



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS DE INCLUSIÓN
EMPLEADAS EN EL TRANSPORTE DE INDIO (III)**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICO

PRESENTA

ALEJANDRO JAVIER MANCILLA RICO



MÉXICO, D.F.

AÑO 2015



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Dra. Josefina de Gyves y Marciniak
VOCAL: Dr. José Luz González Chávez
SECRETARIO: Dr. Eduardo Rodríguez de San Miguel Guerrero
1er. SUPLENTE: Dr. José de Jesús García Valdés
2° SUPLENTE: Dra. Martha Patricia García Camacho

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

LABORATORIO 113, DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO, QUÍMICA ANALÍTICA,
FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM

ASESOR DEL TEMA:

Dr. Eduardo Rodríguez de San Miguel Guerrero

SUSTENTANTE (S):

Alejandro Javier Mancilla Rico

CAPÍTULO	CONTENIDO	PÁGINA
	ABREVIATURAS	IV
	RESUMEN	VI
I	MARCO TEÓRICO	1
1.1	Membranas sintéticas	1
1.2	Membranas líquidas	2
1.3	Membranas líquidas soportadas (MLS)	2
1.3.1	Dispositivos de MLS	3
1.3.2	Estabilidad de MLS	4
1.3.3	Factores que influyen en la estabilidad de MLS	5
1.4	Membranas poliméricas de inclusión (PIMs)	7
1.4.1	Polímeros base para la síntesis de PIMs	8
1.4.1.1	CTA, PVC y PVDF	10
1.4.1.2	Derivados del CTA	12
1.4.2	Agentes acarreadores	13
1.4.2.1	Acarreadores básicos	13
1.4.2.2	Acarreadores ácidos y quelantes	15
1.4.2.3	Acarreadores neutros y solvatantes	17
1.4.2.4	Acarreadores macrocíclicos y macromoleculares	17
1.4.2.5	Compuestos de coordinación como acarreadores.	22
1.4.3	Plastificantes	22
1.4.3.1	Concentración del plastificante	24
1.4.3.2	Viscosidad del plastificante	26
1.4.3.3	Constante dieléctrica	27
1.4.4	Modificadores	28
1.4.5	Características de la membrana	28
1.4.5.1	Morfología	28
1.4.5.2	Permeabilidad	31

1.4.5.3	Selectividad	33
1.4.5.4	Estabilidad	33
1.5	Estudios de transporte en PIMs	34
1.6	Transporte en PIMs	35
1.7	Fuerza motriz en el transporte de membranas	36
1.8	Tipos de mecanismos de transporte en la interfase	36
1.8.1	Transporte simple	36
1.8.2	Transporte facilitado	37
1.8.3	Transporte acoplado (cotransporte y contra –transporte)	38
1.8.4	Transporte activo	40
1.9	Mecanismos de transporte interno en la membrana.	40
1.9.1	Mecanismo de salto a sitio fijo	40
1.9.2	Mecanismo de difusión del acarreador	41
1.9.3	Mecanismo de salto a sitio móvil	42
1.10	Indio	43
II	OBJETIVOS E HIPÓTESIS	47
2.1	Objetivo general	47
2.2	Objetivos específicos	47
2.3	Hipótesis	48
III	PARTE EXPERIMENTAL	49
3.1	Reactivos	49
3.1.1	Membranas poliméricas de inclusión	49
3.1.2	Fases de la celda de transporte	49
3.2	Instrumentación	49
3.3.	Procedimientos	51
3.3.1	Síntesis de membranas poliméricas de inclusión	51
3.3.2	Experimentos de transporte	51
3.3.3	Cuantificación de In(III)	51
3.3.4	Experimentos de extracción sólido – líquido	52

3.3.5	Estabilidad de la membrana por componentes	52
3.3.6	Caracterización por espectroscopía de impedancia	53
3.3.7	Microscopía de mapeo por reflexión de infrarrojo	53
IV	RESULTADOS Y ANÁLISIS	54
4.1	Evaluación de la formación de PIMs	54
4.2	Espesor de PIMs	56
4.3	Caracterización de PIMs por espectroscopía de infrarrojo	58
4.4	Microscopía de mapeo por reflexión de infrarrojo	61
4.5	Perfiles de permeabilidad de In	68
4.6	Ciclos de operación de PIMs	70
4.7	Extracción sólido – líquido	72
4.8	Caracterización de PIMs por espectroscopía de impedancia electroquímica	83
4.9	Análisis térmico de PIMs	88
V	CONCLUSIONES	91
VI	TÉCNICAS INSTRUMENTALES	94
6.1	Espectroscopía de absorción atómica	94
6.2	Espectroscopía de impedancia electroquímica	97
6.3	Análisis térmico	99
6.4	Espectroscopía de infrarrojo	102
6.5	Microscopía de mapeo por reflexión de infrarrojo	104
6.6	Letagrop	106
6.7	Diagramas de abundancia relativa de especies de In(III)	112
VII	BIBLIOGRAFÍA	117

ABREVIATURAS

2 – NPOE	2 – nitrofeniloctil eter, éter – o – nitrofeniloctílico
2 – NPPE	2 – nitrofenilpentil eter
BPA	Bis(piridilmetil)amina
CA	Acetato de celulosa
CAB	Acetato butirato de celulosa
CAP	Acetato propionato de celulosa
CMPO	Oxido de octil(fenil) – N, N – diisobutilcarbamoilmetil fosfina
CTA	Triacetato de celulosa
CTB	Tributirato de celulosa
CYANEX 272	Ácido di(2,4,4 – trimetilpentil) fosfínico
CYANEX 302	Ácido di(2,4,4 – trimetilpentil) monotiofosfínico
D2EHPA	Ácido di(2 – etilhexil) fosfórico
DB18C6	Dibenzo – 18 – corona – 6
DBPT	Ftalato de dibutilo
D2EHDTPA	Ácido di – (2 – etilhexil) ditiofosfórico
DBBP	Dibutil butil fosfonato
DNNS	Ácido dinonilnaftalen sulfónico
EAA, ASS	Espectroscopía de absorción atómica, AAS en inglés atomic absorption spectroscopy
EB	Benzoato de etilo
EIE, EIS	Espectroscopía de impedancia electroquímica, EIS acrónimo inglés electrochemical impedance spectroscopy
ESL	Extracción sólido – líquido
FS – SLM	Del inglés flat sheet SLM, MLS de hoja plana
HF – SLM	Del inglés hollow fiber SLM, MLS de fibra hueca
Ionquest(r) 801	Nombre comercial del ácido di(2 – etilhexil)fosfónico
IR	Infrarrojo
ITO	Del inglés indium – tin oxide, oxido de indio – estaño
Kelex 100	7 – (4 – etil – 1 – metiloctil) – 8 –hidroxiquinolina
K_p	Constante de repartición

LCD	Del acrónimo inglés liquid cristal display, pantalla de cristal líquido
LED	Del acrónimo inglés light emitting diode, diodo emisor de luz
LIX 84 – I	Oxima 2 – hidroxí – 5 – nonilacetofenona
MEB	Microscopía electrónica de barrido
MFA	Microscopía de fuerza atómica
MLB	Membranas líquidas de bulto
MLE	Membranas líquidas de emulsión
MLS	Membranas líquidas soportadas, o SLMs del inglés supported liquid membranes
PA	Poliamida
PEDOT	Poli(3,4 – etilendioxitiofeno)
PS	Polisulfona
PVC	Del inglés poly(vinyl chloride), cloruro de polivinilo
PVDF	Del inglés poly(vinylidene fluoride), fluoruro de polivinilideno
PIMs	Del inglés polymeric inclusion membranes, o MPI, membranas poliméricas de inclusión
SW – SLM	Del inglés spiral wound SLM, MLS de plato espiral
T2EHP	Fosfato de tri(2 – etilhexilo)
T_f	Temperatura de fusión
T_g	Temperatura de transición vítrea
TBEP	Fosfato de tris(2 – butoxietilo)
TBP	Tri – n – butilfosfato
TDPNO	N – óxido de 4 – (1' – n – tridecil) piridina
TOA	Tri – N – octilamina
TODGA	N,N,N'N' – tetraoctil – 3 – oxopentanodiamida
TOMA	Bromuro de tetraoctilamonio
TOPO	Óxido de tri – n – octilfosfina
RIMM	Del acrónimo inglés reflection infrared mapping microscopy, microscopía de mapeo por reflexión de infrarrojo

RESUMEN

La producción, control y explotación de minerales esenciales en la manufactura de alta tecnología y otros recursos naturales ha puesto en crisis la demanda global de estos recursos debido a la limitada fuente que nos suministra nuestro planeta. Entre estos recursos se encuentra el In, Ag, Au, Cu y Li.

El In es un metal considerado como semiprecioso y principalmente empleado en la fabricación de rectificadores, fotoconductores, termistores, dispositivos fotovoltaicos, pantallas de cristal líquido, pantallas de diodos emisores de luz y lámparas electroluminiscentes.

Se estima que al ritmo de extracción actual las reservas de In conocidas en el planeta se agotarán hacia 2028. No obstante, el reciclaje podría prolongar su empleo durante décadas.

Las membranas sintéticas han atraído en los últimos 30 años una gran atención, principalmente por su amplio potencial de aplicaciones en campos como la tecnología farmacéutica, la biotecnología y la ingeniería de procesos. Dentro de la amplia variedad de membranas sintéticas que existen, las membranas poliméricas de inclusión (PIMs, del *inglés polymeric inclusion membranes*) han generado un importante interés en el reciclaje y recuperación de iones metálicos, aniones y compuestos orgánicos.

Una membrana polimérica de inclusión consiste en un sistema ternario compuesto de un soporte polimérico, el cual forma el esqueleto físico de la membrana, un plastificante cuya función consiste en mejorar las características mecánicas y físicas y un agente extractante, el cual se encarga del transporte selectivo del soluto a separar.

Con el objetivo de implementar un sistema de separación de In a través de PIMs, el presente trabajo estudia el transporte de In (III) enfocándose en el sistema estructural interno de la membrana como dispositivo de separación.

Las membranas para este estudio fueron sintetizadas utilizando CTA como soporte polimérico, 2NPOE y TBEP como plastificantes y Ionquest(r) 801 como agente extractante.

Se determinó el intervalo de composiciones de los tres componentes para sintetizar la PIM, junto con sus características físicas como la apariencia y el espesor.

El perfil de transporte para cada una de las PIMs se estableció en función de la cantidad de plastificante presente.

Se emplearon técnicas como espectroscopia de impedancia, análisis térmico y microscopia de infrarrojo para determinar parámetros como T_g , R_{mem} , ϵ_m , y el perfil de distribución de los componentes, con el fin de caracterizar el estado de la red polimérica de la membrana y correlacionar éste con el perfil de transporte de la membrana.

Capítulo I

MARCO TEÓRICO

1.1 MEMBRANAS SINTÉTICAS.

La ingeniería en membranas sintéticas es un campo en continuo crecimiento, las aplicaciones industriales de estos dispositivos se encuentran en procesos como la ósmosis inversa, nanofiltración, ultrafiltración, microfiltración, la electrodiálisis y la pervaporación.

Las membranas sintéticas forman parte del campo de la Biomimética en el cual recientemente se han desarrollado sistemas de navegación, procesadores de información, bio – sensores que emulan el sistema sensorial de los seres vivos para monitorear incendios, sustancias ilegales, explosivos, contaminantes, terremotos etc., bio – materiales, materiales inteligentes, los cuales pueden interactuar y responder a un estímulo del ambiente, tal es el caso de los cristales líquidos y los polímeros electroactivos, redes neuronales artificiales, algoritmos matemáticos y procesos de difusión entre otros.

Los procesos biomiméticos surgen a partir del estudio de la actividad corporal de los seres vivos. La imitación de los procesos biológicos va desde las operaciones a nivel celular hasta el funcionamiento del cuerpo humano en su totalidad.

Las membranas sintéticas son una tecnología prometedora dentro de la estrategia de intensificación de procesos de la industria química, la cual tiene por objetivo minimizar el consumo de energía, materia prima y emisiones al ambiente y maximizar la producción industrial a partir de la innovación de aparatos, técnicas o metodologías. [3, 4, 5]

Las membranas sintéticas son películas delgadas, sintetizadas a partir de dos distintas clases de materiales: polímeros orgánicos (acetato de celulosa CA, poliamida PA, polisulfona PS, difluoruro de polivinilo PVDF, cloruro de polivinilo PVC, entre otros) y materiales inorgánicos tales como metales y cerámicas, que pueden separar especies químicas con base en diversas propiedades como el tamaño, la carga eléctrica y la solubilidad, entre otras. [4]

En general, una membrana se define como una barrera física que separa dos fases (generalmente fluidos) permeable o semipermeable a distintas especies químicas.

Los materiales que se utilizan como membranas no son exclusivamente sólidos, es posible encontrar líquidos que actúan como membranas. A estos materiales se les conoce como membranas líquidas. Las membranas líquidas se definen como barreras que permiten el paso selectivo de especies químicas y que son inmiscibles en las dos fases que separan. [9]

Las membranas líquidas son más comunes de lo que se puede creer, ejemplos de estos sistemas en la vida cotidiana son la espuma de la cerveza, detergentes o soluciones surfactantes, una capa de aceite sobre la superficie del agua, películas anti-corrosión, anti-oxidantes entre otros. [9]

1.2 MEMBRANAS LÍQUIDAS.

Las membranas líquidas pueden ser clasificadas en dos categorías, dependiendo si contienen únicamente una fase líquida (membranas líquidas no soportadas) o si un soporte polimérico está presente además de la fase líquida (membranas líquidas soportadas, MLS). En el caso de las membranas líquidas no soportadas las más comunes son las membranas líquidas de emulsión (MLE) y las membranas líquidas de bulto (MLB). [8,9]

1.3 MEMBRANAS LÍQUIDAS SOPORTADAS (MLS).

Una membrana líquida soportada consiste de un soporte polimérico (orgánico o inorgánico) impregnado de un agente extractante (o también llamado acarreador) disuelto en un disolvente orgánico, esta fase orgánica es retenida en la película polimérica microporosa a través de fuerzas capilares. La membrana es puesta en contacto entre dos soluciones acuosas, una fase de alimentación o donadora de solutos y otra de recuperación o aceptora de solutos. [8]

La implementación de las MLS fue reportado por primera vez en 1960 por Scholander, quien estudió el transporte de oxígeno utilizando un filtro de acetato de celulosa impregnado con una solución de hemoglobina y 6 años más tarde Wittenberg utilizó un sistema similar para estudiar el mecanismo de transporte del oxígeno molecular. [4]

Al inicio de la década de 1980, las MLS adquirieron un especial interés por ser fácilmente adaptables a sistemas de flujo continuo. A partir de entonces, las MLS han sido empleadas en la resolución de separaciones de especies químicas tales como metales, compuestos

orgánicos y estereoisómeros en campos como la hidrometalurgia, biotecnología, tratamiento de aguas residuales, química analítica, química ambiental y la industria farmacéutica. Especialmente en la separación de iones metálicos, las MLS representan un método alternativo y altamente atractivo al proceso de extracción líquido-líquido para la extracción selectiva, recuperación y concentración de iones metálicos. [4, 8, 10]

La permeabilidad de especies metálicas a través de MLS es la combinación en una única etapa de las operaciones de extracción y re-extracción en condiciones fuera del equilibrio. [10]

Dentro de las ventajas que las MLS ofrecen como tecnología de separación a los métodos tradicionales Danesi ha señalado los siguientes

- ✓ Bajo capital y bajo costo de operación.
- ✓ Bajo consumo energético.
- ✓ Empleo de cantidades mínimas de agentes extractantes, lo que permite utilizar extractantes costosos.
- ✓ Altos factores de separación.
- ✓ Concentración de especies químicas durante el proceso de separación.

Sin embargo, estos sistemas presentan algunos problemas que limitan su aplicación práctica. El principal problema es la estabilidad de la fase líquida, causada principalmente por la pérdida durante el proceso de transporte. [10]

1.3.1 Dispositivos de MLS.

El objetivo de desarrollar de diferentes dispositivos de MLS es el de mantener la estabilidad mecánica de la membrana, un área superficial activa, y un flujo libre entre las fases de alimentación y recuperación. Los dispositivos más populares son las membranas líquidas soportadas de fibra hueca (del inglés hollow-fiber, HF-SLM), las de hoja plana (del inglés flat-sheet, FS-SLM) y las de plato de espiral (del inglés spiral-wound).

En una membrana de hoja plana, el soporte generalmente es un material poroso inerte de forma laminar. La especie química de interés (generalmente son iones metálicos), inicialmente presente en la fase de alimentación, permea selectivamente a través de la

membrana al interactuar específicamente con el agente acarreador contenido en la fase orgánica formando un complejo soluto – acarreador. En el lado opuesto de la membrana la reacción entre el soluto y el agente acarreador ocurre de manera reversible debido a las condiciones que prevalecen en la fase de recuperación. Específicamente, las condiciones de la fase de recuperación, favorecen la formación de un complejo más fuerte entre el contra – ión presente en la solución de recuperación y la especie química de interés. El soluto pasa a la fase de recuperación y el agente acarreador permanece en la membrana para repetir el ciclo. El dispositivo experimental consiste de dos compartimentos separados por la membrana, generalmente el compartimento de la izquierda contiene la solución de alimentación, mientras que la fase de recuperación se coloca en el compartimento de la derecha. [8]

Este modelo de membrana, por su simplicidad es muy empleado a escala de laboratorio, no obstante, presenta dificultades en el escalamiento para aplicaciones industriales. [4]

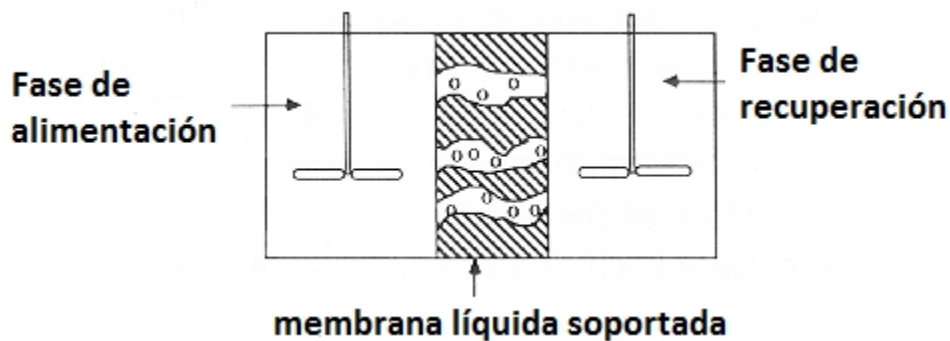


Figura 1.1 Representación de una MLS de hoja plana [91].

1.3.2 Estabilidad de MLS.

Dos de las principales razones por las que las MLS no son utilizadas a gran escala en la industria es la estabilidad y el tiempo de operación, los cuales son insuficientes para sus aplicaciones comerciales.

Durante la operación de una MLS se han observado dos fenómenos que muestran la inestabilidad de estos sistemas, el primero se presenta cuando la permeabilidad de la membrana decrece en función del tiempo, el cual es atribuido a la pérdida del acarreador de

la membrana. En el segundo, se observa un colapso de la membrana, al llevarse a cabo un transporte directo del soluto entre las dos fases acuosas. [11]

Dependiendo de la cantidad de acarreador o disolvente orgánico removido del poro del soporte de la membrana, el flujo podría incrementar, decrecer o permanecer constante. La pérdida del disolvente orgánico de la membrana a la fase acuosa incrementa la concentración del acarreador dentro de la membrana lo que provoca un incremento del flujo, por otra parte, si la concentración del acarreador disminuye dentro de la membrana, el flujo disminuye de igual manera, hasta que la cantidad total del acarreador es removido totalmente y el soluto no se transporta más. Una vez que la fase orgánica se ha perdido por completo, la membrana colapsa y se crea un canal de difusión directo entre las fases de alimentación y recuperación. [4]

1.3.3 Factores que influyen en la estabilidad de la membrana.

La estabilidad y el tiempo de operación de una MLS depende principalmente de factores como las propiedades físicas y químicas de las fases de alimentación y recuperación (pH, naturaleza orgánica o acuosa, fuerza iónica, etc.), temperatura de operación, velocidad de flujo y factores de la membrana tales como el tipo de soporte polimérico, tamaño del poro del soporte, tipo de acarreador, tipo de disolvente orgánico utilizado, espesor de la membrana, propiedades fisicoquímicas de los componentes de la membrana, entre otros. [4]

✓ Soporte polimérico.

El tiempo de vida y la estabilidad de una membrana dependen fuertemente del tipo de soporte polimérico y la naturaleza de la membrana líquida, lo que a su vez permite suponer que las interacciones polímero – fase orgánica (membrana) y soluto – fase orgánica, juegan un papel fundamental. Por ejemplo, los hidrocarburos alifáticos o aromáticos hidrofóbicos y éteres son más fuertemente adsorbidos dentro de los poros de un soporte hidrofóbico que uno hidrofílico. [12]

Dado que la membrana se une al soporte por medio de fuerzas capilares, es evidente que la estructura, la morfología y el tamaño del poro también influyen en la estabilidad. La estabilidad y el tiempo de vida de una MLS decrece con el incremento del tamaño del poro, no obstante, la porosidad de la superficie deberá ser lo suficientemente alta para obtener un

flujo adecuado. Los soportes con poros elípticos asimétricos orientados con el eje mayor paralelo a la superficie de la membrana ofrecen una mayor longevidad a las MLS que los soportes con porosidades fácilmente penetrables. [13, 14, 15]

✓ Propiedades fisicoquímicas de la fase orgánica.

Los compuestos orgánicos utilizados en MLS que exhiben una alta viscosidad y una alta tensión interfacial fase acuosa – fase orgánica favorecen la estabilidad de la membrana. Inversamente, la solubilidad de la fase orgánica de la membrana en la fase acuosa causa inestabilidad en la membrana. [16, 17, 18]

En MLS que utilizan acarreadores, la estabilidad depende también del tipo de acarreador utilizado y del contra – ión. Para acarreadores del tipo iónico, que son los más comunes en MLS, la solubilidad de estos compuestos en las fases de alimentación y recuperación son un factor importante. La estabilidad de la membrana incrementa con la disminución en la solubilidad del acarreador en las fases acuosas.

El tiempo de operación de las MLS que contienen acarreadores ácidos como el DEHPA decrece cuando al menos una de las soluciones acuosas tiene un pH alto, lo cual es congruente con el incremento de la solubilidad de este tipo de compuestos al incrementar el pH. [10]

Se ha considerado que un factor importante en la descomposición de las MLS durante el transcurso de la operación es la presencia de emulsiones causadas por la inestabilidad hidrodinámica en la superficie de la membrana promovido por un gradiente de tensión superficial. Neplenbroek estableció que este tipo de emulsiones se pueden formar a partir de los compuestos orgánicos utilizados en la fase orgánica de la membrana y el acarreador actuando de agente emulsificante, por lo que la formación de emulsiones de la fase orgánica en fase acuosa está en función de la estructura molecular del acarreador, el compuesto orgánico utilizado como disolvente en la membrana, el contra – ión y el contenido de sal en la fase acuosa. No obstante, algunos agentes acarreadores utilizados en MLS como sales de amonio (bromuro de tetraoctilamonio, TOMA), ácidos carboxílicos o fosfóricos de cadena larga (D2EHPA) pueden estabilizar emulsiones. [17]

✓ Velocidad de flujo.

La velocidad de flujo es un parámetro importante que influye negativamente en la estabilidad de la membrana, debido a que incrementa el gradiente de presión hidrostática sobre la membrana. [17]

✓ Espesor de la membrana.

En general, las MLS con espesores más altos pueden contener una mayor cantidad de fase orgánica y por lo tanto prolongar el tiempo de operación de la membrana y su estabilidad. Sin embargo, el incremento del espesor de la membrana implica el aumento de la trayectoria de difusión de los solutos, lo que provoca una disminución del flujo de las especies químicas.

✓ Temperatura de operación.

El incremento de la temperatura de operación favorece la solubilidad de los componentes de la membrana en las fases acuosas, por lo tanto el tiempo de vida de la membrana y la estabilidad disminuye, no obstante, el flujo incrementa como consecuencia de la disminución en la viscosidad de la membrana. El efecto inverso también se presenta, el incremento de la viscosidad de la membrana incrementa su tiempo de vida pero el flujo de las especies disminuye substancialmente. [19, 20]

Ante los pocos avances en los métodos de inmovilización de los acarreadores y por consecuencia del insuficiente mejoramiento de la estabilidad de las MLS, Sugiura y col. incorporaron el agente extractante a un polímero termofijo plastificado, favoreciendo considerablemente la estabilidad de la membrana, a esta nueva clase de membranas se les llamó membranas poliméricas de inclusión (PIMs). [21]

1.4 MEMBRANAS POLIMÉRICAS DE INCLUSIÓN (PIMs).

Las membranas poliméricas de inclusión se forman a partir de una solución que contiene un agente extractante, un agente plastificante y un polímero base como el triacetato de celulosa (CTA) o el cloruro de polivinilo (PVC) para obtener una película delgada, flexible y estable. [22]

Las PIMs mantienen la mayoría de las ventajas que ofrecen las MLS, además de presentar una mayor estabilidad y una mejor versatilidad en la composición de la membrana para obtener una eficiencia óptima en los procesos de separación.

Por lo general las PIMs presentan coeficientes de difusión menores a los de MLS, sin embargo, es posible mejorar el coeficiente de difusión al disminuir principalmente el espesor de la PIMs. [22]

En los últimos 30 años, los procesos de separación con membranas y especialmente las MPI han atraído una considerable atención, lo cual se refleja en un aumento exponencial de los artículos publicados de 1967 hasta 2011. [24]

Las reacciones químicas llevadas a cabo en el proceso de extracción y recuperación de solutos utilizando las MPI son esencialmente las mismas al respectivo sistema de extracción por disolventes.

El fenómeno de transporte en PIMs y MLS es complejo y está fuertemente influenciado tanto por las propiedades fisicoquímicas del acarreador como por las del soluto, además de la composición química de la membrana, de la fase de alimentación y de la fase de recuperación. Las reacciones químicas presentes en el proceso de separación con PIMs son las mismas que se presentan en extracción por disolventes. Dentro de este contexto, el principal objetivo de la investigación que se hace en PIMs es el de maximizar el flujo de la membrana manteniendo la eficiencia y selectividad del respectivo sistema de extracción por disolventes.

