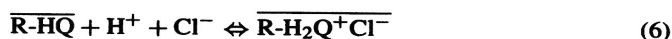


Fig. 1. Extraction percent of Au(III) as a function of extractant and acid concentration in liquid–liquid solvent extraction.

3.2. Complex stoichiometry in liquid–liquid and solid–liquid extraction

Metal extraction by Kelex 100 in concentrated HCl media is accomplished according to the following reaction scheme involving an ion-exchange mechanism in which the hydrochloride molecules of the extractant act as an ion-exchange reagent for chlorocomplexes of the metal ions formed in the aqueous solution [31–33]:



where R-HQ stands for the active component of the extractant in the commercial formulation, $\overline{\text{R-H}_2\text{Q}^+\text{Cl}^-}$ for its hydrochloride form, MeCl_i^{m-i} are the different Au(III) chlorocomplexes considered, and the bar denotes species in the non-aqueous phase.

The extraction equilibrium constant for reaction (7) is given by

$$\begin{aligned} K_{\text{ext}} &= \frac{[\overline{\text{MeCl}_{i+p}^{m-i-p}(\text{R-H}_2\text{Q}^+)_n}][\text{Cl}^-]^{n-p}}{[\text{MeCl}_i^{m-i}][\overline{\text{R-H}_2\text{Q}^+\text{Cl}^-}]^n} \\ &= \frac{[\overline{\text{Me}}][\text{Cl}^-]^{n-p}}{[\text{Me}][\overline{\text{R-H}_2\text{Q}^+\text{Cl}^-}]^n} \end{aligned} \quad (8)$$

Assuming quantitative formation of the hydrochloride salt of the hydroxyquinoline due to the high acidic conditions, the mass balance equation for Kelex 100 can be written as

$$C_{\text{KELEX}} = [\overline{\text{R-H}_2\text{Q}^+\text{Cl}^-}] + n[\overline{\text{Me}}] \quad (9)$$

Because experimental conditions were selected so that the second term in Eq. (9) may be neglected, it is possible to combine Eqs. (1) or (2), with (8) and (9) to give

$$\log D = \log K_{\text{ext}} + (p - n) \log \text{Cl}^- + n \log C_{\text{KELEX}} \quad (10)$$

Thus by plotting the logarithm of the distribution coefficient versus the logarithm of the concentration of the extractant in the non-aqueous phase a straight line is obtained with a slope equal to n and an intercept which equals $\log K_{\text{ext}} + (p - n) \log [\text{Cl}^-]$. When working in a 1 mol dm^{-3} HCl medium it was found that the value of n in Eq. (10) is 0.95 ± 0.05 for liquid–liquid extraction (85% kerosene/15% octanol) and 0.70 ± 0.06 for solid-phase extraction data. This evaluation indicated that in both cases the main extraction reaction is



considering that Au(III) is present in the aqueous phase as the AuCl_4^- species as evaluated using the Medusa software [34]. The logarithm of the extraction equilibrium constants determined was 3.1 ± 0.10 and 1.15 ± 0.11 for liquid–liquid and solid–liquid extraction data, respectively. This result points out the strong influence that the organic medium exerts in the affinity of Kelex 100 for Au(III), as expected from the ion-pair properties of the extracted species. However, in order to verify if the difference in the values of the corresponding extraction constants is due to the presence of the modifier in the liquid–liquid solvent extraction system, experiments in the absence of this compound were performed. To avoid third phase formation, a low metal:extractant ratio was employed. Using the above procedure, values of $n = 0.79 \pm 0.04$ and $\log K_{\text{ext}} = 1.03 \pm 0.02$ were determined. These results indicate that in absence of octanol the extraction reaction is the same and that no appreciable differences between the equilibrium constants in the membrane and in the organic solvent are observed, making clear that in SX octanol exerts a synergistic effect that increases gold extraction.

3.3. Transport experiments

3.3.1 Permeability

3.3.1.1 Optimization of the nature and composition of the strip phase. Using a 1 mol dm^{-3} HCl as the feed phase, different compounds were tested as stripping agents employing membranes of the aforementioned composition. Solutions of aqueous NaCl, with concentrations ranging from 0.001 up to 1 mol dm^{-3} showed no transport at all; with 0.1–0.5 mol dm^{-3} aqueous Na_2SO_4 , Au(III) transport improved as the amount of Na_2SO_4 diminished and optimal conditions ($\sim 21\%$ recovery) were obtained for 0.1 mol dm^{-3} concentration; NaSCN (used in concentrations ranging from 0.001 up to 1 mol dm^{-3}) did not back-extract the metal ion. Finally, when $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ was used in a concentration range of 0.05–0.5 mol dm^{-3} a similar trend as the one obtained for Na_2SO_4 was found, but optimal conditions ($\sim 70\%$ recovery) were obtained for a 0.05 mol dm^{-3} concentration. Thus, this $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ solution composition was used as stripping agent in further experiments.