1.4.1 Polímeros base para la síntesis de PIMs.

Los polímeros son el soporte que brinda la resistencia mecánica a la membrana, lo cual se debe a la combinación de fuerzas intermoleculares y el grado de entrecruzamiento de las cadenas poliméricas. Las fuerzas intermoleculares determinan la flexibilidad del material, el resultado de tener presente una gran cantidad de este tipo de fuerzas es una alta rigidez de la membrana. El grado de entrecruzamiento de las cadenas poliméricas es el resultado de la difusión aleatoria de las cadenas poliméricas en la solución durante el proceso de evaporación del disolvente. [22]

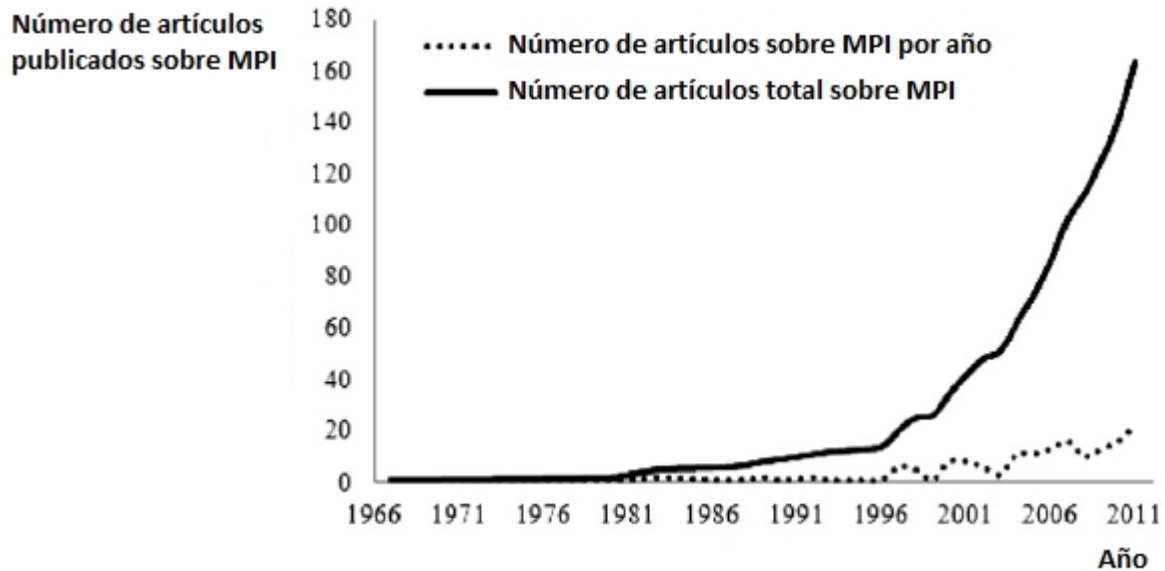


Figura 1.2 Evolución del número de artículos publicados sobre MPI de 1967 a 2011. [24]

Los polímeros base de las PIMS son termoplásticos, están formados por cadenas poliméricas lineales no entrecruzadas las cuales presentan interacciones de van der Waals entre los átomos de las diferentes cadenas, por lo que pueden ser solubilizados en disolventes orgánicos.

Una manera de describir los polímeros es en función de su comportamiento mecánico y térmico, las propiedades del polímero base son un factor importante que controla el transporte de iones metálicos en la membrana. La temperatura de transición vítrea (T_g) para un polímero amorfo y la temperatura de fusión (T_f) para un polímero cristalino, son comúnmente utilizadas para caracterizar la flexibilidad inherente del polímero y sus características microestructurales.

Un polímero termoplástico presenta dos fases, la cristalina y la amorfa. Debajo de la temperatura de transición vítrea (T_g) el polímero es rígido y vítreo, por lo que las cadenas poliméricas individualmente no son capaces de cambiar su conformación. Debido a que esta condición no es favorable para el transporte de iones metálicos a través de la membrana, generalmente al polímero se le agrega un plastificante para obtener una membrana más flexible y menos quebradiza. De hecho, en un soporte polimérico puro en ausencia de algún plastificante, el valor de T_g o T_f es por lo general mucho más alto que la temperatura ambiente.

A pesar de la amplia variedad de polímeros que existen, solamente dos, el triacetato de celulosa (CTA) y el cloruro de polivinilo (PVC), se han empleado como soportes para PIMs, dado que tanto el CTA como el PVC forman películas delgadas a partir de un procedimiento relativamente simple que consiste en la solubilidad y cristalización del polímero en un disolvente orgánico.

1.4.1.1 CTA, PVC y PVDF. [22, 23, 24]

El CTA es un polímero polar, altamente cristalino, que presenta grupos acetilo e hidroxilo capaces de formar enlaces de hidrógeno altamente orientados. A diferencia del CTA, el enlace C – Cl en el PVC es relativamente polar, por lo que las fuerzas de dispersión no específicas dominan las interacciones intermoleculares. Como consecuencia de ello, el PVC es un polímero amorfo con un grado de cristalinidad bajo, mientras que el CTA es altamente cristalino. [22]

El CTA tiene cierta tendencia a hidratarse y es susceptible a la hidrólisis a valores de pH extremos, tanto ácidos como alcalinos, debido a la presencia de los enlaces éster en su estructura química. Su polaridad y naturaleza cristalina no favorece la compatibilidad química en altas concentraciones con agentes acarreadores no polares e hidrofóbicos. El PVC no presenta una tendencia a hidratarse. [22, 23]

Es importante mencionar que la excelente resistencia mecánica del CTA es principalmente atribuida a su alto grado de cristalinidad. Además, los polímeros a base de celulosa son infusibles, cualidad particularmente útil en las aplicaciones de las PIMs. [22]

Actualmente, el triacetato de celulosa es el polímero más utilizado como soporte en PIMs debido a su facilidad de manejo y amplia disponibilidad como componente en empaques de comida, películas, moldeado, cubiertas para superficies, lacas, fibras, materiales para ósmosis inversa y sistemas de filtración. [23]

Las membranas que utilizan un soporte polimérico de CTA presentan una muy buena elasticidad, a pesar de ello existe la necesidad de encontrar materiales que permitan obtener membranas más fuertes para el procesamiento de aguas residuales altamente contaminadas. Un material que podría cubrir esta necesidad es el PVDF, el cual presenta una excelente estabilidad química y una alta resistencia mecánica. [23]

El difluoruro de polivinilideno, PVDF, es un polímero fluorado termoplástico que también ha sido utilizado como soporte en MPI en los últimos años debido a su alta hidrofobicidad, buena resistencia química y la excelente estabilidad mecánica y térmica que presenta, además de ser muy soluble en disolventes orgánicos comunes. Las membranas de PVDF son empleadas en ultrafiltración y microfiltración. [24, 25]

El PVDF es un polímero semicristalino que por lo general contiene 59.4 % en peso de fluoruro y 3 % en peso de hidrógeno. Las cadenas de PVDF pueden cristalizar en al menos cuatro formas distintas, las cuales son (forma II), (forma I), (forma III) y (forma IV). El polimorfo más común del PVDF es el de la forma , donde las cadenas moleculares presentan una conformación trans – gauche, en donde los átomos de H y F se encuentran alternados de cada lado de la cadena. El grado de cristalinidad del PVDF se encuentra entre el 35 y el 70 %. [25]

En general, los polímeros fluorados son más estables térmicamente que los polímeros que contienen únicamente carbono e hidrógeno debido a la electronegatividad de los átomos de flúor en la cadena y a la elevada energía de disociación del enlace C – F.

De acuerdo con Arkema Inc., el PVDF presenta una excelente estabilidad química hacia una amplia variedad de compuestos químicos como halógenos y oxidantes, ácidos inorgánicos, compuestos alifáticos, compuestos aromáticos y disolventes clorados. Sin embargo, el PVDF es muy susceptible ante bases fuertes, ésteres y cetonas. [25]

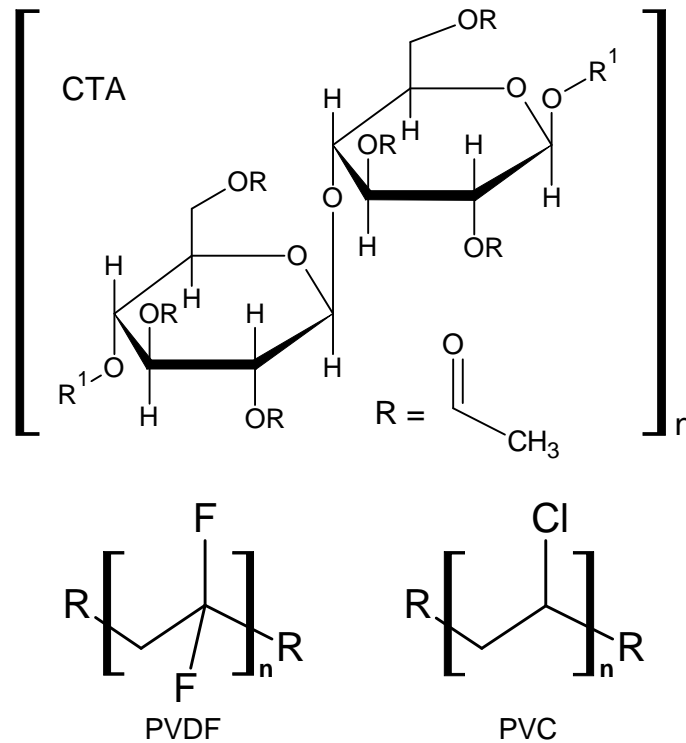


Figura 1.3 Estructuras químicas de los soportes poliméricos más comunes en MPI.

1.4.1.2 Derivados del CTA.

Gardner y col. estudiaron la posibilidad de considerar polímeros alternativos al CTA con el fin de obtener soportes resistentes a la degradación de la membrana en medios fuertemente ácidos y alcalinos. Los derivados de celulosa considerados en este estudio incluyen al acetato propionato de celulosa (CAP), acetato butirato de celulosa (CAB), y el tributirato de celulosa (CTB).

En este estudio se concluyó que la durabilidad en las MPI con soportes poliméricos derivados del CTA se incrementó al reemplazar los grupos acetilo con grupos más voluminosos como lo son el propionilo o butirilo en el polímero de celulosa. El efecto estérico que presentan estos sustituyentes al ser más voluminosos y estar cerca de los sitios de hidrólisis, provoca un incremento en la durabilidad de la membrana, presentando una mayor resistencia a la hidrólisis, tanto ácida como básica. Sin embargo, el transporte del ion metálico a través de la membrana decrece conforme el efecto estérico de los sustituyentes es más fuerte. La durabilidad de la membrana, en este caso, está inversamente relacionada con la permeabilidad. [23]

1.4.2 Agentes acarreadores.

El transporte de solutos (iones metálicos, compuestos orgánicos o aniones) en MPI se lleva a cabo por medio de un acarreador. Un acarreador es un agente complejante o un intercambiador de iones. El complejo o par iónico formado entre el ion metálico (o soluto) y el acarreador es incorporado a la membrana facilitando así el transporte de la especie química a separar. [22]

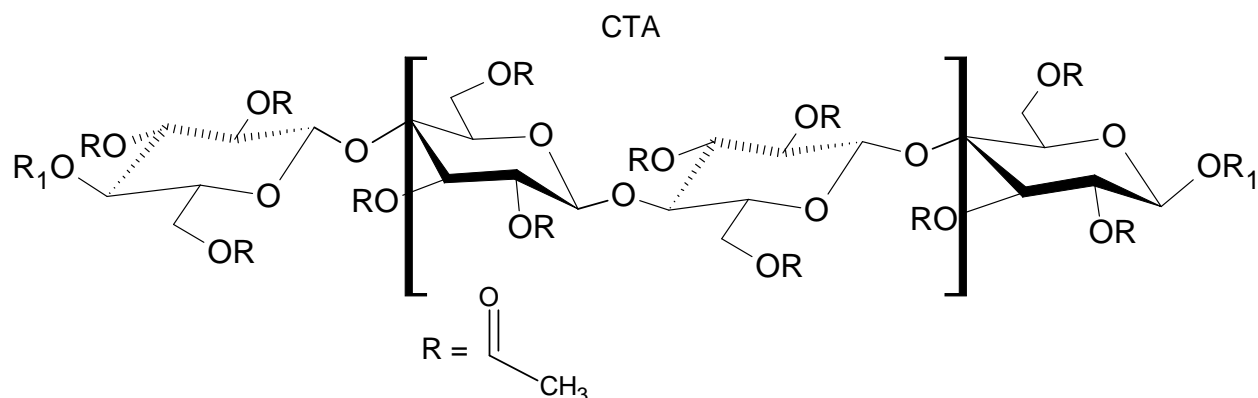
Los acarreadores de las PIMs son los mismos que se han utilizado en extracción por disolventes, entre ellos podemos encontrar acarreadores de tipo básico, ácido o quelatante, neutros o solvatantes, compuestos macrocíclicos o macromoleculares. A continuación se presenta una tabla con algunos ejemplos de ellos.

Debido a la falta de evidencia experimental, actualmente no es posible correlacionar de forma sistemática la selectividad y la eficiencia del transporte con las propiedades del acarreador. Sin embargo, es importante mencionar que los acarreadores exhiben una considerable diferencia en la eficiencia del transporte debido a los mecanismos de complejación que presentan.

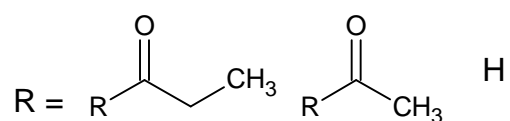
1.4.2.1 Acarreadores básicos.

Dentro de este grupo se incluyen a las aminas de alto peso molecular (por ejemplo, la tri – N – octilamina, TOA), bases débiles como derivados alquilados de óxidos de piridina (por ejemplo N – óxido de 4 – (1' – N – tridecil)piridina, TDPNO) y compuestos de amonio cuaternario (por ejemplo Aliquat 336). A pesar de que en los compuestos de amonio cuaternario, el átomo de nitrógeno no tiene un par de electrones libres, se le considera como un acarreador básico debido a la semejanza en el mecanismo de extracción que presenta con las aminas. [22]

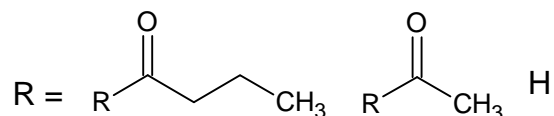
Los acarreadores básicos empleados en PIMs, han sido profundamente estudiados en la extracción y transporte de metales preciosos y metales pesados, dada la facilidad que tiene estos metales para formar complejos aniónicos con el ión cloruro. En extracción de disolventes, las aplicaciones más estudiadas son para la separación de actínidos como uranio y plutonio. [26]



Acetato propionato de celulosa



Acetato butirato de celulosa



Tributirato de celulosa

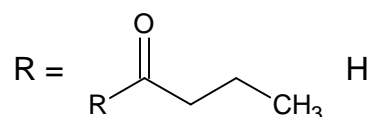


Figura 1.4 Estructuras químicas de algunos derivados de celulosa empleados como soportes alternativos en MPI.

En el caso del transporte de moléculas orgánicas con PIMs empleando acarreadores básicos, se han estudiado moléculas como la glucosa, fructosa, sacarosa y algunos aminoácidos como L – fenilalanina, L – leucina, L – alanina y la dopamina.

El Aliquat 336, es un acarreador especial, muy común en extracción por disolventes, que consiste en una mezcla de cloruros de amonio cuaternario y es ampliamente utilizado como acarreador en PIMs. Además de ser un acarreador, es un plastificante, por lo que frecuentemente se emplea junto con el soporte polimérico sin la necesidad de agregar un plastificante extra. [24]

1.4.2.2 Acarreadores ácidos y quelantes.

Los compuestos considerados como acarreadores ácidos son los ésteres ácidos de fósforo, esteres ácidos tiofosforados, ácidos carboxílicos y ácidos sulfónicos. Algunos ejemplos de los acarreadores ácidos fosforados son los ácidos fosfóricos, ácidos fosfónicos y los ácidos fosfínicos como el D2EHPA, el ácido di(2, 4, 4 –trimetilpentil)fosfínico (Cyanex 272) y el ácido di(2, 4, 4 – trimetilpentil)monotiofosfínico (Cyanex 302). En el caso de los ácidos carboxílicos está el ácido nafténico y el ácido versático, en el caso de los acarreadores ácidos sulfónicos un ejemplo típico es el DNNS. [22, 24]

Tabla 1.1 Agentes acarreadores comunes en PIMs.

Tipo de acarreador	Ejemplo	Soluto transportado
Básicos		
Aminas cuaternarias	Aliquat 336	Au(III), Cd(II), Cr(VI), Cu(II) Pd(II), Pt(IV), Azúcares pequeños, aminoácidos y A. láctico.
Aminas terciarias	TOA	Cr(VI), Zn(II) Cd(II) Pb(II)
Piridina y derivados	TDPNO	Ag(I) Cr(VI) Zn(II)
Ácidos y quelatos		
Hidroxioximas	LIX® 84 – I	Cu(II)
Hidroxiquinoleinas	Kelex 100	Cd(II), Pb(II)
β – dicetonas	Benzoilacetona, dibenzoilacetona, benzoiltrifluoroacetona	Sc(III), Y(III), La(III), Pr(III) Sm(III), Tb(III), Er(III), Lu(III)
Ácidos alquilsulfónicos	D2EHPA, D2EHDTPA	Pb(II), Ag(I), Hg(II), Cd(II), Zn(II) Ni(II), Fe(III), Cu(II)
Ácidos carboxílicos	Ácido láurico, Lasalid A	Pb(II), Cu(II), Cd(II)
Neutros o solvatantes		
Ésteres de ácido fosfórico	TBP	U(VI)
Ésteres de ácido fosfónico	DBBP	As(V)
Otros	CMPO, TODGA, TOPO	Pb(II), Ce(III), Sr(II), Cs ⁺
	Polietilenglicol	
Macrocíclicos y macromoleculares		
Éteres corona y calixarenos	DC18C6, BuDC18C6	Na ⁺ , K ⁺ , Li ⁺ , Cs ⁺ , Ba(II), Sr(II), Pb(II), Sr(II), Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Ag(I), Au(III), Cd(II), Zn(II), Picrato
Otros	Batofenantrolina, Batocuproina	Lantánidos

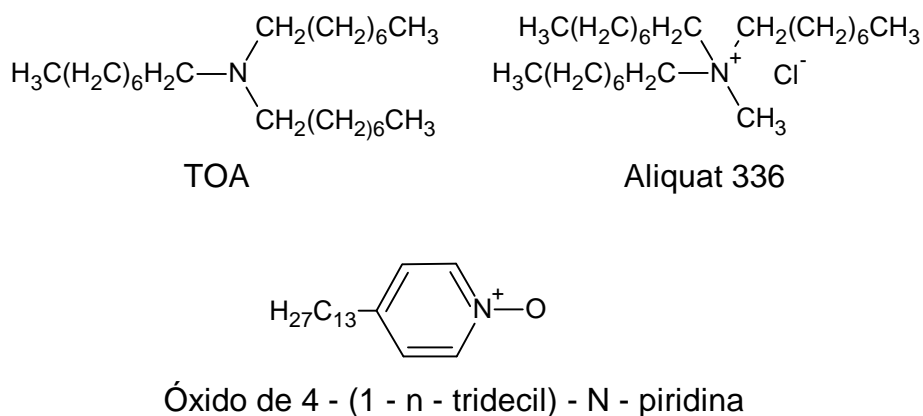


Figura 1.5 Estructuras químicas de algunos acarreadores básicos.

Además de los acarreadores ácidos anteriormente mencionados, existe otro grupo de compuestos que también presentan propiedades ácidas, pero que además muestran una fuerte capacidad de quelación. Los compuestos que comparten estas características son las α -hidroxioximas y las β -hidroxiariloximas (reactivos LIX), quinolinas (Kelex 100) y las β -dicetonas. Sin embargo, en algunas circunstancias los ácidos fosforados, especialmente el D2EHPA, pueden actuar como un agente quelato bidentado. [22, 24]

Algunos de los acarreadores comerciales más comunes para PIMs son LIX[®]84 – I, Kelex 100 y D2EHPA. El D2EHPA, al igual que Aliquat 336, también presenta propiedades plastificantes, especialmente con PVC como soporte. [24]

El DNNS, ácido dinonilnaftalensulfónico, es otro acarreador especial debido a que es considerado un promotor del transporte al presentar efectos sinérgicos cuando se utiliza junto con otro acarreador, por ejemplo, el Cyanex 302 o el diéter puente fosfaceno cíclico. [24]

La extracción y transporte de cationes metálicos por medio de acarreadores ácidos está dirigido por el intercambio del ion metálico y los protones del acarreador, por lo que, el contra transporte de protones es la fuerza motriz del sistema. La fuerza motriz en este caso, se obtiene a partir de una diferencia adecuada en el pH de las soluciones de alimentación y de recuperación. [22]

En la mayoría de los trabajos publicados en los que se involucran a los acarreadores ácidos y las PIMs, se estudia el transporte de metales pesados como el Pb(II), Cd(II), Zn(II), Cu(II), Ag(I) y Hg(II), muchos de ellos enfocados a procesos de purificación de efluentes industriales, por ejemplo, en la industria de electroplatinado. [22]

1.4.2.3 Acarreadores neutros y solvatantes.

La mayoría de los acarreadores comerciales neutros o solvatantes corresponde a compuestos fosforados como el tri - n - butilfosfato (TBP), el óxido de tri - n - octilfosfina (TOPO) y el dibutil butil fosfonato (DBBP). [22]

En este grupo también se incluyen a compuestos orgánicos neutros que tienen una alta capacidad de solvatación dado por los centros ácidos de Lewis que presenten o la capacidad para formar enlaces de hidrógeno (por ejemplo las amidas). El TODGA, N, N, N', N' - tetraoctil - 3 - oxopentanodiamida, es conocido por ser un excelente extractante para actínidos y lantánidos. [24]

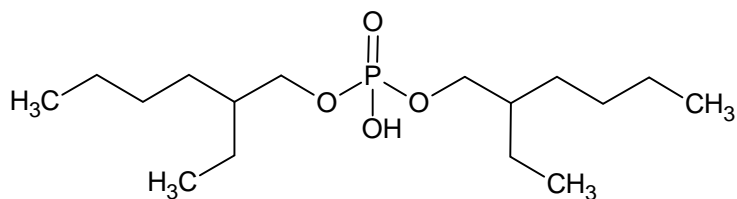
Los compuestos solvatantes, tales como el TBP y el TOPO, se han utilizado en extracción por disolventes para elementos de la serie de los actínidos tales como el uranio y lantánidos como el cerio y otros metales comúnmente encontrados en aguas residuales que presentan un nivel de radioactividad bajo.

1.4.2.4 Acarreadores macrocíclicos y macromoleculares.

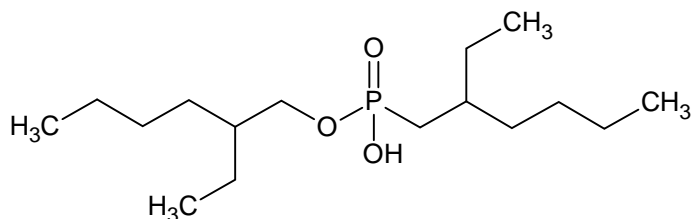
Un típico ejemplo de este tipo de acarreadores son los éteres corona. La baja solubilidad en fase acuosa de este tipo de compuestos y la alta selectividad que presentan hacia iones metálicos como consecuencia de la presencia de sitios de encapsulación específicos en su estructura química, es la causa de una cantidad considerable de publicaciones de PIMs con acarreadores de este tipo. [22]

A pesar de que los éteres corona y ligantes macrocíclicos similares se han empleado tradicionalmente en procesos de complejación de iones metálicos alcalinos y alcalinotérreos, una importante cantidad de trabajos publicados con PIMs están relacionados con el transporte de iones metálicos pesados y iones metálicos radioactivos, como consecuencia de una fuerte necesidad de desarrollar métodos de separación en el tratamiento de residuos, aguas contaminadas y desechos tóxicos. [22]

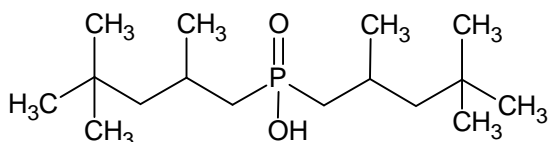
D2EHPA ácido di(2 - etilhexil)fosfórico



IONQUEST 801 ácido di(2 - etilhexil)fosfónico



CYANEX 272 ácido di(2,4,4 - trimetilpentil)fosfónico



CYANEX 302 ácido di(2,4,4 - trimetilpentil)monotiofosfínico

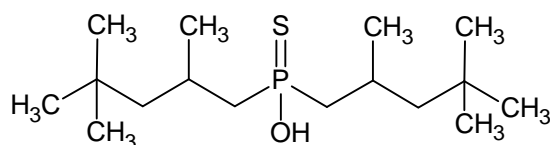
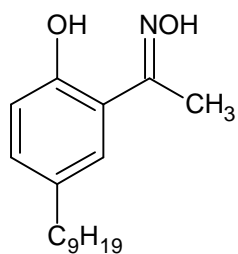


Figura 1.6 Estructuras químicas de acarreadores ácidos.

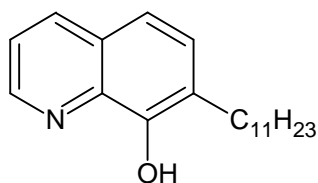
En el caso del transporte de iones orgánicos utilizando PIMs con compuestos macrocíclicos, Sugiura y col. reportaron el transporte de iones picrato utilizando una membrana de PVC y como agente quelatante el dibenzo – 18 – corona – 6 (DB18C6). [27]

Las PIMs con acarreadores macrocíclicos y macromoleculares presentan un transporte facilitado, en donde el mecanismo involucra el co – transporte del catión metálico junto con un anión asociado, generalmente la fase de recuperación es agua.

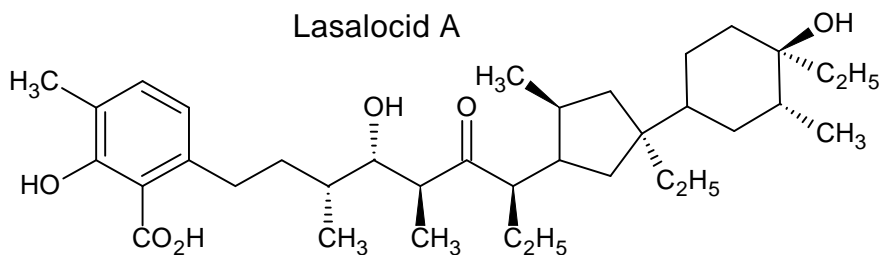
LIX 84 2 - hidroxí - 5 - nonilacetofenoxima



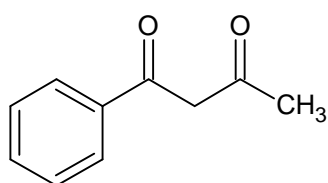
Kelex 100 7 - (4 - etil - 1 - metilooctil) - 8 - hidroxiquinolina



Lasalocid A



Benzoilacetona



DNNS, ácido dinonilnaftalensulfónico

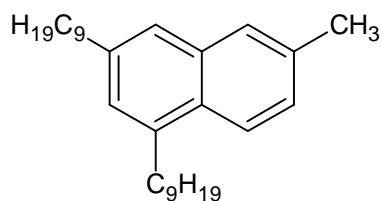


Figura 1.7 Estructuras químicas de algunos acarreadores quelantes.

TODGA

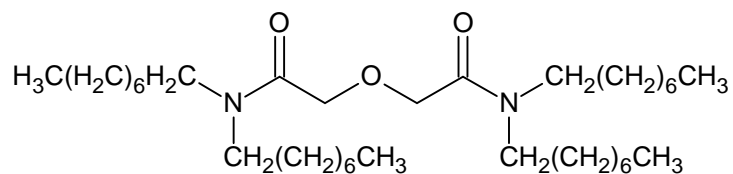
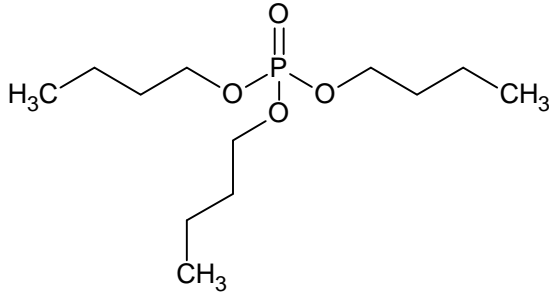
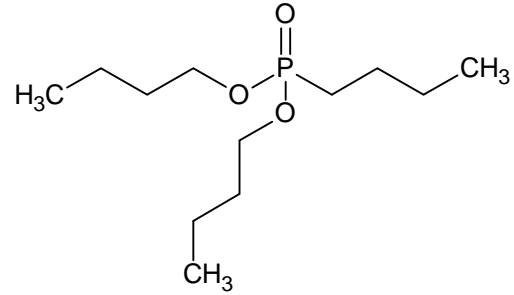


Figura 1.8 Estructura química del TODGA, un acarreador del tipo solvante.

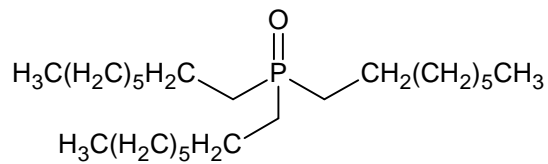
TBP, tri - n - butilfosfato



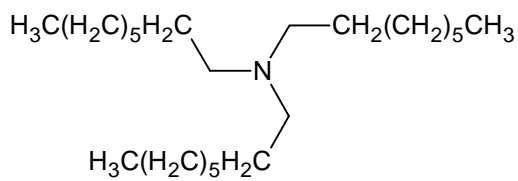
DBBP, dibutil butil fosfonato



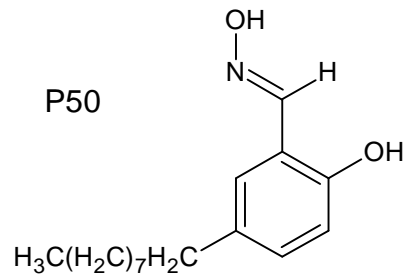
TOPO, CYANEX 921, oxido de tri - n - octilfosfina



Alamina 336



P50



TEHA

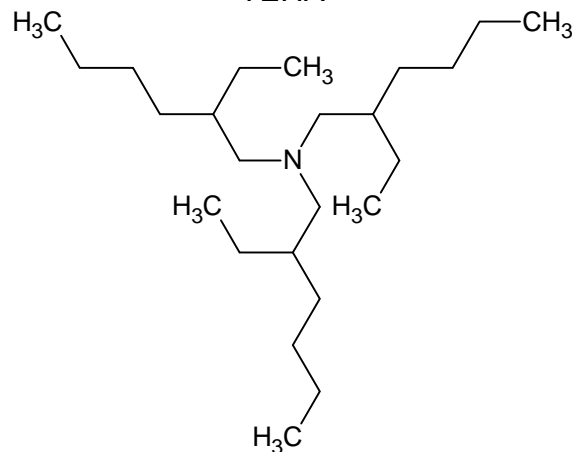


Figura 1.9 Estructuras químicas de algunos acarreadores neutros o solvatantes.

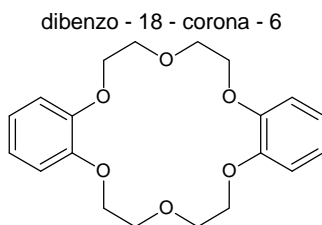


Figura 1.10 Estructura química del DB18C6.

Los podandos son otro ejemplo de acarreadores macromoleculares, Lamb y col. estudiaron el transporte de Ag(I) con una membrana de CTA, 2-NPOE y una serie de piridino y bipyridino podandos como acarreadores. En estos compuestos, los tres átomos de nitrógeno de la piridina, se encuentran al interior de la estructura formando una especie de agente coordinante tridentado, lo cual, favorece la atracción del catión Ag(I). En este estudio se observó únicamente el transporte de Ag(I) de una solución de perclorato en presencia de Cd(II), Zn(II), Co(II), Ni(II), Pb(II) y Cu(II). [28]

Los criptandos poliéteres macrocíclicos son otro ejemplo de este tipo de acarreadores, Arous y col. los aplicaron en el transporte de Ag(I) y Cu(II) utilizando una membrana de CTA y 2 – NPOE. [29]

Los calix[6]arenos estudiados por Kim y col., en una membrana de CTA y 2 – NPOE o TBEP presentaron una alta selectividad para Ba(II) en presencia de Mg(II), mientras que los calix[4]arenos – corona – 6 en membranas de CTA y 2 – NPOE estudiados por Levitskaia y col., reportaron una alta eficiencia y una alta selectividad en el transporte de Cs⁺. [30, 31]

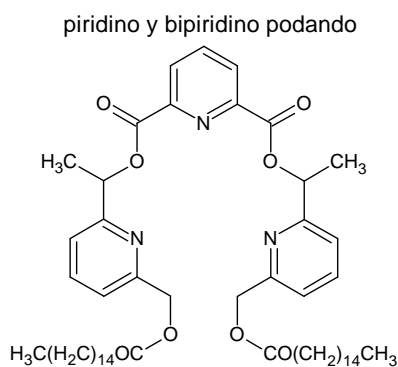


Figura 1.11 Estructura química de un podando empleado como acarreador en MPI.

1.4.2.5 Compuestos de coordinación como acarreadores.

El transporte de aniones con membranas líquidas se ha logrado con el uso de compuestos de coordinación. Gardner y col. publicaron un estudio acerca del transporte de haluros y oxoaniones (SO_4^{2-} , SeO_4^{2-} , NO_3^- y ReO_4^-) empleando una PIM de CTA y bis(piridilmetil)amina (BPA) coordinada a diversos metales de transición como el Fe^{3+} , Cu^{2+} y Zn^{2+} como acarreador. Este compuesto de coordinación actúa como acarreador de aniones debido a que el BPA en la estructura del complejo provee un sitio de coordinación tridentado para los cationes metálicos. Cuando un ion metálico es coordinado por una fracción de BPA, el resto del espacio intermolecular del complejo permanece disponible para capturar aniones. [32]

En esta publicación se encontró que la permeabilidad de los oxoaniones es mayor a la de los haluros, además, el transporte de los oxoaniones es influenciado por la polaridad y la viscosidad del plastificante y la composición salina de la fase de recuperación. Sin embargo, en la mayoría de los casos, el transporte de aniones fue dirigido por la energía de hidratación del anión. [32]

1.4.3 Plastificantes.

Por lo general son compuestos de bajo peso molecular, líquidos, que presentan una estructura alquilada hidrofóbica con uno o diversos grupos polares altamente solvatantes, forman enlaces secundarios con las cadenas poliméricas, separándolas unas de otras. De esta manera, los plastificantes reducen las interacciones entre las cadenas poliméricas, lo que favorece la movilidad de las macromoléculas, resultando un material polimérico más blando y fácilmente deformable. Los grupos alquilo hidrofóbicos son responsables de la compatibilidad entre el plastificante y la membrana mientras que los grupos polares son los encargados de interactuar con los grupos polares del soporte polimérico y “neutralizarlos”. La principal función de un plastificante es la de mejorar la flexibilidad y manejabilidad de los polímeros. [22, 74]

Las cadenas moleculares individuales de los polímeros en PIMs se unen por medio de una combinación de diversas fuerzas atractivas. Entre ellas están las fuerzas de van der Waals, que aunque son abundantes, son débiles y no específicas, mientras que las interacciones polares son más fuertes, pero únicamente se presentan en los centros polares de la

molécula, lo que favorece la rigidez y la poca flexibilidad en la estructura tridimensional de la matriz polimérica. Esta rigidez es poco favorable para la difusión de solutos en la matriz polimérica. Por lo tanto, es conveniente utilizar un agente que favorezca tanto el flujo de la especie química como la flexibilidad y reduzca la rigidez de la membrana, a estos compuestos se les conoce con el nombre de plastificantes. El modo de acción de un plastificante es el de penetrar entre las cadenas poliméricas y “neutralizar” los grupos polares del polímero con sus propios grupos polares o al incrementar la distancia entre las cadenas poliméricas y así reducir la acción de las fuerzas intermoleculares. [33, 34]

El efecto de los plastificantes en los polímeros se refleja en la reducción del módulo elástico o módulo de Young, el límite elástico o de fluencia, la dureza, la densidad, la viscosidad de fusión, la temperatura de transición vítrea, la carga electrostática y la resistencia por volumen de un polímero; a su vez incrementa la flexibilidad, la elongación de ruptura, la tenacidad, la constante dieléctrica y el factor de potencia. Idealmente un plastificante deberá ser altamente compatible con el polímero, estable a temperaturas altas y bajas, mantener su aspecto lubricante en un amplio intervalo de temperatura, estable a la radiación solar ultravioleta, resistente a la migración o exudación, barato e inofensivo para la salud. [74]

Los plastificantes son agentes muy efectivos que disminuyen la temperatura de transición vítrea del polímero, el grado en el cual la T_g se reduce depende de la compatibilidad del plastificante y el polímero, entre más alta sea esta compatibilidad, más cantidad de plastificante puede ser agregado a la formulación del polímero, lo cual también incrementa la lubricidad.

La eficiencia en la plastificación y la compatibilidad entre los plastificantes y los polímeros dependen de propiedades como la estructura química, el peso molecular, grupos funcionales, el tamaño de las cadenas alifáticas, la difusión y solubilidad de los plastificantes.

Los plastificantes pueden ser clasificados como externos o internos, dependiendo del tipo de interacciones que se tenga con la cadena polimérica. Las moléculas de los plastificantes externos no interaccionan fuertemente con las cadenas poliméricas, por lo que este tipo de plastificantes se pueden perder por procesos como la evaporación, migración o extracción. Por otra parte, los plastificantes internos llegan a ser parte intrínseca del polímero y permanecen ahí.

El grado de plastificación de un polímero depende en gran parte de la estructura y composición química del polímero y los grupos funcionales. Por lo general, los plastificantes con bajo peso molecular y un número pequeño de grupos polares proporcionan una alta flexibilidad y una mayor plastificación.

Existe una amplia gama de plastificantes disponibles comercialmente, sólo algunos de ellos han sido utilizados en sistemas de PIMs, dos ejemplos de ellos son, 2 – nitrofeniloctiléter (2 – NPOE) y el 2 – nitrofenilpentiléter (2 – NPPE).

Las relaciones entre el funcionamiento de la membrana, la concentración y las características fisicoquímicas del plastificante es compleja y gran parte de ella es poco entendida. Además, dicha relación se vuelve más complicada si se toman en cuenta otros factores entre los que destacan la buena compatibilidad con el soporte polimérico, baja volatilidad, baja viscosidad, alta constante dieléctrica, el costo y la toxicidad. [22]

1.4.3.1 Concentración del plastificante.

Una baja concentración del plastificante en la membrana no es favorable para el transporte de solutos dado que la membrana es rígida y quebradiza, dicho efecto es conocido como efecto “anti – plastificante” [34]. La concentración mínima de plastificante que se puede utilizar en una membrana depende tanto del plastificante como del soporte polimérico, en el caso del PVC se sabe que el umbral de concentración está por arriba del 20 % (p/p). [22]

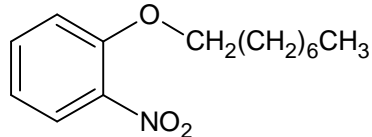
Barshtein y Kotlyarevskii establecieron la posibilidad de calcular la cantidad necesaria de plastificante para neutralizar los grupos polares de la estructura polimérica o apantallarlos. El cálculo se realiza través de un parámetro utilizado en la industria, que se denota como phr_{\min} (partes de plastificante por 100 partes de polímero por masa). El phr_{\min} depende del peso molecular del plastificante y del peso molecular de una unidad helicoidal del polímero (U.H.P.). [35, 36]

$$phr_{\min} = \frac{P.M._{PLASTIFICANTE}}{P.M._{U.H.P.}}$$

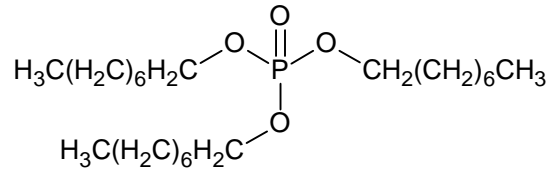
Por otra parte, el plastificante en cantidades excesivas representa un problema, dado que puede migrar o exudar hacia la interfase membrana – fase acuosa y formar una película

sobre la superficie de la membrana, lo que constituye una barrera adicional al transporte de iones metálicos. La exudación depende de la compatibilidad entre el plastificante y el soporte polimérico, por arriba de un grado de concentración compatible, el efecto de exudación aumenta. Además, una cantidad de plastificante excesiva puede reducir significativamente la resistencia mecánica de la membrana. [22]

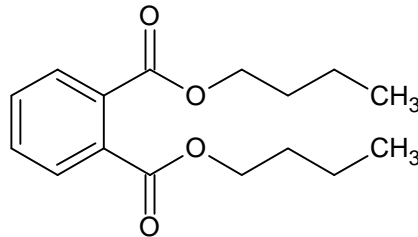
2 - NPOE eter - o -nitrofenilooctílico



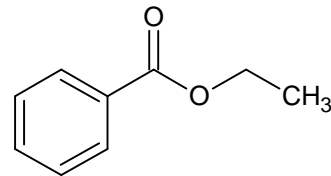
T2EHP fosfato de tri(2-etilhexilo)



DBPT dibutyl phthalate ftalato de dibutilo



EB benzoato de etilo



TBEP fosfato de tris(2 - butoxietilo)

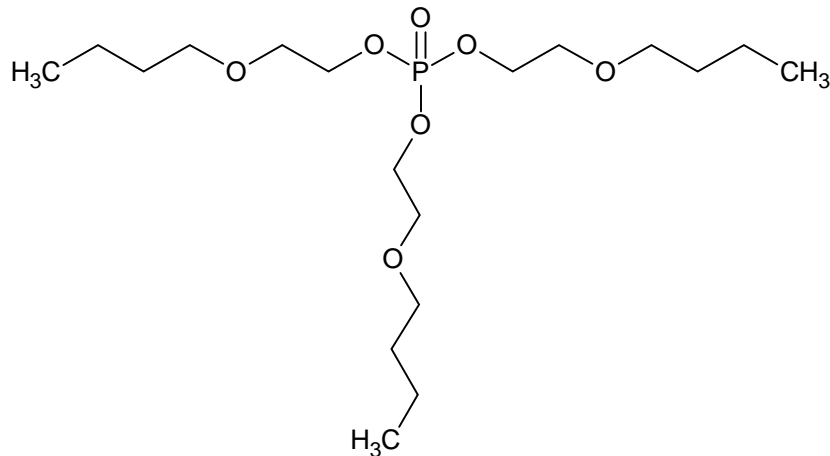


Figura 1.12 Estructuras químicas de algunos plastificantes empleados en MPI.

Como se mencionó anteriormente, la concentración del plastificante también influye en el transporte de iones metálicos, en diversos estudios se ha concluido que el incremento de la concentración del plastificante responde a un incremento en la permeabilidad del ion metálico que se está estudiando (efecto de plastificación). No obstante, si el intervalo de

concentración considerado es amplio, el perfil de la curva obtenida muestra una concentración del plastificante optima a la cual la permeabilidad del ion metálico es máxima, más allá de este valor el flujo disminuye. Este efecto se atribuye a un incremento en la viscosidad, lo cual no es favorable para el transporte. Esta explicación, contradice la relación entre la adición del plastificante y la disminución en la T_g y por lo tanto un medio menos viscoso en la membrana. [22, 37, 38, 39, 40, 41, 42]

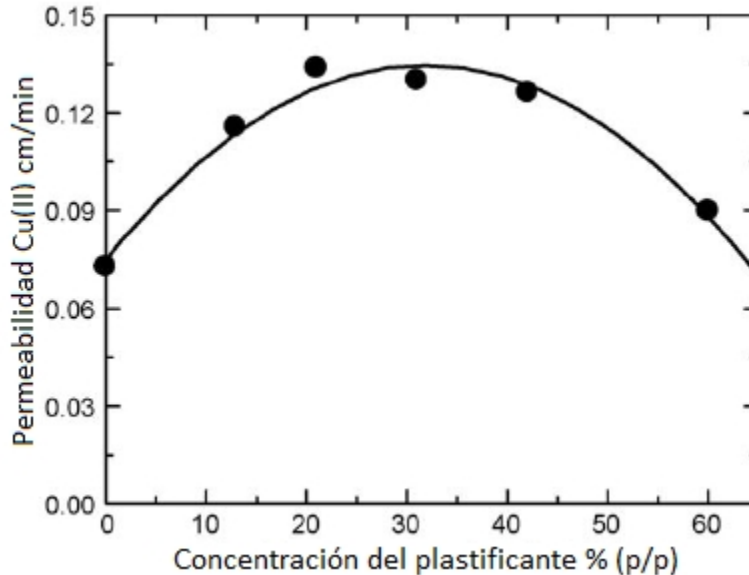


Figura 1.13 Permeabilidad de Cu(II) en función de la concentración del plastificante. [42, 22]

Por el contrario, en PIMs de CTA, CYANEX 272 como acarreador y TBEP, TEHP como plastificantes, se observa un efecto anormal en la región de bajo contenido de plastificante, donde el flujo disminuye al incrementar la cantidad de plastificante. Este efecto es conocido como efecto de anti – plastificación, aquí la cantidad de plastificante es suficiente para obtener una estructura ordenada de las cadenas poliméricas que requiere de menos espacio, dificultando la movilidad del plastificante y del acarreador. [43]

1.4.3.2 Viscosidad del plastificante.

La viscosidad del plastificante en PIMs, es uno de los parámetros que influyen en el transporte de solutos. Kozłowski y Walkowiak y alternativamente Scindia publicaron una correlación entre la viscosidad del plastificante y el flujo de Cr (VI) en membranas de CTA y PVC utilizando TOA como acarreador. Sugiura y Kikkawa llevaron a cabo un estudio similar pero con Zn. En estos tres trabajos se presentó el mismo tipo de relación entre la viscosidad

del plastificante y el flujo del catión metálico correspondiente, donde el incremento en la viscosidad del plastificante muestra una disminución en el flujo de la especie metálica estudiada. Sin embargo, al estudiar el 2-NPOE y T2EHP, un par de plastificantes que presentan una viscosidad muy parecida (a 25 °C, 11.1 cP para 2 – NPOE y 13.1 cP para T2EHP), se observó un mayor flujo del catión Cr (VI), en las membranas con 2 – NPOE. Los autores justificaron este resultado a partir de la diferencia en el valor de la constante dieléctrica para estos dos plastificantes, 24 para 2 – NPOE y 4.8 para T2EHP. [44, 45]

1.4.3.3 Constante dieléctrica.

La constante dieléctrica juega un papel importante en el proceso de difusión. En un medio con una constante dieléctrica alta, los pares iónicos pueden disociarse más fácilmente, a su vez, un ion individual presenta un coeficiente de difusión más alto que un par iónico o una especie neutra. Además, de acuerdo con el mecanismo de salto a sitio fijo, un medio con una constante dieléctrica alta permitirá a los iones a relocalizar más fácilmente los sitios activos de los vecinos del acarreador fijo (o parcialmente móvil).

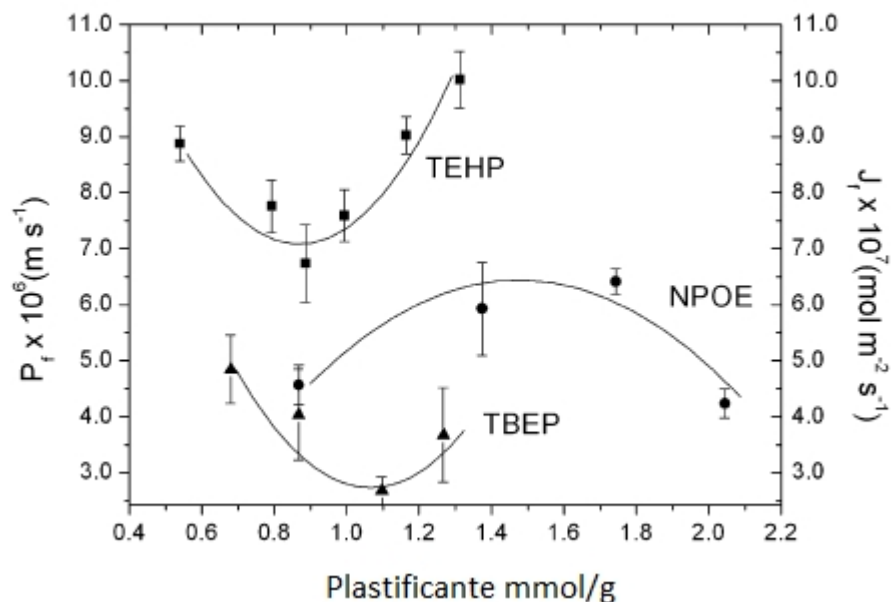


Figura 1.14 Dependencia de la permeabilidad con el tipo de plastificante en membranas de CTA y CYANEX 272. [43]

1.4.4 Modificadores.

Los modificadores forman parte de las membranas únicamente en algunas casos, el objetivo de este tipo de aditivo es el de mejorar la solubilidad de las especies químicas extraídas en la membrana. Por ejemplo, los alcoholes de cadena larga como el dodecanol o el tetradecanol han sido utilizados satisfactoriamente como modificadores en membranas de PVC en la extracción de Au (III) de soluciones de ácido clorhídrico y SCN^- de soluciones alcalinas débiles utilizando Aliquat 336 como acarreador. [24]

1.4.5 Características de la membrana.

1.4.5.1 Morfología.

Uno de los aspectos importantes de las PIMs es el de la microestructura de los componentes de la membrana, los cuales determinan la distribución del acarreador en la matriz polimérica y en consecuencia la eficiencia del transporte de la membrana. Las herramientas técnicas de caracterización más frecuentemente utilizadas en los trabajos de publicación para el estudio de las superficies de PIMs son la microscopía de fuerza atómica (MFA) y la microscopía electrónica de barrido (MEB). Los resultados obtenidos por ambas técnicas muestran una clara influencia de la composición de la membrana en su morfología.

Arous y col. publicaron una serie de imágenes obtenidas por MEB para una membrana que consta únicamente de CTA, en la segunda imagen está presente el CTA y el plastificante (2-NPOE) y por último una tercera, en la cual la membrana consiste de CTA, 2-NPOE y el acarreador DB18C6. [29]

La imagen de MEB para la membrana únicamente hecha de CTA muestra una matriz polimérica altamente porosa con un tamaño relativo de poro uniforme en una escala menor a la de un micrómetro, típico de una membrana de filtración hecha de acetato de celulosa.

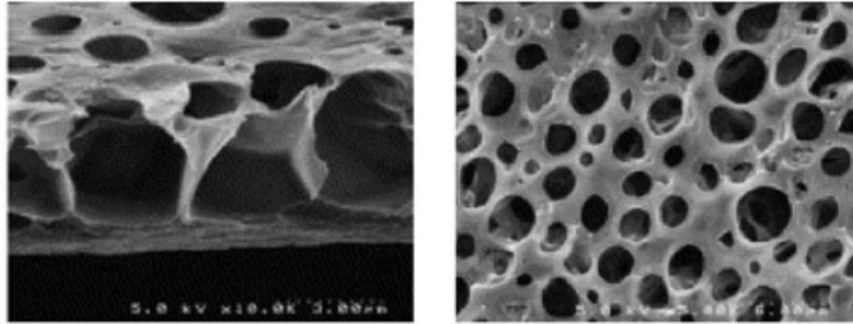


Figura 1.15 Morfología de una película delgada de CTA. Sección transversal (der) y superficie (izq). [29]

Cuando es adicionado al soporte polimérico, un plastificante, en este caso 2-NPOE, la apariencia porosa de la membrana desaparece y se forma una membrana de aspecto denso.