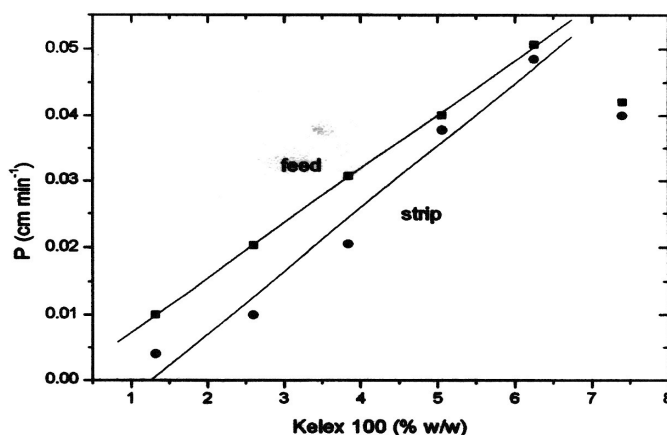


Fig. 2. Influence of Kelex 100 content on Au(III) permeabilities in the hybrid membrane system.

3.3.1.2. Effect of carrier concentration. Fig. 2 shows the variation of gold permeabilities as a function of Kelex 100 concentration. A constant increase in P_f and P_s with the increase in carrier concentration is observed. Blank membranes extract Au(III) from the feed to the membrane phase, mainly due to the presence of amino groups within the polymer matrix. However, the metal ion is not released into the stripping phase. As Kelex content in the membrane increases its presence favors gold release into the strip phase, this effect being the opposite to the tendency of the support for analyte retention. At 7.4% (w/w) of extractant in the membrane a reduction in permeabilities is observed probably due to viscosity increase of the medium. Above the upper concentration limit shown in the graph, Kelex 100 compatibility with the matrix is significantly reduced because of the resisting properties of the hybrid material for oil penetration. Under this condition the extractant tends to exude the support rendering the membranes useless when carrier concentration is above 8% (w/w).

3.3.1.3. Effect of pertraction time. The results of transport experiments performed up to maximal recovery of gold in the strip solution are shown in Fig. 3. A constant gold recovery is obtained after 300 min. This transport efficiency compares well with that observed for Zn(II) transport across an organic–inorganic hybrid membrane containing organophosphorous compounds as carriers with cellulose triacetate as host polymer [25].

3.3.2. Selectivity

Representative major metal constituents of PWBs are Fe, Al, Cu, Sn, Pb, Mn, Zn, Sb, and Ni [35]. As the extraction order in liquid–liquid solvent extraction (evaluated in terms of $\text{pH}_{1/2}$) of a substituted oxine (LIX26) similar to Kelex 100 follows the sequence $\text{Cu(II)} < \text{Sb(II)} < \text{Fe(II)} < \text{Zn(II)} < \text{Ni(II)} < \text{Pb(II)} < \text{Mn(II)}$ [36], and the extractability of Al(III) by oxine is less than the one observed for Ni(II) [37], Cu(II) is

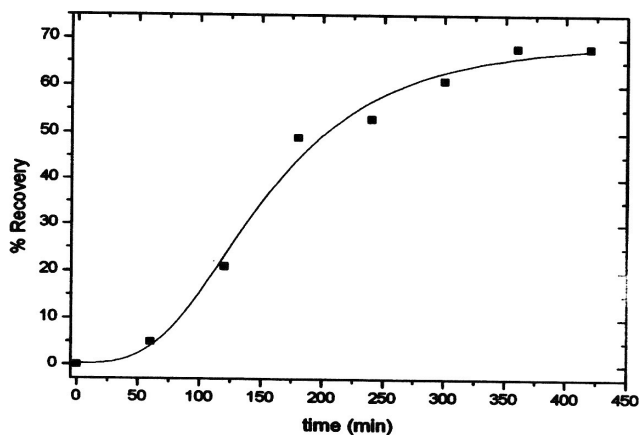


Fig. 3. Influence of pertraction time on Au(III) recovery.

expected to be the main interference in the developed system. For this reason, selectivity against two characteristic metals, Cu(II) and Zn(II), was evaluated by performing binary competitive experiments with these ions. From Fig. 4a and b it is deduced that a good separation of 10 ppm Au(III) from 50 ppm Cu(II) and from 100 ppm Zn(II) is possible mainly due to the slower transport kinetics of Cu(II) as compared to Au(III) and to the low affinity of the extracting agent for Zn(II). Although for long pertraction times no important modification in gold transport efficiency is observed, a reduction in Au(III) transfer kinetics in the presence of the concomitant ions is observed. From the lag-time observed in the figures it is possible to estimate the diffusion coefficient of the migrating species in the hybrid membrane with Eq. (12) [38]:

$$D_0 = \frac{l^2 \theta}{6t_{\text{lag}}} \quad (12)$$

Considering a value of 0.09 for the porosity, θ , calculated as the volume fraction of Kelex 100 in the membrane, and $l = 250 \mu\text{m}$, the estimated value is $2.7 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. This result is similar to that observed for Cd(II) transport with Kelex 100 in a polymer inclusion membrane system [39].