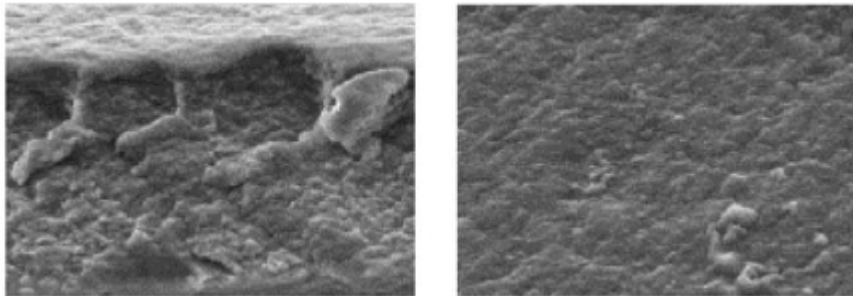


Figura 1.16 Morfología de una película delgada de CTA y 2 - NPOE. Sección transversal (der) y superficie (izq). [29]

La tercera imagen, Fig. 1.16, muestra una película delgada en la cual se distinguen varias capas (sección transversal) y una estructura fibrosa altamente orientada de tamaño menor a un micrómetro muy visible en la imagen de MEB. La formación de multicapas a altas concentraciones de éteres corona también se ha reportado por otros investigadores, quienes han asociado esta morfología con un pobre transporte del ion metálico. Este efecto podría ser atribuido a la discreta distribución del acarreador dentro de la matriz polimérica de la membrana, lo cual también refleja el alto grado de cristalización tanto del CTA como de los éteres corona. [37, 46]

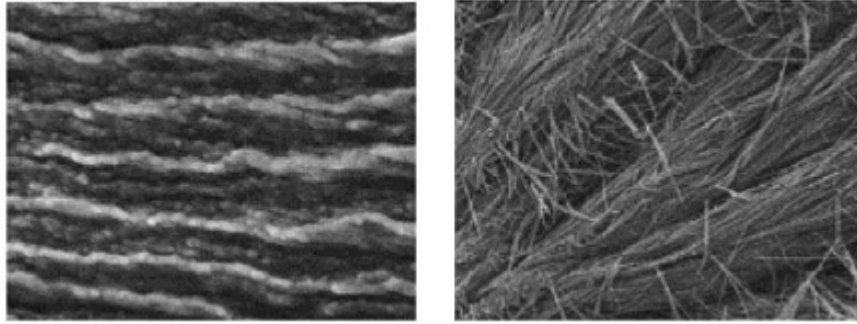


Figura 1.17 Morfología de una película delgada de CTA, 2 - NPOE y DB18C6. Sección transversal (der) y superficie (izq). [29]

En el caso de PIMs con soporte polimérico de PVC, Xu y col. estudiaron la morfología en membranas de PVC y Aliquat 336, a varias concentraciones de Aliquat 336. A diferencia de lo que ocurre con las membranas de CTA, las membranas de PVC con bajas concentraciones de Aliquat 336 presentaron capas delgadas densas sin una aparente porosidad. Al incrementar la concentración de Aliquat 336, por arriba del 40 % (p/p), los autores reportaron una estructura porosa, de poros con forma y tamaño irregular del orden de los micrómetros. Se cree que este cambio en la estructura interior de la membrana puede explicar el aparente incremento en el transporte del ion metálico reportado en otros estudios cuando la concentración de Aliquat 336 alcanza el 40 % (p/p), no obstante, Xu y col. advierten que los resultados obtenidos por las imágenes de MEB no proporcionan una evidencia directa sobre si estos microporos fueron previamente impregnados con Aliquat 336 o sobre la existencia de microcanales de Aliquat 336 dentro de la matriz polimérica. [47, 48, 49]

Debido al método de preparación de las PIMs, la morfología de la superficie de la membrana de la cara que está en contacto con la superficie de vidrio es diferente a la que está expuesta al aire. Wang y col. reportaron una superficie más lisa en la cara de la membrana expuesta al vidrio al examinar la morfología de las membranas de PVC y Aliquat 336. No obstante, esta diferencia disminuye cuando la concentración de Aliquat está por encima del 50 % (p/p). Se sabe que Aliquat 336 también puede desempeñar el papel de plastificante y tiene una cierta preferencia por migrar a la interfase membrana – aire, esto sugiere una posible influencia del plastificante en la rugosidad de la membrana, este efecto también ha sido verificado en otros estudios, en el que existe una notable influencia en la rugosidad de la superficie de la membrana de CTA – TOA con y sin plastificante. La membrana de CTA y TOA presentó un

mínimo de rugosidad superficial, mientras que al incorporar 2 – NPPE como plastificante se incrementó drásticamente la rugosidad superficial de la membrana. [48, 50, 51]

Aunque las técnicas de caracterización MFA y MEB son versátiles y pueden proveer una buena imagen visual de la superficie de la membrana y en cierto modo de su estructura interior, actualmente, los trabajos utilizan estas técnicas no han podido esclarecer la distribución del acarreador y el plastificante dentro de la membrana.

1.4.5.2 Permeabilidad.

En la mayoría de los casos, el flujo del soluto a través de PIMs es ligeramente menor que en las MLS. Aunque los mecanismos de transporte son un poco diferentes, el transporte en estos sistemas (MLS y PIMs) está influenciado por una serie de factores entre los que se incluyen la morfología de la membrana, la composición de la membrana y la química involucrada en las soluciones de las fases de alimentación, recuperación y factores físicos como la temperatura.

Tanto en su estructura interior como en su morfología, las PIMs y las MLS son particularmente diferentes, una MLS consiste de un soporte poroso en forma de capa impregnada con un acarreador y un disolvente, donde los iones metálicos son transportados a través de una red de microcanales rellenos de este fluido, por lo tanto, el transporte está sujeto a la tortuosidad de esta red y limitada por el área superficial disponible. A diferencia de este sistema, las PIMs no presentan una red de microcanales por la cual se lleva a cabo el transporte de iones metálicos, en este caso, la membrana está completamente disponible para el transporte. Sin embargo, los coeficientes de difusión de los solutos en PIMs son, en términos generales, uno o dos órdenes de magnitud menores a los de MLS, en algunos casos comparables y en escasas ocasiones mayores. [41, 45, 52 y 53, 54, 55]. A pesar de ello, es posible contemplar la posibilidad de mejorar el transporte al disminuir el espesor de la membrana, el desarrollo de PIMs mucho más delgadas ofrece un mayor potencial para el transporte de solutos.

Una característica importante de la morfología de una membrana es la rugosidad de la superficie, Wang y col. reportaron un ligero pero notable incremento en el transporte de iones metálicos cuando la cara más rugosa de la MPI fue expuesta a la fase de alimentación.

En otras publicaciones también se han observado una correlación positiva entre la permeabilidad y la rugosidad de la superficie de la membrana. Es importante mencionar que el incremento de la rugosidad superficial de la membrana se atribuye a la adición de un plastificante, por lo que la rugosidad de la membrana está relacionada con la composición. [48]

A pesar que en diversos trabajos sobre PIMs, se muestra una influencia importante de la composición de la membrana sobre el transporte de solutos, los cambios en el flujo de los solutos seguidos por una modificación en la composición de la membrana dependen sustancialmente de las características de cada uno de los constituyentes involucrados. Como se mencionó anteriormente, existe una concentración óptima de plastificante para la cual el transporte es máximo. Observaciones similares para la concentración del acarreador fueron obtenidas en el caso de diversos acarreadores macrocíclicos, lo cual se podría deber a la alta hidrofobicidad y cristalización de estos compuestos. Para acarreadores como TOA, Lasalocid A y Aliquat 336 en membranas poliméricas de CTA, también se observa una correlación positiva (incremento del flujo del soluto al incrementar la concentración del acarreador) con el flujo del soluto. [29, 37, 46, 56]

La compatibilidad entre el acarreador y la matriz polimérica es un factor importante en la eficiencia del transporte de solutos, Kozlowski y Walkowiak compararon el transporte de Cr (VI) para una membrana de CTA y otra de PVC, utilizando 2 – NPPE como plastificante y TOA como acarreador a concentraciones relativamente altas. La diferencia entre la hidrofobicidad del PVC y el CTA fue el factor clave para observar una mejor correlación entre el flujo del soluto y la concentración del acarreador en las membranas de PVC que en las de CTA. [51]

La fuerza motriz del transporte de partículas en PIMs se debe a un gradiente de concentración a través de la membrana de la especie metálica de interés o de otra especie química, como en el caso del transporte iónico acoplado, por lo que la composición iónica de las disoluciones de alimentación y recuperación son un factor vital en el proceso de transporte de iones metálicos. La diferencia en el pH entre las fases de alimentación y recuperación es una forma para obtener una fuerza motriz a través del transporte acoplado debido a que se produce un gradiente de concentración de protones a través de la

membrana, lo que a su vez provoca un transporte contra gradiente de la especie metálica de interés. [22]

La fuerza motriz en una PIM está influenciada por la movilidad del ion en el transporte acoplado. De manera general, la eficiencia de los iones acoplados al transporte incrementa de manera opuesta a su energía de hidratación como se muestra a continuación



Los iones son solvatados en solución acuosa y debido a que la membrana es hidrofóbica, el transporte de tales iones es restringido, dependiendo de su energía de hidratación y del número de moléculas enlazadas. [57]

El transporte de solutos metálicos también está influenciado por la competencia con otros iones presentes en fase acuosa.

1.4.5.3 Selectividad.

La selectividad es sin duda un factor importante en la implementación de procesos de separación basados en PIMs. Para la concentración de los iones metálicos una selectividad alta es fundamental para un tratamiento efectivo. En hidrometalurgia, la pureza es un factor clave y determinante en el precio para un metal dado, particularmente los de alto valor. [58]

En extracción por disolventes, la selectividad de un ion metálico depende completamente de la diferencia en la lipoficidad del correspondiente complejo metálico. Por lo tanto, los valores de selectividad obtenidos son generalmente bajos y por lo tanto se requiere un número mayor de operaciones para aumentar el valor de la selectividad. Un proceso de extracción por membranas puede alcanzar una selectividad inclusive mayor a las reportadas por extracción por disolventes, independientemente de si los mecanismos de extracción para membranas no han sido debidamente estudiados.

1.4.5.4 Estabilidad.

Una de las principales razones para el desarrollo de las PIMs fue la insuficiente estabilidad de las MLS para su proyección comercial. En MLS, la fuerzas capilares o la tensión interfacial es responsable de la unión entre la fase líquida de la membrana y el soporte

poroso. Este tipo de fuerza es débil y la disfuncionalización de la membrana puede llevarse a cabo por medio de diversos mecanismos de desestabilización como las fuerzas de fricción laterales, formación de emulsiones y el derrame de la fase líquida de la membrana hacia la fase acuosa, lo cual se puede favorecer por medio de presión osmótica. Por ello, en las PIMs, el acarreador, el plastificante y el soporte polimérico de la membrana son integrados en una película delgada homogénea. A pesar de que no hay señales de la formación de enlaces covalentes entre el acarreador, el plastificante y el soporte polimérico de la membrana, es muy probable que estén enlazados uno a otro por medio de enlaces de tipo secundario como puentes de hidrogeno o fuerzas de van der Waals o interacciones hidrofóbicas. Estos enlaces secundarios son mucho más fuertes que las tensiones interfaciales o las fuerzas capilares, por ello, las PIMs muestran una mayor estabilidad que las MLS. [45, 52, 54, 55]

La pérdida de la membrana líquida es el factor para determinar la estabilidad de una MLS, en PIMs la estabilidad es evaluada mediante flujo, debido que en diversas publicaciones no se observa la pérdida de acarreador o plastificante. En general, las PIMs son altamente resistentes a la pérdida del acarreador o el plastificante, no obstante, bajo ciertas condiciones se han reportado pérdidas del acarreador. A pesar de que las PIMs son películas sólidas delgadas, el acarreador permanece en un estado cuasi – líquido y en contacto con la fase acuosa de alimentación y la de recuperación. Por lo tanto, la hidrofobicidad y la solubilidad en agua son los factores más influyentes que controlan la pérdida del acarreador, aunque también existe una fuerte influencia de la química en solución, en particular de las fases acuosas, especialmente por su pH. [44, 60, 61, 62]

1.5 ESTUDIOS DE TRANSPORTE EN PIMs.

Actualmente, las PIMs se han estudiado a escala de laboratorio. Los estudios del transporte de una especie química a través de PIMs se efectúan en una celda de transporte con dos compartimentos separados por la membrana en estudio, similares a las que se utilizan para las MLS, por lo general, el compartimento de la izquierda le corresponde a la fase de alimentación y el de la derecha a la fase de recuperación.

1.6 TRANSPORTE EN PIMs.

La permeabilidad de un soluto a través de una membrana se describe como la combinación de la extracción y re – extracción de la partícula en una única etapa, por lo que el proceso de transporte es dinámico y ocurre bajo condiciones fuera del equilibrio. [10]

La eficiencia en el transporte para un compuesto en particular a través de una membrana depende del coeficiente de reparto o constante de repartición, K_p , entre las diferentes fases del sistema. Para favorecer el proceso de extracción, el valor de K_p^A , que representa el proceso de distribución entre la membrana y la fase de alimentación deberá ser lo más alta posible. Por el contrario, K_p^R , que representa el proceso de re-extracción del soluto, y por lo tanto la distribución entre la membrana y la fase de recuperación deberá ser lo suficientemente baja para favorecer la re – extracción del soluto. [22]

La separación y concentración de una especie química son procesos que tienden a disminuir la entropía de un sistema e incrementar su energía libre, por lo que el proceso no sucederá espontáneamente. Por esta razón, se requiere de una fuente de energía libre para llevar a cabo este tipo de operaciones, estableciendo una diferencia en el potencial químico de los componentes en las fases opuestas (alimentación y recuperación) de la membrana, la fuerza motriz del sistema. [4]

El transporte de solutos en PIMs y MLS consiste en dos etapas, la transferencia del soluto a través de las interfases y su posterior difusión a través de la membrana. En la primera etapa, el proceso es similar para ambos tipos de membrana, mientras que las diferencias en la composición y la morfología entre las PIMs y MLS diferencian a las membranas en su mecanismo de difusión dentro de la membrana. [22]

El transporte de masa a través de membranas se puede clasificar de acuerdo con tres tipos de mecanismos de transporte: el transporte simple, el transporte facilitado y el transporte activo. Estos procesos dependen del tipo y propiedades de los compuestos químicos transportados. [4, 63]

1.7 FUERZA MOTRIZ EN EL TRANSPORTE DE MEMBRANAS.

Una molécula o partícula es transportada a través de una membrana dada la existencia de una fuerza motriz (F.M.) que actúa sobre ella. La dimensión de esta fuerza es determinada por el gradiente en el potencial, o aproximadamente, por la diferencia de potencial a través de la membrana (ΔX), dividida por el espesor de la membrana (L), como se muestra en la siguiente ecuación:

$$F.M. = \frac{\Delta X}{L} \quad (1)$$

El gradiente de concentración de la especie química no es la única fuerza motriz que puede ser utilizada en los procesos de separación vía membranas, dentro de las fuerzas motrices que participan en procesos de membrana se encuentra la diferencia de potencial químico y de potencial eléctrico, que son consideradas como las más importantes, aunque existen otras como son campos magnéticos, centrífugos y gravitacionales. En membranas de ultrafiltración y osmosis inversa la fuerza motriz del proceso corresponde a la presión ejercida durante el proceso, en membranas para electrodiálisis la fuerza motriz corresponde al campo eléctrico aplicado a la membrana o a un conjunto de membranas. [6, 63]

Dentro de la membrana, el gradiente de concentración del complejo acarreador/soluto o del par iónico actúa como la fuerza motriz, aun cuando la concentración analítica total del soluto presente en la fase de alimentación pueda ser sustancialmente más baja que en la fase de recuperación. El transporte que solo incluye a las especies químicas que difunden dentro de la membrana se le conoce como transporte “colina abajo” (downhill transport). De otro modo, el transporte a “colina arriba” (del inglés, uphill transport) solo tiene lugar con respecto a la concentración analítica total del soluto. [22]

1.8 TIPOS DE MECANISMOS DE TRANSPORTE EN LA INTERFASE.

1.8.1 Transporte simple.

En el transporte simple, el soluto pasa a través de la membrana líquida debido a su solubilidad en ella. La permeabilidad del soluto se detiene hasta alcanzar la concentración al equilibrio en las fases del sistema. El soluto no reacciona químicamente con la membrana, por lo que el soluto se encuentra en la misma especie química en la fase de alimentación, en

la membrana y en la fase de recuperación, por ejemplo, el transporte de aminoácidos, ácidos carboxílicos y fenol a través de una membrana líquida de xileno o decanol. [4]

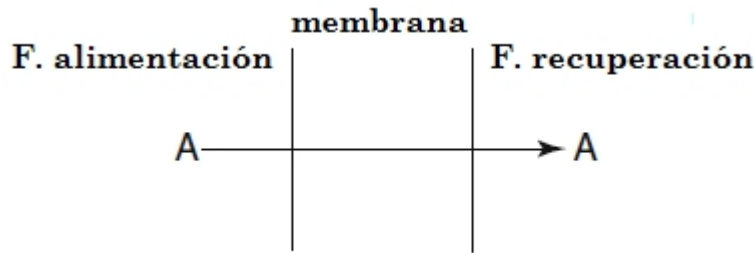


Figura 1.18 Esquema del transporte simple. [4]

1.8.2 Transporte facilitado.

El transporte facilitado se basa en la reacción química entre el soluto y el acarreador llevada a cabo en la superficie de la membrana, específicamente en la interfase membrana – fase de alimentación.

En este tipo de transporte, el acarreador reacciona reversiblemente con la especie química a extraer en la fase de alimentación o en la interfase de la membrana – fase de alimentación para formar un complejo. Este complejo es transportado a través de la membrana hasta llegar a la interfase entre la membrana y la fase de recuperación, donde la especie química es atrapada nuevamente por otro ligante presente en la fase de recuperación para formar un complejo más fuerte, o en algunos casos, un complejo cargado. Así, se genera un gradiente de concentración permanente durante el proceso de separación y se pueden lograr altos factores de concentración. El transporte facilitado acelera el transporte, por ejemplo, el sulfuro de trialquilfosfina incrementa el transporte de fenol o los surfactantes aniónicos se pueden transportar a través de compuestos de amonio, los iones metálicos y algunos ácidos orgánicos a través de una amplia variedad de agentes complejantes. [4]

Este mecanismo puede tener dos variantes en donde el acarreador permanece en la membrana y dos reacciones de intercambio iónico se llevan a cabo en las interfases fase acuosa – membrana, este mecanismo lleva el nombre de pequeño carrusel. Sin embargo, si el acarreador no es muy hidrofóbico, es posible que deje la membrana y la reacción química se lleve a cabo en la fase acuosa. El mecanismo en el cual el acarreador se mueve de una

fase acuosa a otra a través de la membrana, antes de regresar y completar el ciclo se le conoce como gran carrusel. [4]

El transporte mediado por un acarreador puede estar limitado por la cinética de las reacciones de complejación o por la difusión del complejo a través de la membrana.

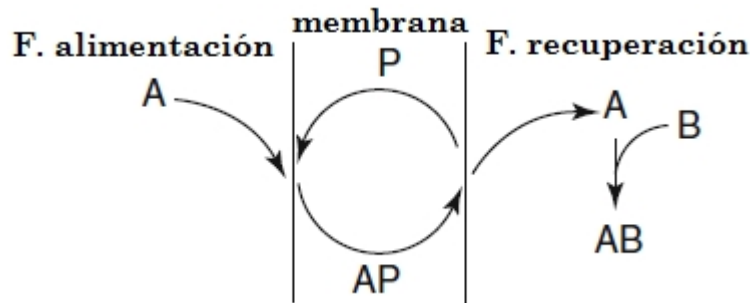


Figura 1.19 Esquema del transporte facilitado. [4]

1.8.3 Transporte acoplado. (Cotransporte y contra – transporte)

En el transporte acoplado, la reacción de complejación entre el acarreador y la especie química se lleva a cabo en la interfase de la membrana y la fase de alimentación formando un complejo que es transportado a través de la membrana y posteriormente hacia la interfase membrana – fase de recuperación en donde se descompone el complejo. Simultáneamente una segunda especie química es transportada junto con el complejo, en la misma dirección o en dirección opuesta. En este tipo de transporte, el transporte de dos especies químicas conlleva a la presencia de dos flujos de masa. Si ambos flujos se llevan a cabo en la misma dirección, el transporte se denomina cotransporte acoplado. Si los flujos de masa ocurren en dirección opuesta, el transporte corresponde al tipo de contra – transporte acoplado. [4]

En el transporte acoplado el acarreador se adapta al flujo de dos especies. Debido a este acoplamiento, una de las especies puede moverse en contra de su gradiente de concentración siempre que el gradiente de concentración de la segunda especie acoplada sea lo suficientemente grande. Cuando la fase de alimentación contiene especies iónicas, el transporte acoplado se lleva a cabo para mantener la electroneutralidad de la solución. [9]

Cuando el acarreador presente en la membrana se encuentra en forma neutra, el transporte de especies iónicas se da por medio de la formación de un par iónico al agregar a la fase de alimentación un contraion o agente quelante. El acarreador reacciona con el par iónico neutro

generando un complejo, el cual es transportado a través de la membrana. El gradiente de concentración del compuesto cotransportado es la fuerza motriz de este tipo de transporte. El transporte de aniones de sulfato de uranilo por aminas terciarias como acarreadores es un ejemplo de cotransporte acoplado. [4]

El transporte de compuestos cargados también es posible a través de membranas con acarreadores iónicos. En estos casos, un gradiente de concentraiones de la fase de recuperación a la fase de alimentación proporciona la fuerza motriz del transporte. Por lo tanto, el complejo formado entre el acarreador y la especie química cargada es transportado a través de la membrana de la fase de alimentación a la fase de recuperación, mientras que el transporte de los contraiones va en dirección opuesta (contra – transporte acoplado). Durante el transporte de aminoácidos utilizando Aliquat 336 como acarreador, se utiliza un gradiente de iones cloruro presentes inicialmente en la fase de alimentación que proporcionan la fuerza motriz del transporte de aminoácidos. Al utilizar DE2HPA como acarreador en el transporte de aminoácidos, la fuerza motriz del transporte es proporcionada por un gradiente en el pH, pH menor o igual a 1 para la fase de recuperación mientras que pH 3 para la fase de alimentación. [4]

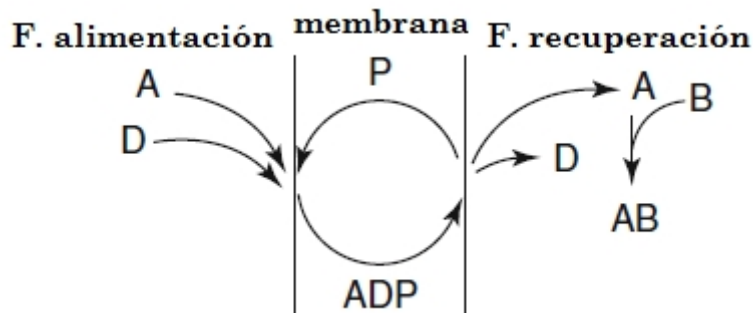


Figura 1.20 Esquema del cotransporte acoplado de las especies A y D en membranas. [4]

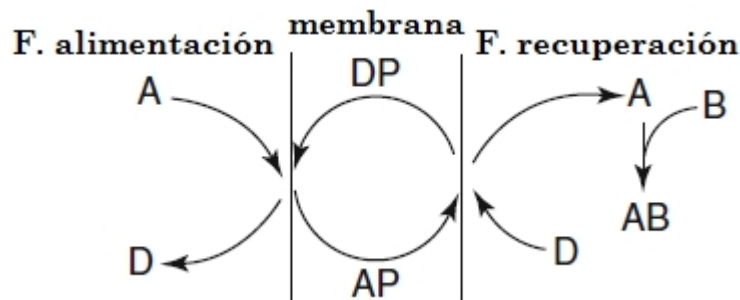


Figura 1.21 Esquema del contratransporte acoplado de las especies A y D en membranas. [4]

1.8.4 Transporte activo.

El transporte activo está dirigido por reacciones catalíticas, reacciones de oxidación – reducción, conversiones bioquímicas en la interfase de la membrana. Por lo general, presenta alta selectividad debido a que no existe el transporte de otras especies. En algunos casos, las reacciones que se llevan a cabo en este proceso son irreversibles. Algunos ejemplos son, el transporte de cobre por tioéteres o aniones picrato por ferroceno.

1.9 MECANISMOS DE TRANSPORTE INTERNO EN LA MEMBRANA.

El mecanismo de difusión de solutos a través de PIMs se lleva a cabo vía tres tipos de mecanismos, el mecanismo de salto a sitio fijo, el mecanismo de difusión del acarreador y el mecanismo de salto a sitio móvil, esto depende de la composición de la membrana y por ende de las propiedades químicas del acarreador, las propiedades del plastificante como la viscosidad y la constante dieléctrica también influyen fuertemente en el transporte de solutos a través de la membrana. [64]

1.9.1 Mecanismo de salto a sitio fijo.

En este mecanismo el acarreador actúa como un trampolín en donde el soluto pasa a través de la membrana saltando de un trampolín fijo a otro. Figurativamente, este mecanismo de transporte es como una serie de piedras que se colocan en un río o en un pantano para cruzar al lado opuesto en el que nos ubicamos. [65, 66]

Los perfiles cinéticos para el transporte en el mecanismo de difusión del acarreador y el mecanismo de salto a sitio fijo en general son muy parecidos. Una forma de diferenciarlos, es a través de la dependencia del flujo con la concentración del acarreador. En el caso del mecanismo de transporte por difusión del acarreador, el perfil esperado es el de una línea recta que pasa a través del origen de la gráfica. Para el mecanismo de salto a sitio fijo, se presenta un valor umbral de percolación donde el transporte no ocurre o es insignificante debido a que la distancia entre los sitios fijos es demasiado grande para permitir el “salto” del soluto. Debajo de este umbral de concentración, el flujo es insignificante. Arriba de este valor de concentración, el flujo puede variar linealmente con la concentración del acarreador o

algún potencial más influyente en el transporte, dependiendo de las condiciones del experimento. [66, 67]

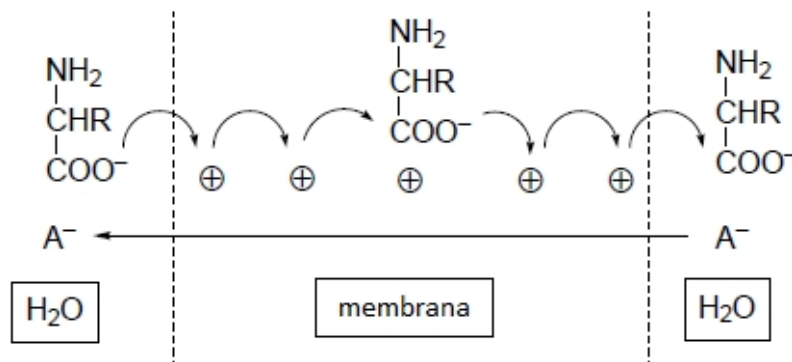


Figura 1.22 Esquema del transporte de un aminoácido por medio del mecanismo de salto a sitio fijo. [65]

1.9.2 Mecanismo de difusión del acarreador.

En el mecanismo de difusión del acarreador, la membrana es lo suficientemente fluida para permitir la difusión libre del acarreador y la del complejo soluto – acarreador llevando a cabo así el transporte de la especie química. [68]

Cuando una especie química es transportada a través de la membrana por medio del transporte facilitado mediado por un acarreador, se espera que el flujo observado dependa linealmente con la concentración del acarreador dentro de la membrana, en un gráfico de flujo versus concentración del soluto, el perfil esperado es una línea recta que pasa a través del origen. Además, el flujo del soluto también es proporcional al cuadrado de la concentración del soluto en la fase de alimentación que atraviesa la membrana. [66, 68, 69].

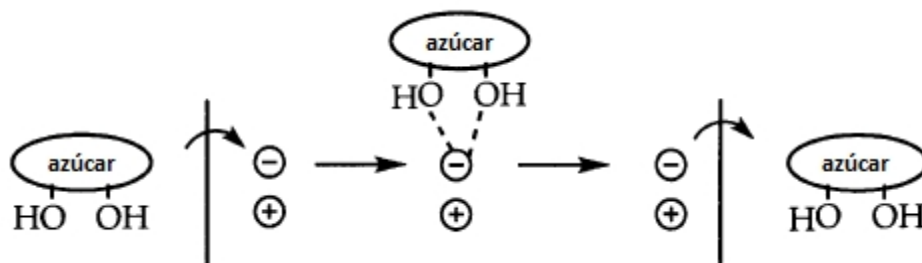


Figura 1.23 Esquema del transporte de un azúcar a través del mecanismo de difusión acarreador. [70]

1.9.3 Mecanismo de salto a sitio móvil.

Este mecanismo fue propuesto por White y col., a partir del estudio del transporte de azúcares en PIMs de CTA, se observó una disminución en las constantes de difusión del azúcar al incrementar el tamaño del azúcar, el tamaño del catión y el tamaño del anión del acarreador, lo cual sugiere que el acarreador no se encuentra en un sitio fijo dentro de la membrana y el proceso de transporte involucra la difusión de un complejo compuesto que comprende el soluto, el anión y catión del acarreador. [70]

En este mecanismo el soluto forma un complejo con el anión del acarreador, el cual posteriormente se asocia con su respectivo contra ión. Aunque no es claro si el soluto salta de anión a anión o si el complejo se mueve de catión a catión, si se tiene certeza de que el complejo soluto – par iónico tiene una movilidad local. Para que el complejo difunda a través de la membrana deberá existir un acarreador par iónico desocupado y suficientemente cerca para que el soluto o el complejo anión – soluto pueda saltar y continuar el transporte a través de la membrana.

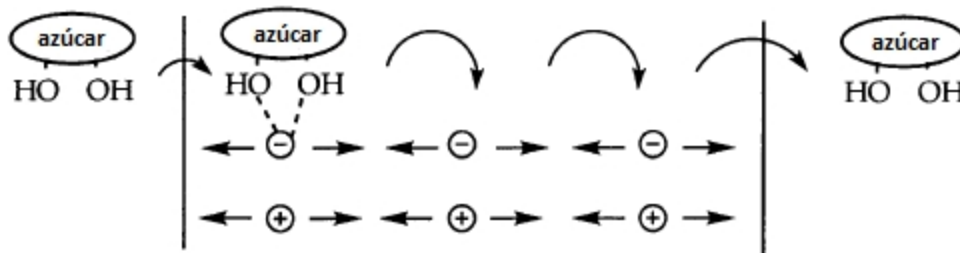


Figura 1.24 Esquema del transporte de una azúcar a través del mecanismo de salto a sitio móvil. [70]

En otras palabras, este mecanismo lo podemos definir como el transporte del soluto a través de una serie secuencial de acarreadores que presentan una movilidad local.

1.10 INDIO.

El indio fue descubierto por Reich y Richter en 1863 durante el análisis de una mena de esfalerita en la Escuela de minas de Freiberg en Alemania. Su nombre se debe al color azul índigo que presenta en su espectro. [71]

El indio, cuyo símbolo químico es In, presenta un número atómico de 49 y una masa atómica de 114.82, es un elemento metálico que forma parte del grupo 13 de la tabla periódica junto con elementos metálicos como Aluminio (Al), Galio (Ga), Talio (Tl) y no metálicos como el Boro (B), generalmente presenta una valencia de tres en los compuestos más estables de los que forma parte.

El indio es considerado un metal semiprecioso, blando, de color plateado, brillante, consiste de una mezcla del 96 % de In – 115 y 4 % de In – 113, sus dos isótopos. Tiene una densidad relativa de 7.31 g/cm^3 , una dureza en escala Mohs de 1.2, presenta un punto de fusión bajo ($156.6 \text{ }^\circ\text{C}$ o 429.8 K) y un punto de ebullición alto ($2080 \text{ }^\circ\text{C}$ o 2353.2 K) mientras que a los 3.37 K el indio es superconductor. [71, 85]

El indio puede estar sujeto a una gran deformación debido a su ductilidad y maleabilidad. El metal puro emite un chillido agudo parecido al del estaño cuando se dobla. En general, el indio mejora la resistencia mecánica, la dureza y la resistencia a la corrosión en las aleaciones de las que forma parte. No obstante y curiosamente una aleación que contiene 24 % de In y 76 % de Ga es líquida a temperatura ambiente.

El indio se encuentra ampliamente dispersado en la corteza terrestre, su abundancia se estima en aproximadamente 0.05 ppm, no se encuentra en forma nativa sino asociado a menas minerales junto a metales como el zinc (esfalerita, ZnS), plomo (galena, PbS), cobre (menas polimetálicas) y estaño (estanita y casiterita). A continuación se muestra en la siguiente tabla el contenido de In en algunos minerales. [72, 73]

El compuesto de In más utilizado es un óxido que forma con el estaño, el óxido de indio – estaño, ITO, y se recicla en países como China, Japón y la República de Corea debido a la producción de ITO y el empleo del proceso de pulverización catódica. La pulverización catódica es el proceso en el cual el ITO es depositado como conductor en forma de una capa fina sobre algún sustrato, dicho proceso es altamente ineficiente, tan solo el 30 % del ITO

empleado es depositado sobre el sustrato. El 70 % del ITO restante, queda en las paredes de la cámara del pulverizado. [71, 72]

Los fabricantes de dispositivos LCD han desarrollado un proceso para recuperar directamente In a partir de las pantallas LCD desechadas a pesar de que estos residuos contienen bajas cantidades de In. No obstante, gracias a los avances en la tecnología de los procesos de reciclaje, la recuperación de indio es viable al menos cuando el valor económico de este metal es alto. [72]

Los compuestos semiconductores de indio (antimoniuro de indio, arseniuro de indio o fosfito de indio) se utilizan en detectores infrarrojo, dispositivos fotovoltaicos de alta eficiencia y transistores de alta velocidad. No obstante, el uso más común del indio se encuentra como conductor en capa fina de dispositivos de pantallas de cristal líquido (LCD) como computadoras, videojuegos, reproductores de DVD/CD, dispositivos de panel plano, celdas solares (diselenuro de cobre e indio) en pantallas de diodos emisores de luz (LED), dispositivos de pantalla de plasma y lámparas electroluminiscentes, rectificadores de germanio, fotoconductores y termistores. [87, 71, 85]

El precio promedio anual del indio en 2011 en los Estados Unidos de América incrementó aproximadamente en 25 % respecto al precio en 2010, siendo de 720 dólares por kilogramo, para 2013 el precio bajo a 620. En Japón se observó una tendencia similar en el precio promedio anual, reportando un máximo en 2011 de 680 dólares por kilogramo y para 2013 un precio de 580 dólares. [94]

Tabla 1.2 Presencia de In en algunos minerales. [6]

Mineral	Composición	Contenido de In (ppm)
Esfalerita	ZnS	0.5 – 10000
Galena	PbS	0.5 – 100
Calcopirita	CuFeS ₂	0 – 1500
Enargita	Cu ₃ AsS ₄	0 – 100
Bornita	Cu ₅ FeS ₄	1 – 1000
Tetraedrita	Cu ₁₂ Sb ₄ S ₁₃	0.1 – 160
Covelita	CuS	0 – 500
Calcocita	Cu ₂ S	0 – 100
Pirita	FeS ₂	0 – 50
Estannita	Cu ₂ FeSnS ₄	0 – 1500
Casiterita	SnO ₂	0.5 – 13500
Wolframita	(Fe, Mn)WO ₄	0 – 16
Arsenopirita	FeAsS	0.3 – 20

La producción mundial primaria de In fue de 770 toneladas en 2013, lo que significa una disminución en un 1.5 % respecto a la producción en 2012. [72]

Según U.S. Geological Survey, los principales productores de In en 2013 son China con 53.2 % de la producción mundial, República de Corea del Sur (19.4 %), Japón (9.2 %), Canadá (8.4 %), Bélgica (3.9 %), otros (3.2 %), Rusia (1.6 %) y Perú (1.2 %). [72]

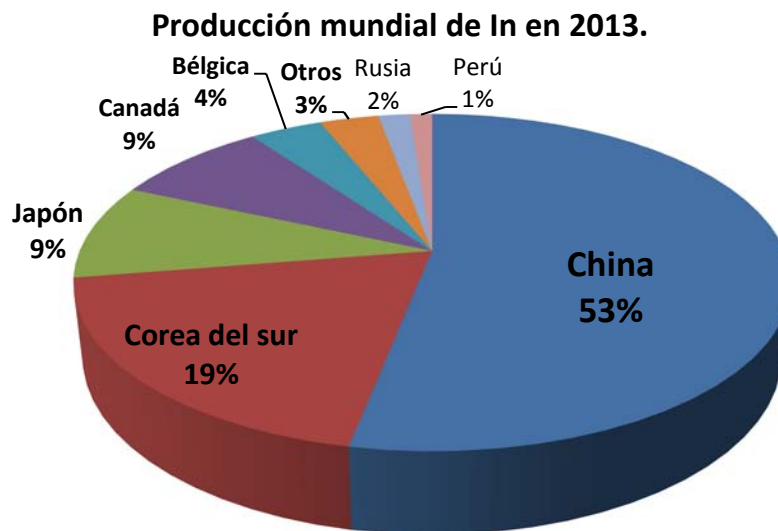


Figura 1.25 Producción mundial de In en 2013.

El acaparamiento en la producción, control y explotación de minerales esenciales en la manufactura de alta tecnología y otros recursos naturales únicamente por parte de unos cuantos países ha puesto en crisis la demanda global de estos recursos, debido a la limitada fuente de recursos que nos suministra nuestro planeta. Se estima que al ritmo de extracción actual, las reservas de In conocidas en el planeta se agotarán hacia 2028, otros casos similares son los la plata, el oro, cobre y litio. En el caso de la plata, dada sus propiedades antibióticas naturales, se emplea en vendajes y como recubrimiento de artículos de consumo con una frecuencia cada vez mayor, a los niveles de extracción actuales los yacimientos conocidos se agotarán en 2039, no obstante, el reciclaje podría prolongar su empleo durante décadas. La crisis económica actual ha disparado la demanda de oro, ya que muchos lo perciben como una inversión palpable y de menor riesgo. Julian Phillips, editor de Gold Forecaster, calcula que para 2030 ya no será posible seguir extrayendo oro con facilidad. [86]

Para el cobre, y el litio, 2044 y 2560, respectivamente, se estima sean los años en que las reservas naturales podrían estar agotadas. [86]

Los grandes productores de In son Teck Resources (producción primaria), Dowa Metals & Mining (producción primaria y secundaria), Huludao Zinc (producción primaria) y Asahi Pretec (producción secundaria). [85]

El In es comúnmente recuperado a partir del ITO en países como China, Japón y la República de Corea por su empleo en el proceso de pulverización catódica. La pulverización catódica es el proceso en el cual el ITO es depositado como conductor en forma de una capa fina sobre algún sustrato, dicho proceso es altamente ineficiente, tan solo el 30 % del ITO es depositado sobre el sustrato. El 70 % restante queda en las paredes de la cámara de pulverizado. [72]

Los fabricantes de dispositivos LCD han desarrollado un proceso para recuperar directamente In a partir de las pantallas LCD desechadas a pesar de que estos residuos contienen bajas cantidades de In. No obstante, gracias a los avances en la tecnología de los procesos de reciclaje, la recuperación de indio es viable al menos cuando el valor económico de este metal es alto. [72]

El aumento en el precio de In y su amplia dispersión sobre la corteza terrestre han acelerado el desarrollo de sustitutos del ITO. Los conductores de óxido de estaño – antimonio, los cuales son depositados vía el proceso a chorro de tinta, han sido desarrollados como conductores alternativos a los de ITO en dispositivos LCD. Otros prometedores sustitutos son los conductores basados en nanotubos de carbono, considerados como materiales alternativos al empleo de ITO en pantallas flexibles, celdas solares y pantallas touch. El poli (3,4-etilendioxitiofeno), PEDOT, es otro sustituto del ITO en pantallas flexibles y diodos emisores de luz. El grafeno puede reemplazar a los electrodos de ITO en celdas solares y posiblemente en pantallas LCD. El arseniuro de galio puede sustituir al fosfito de indio en celdas solares y algunas otras aplicaciones como semiconductor. El hafnio es metal alternativo al In en las barras de control de los reactores nucleares hechas a partir de una aleación de Ag – In – Cd en proporciones de 80 %, 15 % y 5 % respectivamente. [72]

Capítulo II

OBJETIVOS E HIPÓTESIS

2.1 OBJETIVO GENERAL:

Contribuir en la elucidación de la relación existente entre estructura y propiedades de transporte en sistemas de membranas poliméricas de inclusión diseñadas para el transporte de indio(III).

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS:

1. Establecer regiones de compatibilidad de mezclas ternarias de soporte (CTA), extractante (Ionquest 801) y plastificante (2NPOE, TBEP) para la formación de membranas poliméricas de inclusión.
2. Caracterizar el transporte de indio(III) en dichas membranas mediante la determinación de perfiles de transporte empleando dos agentes plastificantes (2NPOE y TBEP).
3. Determinar las características de sorción de las películas poliméricas mediante experimentos de extracción sólido – líquido.
4. Caracterizar las propiedades físicas, propiedades eléctricas (espectroscopía de impedancia electroquímica), distribución de componentes (espectroscopía de infrarrojo y mapeo por reflexión de infrarrojo) de estructura (análisis térmico) y el tiempo de operación (Ciclos de operación consecutivos) de las membranas poliméricas de inclusión con el fin de establecer relaciones estructura – propiedades de transporte.

2.3 HIPÓTESIS:

Si es posible establecer una correlación entre las propiedades de transporte y la caracterización estructural de las membranas poliméricas de inclusión para el transporte de indio(III) , dicha información servirá tanto como de medio auxiliar para el diseño de sistemas más eficientes en cuanto a permeabilidad y estabilidad se refiere, como para una mayor comprensión química de los fenómenos asociados a la emigración de iones en películas funcionalizadas con acarreadores móviles.

Capítulo III

PARTE EXPERIMENTAL

3.1 REACTIVOS.

3.1.1 Membranas poliméricas de inclusión.

En la preparación de las membranas poliméricas de inclusión se utilizó como soporte polimérico triacetato de celulosa (CTA, Aldrich), Ionquest(r) 801 (ácido (2 – etilhexil) – mono (2 – etilhexil) éster fosfónico, mono (2 – etilhexil) éster de ácido (2 – etilhexil) fosfónico, Rhodia Inc) como agente extractante y los plastificantes 2 – NPOE (éter o – nitrofeniloctílico, pureza > 99.0 %, Fluka Analytical) y TBEP (fosfato de tri(2 – butoxietilo), 94 %, Aldrich) en cantidades variables. El disolvente para la síntesis de membranas fue diclorometano (99.9 %, J.T. Baker).

3.1.2 Fases de la celda de transporte.

Se preparó una solución 10 mM de In a pH = 0 a partir de una solución stock de In a 1000 mg dm⁻³, disolviendo In₂O₃ R. A. (Aldrich) en agua desionizada y HCl concentrado (37 %, Sigma – Aldrich) para ajustar pH. La fase de alimentación se preparó a partir de la dilución con agua desionizada (MilliQ, 18M cm) de la disolución 10 mM de In en HCl a pH = 0, tomando una alícuota de 10 mL y aforando a 1 L.

La fase de recuperación consistió de una disolución de HCl 1 M, la cual se preparó a partir de la dilución de HCl concentrado (37 %, Sigma – Aldrich) con agua desionizada (MilliQ, 18 M cm). La alícuota tomada fue de 82 mL de HCl concentrado y se aforó a 1 L.

3.2 INSTRUMENTACIÓN.

Para medir la cantidad de In(III) en los experimentos de transporte se utilizó un espectrofotómetro de absorción atómica de flama Perkin Elmer 3100 a una de 303.9 nm, abertura o slit de 0.7 nm, una mezcla de aire – acetileno y con un dispositivo de impacto flow spoiler. Las mediciones de pH se realizaron con un pHmetro digital Corning 440 y un electrodo de vidrio Pinnacle. La agitación de las muestras en el experimento de extracción sólido – líquido se realizó en tubos de centrifuga de 50 cm³ y con un agitador be muñeca

mecánico Burrel modelo 75. El espesor de las membranas se midió con un micrómetro electrónico Fowler IP54. Las medidas de impedancia se realizaron con un potencióstato Solartron SI 1287 acoplado a un analizador de impedancia Solartron SI 1260 controlado por computadora usando el software Zplot versión 2.0b de Scribner Associates Inc. Las mediciones se realizaron sobre una celda adaptada al equipo en el modo de impedancia AC de dos electrodos de acero inoxidable de 25 cm² con una área expuesta de 1 cm², el barrido de frecuencia fue de 0.1 Hz a 1 MHz. El voltaje aplicado fue de 10 mV de amplitud de corriente alterna. Los espectros y mapas de infrarrojo se obtuvieron utilizando un espectrómetro Perkin – Elmer GX – FTIR acoplado a un microscopio Autoimage FTIR con Autoimage 5.0 como software.

El comportamiento térmico de las muestras fue analizado en un calorímetro diferencial de barrido (DSC) Mettler TC15. La cantidad de muestra analizada fue de 10 mg, los experimentos se llevaron a cabo con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min desde 25 hasta 300 °C bajo una atmosfera de nitrógeno.

El programa de temperaturas seguido en estos experimentos se muestra a continuación, dicho programa se estableció para un sistema de PIMs muy similar. [82]

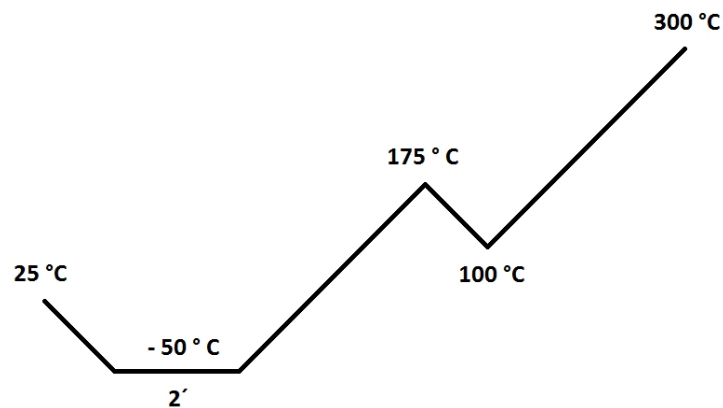


Figura 3. 1 Programa de temperatura utilizado en los análisis de DSC.

3.3 PROCEDIMIENTOS.

3.3.1 Síntesis de las membranas poliméricas de inclusión.

El método de preparación de las PIMs de CTA – 2NPOE/TBEP – Ionquest(r) 801 consistió en pesar una cantidad específica de cada uno de los componentes de la membrana y disolverlos en 5 mL de diclorometano bajo agitación constante en un tiempo aproximado de 45 minutos. Una vez obtenida una mezcla homogénea y translúcida, la mezcla fue vertida en una caja petri de vidrio (6 cm de diámetro) para dejar evaporar el disolvente a temperatura ambiente durante 24 horas. Finalmente, se obtiene una película delgada y transparente que puede ser despegada de la caja petri agregando un poco de agua fría. Este método fue propuesto por Hayashita. [43]

3.3.2 Experimentos de transporte.

El experimento de permeabilidad iónica de In se llevó a cabo en una celda de transporte que consiste en dos compartimentos cúbicos con un volumen máximo de 90 cm³ separados por un conector del tipo hembra – macho de forma circular y diámetro 2.32 cm donde se coloca la membrana con un área de exposición de 3.64 cm². El tiempo del experimento de transporte fue de 3 horas en agitación constante a 550 rpm tomando una alícuota de 1.5 mL cada 30 minutos en ambas fases (Figura 3.2).

La cara de la membrana superior durante la síntesis es expuesta a la fase de alimentación, 0.1 mM In(III) en HCl pH = 2.0, mientras que la cara contraria (expuesta al vidrio de la caja Petri, o inferior) queda expuesta a la fase de recuperación, HCl 1 M, durante los experimentos de transporte.

3.3.3 Cuantificación de In(III).

Para la cuantificación de In se realizó una curva de calibración de 5 disoluciones cuyo intervalo de concentración fue de 2 a 10 ppm preparadas a partir de una disolución madre de 100 ppm In, esta solución se preparó a partir de una solución estándar para absorción atómica de In de concentración 1005 µg/mL en 1% en peso de HNO₃ (500mL, Aldrich).

3.3.4 Experimentos de extracción sólido – líquido.

La extracción sólido – líquido consiste en el reparto del ion metálico entre la fase de alimentación y la membrana polimérica de inclusión de CTA – 2NPOE/TBEP – Ionquest(r) 801. Se colocaron 10 mL de la fase de alimentación de In junto con la membrana en un tubo de centrifuga de 50 mL a un nivel de agitación moderado durante dos horas y posteriormente se tomó una alícuota de 1.0 mL de la fase líquida.

3.3.5 Estabilidad de la membrana por mezcla de componentes.

La estabilidad de las PIMs se evaluó al probar una cantidad de composiciones variables del plastificante y el agente extractante, fijando la cantidad de CTA en 30 mg, se consideró un resultado positivo con base en las características físicas de la película obtenida. El espesor de la membrana se determinó al hacer 5 mediciones uniformemente distribuidas como se indica en la figura 3.3.

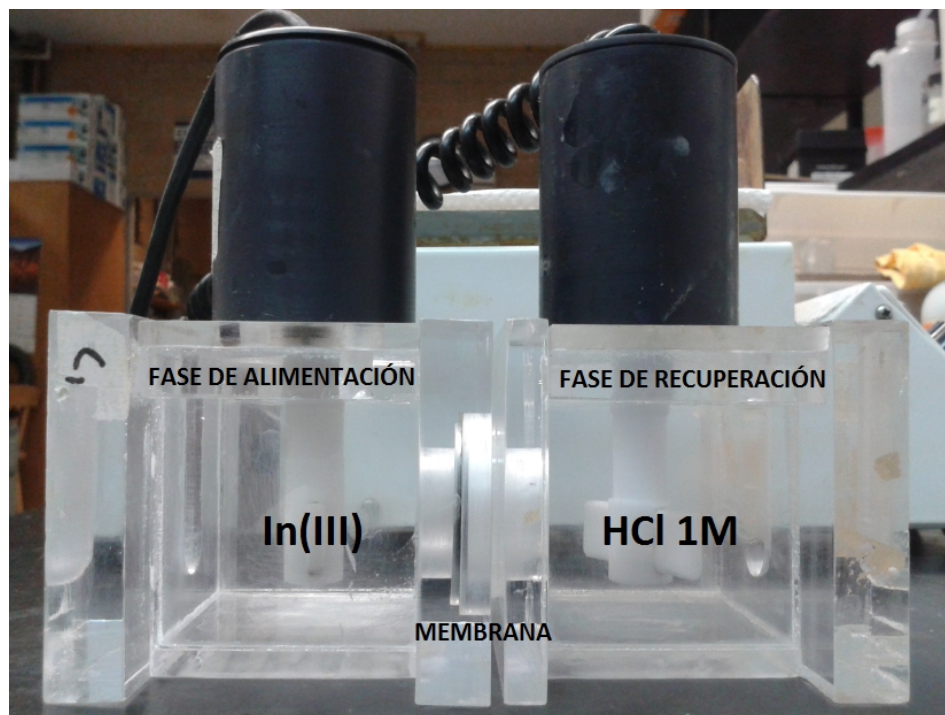


Figura 3. 2 Celda de transporte para PIMs.

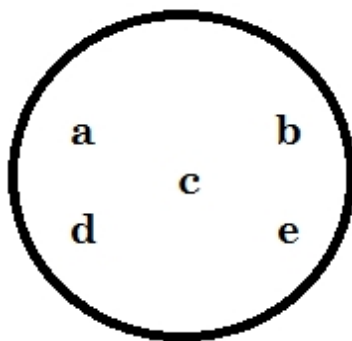


Figura 3. 3 Esquema de las zonas para medir espesores en PIMs.

3.3.6 Caracterización por Espectroscopía de Impedancia.

Las mediciones efectuadas por EIS a las membranas poliméricas de inclusión de CTA se llevaron a cabo en membranas equilibradas con 40 mL de la fase de alimentación durante 5 y 180 minutos y no equilibradas con la fase de alimentación.

3.3.7 Microscopía de mapeo por reflexión de infrarrojo.

El mapeo de la membrana se llevó a cabo con una apertura de $100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$ en área de $1000\ \mu\text{m} \times 1000\ \mu\text{m}$, con una resolución de 6cm^{-1} y 30 escaneos por punto en la región de 4000 a $700\ \text{cm}^{-1}$. La distribución del 2NPOE fue determinada usando la banda $1528\ \text{cm}^{-1}$, para TBEP $1136\ \text{cm}^{-1}$ y para el lonquest(r) $801\text{-}976\ \text{cm}^{-1}$.

Capítulo IV

RESULTADOS Y ANÁLISIS

4.1 EVALUACIÓN DE LA FORMACIÓN DE PIMs.

Las PIMs son sistemas que se componen de un soporte polimérico, un plastificante y un agente extractante. Antes de implementar este sistema de tres componentes, se evaluó la formación de la membrana polimérica a partir de probar una cantidad múltiple de composiciones de CTA, plastificante (2NPOE, TBEP) y Ionquest(r) 801. Los resultados se muestran a continuación, primeramente en tabla y posteriormente en un diagrama ternario. El resultado positivo implica la formación de la membrana correspondiente a la composición dada, en donde se obtuvo físicamente una película polimérica uniforme libre de poros visibles, transparente e incolora. Es importante mencionar que para calcular las composiciones de las membranas se tomó como referencia la cantidad de 30 mg de CTA.

Tabla 4.1 Composiciones de prueba para la formación de PIM (CTA – 2NPOE – Ionquest(r) 801).

Membrana	CTA mg - % p/p	2-NPOE mg - % p/p	Ionquest(r) 801 mg - % p/p	Resultado	Observaciones
A	31.20 – 80.41	3.90 – 10.05	3.70 – 9.54	Positivo	Quebradiza, delgada, exudado ligero
B	30.20 – 10.08	135.00 – 45.05	134.5 – 44.87	Negativo	Opaca, zonas blancas, exudado ligero
C	30.60 – 20.05	61.30 – 40.17	60.70 – 39.78	Negativo	Flexible, perímetro blanco,
D	31.10 – 40.13	23.70 – 30.58	22.70 – 29.29	Positivo	Homogénea, translúcida, flexible, incolora
E	30.70 – 10.17	240.9 – 79.74	30.30 – 10.04	Positivo	Flexible, rugosa, gruesa, tono amarillo
F	30.60 – 45.07	6.90 – 10.16	30.40 – 44.77	Positivo	Opaca, halo blanco en el perímetro
G	31.40 – 33.48	31.20 – 33.26	31.20 – 33.26	Positivo	Flexible, delgada, translúcida
H	29.70 – 9.88	30.30 – 10.08	240.50 – 80.03	Negativo	Huecos y poros abundantes
I	30.40 – 24.98	30.20 – 24.82	61.10 – 50.21	Negativo	Flexible, perímetro y centro blanco,
J	30.20 – 30.02	30.20 -30.02	40.20 – 39.96	Negativo	Perímetro blanco, flexible, translúcida
K	30.08 – 34.92	30.50 – 35.41	25.56 – 29.67	Positivo	Homogénea, translúcida, flexible, delgada
L	30.40 – 45.04	30.20 – 44.74	6.90 – 10.22	Positivo	Flexible, delgada, translúcida

Tabla 4.2 Composiciones de prueba para la formación de PIM (CTA - TBEP - Ionquest(r) 801).