3.3.3. Stability

Membrane stability was measured by performing several transport cycles (6 h each) under optimal conditions with the same membrane, renewing only the feed and strip solutions after each cycle. Although the membrane was chemically stable during the evaluated period, showing constant transport efficiencies of around 65%, after the third cycle the membrane broke due to high flexibility and reduced mechanical properties of the polymer. It may be likely to increase the mechanical behavior of the membrane by casting it on another polymer substrate to form a composite membrane, by blending the membrane with other polymers, or by addition of inorganic reinforcements. Future research will be focused on this subject.

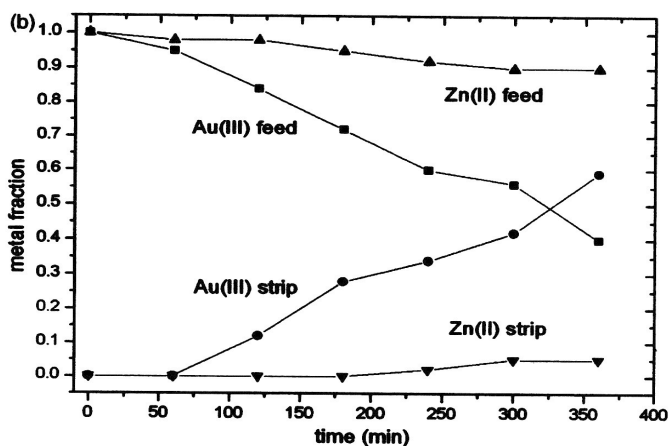
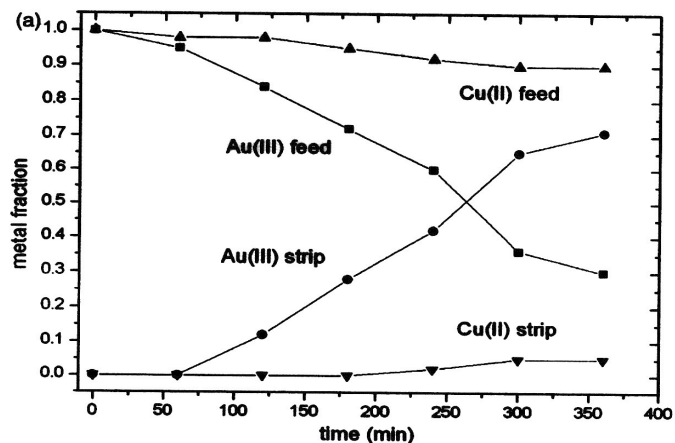


Fig. 4. (a) Time-course metal ion fraction profiles in the aqueous phases during competitive experiments. Feed aqueous solution: 10 ppm Au(III) + 50 ppm Cu(II) + 1 mol dm⁻³ HCl; strip aqueous solution: 0.05 mol dm⁻³ Na₂S₂O₃. (b) Time-course metal ion fraction profiles in the aqueous phases during competitive experiments. Feed aqueous solution: 10 ppm Au(III) + 100 ppm Zn(II) + 1 mol dm⁻³ HCl; strip aqueous solution: 0.05 mol dm⁻³ Na₂S₂O₃.

3.4. ATR-FTIR characterization

ATR-FTIR spectra of a blank membrane (Fig. 5, lower), a membrane with extractant (Fig. 6, lower), and of the different membrane single components (PDMS (Fig. 5, middle), APTS (Fig. 5, upper), and Kelex 100 (Fig. 6, upper)) were obtained. Characteristic bands for PDMS, APTS and Kelex 100 reported in the literature are displayed in Table 1. A good correlation between the experimental spectra and literature data is observed. Comparing the spectra of PDMS and APTS with that of the blank membrane, the loss of the 3286 cm⁻¹ (ν_{OH}), 1166 cm⁻¹ ($\nu_{\text{C-O-Si}}$), and 1072 cm⁻¹ ($\nu_{\text{Si-O-R}}$) bands is observed. This fact, together with the displacement of the 1600 cm⁻¹ band to 1571 cm⁻¹ (ν_{NH_2}) arising from the amino groups participating in hydrogen bonding system in the reaction product [41], indicate that the ethoxy group in APTS is released with the corresponding formation of ethanol according to the reaction:

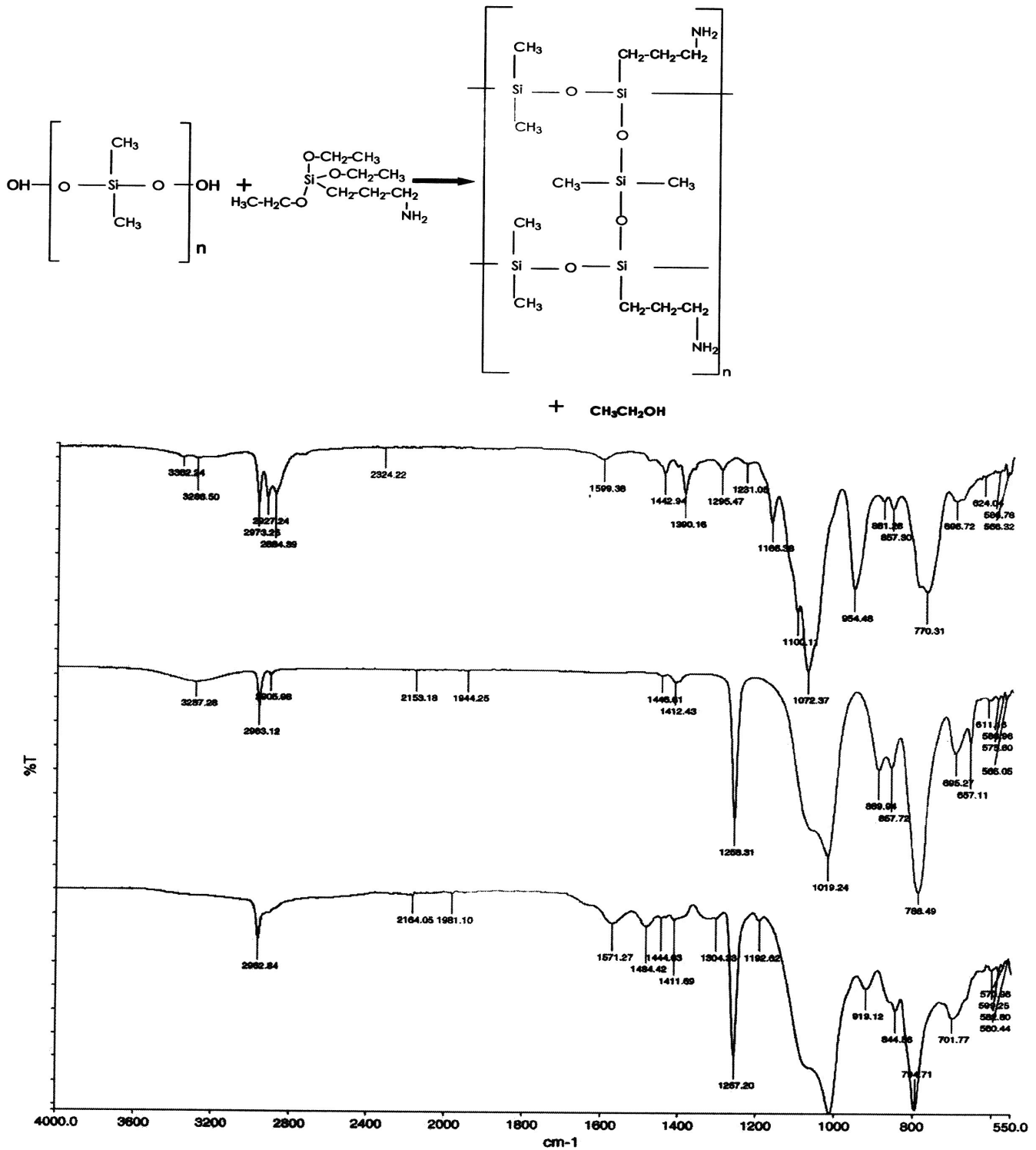


Fig. 5. ATR-FTIR spectra of the membrane components (APTS, upper; PDMS, middle) and a blank membrane (lower).