Membrana	CTA mg - % p/p	TBEP mg - % p/p	Ionquest(r) 801 mg - % p/p	Resultado	Observaciones
A	30.5 – 80.26	3.7 – 9.74	3.8 – 10.00	Positivo	Flexible, translúcida, incolora
B	33.4 – 10.99	134.9 – 44.40	135.5 – 44.60	Positivo	Gruesa, flexible, rugosa, translúcida, exudado
C	30.2 – 10.00	241.5 – 79.99	30.2 – 10.00	Positivo	Delgada, flexible, translúcida, exudado
D	30.1 – 44.99	6.7 – 10.01	30.1 – 44.99	Positivo	Flexible, totalmente opaca
E	29.8 – 32.39	31.7 – 34.46	30.5 – 33.15	Positivo	Gruesa, translúcida, incolora
F	30.4 – 10.01	30.9 – 10.17	242.5 – 79.82	Negativo	Película porosa, líquido aceitoso
G	30.5 – 20.16	30.9 – 20.42	89.9 – 59.42	Negativo	Película blanca, poros, exudado.
H	29.6 – 29.45	31.1 – 30.95	39.8 – 39.60	Negativo	Perímetro blanco, flexible, translúcida
I	30.1 – 35.23	29.9 – 34.96	25.5 – 29.81	Positivo	Delgada, translúcida, incolora, flexible
J	29.7 – 44.26	30.7 – 45.75	6.7 – 9.99	Positivo	Delgada, translúcida, flexible

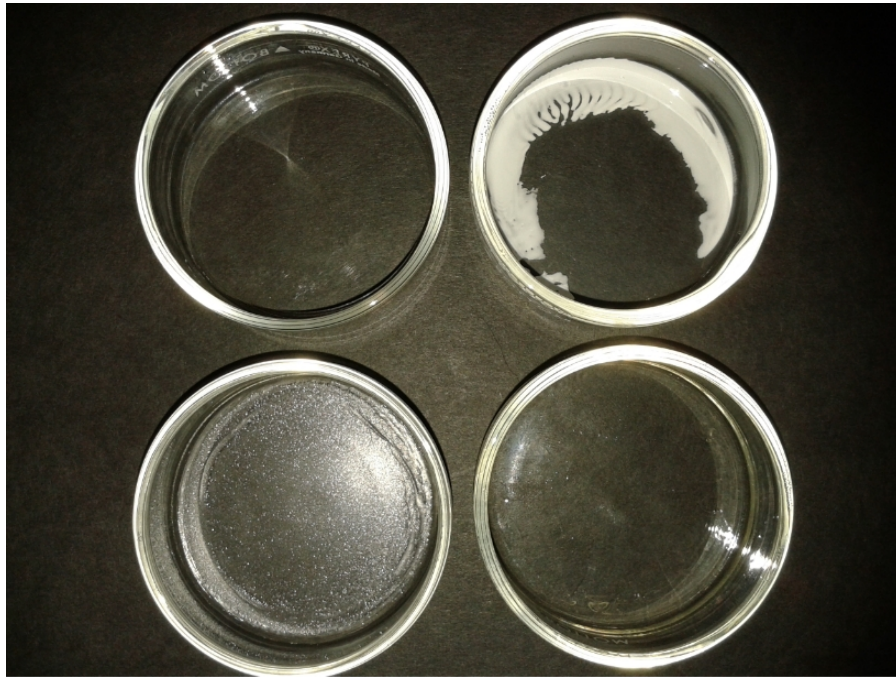


Figura 4.1 Membranas G (sup izq), I (sup der), H (inf izq) y E (inf der) con 2NPOE como plastificante.



Figura 4.2 Membranas E (sup izq), G (sup der), F (inf izq) y C (inf der) con TBEP como plastificante.

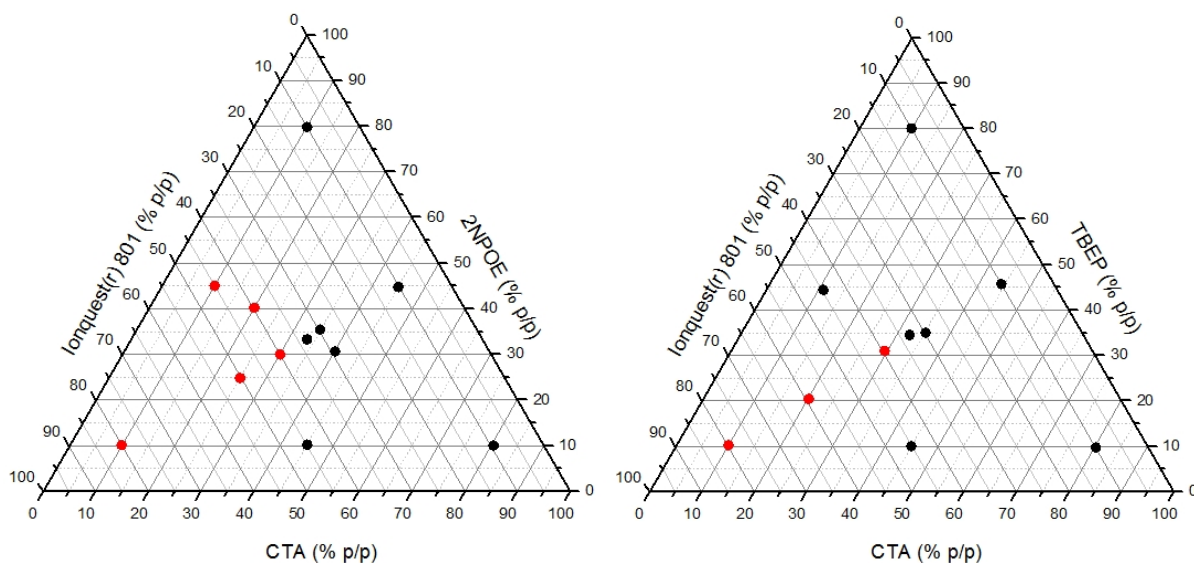


Figura 4.3 Diagramas de formación de MPI CTA – 2NPOE - lonquest(r) 801 (izq) CTA – TBEP – lonquest(r) 801 (der).

Observando el diagrama ternario de la membrana de CTA – 2NPOE – lonquest(r) 801, existe una zona donde no se forman las PIMs, esta zona contempla composiciones de CTA menores al 40 % p/p y mayores al 40 % p/p de lonquest(r) 801.

Del diagrama ternario para la PIM de CTA – TBEP – lonquest(r) 801, la zona donde no se forman membrana corresponden a composiciones menores al 40 % p/p de CTA y mayores al 50 % p/p de lonquest(r) 801), prácticamente la misma zona del sistema CTA – 2NPOE – lonquest(r) 801, con una sutil diferencia, que en este sistema las membranas toleran una cantidad ligeramente más de agente extractante.

En ambas PIMs, podemos observar que existe una mejor interacción entre el soporte polimérico (CTA) y los plastificantes (2NPOE, TBEP) que con el extractante (lonquest(r) 801). Sin embargo, el segundo sistema que contiene TBEP, tolera una cantidad ligeramente mayor de extractante que el primero que contiene 2NPOE.

4.2 Espesor de PIMs.

Uno de los factores físicos que influyen significativamente en el transporte de partículas a través de membranas es el espesor. De acuerdo con la ecuación (1), la fuerza motriz a la cual se debe el transporte de una partícula, está determinado por el cociente entre un gradiente y el espesor de la membrana.

Los espesores mostrados a continuación son espesores promedio obtenidos de 5 mediciones en diferentes puntos de la membrana.

CTA – 2-NPOE – lonquest(r) 801.

Tabla 4.3 Espesores para PIM de CTA – 2NPOE – lonquest(r) 801.

Membrana	a (μm)	b (μm)	c (μm)	d (μm)	e (μm)	Espesor (μm)
A	19±2	21±2	19±3	22±2	28±2	22
D	50±9	46±11	22±1	51±11	23±4	38
E	180±16	180±8	77±6	157±14	153±7	149
F	40±3	68±7	22±5	48±1	44±12	44
G	36±2	55±2	24±7	33±6	51±4	40
K	60±2	54±6	36±5	59±2	43±4	50
L	39±9	28±3	18±2	38±13	29±6	31

CTA – TBEP – lonquest(r) 801.

Tabla 4.4 Espesores para PIM de CTA - TBEP - lonquest(r) 801.

Membrana	a (μm)	b (μm)	c (μm)	d (μm)	e (μm)	Espesor(μm)
A	27±3	22±1	17±4	22±5	25±4	23
B	158±12	186±3	91±1	145±36	163±3	149
C	171±1	181±6	76±7	160±14	163±16	151
D	75±10	56±5	20±4	57±15	39±6	50
E	87±8	63±4	22±4	83±3	64±8	64
I	48±9	52±6	18±1	74±7	67±2	52
J	49±9	54±19	17±3	57±4	46±4	45

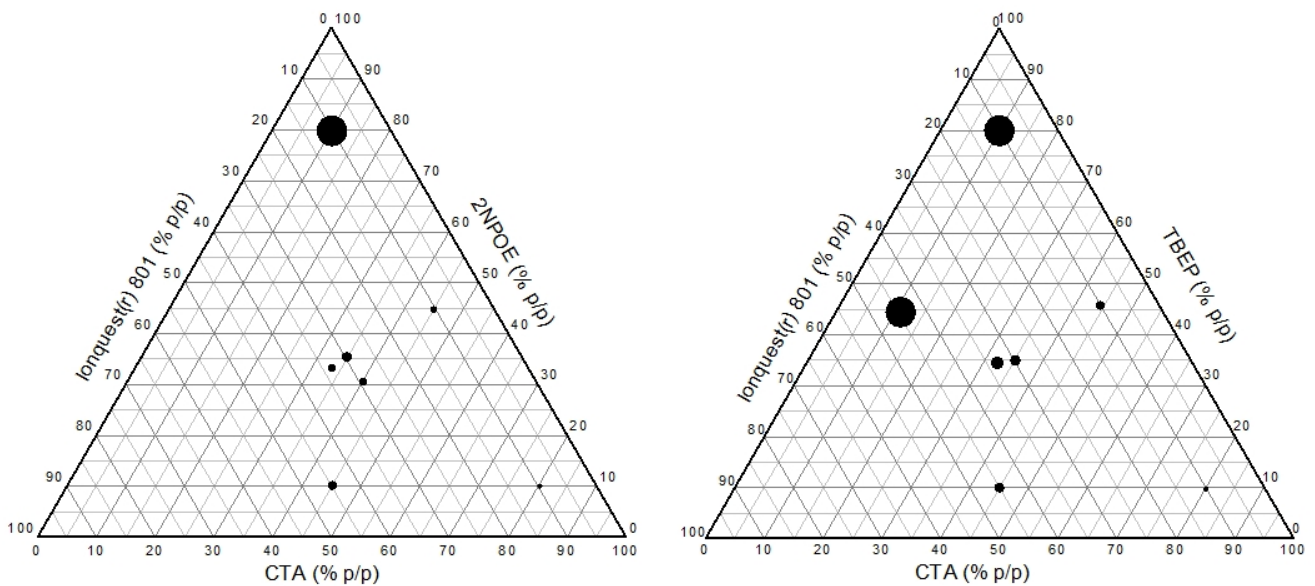


Figura 4.4 Espesores de PIMs CTA – 2NPOE – lonquest(r) 801 (izq) y CTA – TBEP – lonquest(r) 801 (der).

En el diagrama anterior para la membrana de CTA – 2NPOE – lonquest(r) 801 podemos encontrar que las membranas con menor espesor se localizan en la zona donde el % p/p de plastificante es mínimo (10 % p/p) y la de CTA es alta (80 % p/p), por el contrario, las membranas con mayor espesor se localizan en la zona donde el plastificante predomina en la membrana (80 % p/p).

En el caso de las membranas de CTA – TBEP – lonquest(r) 801, las membranas más delgadas, al igual que en el sistema anterior, se localizan en la zona donde el CTA predomina (80 % p/p), por el contrario, cuando el plastificante predomina en la composición de la membrana, el espesor de ésta aumenta considerablemente, además, esta tendencia en el espesor se mantiene a una composición donde el agente extractante lonquest(r) 801 es mayor que el CTA, 45 % y 10 % p/p, respectivamente.

La causa de este comportamiento en el aumento del espesor de la membrana se atribuye al proceso de plastificación que ocurre en los polímeros en presencia de un agente plastificante. Un resultado que no se esperaba encontrar fueron los valores máximos en el espesor de la membrana para composiciones equivalentes de lonquest 801 y TBEP (45 % p/p), lo que hace suponer que el extractante dado su semejanza química con el TBEP pudiera estar participando de alguna manera en el proceso de plastificación.

El aumento de hasta casi 7 veces el espesor de la membrana no es favorable para la permeabilidad del catión metálico, ya que este factor puede favorecer la acumulación del metal dentro de la membrana.

4.3 Caracterización de PIMs por espectroscopía de infrarrojo.

Las señales características más importantes que se esperan obtener para cada uno de los componentes se enlistan a continuación; estas señales también fueron reportadas en la literatura para PIMs similares. [83, 29, 43, 84]

Los espectros de infrarrojo para las PIMs m2 y m4 son prácticamente los mismos, dado que están formadas por los mismos componentes (CTA, 2NPOE, lonquest(r) 801), la única diferencia son las bandas que aparecen en la región de 1400 a 1600 cm^{-1} , dichas señales son más intensas para la membrana m4, muy probablemente este efecto se debe a que existe una mayor cantidad de 2NPOE presente en m4.

Tabla 4.5 Señales reportadas en la literatura en espectros de FT – IR para CTA.

Banda (cm ⁻¹)	Grupos funcionales
3600 – 3200	O–H
1735	C=O
1210 – 1035	C–O–C
2960 – 2850	C–H
1370	C–H

Tabla 4.6 Señales reportadas en la literatura en espectros FT – IR para TBEP y Ionquest(r) 801.

Banda (cm ⁻¹)	Grupos funcionales
1195	P=O
1038	P–OH (estiramiento)}
1700 – 2700	P–OH (forma dimérica)
990	P=O (TBEP)

Tabla 4.7 Señales reportadas en la literatura en espectros de FT – IR para 2NPOE.

Banda (cm ⁻¹)	Grupos funcionales
1525	NO ₂
1351	C–N
3480	C–H (aromático)
2960 – 2850	–CH ₂ –
720	–CH ₂ –
1235	R–O–CH ₂
1127	C–O–C
1465	–CH ₃ (octilo)
730 – 675	C–H

Los espectros de IR tanto de m2 como de m4 presentan bandas características de cada uno de los componentes presentes. Para los espectros de estas membrana, se pueden observar bandas en 2958, 2930, 2859 y 2873 cm⁻¹ que se pueden asignar a vibraciones características de enlaces C–H del CTA o también al –CH₂– de la cadena alifática del 2NPOE, la banda en 1755 cm⁻¹ es característica de un grupo carbonilo C=O del CTA, la señal en 1528 cm⁻¹ corresponde al grupo NO₂ del plastificante, mientras que la banda en 1367 cm⁻¹ se le puede asociar a una banda de confirmación de las vibraciones de enlaces C – H presentes en el CTA. La banda presente en 1235 cm⁻¹ es otra banda característica del 2NPOE asociada a la vibración del enlace R–O–CH₂, las bandas asociadas al Ionquest(r) 801 son la de 1047 cm⁻¹, con una señal adjunta en 985 cm⁻¹, por la vibración del enlace P–OH presente en el extractante.

Al igual que en m2 y m4, en las membranas m7 y m9 las bandas en forma de doblete en 2959 cm^{-1} , 2933 cm^{-1} y la presente en 2873 cm^{-1} están asociadas a vibraciones de enlaces C–H de CTA, la banda en 1756 cm^{-1} se le asocia a un grupo carbonilo C=O de CTA, en tanto que la señal presente en 1368 cm^{-1} podría ser una banda de confirmación de las vibraciones de los enlaces C–H presentes en el CTA. La señal presente en 1043 cm^{-1} se puede asignar a la vibración de enlaces C–O–C presentes en el CTA o a la vibración del enlace P–O–C presente en el lonquest(r) 801 o en TBEP. La banda que aparece en 987 cm^{-1} también se le asocia a una vibración del enlace P–OH presente en el extractante.

La señal presente en 1459 cm^{-1} , es una banda característica para el TBEP, no obstante no está claro a qué tipo de vibración corresponde, es importante también hacer notar que la banda en 1235 cm^{-1} anteriormente asignada al 2NPOE, en los espectros de IR para las membranas con CTA – TBEP – lonquest también aparece y de forma importante, por lo que la asignación de esta banda es un poco incierta.

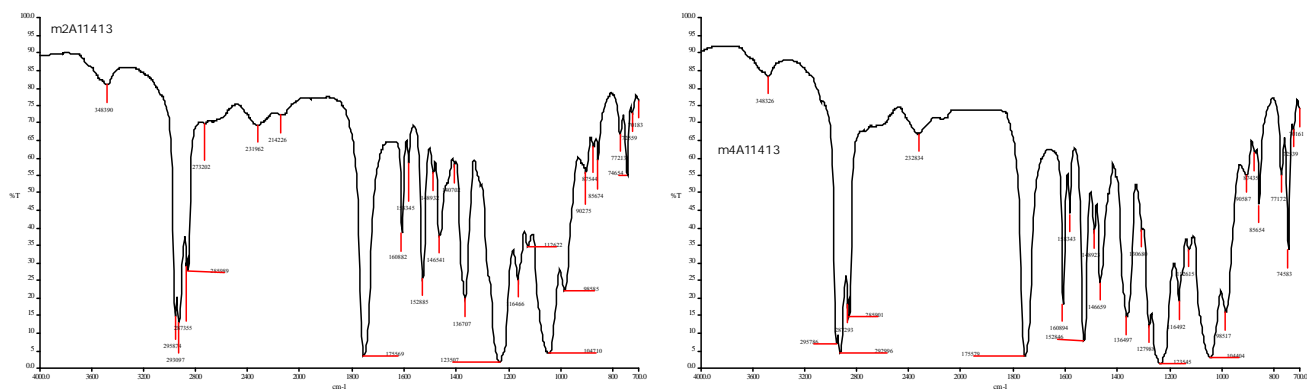


Figura 4.5 Espectros de infrarrojo para las membranas 2 y 4.

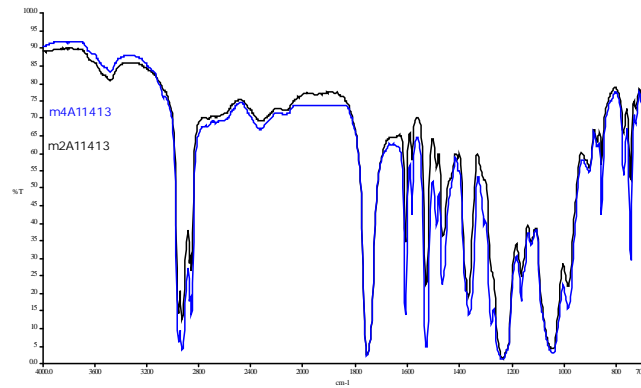


Figura 4.6 Espectros de infrarrojo de las membranas 2 y 4 sobrepuestos.

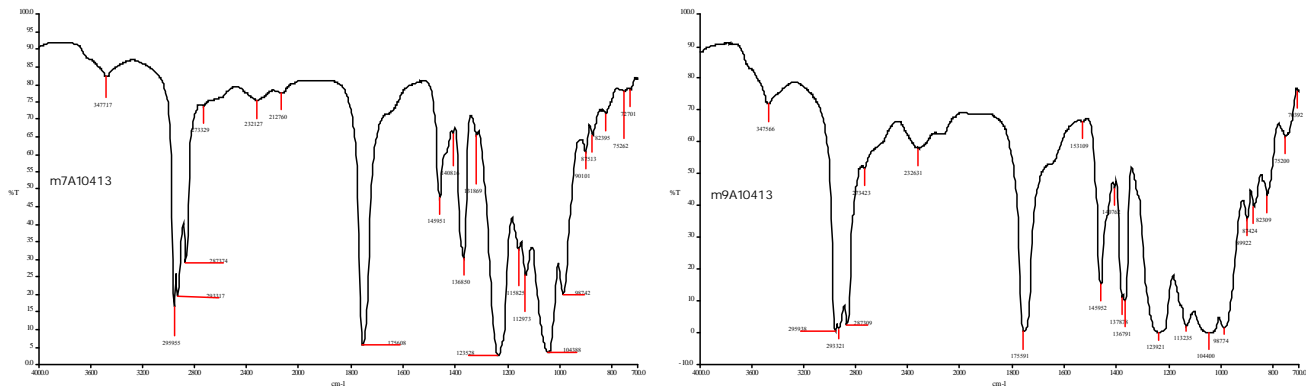


Figura 4.7 Espectros de infrarrojo de las PIMs 7 y 9.

4.4 Microscopía de mapeo por reflexión de infrarrojo (RIMM).

Con el fin de conocer los perfiles de distribución de los componentes (plastificante y extractante) en la membrana, se llevó a cabo el mapeo vía microscopía de infrarrojo por reflexión. La composición de las membranas analizadas por esta técnica es la siguiente:

Tabla 4.8 Composiciones de PIMs caracterizadas por RIMM.

Membrana	CTA (mg)	Plastificante (mg)	lonquest(r) 801 (mg)	Frecuencias de mapeo cm^{-1}
39	30.8	—	30.8	801
40	30.7	TBEP – (30.6)	—	1136
41	30.6	2NPOE – (30.5)	—	1528
m2	30.7	2NPOE – (20.2)	30.9	1528 (NPOE), 976 (lonquest)
m4	30.3	2NPOE – (40.2)	30.2	1528 (NPOE), 976 (lonquest)
m7	30.2	TBEP – (20.7)	30.2	1136 (TBEP)
m9	30.2	TBEP – (40.1)	30.1	1136 (TBEP)

Con el objetivo de aislar los perfiles de distribución de cada componente de la membrana, se realizó el mapeo a membranas que incluían únicamente el soporte polimérico (CTA) y uno de

los dos componentes, ya sea el extractante o el plastificante presente en cantidades iguales (30 mg). Los perfiles de distribución se obtuvieron tomando en cuenta ambas caras de la membrana; la cara A es la cara expuesta al aire y la cara B es la cara de la membrana hacia la superficie de la caja petri en el momento de la síntesis.

Es importante mencionar que, con el fin de comparar las membranas entre sí, se estableció una escala normalizada de absorbancia en los perfiles de distribución, tomando así el valor mínimo y el valor máximo obtenido de la absorbancia en los mapas como límites de dicha escala.

El perfil de la distribución del 2NPOE en la membrana 41 se presenta a continuación (Figura 4.8):

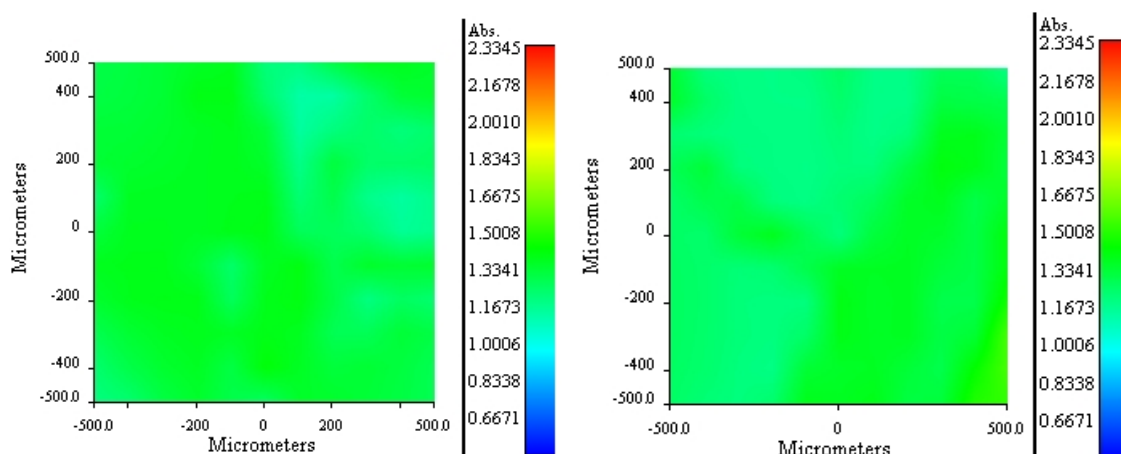


Figura 4.8 Perfiles de distribución de 2NPOE en la membrana 41 cara A (izq) cara B (der) por RIMM.

En términos generales, la distribución en ambas caras del 2NPOE es muy parecida, se puede apreciar una distribución más uniforme en la cara A, que probablemente no sea estadísticamente significativa.

El perfil de la distribución del lonquest(r) 801 en la membrana 39 se presenta en la figura 4.9.

En el perfil de la figura 4.9 se puede observar una mayor cantidad de lonquest(r) 801 presente en la cara A, así como también una distribución más irregular; en la cara B, la distribución del lonquest(r) 801 es más regular. Estas diferencias pueden no ser significativas. Sin embargo, con respecto al perfil de 2NPOE, la presencia del lonquest(r) 801 en ambas caras de la membrana es menor y se obtienen perfiles más irregulares de distribución.

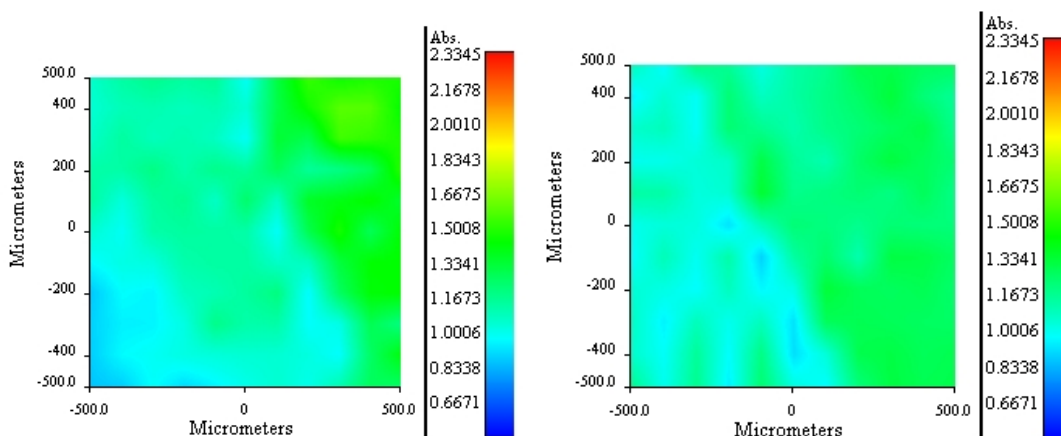


Figura 4.9 Perfiles de distribución de lonquest(r) 801 en la membrana 39 cara A (izq) cara B (der) por RIMM.

El siguiente perfil de distribución corresponde al de TBEP en la membrana 40, el cual se presenta en la figura 4.10.

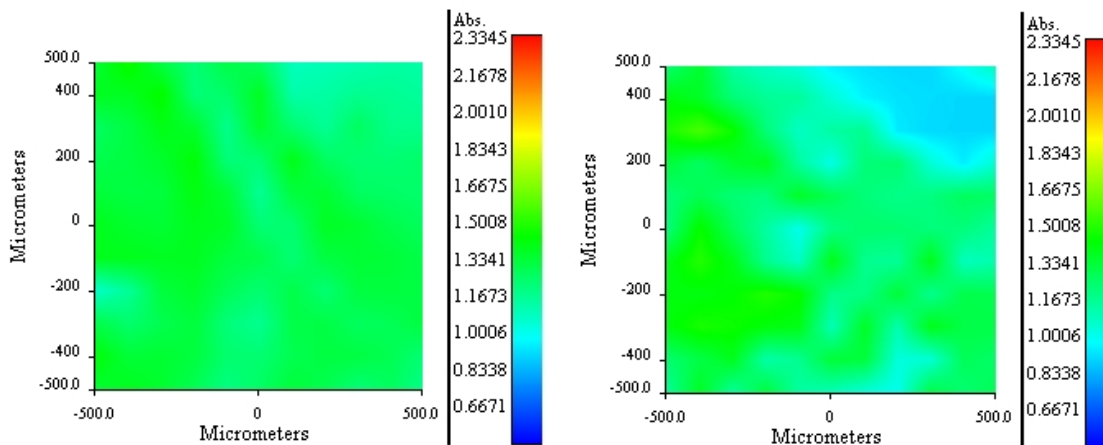


Figura 4.10 Perfiles de distribución de TBEP en la membrana 40 cara A (izq) cara B (der) por RIMM.

El perfil de distribución del TBEP en el CTA es diferente en ambas caras de la membrana, se puede apreciar una menor cantidad y una distribución un poco más irregular en la cara B, la cara A presenta un perfil más homogéneo.

Curiosamente, el lonquest(r) 801 y el TBEP, ambos, compuestos organofosforados, presentan un perfil de distribución semejante, que exhibe una menor cantidad y una distribución menos homogénea con respecto al perfil de distribución que presenta el 2NPOE. Considerando que el CTA es un polímero altamente cristalino, existirá una mejor compatibilidad con compuestos más polares, lo cual puede explicar el perfil de distribución más homogéneo para 2NPOE que para los organofosforados.

El perfil de distribución para el 2NPOE en la membrana m2 (Figura 4.11) fue determinado a través de la banda 1528 cm^{-1} , dicho perfil se muestra a continuación.

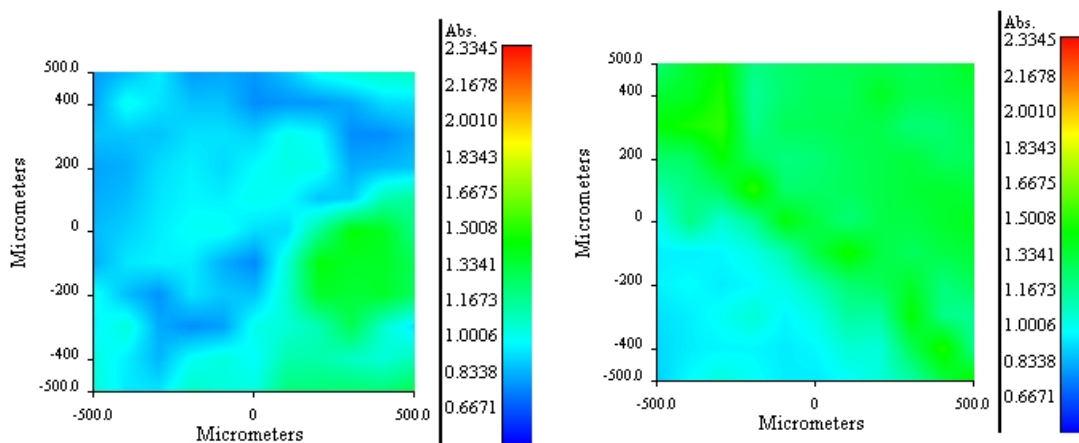


Figura 4.11 Perfiles de distribución del 2NPOE en la membrana m2 cara A (izq) cara B (der) por RIMM.

Comparando el perfil de distribución del 2NPOE en la membrana 41 y el perfil obtenido en la membrana m2, se puede observar que hay un cambio fuerte en la distribución de 2NPOE, mientras que en el primer perfil se observaba una distribución bastante regular y apreciable, en el segundo perfil la presencia de 2NPOE en la cara A disminuye significativamente y presentando una dispersión irregular, en la cara B se observa una mayor presencia del 2NPOE sin tener una distribución regular. Es importante aclarar que se esperaba ver en este caso una menor presencia de 2-NPOE, dado que se utilizó 10 mg menos del plastificante en m2, que en el caso de la membrana 41.

El perfil de distribución para el lonquest(r) 801 en la membrana m2 se muestra en la figura 4.12, la banda para seguir la distribución del extractante fue la de 976 cm^{-1} .

Comparando el perfil de distribución del lonquest(r) 801 en la membrana 39 y en la membrana m2, se observan cambios notables en la distribución del extractante, a pesar de que en ambas membranas se usó la misma cantidad. En la membrana m2, la presencia del lonquest(r) 801 en ambas caras de la membrana es menor que en la membrana 39, acentuándose más esta diferencia en la cara A, además la distribución del extractante es mucho más irregular en la membrana m2, aquí se observan incluso zonas de ausencia del extractante y zonas de pequeños conglomerados de extractante.

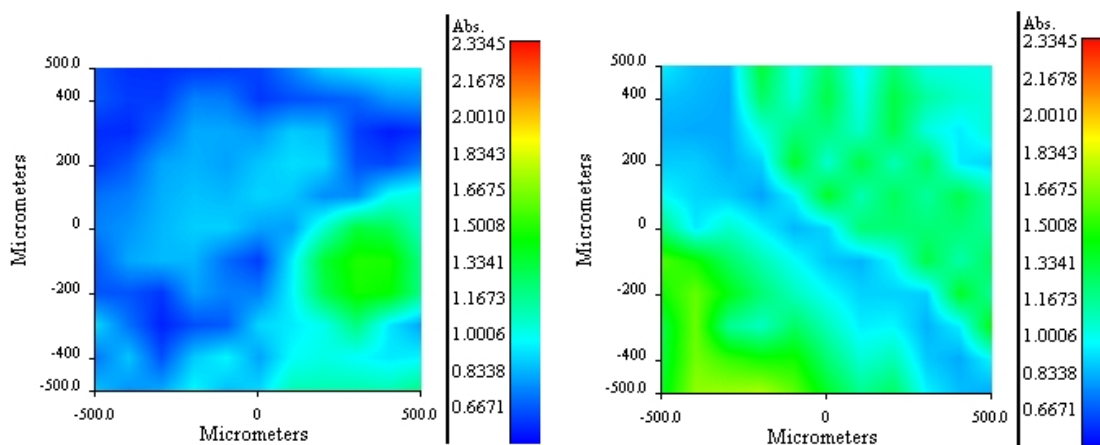


Figura 4.12 Perfiles de distribución de lonquest(r) 801 en la membrana m2 cara A (izq) cara B (der) por RIMM.

El perfil de distribución entre ambos componentes, lonquest(r) 801 y 2NPOE, es muy semejante, se puede observar una mayor presencia del plastificante que del extractante en ambas caras de la membrana. Sin embargo, se puede decir que la presencia de 2NPOE en la membrana m2 afecta el perfil de distribución del lonquest(r) 801, obteniendo un perfil más irregular y una menor presencia del extractante en las caras de la membrana a pesar de que este componente está en mayor proporción que el plastificante.

Al igual que en la membrana anterior, el perfil de distribución obtenido para el 2NPOE en la membrana m4 fue determinado a través de la banda 1528 cm^{-1} , el patrón de distribución se muestra en la figura 4.13.

El empleo de una mayor cantidad de plastificante en la membrana m4 se ve reflejado en el perfil de distribución del 2NPOE, ambas caras de la membrana muestran una distribución bastante regular y homogénea de este componente, e inclusive se aprecian cúmulos del plastificante en la cara B.

La obtención del perfil de distribución del lonquest fue a través de la banda 976 cm^{-1} . A continuación se muestra dicho perfil (Figura 4.14)

A pesar de que en ambas membranas m2 y m4 se emplea la misma cantidad de lonquest(r) 801, el perfil de distribución de lonquest(r) 801 es más uniforme y regular en m4 que en m2, e inclusive se aprecia una mayor cantidad presente del extractante. De nuevo, la presencia del 2NPOE en la membrana modifica el perfil de distribución del extractante, en esta ocasión, al ser el plastificante mayoritario en cantidad, se favorece la dispersión del extractante en

ambas caras de la membrana, como por efecto de arrastre, sin necesariamente ser ambos componentes compatibles o solubles entre sí.

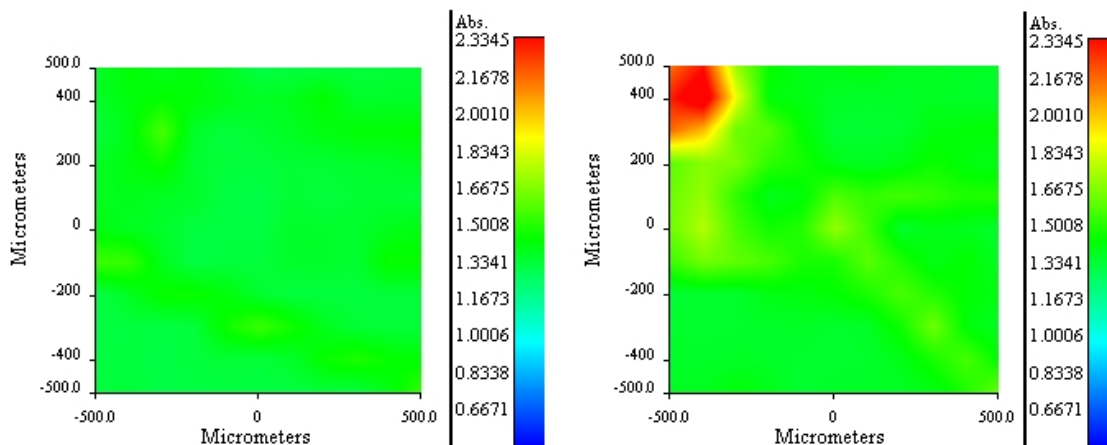


Figura 4.13 Perfiles de distribución del 2NPOE en la m4 cara A (izq) cara B (der) por RIMM.

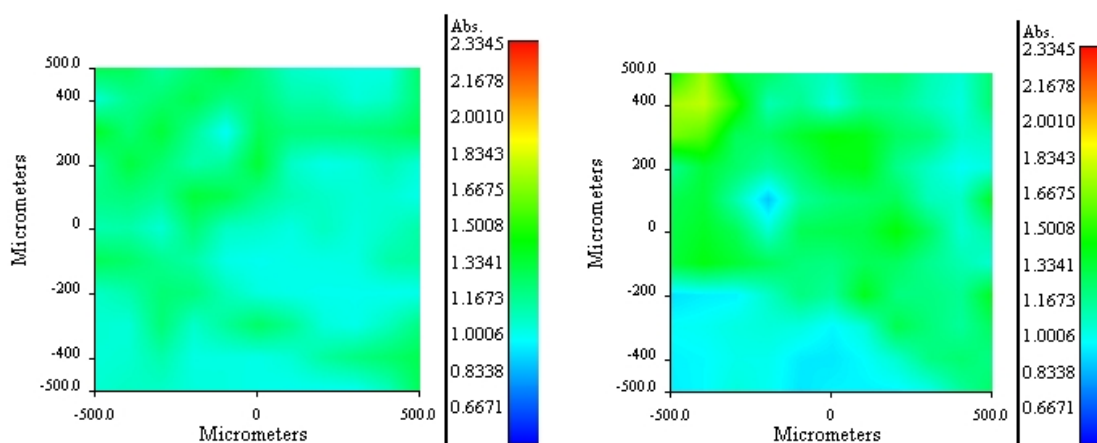


Figura 4.14 Perfiles de distribución de lonquest(r) 801 en la m4 cara A (izq) cara B (der) por RIMM.

El perfil de distribución para TBEP en m7 (Figura 4.15) y m9 (Figura 4.16) se obtuvo utilizando la banda 1136 cm^{-1} . Para las membranas m7 y m9 no fue posible encontrar una banda que permitiera obtener el perfil de distribución del lonquest(r) 801, dada una sobreposición con las bandas del CTA o TBEP.

De acuerdo con los perfiles obtenidos, se observa una mayor concentración en la cara A, mientras que se aprecia una distribución más homogénea de TBEP en la cara B. Comparando este perfil con la distribución del TBEP en la membrana 40, se puede distinguir una diferencia notable en la presencia del plastificante en la cara A, la cual es menor, a pesar de presentar 10 mg más de TBEP que la presente en m7.

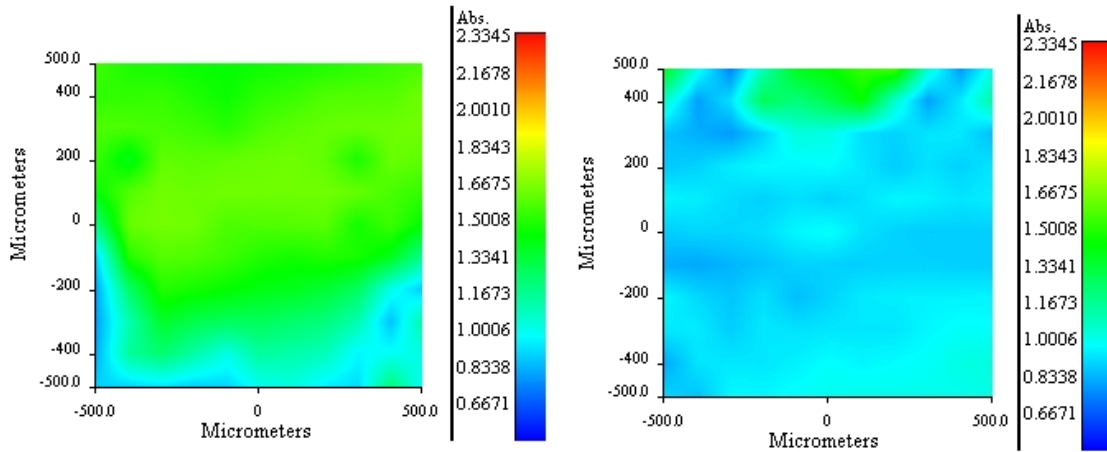


Figura 4.15 Perfil de distribución del TBEP en m7 cara A (izq) cara B (der) por RIMM.

Al igual que en la membrana anterior, el perfil de distribución para el TBEP en la membrana m9 (Figura 4.16) se obtuvo a través de la banda 1136 cm^{-1} .

La cantidad de TBEP presente en la cara A de la membrana es ligeramente mayor, aunque no tan significativa a lo que se puede encontrar en la cara B. Una mayor concentración de TBEP presente en la membrana m9 que en la m7 se ve reflejada en una mayor presencia de este plastificante en ambas caras de la membrana, así como también en una distribución más homogénea de este componente.

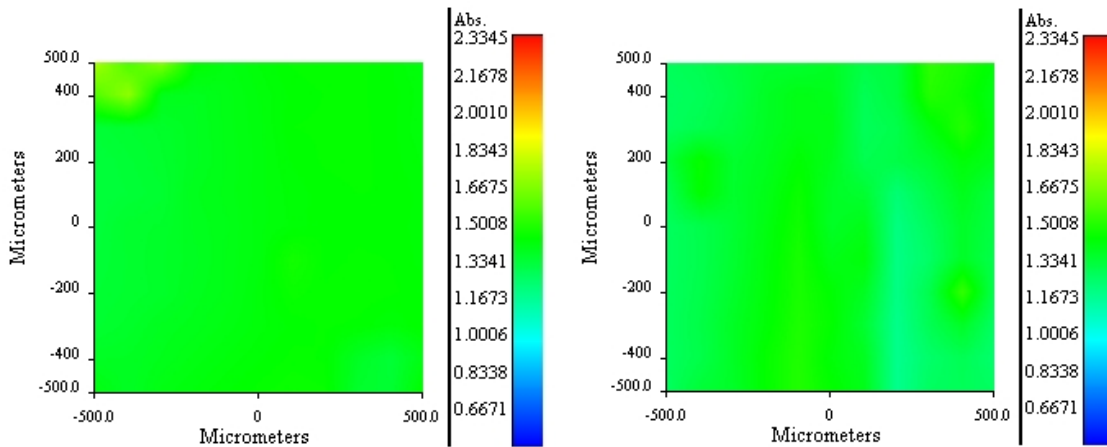


Figura 4.16 Perfil de distribución de TBEP en m9 cara A (izq) cara B (der) por RIMM.

4.5 Perfiles de permeabilidad de In.

Se ha mencionado que el efecto de un plastificante en PIMs corresponde con mejorar las propiedades mecánicas y de durabilidad de la membrana. Sin embargo, se ha reportado en la literatura una cierta influencia de la cantidad de plastificante en la permeabilidad de la PIM. [42,43]

Para estudiar el efecto del plastificante en los sistemas de CTA – 2NPOE/TBEP – Ionquest(r) 801, se determinó la permeabilidad de In a través de 5 membranas con una cantidad fija de 30 mg de CTA y Ionquest(r) 801, y una cantidad variable de 10 a 50 mg de plastificante. Las composiciones se presentan a continuación:

Tabla 4.9 Composiciones de las PIMs para el estudio del efecto del 2NPOE.

Membrana	CTA mg – (% p/p)	2 – NPOE mg – (% p/p) – μmol	Ionquest(r) 801 mg – (% p/p) – μmol
1	30.2 – 42.4	10.8 – 15.1 – 43.0	30.3 – 42.5 – 98.9
2	30.6 – 37.7	20.5 – 25.2 – 81.6	30.1 – 37.1 – 98.2
3	30.3 – 33.2	30.7 – 33.7 – 122.2	30.2 – 33.1 – 98.5
4	30.3 – 30.0	40.4 – 40.0 – 160.7	30.4 – 30.1 – 99.2
5	30.0 – 27.0	50.7 – 45.6 – 201.7	30.5 – 27.4 – 99.5

Tabla 4.10 Composiciones de PIMs para el estudio del efecto del TBEP.

Membrana	CTA mg – (% p/p)	TBEP mg – (% p/p) – μmol	Ionquest(r) 801 mg – (% p/p) – μmol
6	30.7 – 42.6	10.6 – 14.7 – 25.0	30.8 – 42.7 – 100.5
7	30.8 – 37.5	20.5 – 25.0 – 48.3	30.8 – 37.5 – 100.5
8	30.5 – 33.3	30.4 – 33.2 – 71.7	30.7 – 33.5 – 100.2
9	30.3 – 29.9	40.7 – 40.2 – 96.0	30.3 – 29.9 – 98.9
10	30.8 – 27.5	50.6 – 45.2 – 119.4	30.4 – 27.2 – 99.2

La permeabilidad fue calculada mediante la siguiente ecuación:

$$\ln \frac{[In^{3+}]_{f. alimentación}}{[In^{3+}]_{inicial}} = -Pt \frac{Q}{V}$$

$[In^{3+}]_{f. alimentación}$ representa la concentración de In^{3+} en la fase de alimentación al tiempo t, $[In^{3+}]_{inicial}$ representa la concentración inicial de In^{3+} , P es la permeabilidad, t es el tiempo, Q representa el área expuesta de la membrana y V el volumen de la celda de transporte.

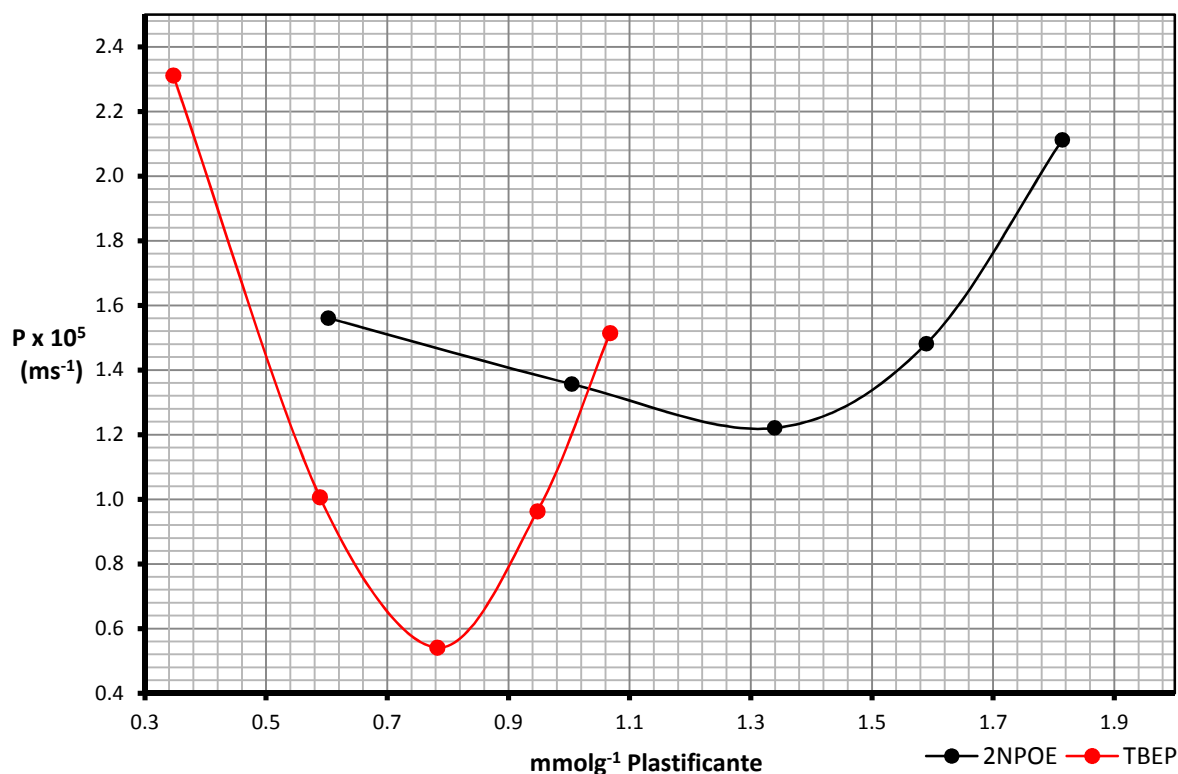


Figura 4.17 Permeabilidad de In(III) para las membranas 1 – 5 (PIMs – 2NPOE) y membranas 6 – 10 (PIMs – TBEP) a concentración variable de plastificante.

El perfil de la permeabilidad de In en función de la concentración de plastificante presente para ambos sistemas es semejante, ambos muestran la forma de una curva parabólica, en donde podemos localizar un valor mínimo de permeabilidad para ambas membranas con una composición semejante (30 mg CTA, 30 mg Ionquest(r) 801, 30 mg plastificante). Este tipo de perfiles de permeabilidad también han sido observados en PIMs de CTA – 2NPOE/TBEP/TEHP – CYANEX 272, membranas de CTA – TBEP – LIX[®] y en membranas de CTA – NPOE – Kelex 100 para el transporte de oro. [42, 43, 76]

Los perfiles de permeabilidad en función de la concentración de plastificante reportados en la literatura presentan dos zonas, una zona de bajo contenido de plastificante donde se observa un efecto de antiplastificación (disminución de la permeabilidad al aumentar la cantidad de plastificante), en el cual la pequeña cantidad de plastificante presente es suficiente para inmovilizar las cadenas poliméricas, generando una estructura más ordenada que requiere menos espacio y en consecuencia no favorece la movilidad del acarreador y del plastificante.

El incremento de la permeabilidad conforme incrementa la cantidad de plastificante se le conoce como efecto de plastificación, en estas circunstancias el plastificante hace de la membrana un mejor medio para la movilidad del extractante.

La zona de antiplastificación en el perfil de permeabilidad de las PIMs con 2NPOE se define cuando la concentración del plastificante va de 0.59 a 1.26 mmol g^{-1} , mientras que para la zona de plastificación la concentración del plastificante va de 1.38 a 1.79 mmol g^{-1} . En el caso de las membranas con TBEP, la zona de antiplastificación se presenta cuando la concentración de plastificante es de 0.35 – 0.76 mmol g^{-1} , mientras que para la zona de plastificación va de 0.80 – 1.06 mmol g^{-1} .

Como membranas blanco se emplearon membranas de CTA – 2NPOE, CTA – TBEP, CTA – lonquest(r) 801 para las cuales se determinó también la permeabilidad.

Tabla 4.11 Composiciones de las PIMs blancos para el estudio del efecto del plastificante.

Membrana	CTA (mg)	Plastificante (mg)	lonquest(r) 801 (mg)	Permeabilidad (cm min $^{-1}$)
CTA/2NPOE	30.5	30.6 (2NPOE)	–	0
CTA/TBEP	30.5	30.4 (TBEP)	–	0.012
CTA/lonquest	30.6	–	30.6	0
CTA/lonquest	30.2	–	10.7	0

A pesar de que las membranas de CTA/lonquest no presentan permeabilidad, de los datos experimentales se puede observar una mínima absorción de indio (aproximadamente 1 ppm) en el lapso de 180 minutos, pero retenida dentro de la membrana.

4.6 Ciclos de operación de PIMs.

Una de las principales ventajas que ofrecen las PIMs en comparación con otro tipo de membranas es la estabilidad y su funcionamiento durante ciclos continuos de operación.