Table 1
Characteristic IR vibrational bands of PDMS, APTS, and Kelex 100 [40–42]

Frequency (cm ⁻¹)/intensity	Assignments		
	PDMS	APTS	Kelex 100
3386			ν O–H intramolecularly hydrogen-bonded
3370 w		ν_{as} N–H	
3295 w		ν_{sym} N–H	
3286 b	ν_{as} OH		
3055			ν C–H aromatic
2975 s		ν_{as} CH ₃	
2965 sh	ν_{as} Si(CH ₃) ₂		
2957			–
2928 s		ν_{as} CH ₂	
2927			ν CH ₃ , ν CH ₂
2915 sh	ν_{sym} Si(CH ₃) ₂		
2886 s		ν_{sym} CH ₃	
2871			ν CH ₃ , ν CH ₂
2870 s		ν_{sym} CH ₂	
2858			ν CH ₃ , ν CH ₂
1600 w		δ NH ₂	
1576			Ring vibration
1505			Ring vibration
1483 m		δ CH ₂	
1463			Ring vibration + bending mode of CH ₃ or CH ₂
1442 m		δ_{as} CH ₃	
1435			Ring vibration
1412 w, b	δ_{as} Si(CH ₃) ₂		
1411 m		δ Si–CH ₂	
1408			Ring vibration
1381 m		δ CH ₃	
1376			Ring vibration + bending mode of CH ₃ or CH ₂
1365 w		τ CH ₂	
1331			Ring vibration
1296 w		ω CH ₂	
1279			β O–H
1261 vs	δ_{sym} Si(CH ₃) ₂		
1244			
1168 s		ρ CH ₃	
1104 vs		ν_{as} Si–O–C	
1100 b	ν_{as} SiOSi		
1092			ν C–O
1089 vs		ν_{sym} C–O	
1073		ν Si–O–C	
1041			Ring vibration
1010 b	ν_{as} SiOSi		
860 m, 860 sh	ν SiO(H), chain end	ν C–C	
826			γ C–H ring
803			γ C–H ring
797 vs	ρ Si(CH ₃) ₂ , ν_{as} SiC ₂		
724			Ring breathing
698 sh	ν_{sym} SiC ₂		
687			γ C–H ring
459			β C–O

Abbreviations: vs, very strong; s, strong; m, medium; w, weak; vw, very weak; sh, shoulder; b, broad; ν , stretching; β , in-plane bending; γ , out-of-plane bending; δ , deformational; ρ , rocking; τ , twisting; ω , wagging; sym, symmetric; as, antisymmetric vibrational modes.

As Kelex 100 is added to the membrane, no modification in the spectrum is observed due to the low quantity of extractant and to the interfering effect of the polymeric matrix (Fig. 6, lower). However, when the membrane is loaded with high quantities of gold(III) ($\sim 7 \mu\text{mol g}^{-1}$) (Fig. 6, middle) the amino group band is further displaced from 1571 to 1507 cm⁻¹ and the bands of 1192 and 922 cm⁻¹ disappear, confirming gold complexation by this functionality, as observed in transport experiments. Due to

the fact that APTS is from 6 to 28 times in excess with respect to Kelex 100 in a mol ratio, it is reasonable to propose that hydrogen bonding or ion-pair interactions between the hydroxyl group in the extractant and the amino group in the crosslinking agent allow carrier entrapment within the membrane matrix. Unfortunately this hypothesis cannot be disclosed only by ATR-FTIR and further characterization analyses would be very helpful in this aspect.

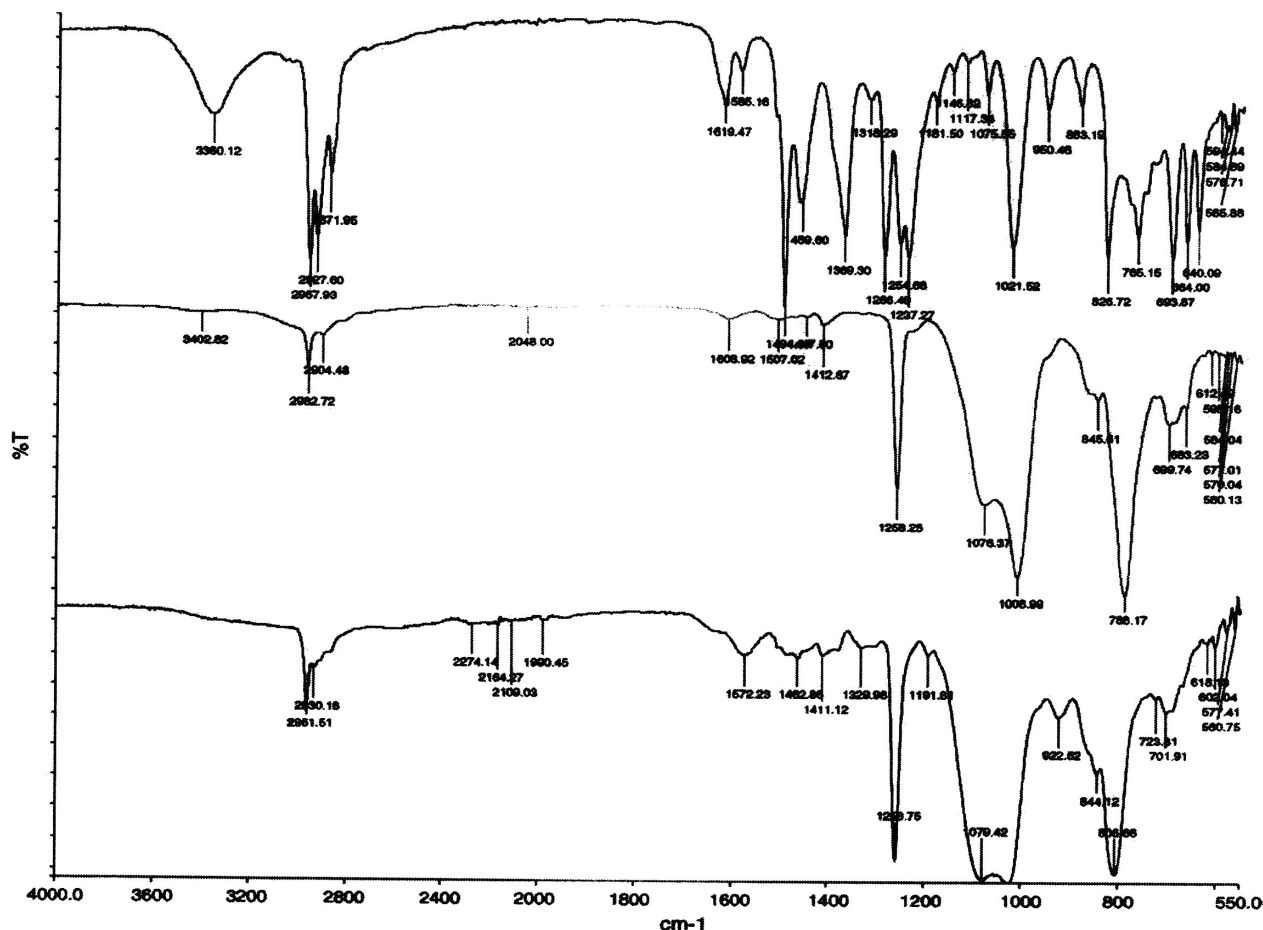


Fig. 6. ATR-FTIR spectra of Kelex 100 (upper), a hybrid membrane loaded with Kelex 100 (lower) and the same membrane loaded with high quantities of gold (middle).

4. Conclusions

Hybrid membrane systems containing Kelex 100 as carrier were designed for Au(III) transport from 1 mol dm^{-3} HCl medium. Permeabilities in the order of 0.05 cm min^{-1} were determined for membranes with optimal composition (62.5% (w/w) PDMS, 31.25% APTS, and 6.25% Kelex 100) using an aqueous 0.05 mol dm^{-3} $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ strip solution. Liquid–liquid and solid–liquid extraction experiments indicated that Au(III) is extracted by the formation of the $\text{AuCl}_4^- (\text{R-H}_2\text{Q}^+)$ species with extraction equilibrium constants of $10^{3.10}$ (85% kerosene/15% octanol), $10^{1.03}$ (100% kerosene), and $10^{1.15}$ (hybrid membrane), respectively. The estimated value of the diffusion coefficient of gold-containing species in the membrane was $2.7 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. A selective separation of 10 ppm of Au(III) from 50 ppm of Cu(II) and 100 ppm of Zn(II) was possible, however, membranes could not be reused successfully for more than three cycles of 6 h due to mechanical instability. Some accumulation of gold in the membrane was observed because of the complexing properties of the amino moieties in the polymeric matrix, which significantly reduces when Kelex 100

content increases from 5% (w/w). Characterization studies by ATR-FTIR confirmed this complexation and the hypothesized reaction of synthesis.

Acknowledgements

The authors wish to thank DGAPA-UNAM (projects IN106802 and IN211405) and CONACyT (38061U). M.E. Núñez-Gaytán thanks PROMEP and CONACyT for a doctoral scholarship. Q. Mariano Sánchez-Castellanos is gratefully acknowledged for performing some initial experiments in the synthesis of the membranes. MSc M.T.J. Rodríguez Salazar is acknowledged for support provided in FAAS analyses.

References

- [1] C.J. Wung, W.M.K.P. Wijekoon, P.N. Prasad, Characterization of sol-gel processed poly(*p*-phenylene vinylene) silica and V_2O_5 composites using waveguide Raman, Raman and FT-IR spectroscopy, *Polymer* 34 (1993) 1174–1178.
- [2] H. Drug, H. Schmidt, Organic–inorganic nanocomposites for micro-optical applications, *New J. Chem.* 18 (1994) 1125–1129.

- [3] D. Khastgir, H.S. Maiti, P.C. Bandyopadhyay, Polystyrene–titania composite as a dielectric material, *Mater. Sci. Eng.* 100 (1988) 245–253.
- [4] U. Schubert, Catalyst made of organic–inorganic hybrid materials, *New J. Chem.* 18 (1994) 1049–1058.
- [5] S. Wang, J.E. Mark, Generation of finely divided nickel particles in a protective medium and their use as high-activity catalysts, *Polym. Bull.* 29 (1992) 343–348.
- [6] Y. Shirosaki, K. Tsuru, S. Hayakawa, A. Osaka, M.A. Lopes, J. Domingos Santos, M.H. Fernández, In vitro cytocompatibility of MG63 cells on chitosan–organosiloxane hybrid membranes, *Biomaterials* 26 (2005) 485–493.
- [7] J.I. Zink, J.S. Valentine, B. Dunn, Biomolecular materials based on sol–gel encapsulated proteins, *New J. Chem.* 18 (10) (1994) 1109–1115.
- [8] J.C. Shrotter, M. Smahli, C. Guizard, Polyimide–siloxane hybrid materials: influence of coupling agents addition on microstructure and properties, *J. Appl. Polym. Sci.* 61 (1996) 2137–2149.
- [9] H. Schmidt, H. Walter, Organically modified ceramics and their applications, *J. Non-Cryst. Solids* 121 (1990) 428–435.
- [10] B. Wang, G.L. Wilkes, Novel hybrid inorganic–organic abrasion-resistant coatings prepared by a sol–gel process, *J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem.* A 31 (1994) 249–260.
- [11] M. Moaddeb, W.J. Koros, Gas transport properties of thin polymeric membranes in the presence of silicon dioxide particles, *J. Membr. Sci.* 125 (1997) 143–163.
- [12] C. Joly, M. Smahli, L. Porcar, R.D. Noble, Polyimide–silica composite materials: how does silica influence their microstructure and gas permeation properties? *Chem. Mater.* 11 (1999) 2331–2338.
- [13] S.P. Nunes, K.V. Peinemann, K. Ohlrogge, A. Alpers, M. Keller, A.T.N. Pires, Membranes of poly(ether imide) and nanodispersed silica, *J. Membr. Sci.* 157 (1999) 219–226.
- [14] Y. Chujo, R. Tamaki, New preparation methods for organic–inorganic polymer hybrids, *MRS Bull.* (2001) 389–392.
- [15] C. Guizard, A. Bac, M. Barboiu, N. Hovnanian, Hybrid organic–inorganic membranes with specific transport properties. Applications in separation and sensors technologies, *Sep. Purif. Technol.* 25 (2001) 167–180.
- [16] Y. Abe, T. Gunji, Oligo- and polysiloxanes, *Prog. Polym. Sci.* 29 (2004) 149–182.
- [17] M. Barboiu, C. Luca, C. Gmzard, N. Hovnanian, L. Cot, G. Popescu, Hybrid organic–inorganic fixed site dibenzo 18-crown-6 complexant membranes, *J. Membr. Sci.* 129 (1997) 197–207.
- [18] H.B. Park, J.K. Kim, S.Y. Nam, Y.M. Lee, Imide–siloxane block copolymer/silica hybrid membranes: preparation, characterization and gas separation properties, *J. Membr. Sci.* 220 (2003) 59–73.
- [19] J.H. Kim, Y.M. Lee, Gas permeation properties of poly(amide-6-*b*-ethylene oxide)–silica hybrid membranes, *J. Membr. Sci.* 193 (2001) 209–225.
- [20] D. Gomes, S.P. Nunes, K.-V. Peinemann, Membranes for gas separation based on poly(1-trimethylsilyl-1-propyne)–silica nanocomposites, *J. Membr. Sci.* 246 (2005) 13–25.
- [21] G. Tishchenko, M. Bleha, Diffusion permeability of hybrid chitosan/polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSSTM) membranes to amino acids, *J. Membr. Sci.* 248 (2005) 45–51.
- [22] I. Honma, S. Nomura, H. Nakajima, Protonic conducting organic/inorganic nanocomposites for polymer electrolyte membrane, *J. Membr. Sci.* 185 (2001) 83–94.
- [23] J.-D. Kim, I. Honma, Proton conducting polydimethylsiloxane/zirconium oxide hybrid membranes added with phosphotungstic acid, *Electrochim. Acta* 48 (2003) 3633–3638.
- [24] O. Villamo, C. Barboiu, M. Barboiu, W. Yau-Chun-Wan, N. Hovnanian, Hybrid organic–inorganic membranes containing a fixed thio ether complexing agent for the facilitated transport of silver versus copper ions, *J. Membr. Sci.* 204 (2002) 97–110.
- [25] M. Resina, J. Macanás, J. de Gyves, M. Muñoz, Zn(II), Cd(II) and Cu(II) separation through organic–inorganic hybrid membranes containing di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid or di-(2-ethylhexyl)dithiophosphoric acid as carrier, *J. Membr. Sci.* 268 (2006) 57–64.
- [26] H.M. Veit, T.R. Diehl, A.P. Salami, J.S. Rodrigues, A.M. Bernardes, J.A.S. Tenório, Utilization of magnetic and electrostatic separation in the recycling of printed circuit boards, *Waste Manage.* 25 (2005) 67–74.
- [27] M.A. Faramarzi, M. Stagars, E. Pensini, W. Krebs, H. Brandl, Metal solubilization from metal-containing solid materials by cyanogenic *Chromobacterium violaceum*, *J. Biotechnol.* 113 (2004) 321–326.
- [28] R.R. Kovalak, L.K. Hunt, Recovery of precious metals from circuit boards, US Patent Application 6,164,571 (1999).
- [29] G.P. Demopoulos, G. Pouskoulaki, P.J. Prud'homme, Direct recovery of precious metals by solvent extraction and selective removal, US Patent 4,654,145 (1987).
- [30] L. Bokobza, G. Côté, Spectroscopic investigation of adsorbed 7-(4-ethyl-1-methyloctyl)-8-quinolinol (Kelex 100) and of its gallium(III) complex: comparison with the behaviours observed in solvent extraction systems, *Polyhedron* 4 (1985) 1499–1505.
- [31] B. Côté, G.P. Demopoulos, A new 8-hydroxyquinoline derivative extractants for platinum group metal separation. Part 3. Pt(IV) extraction equilibria and stripping, *Solvent Extr. Ion Exch.* 12 (1994) 517–540.
- [32] S.N.A. Ashrafizadeh, G.P. Demopoulos, Formation of W/O microemulsions in the extraction system Rh(III)–HCl–Kelex 100 and its impact on Rh(III) distribution, *J. Colloid Interface Sci.* 173 (1995) 448–459.
- [33] M. Shafiqul Alam, K. Inoue, Extraction of rhodium from other platinum group metals with Kelex 100 from chloride media containing tin, *Hydrometallurgy* 46 (1997) 373–382.
- [34] I. Puigdomenech, Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms (Medusa 2.0 software), Inorganic Chemistry, Royal Institute of Technology, Stockholm, 1999.
- [35] W. Scharnhorst, H.-J. Althaus, M. Classen, O. Joliet, L.M. Hilty, The end of life treatment of second generation mobile phone networks: strategies to reduce the environmental impact, *Environ. Impact Assess. Rev.* 25 (2005) 540–566.
- [36] G.N. Rao, V. Ramesh, Solvent extraction of metals using LIX26 extractant, *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)* 98 (3) (1987) 165–169.
- [37] J. Starý, Systematic study of the solvent extraction of metal oxinates, *Anal. Chim. Acta* 28 (1963) 132–149.
- [38] F. Guyon, N. Parthasarathy, J. Buffle, Mechanism and kinetics of copper(II) transport through diaza – crown ether – fatty acid-supported liquid membrane, *Anal. Chem.* 71 (1999) 819–826.
- [39] J.C. Aguilar, M. Sánchez-Castellanos, E. Rodríguez de San Miguel, J. de Gyves, Cd(II) and Pb(II) extraction and transport modeling in SLM and PIM systems using Kelex 100 as carrier, *J. Membr. Sci.* 190 (2001) 107–118.
- [40] B. Zelei, T. Székely, N.K. Gladkova, S.G. Durgaryan, Bulk and surface composition of poly(vinyltrimethylsilane-*b*-dimethylsiloxane) copolymer membranes as studied by i.r. and ATR-i.r. spectroscopy, *Spectrochim. Acta A* 44 (1988) 1117–1123.
- [41] C.-H. Chiang, H. Ishida, J.L. Koenig, The structure of γ -aminopropyltriethoxysilane on glass surfaces, *J. Colloid Interface Sci.* 74 (1980) 396–404.
- [42] B. Marchon, L. Bokobza, G. Côté, Vibrational study of 8-quinolinol and 7-(4-ethyl-1-methyloctyl)-8-quinolinol (Kelex 100), two representative members of an important chelating agent family, *Spectrochim. Acta A* 42 (1986) 537–542.