El número de ciclos de funcionamiento de las PIMs, se estableció para 2 membranas diferentes de cada sistema. Para las membranas con NPOE como plastificante se utilizaron membranas de composición muy semejante a las membranas 2 y 4, mientras que para las membranas con TBEP se sintetizaron membranas de composiciones similares a las PIMs 7 y 9. Experimentalmente para determinar los ciclos de operación se llevó a cabo la repetición continua del experimento de transporte sobre la misma membrana, renovando en cada ciclo

las fases de alimentación y de recuperación, el experimento se realizó por triplicado. Los resultados se muestran a continuación de manera gráfica:

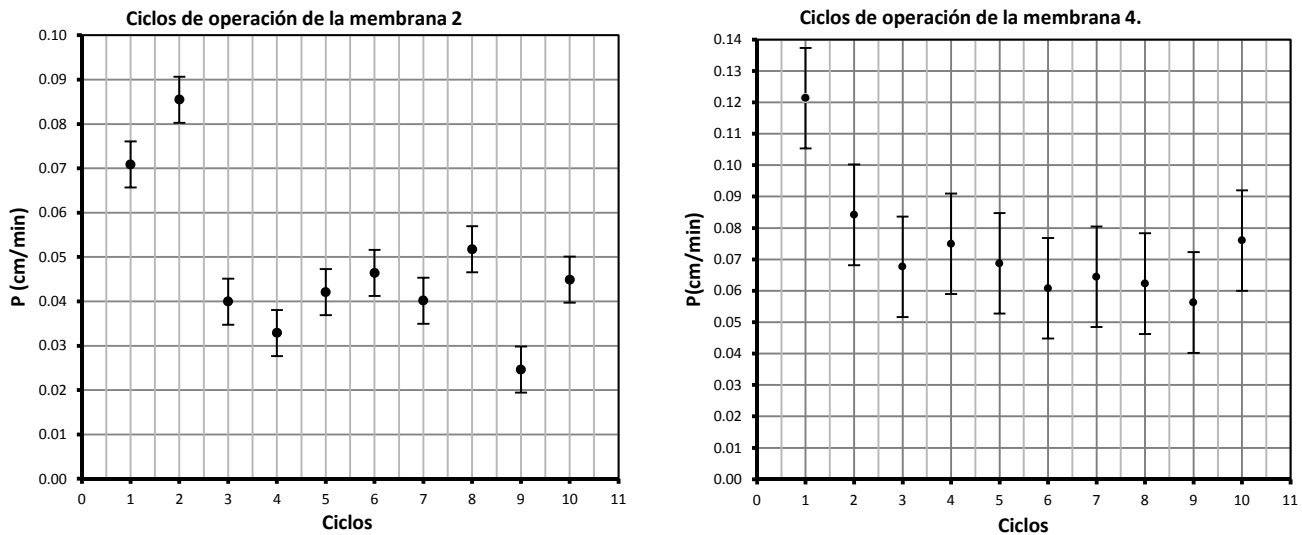


Figura 4.18 Ciclos de operación de las membranas 2 y 4.

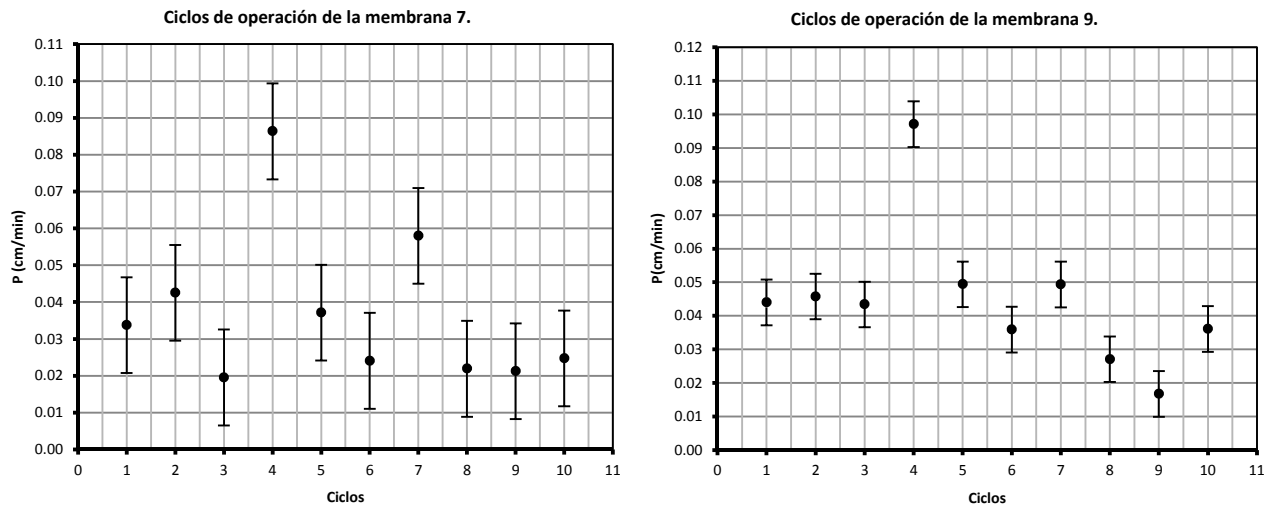


Figura 4.19 Ciclos de operación de las membranas 7 y 9.

En los gráficos de los ciclos de operación para membranas 2, 4, 7 y 9; las membranas 7 y 9 son las únicas que mantienen un valor constante de permeabilidad durante los 10 ciclos, en la membrana 9 se presentan permeabilidades entre 0.04 y 0.05 cm/min, mientras que la membrana 7 tiene permeabilidades entre 0.02 y 0.04 cm/min durante la misma cantidad de ciclos. Contrariamente, las membranas 2 y 4 presentan valores máximos de permeabilidad durante el primer ciclo y después presentan una caída de la permeabilidad, la cual posteriormente se mantiene constante. En el caso de la membrana 2, dicha caída va de 0.07

cm/min a valores entre 0.04 y 0.05 cm/min a partir del tercer ciclo y de 0.12 cm/min a permeabilidades entre 0.06 y 0.08 cm/min para la membrana 4 a partir del segundo ciclo. Cabe señalar que los cambios abruptos de permeabilidad (brincos) pueden ser debidos a procesos de acumulación de indio en ciclos previos que hacen que éste sea desorbido de manera poco controlada. De las figuras 4.18 y 4.19 se concluye que las membranas con NPOE (2 y 4) presentan mayores permeabilidades promedio que las de TBEP (7 y 9) durante los 10 ciclos, tal cual se había visto previamente. Además, la permeabilidad promedio es mayor para membranas con 40 % de NPOE (0.065 cm/min) que con 25 % (0.04 cm/min), en el caso de TBEP, las permeabilidades promedio (0.03 cm/min) son muy similares para ambos contenidos de plastificante (40 y 25 %) tras 10 ciclos de operación de los sistemas.

La mejor durabilidad que presentan las PIMs – TBEP se puede asignar a una mejor interacción química entre el TBEP y el Ionquest(r) 801, lo cual explicaría que el agente extractante está mejor retenido dentro de la membrana, obteniendo valores de permeabilidad mas constantes, contrariamente, como sucede en las PIMs – 2NPOE, es posible que la interacción química entre este plastificante y el extractante esté menos favorecida y exista una pérdida significativa de extractante después del primer ciclo de operación, lo cual explicaría la caída de permeabilidad en dichas membranas.

4.7 Extracción sólido – líquido.

Los experimentos de extracción sólido – líquido se llevan a cabo para obtener información acerca de la estequiometría del complejo metal – extractante y su constante de equilibrio de extracción en la membrana. El coeficiente de distribución D entre la membrana y la fase acuosa se definió de acuerdo con la siguiente ecuación [42, 43, 76, 77].

$$D = \frac{[In(III)]_{membrana}}{[In(III)]_{acuoso}} = \frac{(C_0 - C_f)V_{ac}}{MC_f}$$

C_0 representa la concentración inicial del metal en la fase acuosa, C_f es la concentración al equilibrio en fase acuosa, V_{ac} es el volumen de la fase acuosa y M representa el peso de la membrana.

En este experimento la membrana se pone en contacto con la fase de alimentación bajo una agitación constante y moderada durante un lapso de dos horas, dicho tiempo es suficiente

para alcanzar las condiciones de equilibrio según la bibliografía consultada para membranas de CTA – TBEP – D2EHPA y CTA – 2NPOE – KELEX 100. En este experimento se evaluó el efecto a dos niveles de concentración de plastificante en la membrana, 10 mg y 90 mg, la cantidad de CTA permanece fija 30 mg y una cantidad variable de lonquest(r) 801 (1 a 3 mg). [77, 76]

Tabla 4.12 Coeficientes de distribución D para PIMs en bajo nivel de 2NPOE.

Membrana	CTA (mg)	2NPOE (mg)	lonquest(r)801 (mg)	D (cm ³ g ⁻¹)	log D
11	30.0	10.5	1.0	858.9	2.9
12	30.8	10.3	1.4	5046.8	3.7
13	30.2	10.2	1.7	11638.9	4.1
14	30.3	10.2	2.1	32042.2	4.5
15	30.0	10.3	2.5	31892.5	4.5
16	30.5	10.1	2.9	31379.3	4.5

Tabla 4.13 Coeficientes de distribución D para PIMs en alto nivel de 2NPOE.

Membrana	CTA(mg)	2NPOE (mg)	lonquest(r) 801 (mg)	D (cm ³ g ⁻¹)	log D
17	30.5	90.3	1.0	80.3	1.9
18	30.1	90.1	1.4	186.2	2.3
19	30.6	90.1	1.9	411.4	2.6
20	30.5	90.0	2.3	913.9	3.0
21	30.0	90.1	2.6	1341.5	3.1
22	30.1	90.7	2.9	1565.9	3.2

Tabla 4.14 Coeficientes de distribución D para PIMs en bajo nivel de TBEP.

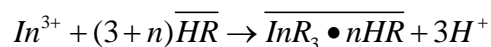
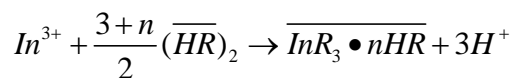
Membrana	CTA (mg)	TBEP (mg)	lonquest(r) 801 (mg)	D (cm ³ g ⁻¹)	log D
23	30.0	10.2	1.0	1224.3	3.1
24	30.8	9.9	1.3	2672.0	3.4
25	30.4	10.2	1.7	6987.1	3.8
26	30.0	10.6	2.2	31892.5	4.5
27	30.6	10.6	2.6	31164.4	4.5
28	30.6	10.2	3.1	31093.4	4.5

Tabla 4.15 Coeficientes de distribución D para PIMs en alto nivel de TBEP.

Membrana	CTA (mg)	TBEP (mg)	lonquest(r) 801 (mg)	D (cm ³ g ⁻¹)	log D
29	30.8	90.4	0.9	205.0	2.3
30	30.8	90.2	1.5	483.1	2.7
31	29.7	90.3	1.8	786.3	2.9
32	30.3	90.1	2.2	1465.4	3.2
33	30.0	90.4	2.7	2400.9	3.4
34	30.2	90.3	3.1	2391.2	3.4

Una vez conocido el valor del coeficiente de distribución D, se determinó la estequiometría de complejo metal – extractante y el valor de la constante de extracción K_E con un análisis gráfico $\log D - \log [HR]$ y utilizando el programa del cálculo LETAGROP.DISTR.

El proceso de extracción de $In(III)$ se representa de manera general a través de las siguientes reacciones químicas



Donde HR representa el extractante y las especies con barra representan las partículas en la membrana polimérica.

La constante de extracción K_E para la reacción anterior es

$$K_E = \frac{[\overline{InR_3 \cdot nHR}][H^+]^3}{[In^{3+}][\overline{HR}]^{(3+n)}} = \frac{D[H^+]^3}{[\overline{HR}]^{(3+n)}}$$

Despejando D

$$D = \frac{K_E [\overline{HR}]^{(3+n)}}{[H^+]^3}$$

Aplicando la función log a la ecuación anterior, se tiene

$$\log D = \log K_E + (3+n)\log[\overline{HR}] - \log[H^+]^3$$

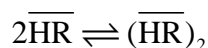
$$\log D = \log K_E + 3pH + (3+n)\log[\overline{HR}]$$

Considerando la información que un gráfico de $\log D - \log [HR]$ puede proporcionar, se puede relacionar la ecuación anterior con el modelo matemático de una recta, $y = mx + b$, tal que $m = 3+n$ y $b = \log K_E + 3pH$.

Para evaluar la cantidad de extractante no dimerizado presente en la membrana se considera el siguiente balance de masa

$$C_{HR} = [\overline{HR}] + (3+n) [\overline{InR_3 \cdot nHR}] + 2[(HR)_2]$$

Tomando en cuenta el proceso de dimerización del extractante y su K_{DIM}



$$K_{\text{DIM}} = \frac{[(\overline{\text{HR}})_2]}{[\overline{\text{HR}}]^2}$$

Despejando la cantidad de extractante no dimerizado y sustituyendo en el balance de masa, queda

$$C_{\text{HR}} = [\text{HR}] + (3+n)[\text{InR}_3 \bullet n\text{HR}] + 2K_{\text{DIM}}[\text{HR}]^2$$

La ecuación anterior se resuelve con la solución general de una ecuación cuadrática $ax^2 + bx + c = 0$, donde x es $[\text{HR}]$, $a = 2K_{\text{DIM}}$, $b = 1$ y $c = C_{\text{HR}} + (3+n)[\text{InR}_3 \bullet n\text{HR}]$.

$$[\text{HR}] = \frac{-1 \pm \sqrt{1^2 - 4(2K_{\text{DIM}})(C_{\text{HR}} + [\text{InR}_3 \bullet n\text{HR}])}}{2(2K_{\text{DIM}})}$$

La cantidad de extractante complejado se calculó de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$[\text{InR}_3 \bullet n\text{HR}] = \frac{m(C_{0,\text{In(III)}} - C_{f,\text{In(III)}})}{M}$$

Donde m representa el valor de una constante propuesta de ajuste con la pendiente de la recta por iteración. Los resultados obtenidos para el cálculo de K_E y la especiación del metal en cada conjunto de membranas se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 4.16 Resultados del análisis $\log D - \log[\text{HR}]$ para las PIMs – 2NPOE, TBEP.

Membranas	m	b	r	$\log K_E$	Especie química extraída
11 – 16	3.7031	14.69	0.9955	8.93	$\text{InR}_3 \bullet \text{HR}$
17 – 22	4.0967	15.01	0.9926	9.25	$\text{InR}_3 \bullet \text{HR}$
23 – 28	3.3755	13.50	0.9359	7.74	InR_3
29 – 34	2.7373	11.10	0.9608	5.34	InR_3

Los gráficos $\log D - \log [\text{HR}]$ para las PIMs – 2NPOE se muestran en la figura 4.20, mientras que para las PIMs – TBEP se muestran en la figura 4.21.

Considerando que el método $\log D - \log [\text{HR}]$ para determinar la K_E y la especiación de partícula extraída es limitado en cuanto a la consideración de un modelo de extracción más amplio y complejo, además con la finalidad de confirmar los valores de $\log K_E$ obtenidos, se utilizó el programa de cálculo LETAGROP – DISTR.

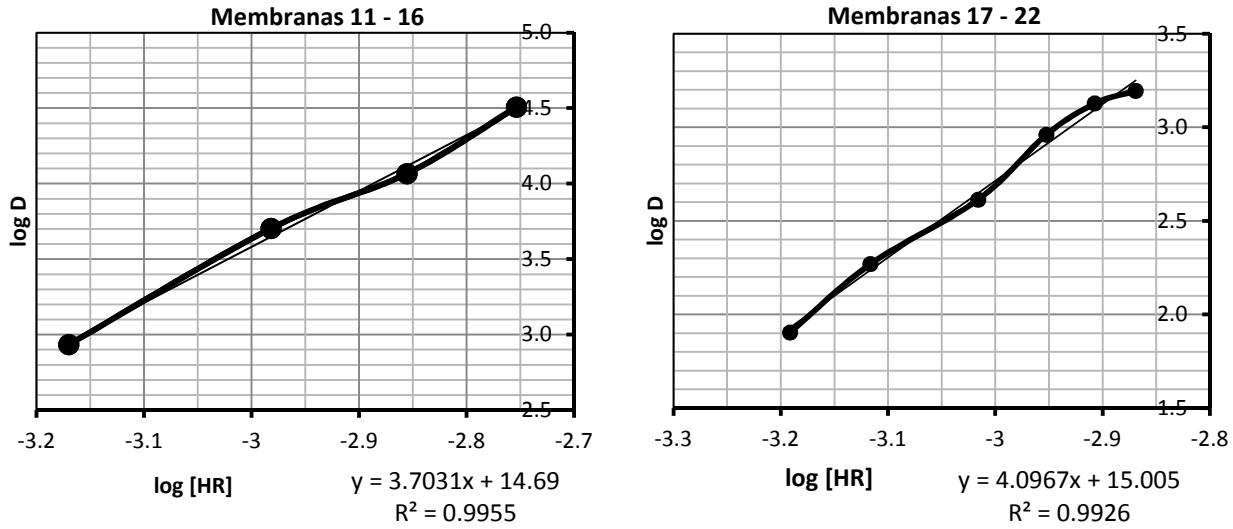


Fig 4.20 Gráficos log D – log [HR] para PIMs a baja (izq) y alta (der) concentración de 2NPOE.

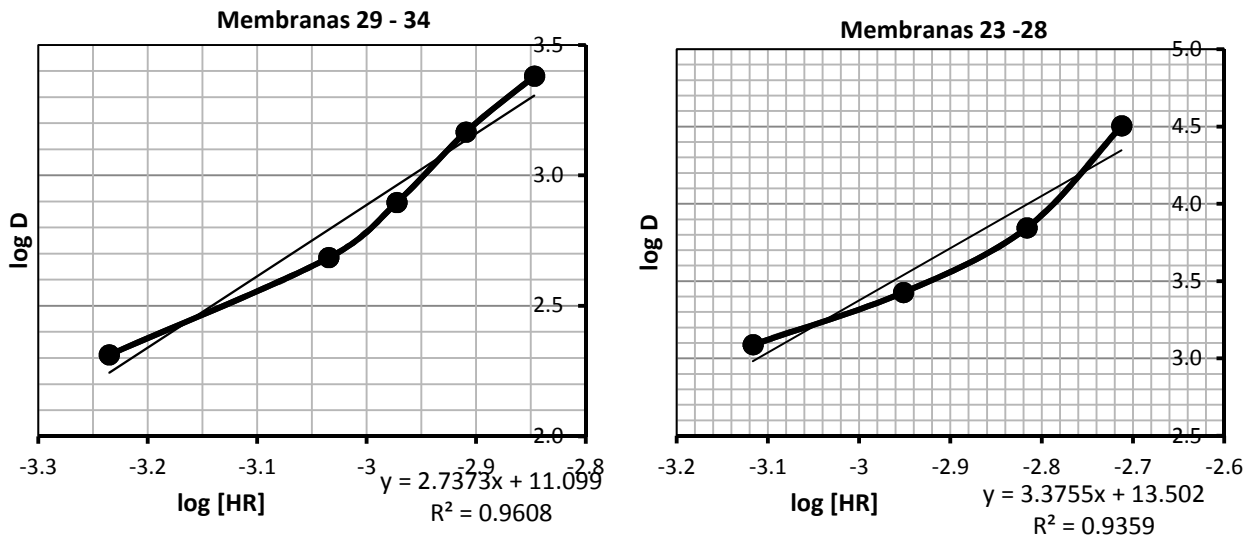


Fig 4.21 Gráficos log D – log[HR] para PIMs a baja (izq) y alta (der) concentración de TBEP.

Los equilibrios considerados en el cálculo a través del programa LETAGROP – DISTR son los que se presentan a continuación:

Tabla 4.17 Equilibrios considerados para el cálculo de K_D .

Equilibrio químico	Constante
$In^{3+} + Cl^- \rightarrow InCl^{2+}$	$\log \beta_1 = 2.58$
$In^{3+} + 2Cl^- \rightarrow InCl_2^+$	$\log \beta_2 = 3.84$
$In^{3+} + 3Cl^- \rightarrow InCl_3$	$\log \beta_3 = 4.20$
$2\overline{HR} \rightarrow (\overline{HR})_2$	$\log K_{dim} = 4.09$ [7]

Para realizar los cálculos con el programa se propone inicialmente 6 modelos de extracción basados en las especies químicas predominantes de In(III) (ver sección 6.7), que predican la formación de una sola especie química extraída, además de una serie de combinaciones secundarias de acuerdo a los mejores modelos de extracción iniciales. En la siguiente tabla se presentan los modelos de extracción propuestos:

Tabla 4.18. Modelos de extracción propuestos para el cálculo de log D y la especiación por LETAGROP.

Tipo de modelo propuesto	Modelo					Especie química extraída
	H	M	E	Cl	Fase	
1	0	1	3	0	1	InR ₃
2	1	1	4	0	1	InR ₃ •HR
3	2	1	5	0	1	InR ₃ •2HR
4	0	1	2	1	1	InClR ₂
5	3	1	6	0	1	InR ₃ •3HR
6	4	1	7	0	1	InR ₃ •4HR

Los mejores modelos de ajuste para el equilibrio de extracción de In(III) se presentan a continuación.

Tabla 4.19 Modelos de extracción de In(III) para PIMs con bajo nivel de 2NPOE.

Modelo*						Reacción	log K _E	U	S
H	M	E	Cl	Fase					
0	1	3	0	1	$In^{+3} + 3\overline{HR} \rightarrow \overline{InR_3} + 3H^+$	9.3876MAX9.6926	0.6416	0.244	
1	1	4	0	1	$In^{+3} + 4\overline{HR} \rightarrow \overline{InR_3 \bullet HR} + 3H^+$	9.8239MAX10.0654	0.3346	0.6670	
3	1	6	0	1	$In^{+3} + 6\overline{HR} \rightarrow \overline{InR_3 \bullet 3HR} + 3H^+$	10.7751MAX10.9816	0.1980	0.5960	
1	1	4	0	1	$In^{+3} + 4\overline{HR} \rightarrow \overline{InR_3 \bullet HR} + 3H^+$	9.1586MAX9.9468	0.1821	0.1440	
3	1	6	0	1	$In^{+3} + 6\overline{HR} \rightarrow \overline{InR_3 \bullet 3HR} + 3H^+$	10.6516MAX11.1072		0.448E-1	

Tabla 4.20 Modelos de extracción de In(III) para PIMs con alto nivel de 2NPOE.

Modelo*						Reacción	log K _E	U	S
H	M	E	Cl	Fase					
0	1	3	0	1	$In^{+3} + 3\overline{HR} \rightarrow \overline{InR_3} + 3H^+$	8.6329MAX8.8806	0.3441	0.4290	
2	1	5	0	1	$In^{+3} + 5\overline{HR} \rightarrow \overline{InR_3 \bullet 2HR} + 3H^+$	9.8686±0.1352	0.4883E-1	0.7390	
0	1	2	1	1	$InCl^{2+} + 2\overline{HR} \rightarrow \overline{InR_2Cl} + 2H^+$	11.8981MAX12.2025	0.6127	0.7910	
3	1	6	0	1	$In^{+3} + 6\overline{HR} \rightarrow \overline{InR_3 \bullet 3HR} + 3H^+$	10.5077±0.0605	0.9069	0.3220	

Tabla 4.21 Modelos de extracción de In(III) para PIMs con bajo nivel de TBEP.

Modelo*					Reacción	log K _E	U	S
H	M	E	Cl	Fase				
0	1	3	0	1	$In^{+3} + 3\overline{HR} \rightarrow \overline{InR_3} + 3H^+$	9.3253MAX9.6097	0.5324	0.2110
1	1	4	0	1	$In^{+3} + 4\overline{HR} \rightarrow \overline{InR_3 \bullet HR} + 3H^+$	9.7538MAX9.9671	0.2416	0.5670
0	1	2	1	1	$InCl^{2+} + 2\overline{HR} \rightarrow \overline{InR_2Cl} + 2H^+$	12.7933MAX13.1393	0.9391	0.6210
3	1	6	0	1	$In^{+3} + 6\overline{HR} \rightarrow \overline{InR_3 \bullet 3HR} + 3H^+$	10.6815±0.2602	0.1813	0.4800
0	1	3	0	1	$In^{+3} + 3\overline{HR} \rightarrow \overline{InR_3} + 3H^+$	8.5918MAX9.1866	0.1330	0.3910E-1
3	1	6	0	1	$In^{+3} + 6\overline{HR} \rightarrow \overline{InR_3 \bullet 3HR} + 3H^+$	10.5558MAX10.8683		0.3600E-2
0	1	2	1	1	$InCl^{2+} + 2\overline{HR} \rightarrow \overline{InR_2Cl} + 2H^+$	11.7719MAX12.3960	0.1392	0.591E-4
3	1	6	0	1	$In^{+3} + 6\overline{HR} \rightarrow \overline{InR_3 \bullet 3HR} + 3H^+$	10.5944MAX10.8668		0.3940E-4

Tabla 4.22 Modelos de extracción de In(III) para PIMs con alto nivel de TBEP.

Modelo*					Reacción	log K _E	U	S
H	M	E	Cl	Fase				
0	1	3	0	1	$In^{+3} + 3\overline{HR} \rightarrow \overline{InR_3} + 3H^+$	8.9290±0.1840	0.1054	0.8490
1	1	4	0	1	$In^{+3} + 4\overline{HR} \rightarrow \overline{InR_3 \bullet HR} + 3H^+$	9.5457±0.0834	0.2087E-1	0.3510
0	1	2	1	1	$InCl^{2+} + 2\overline{HR} \rightarrow \overline{InR_2Cl} + 2H^+$	12.1970MAX12.4255	0.2924	0.1570
3	1	6	0	1	$In^{+3} + 6\overline{HR} \rightarrow \overline{InR_3 \bullet 3HR} + 3H^+$	10.8193±0.2369	0.1444	0.6600
4	1	7	0	1	$In^{+3} + 7\overline{HR} \rightarrow \overline{InR_3 \bullet 4HR} + 3H^+$	11.4737MAX11.7383	0.3235	0.2980
0	1	3	0	1	$In^{+3} + 3\overline{HR} \rightarrow \overline{InR_3} + 3H^+$	8.6235MAX8.8675	0.2081E-1	0.4200E-2
3	1	6	0	1	$In^{+3} + 6\overline{HR} \rightarrow \overline{InR_3 \bullet 3HR} + 3H^+$	10.4612MAX10.7245		0.2890E-2
0	1	3	0	1	$In^{+3} + 3\overline{HR} \rightarrow \overline{InR_3} + 3H^+$	8.7077±0.2524	0.2592E-1	0.5090E-4
4	1	7	0	1	$In^{+3} + 7\overline{HR} \rightarrow \overline{InR_3 \bullet 4HR} + 3H^+$	10.9501MAX11.2555		0.8970E-4
1	1	4	0	1	$In^{+3} + 4\overline{HR} \rightarrow \overline{InR_3 \bullet HR} + 3H^+$	9.4675±0.2634	0.1657E-1	0.2930E-1
3	1	6	0	1	$In^{+3} + 6\overline{HR} \rightarrow \overline{InR_3 \bullet 3HR} + 3H^+$	9.9925MAX10.5969		0.9830E-2
1	1	4	0	1	$In^{+3} + 4\overline{HR} \rightarrow \overline{InR_3 \bullet HR} + 3H^+$	9.4970±0.1982	0.1738E-1	0.3140E-3
4	1	7	0	1	$In^{+3} + 7\overline{HR} \rightarrow \overline{InR_3 \bullet 4HR} + 3H^+$	10.3986MAX11.0454		0.2500E-1
0	1	2	1	1	$InCl^{2+} + 2\overline{HR} \rightarrow \overline{InR_2Cl} + 2H^+$	11.6703MAX11.9370	0.2615E-1	0.4680E-5
3	1	6	0	1	$In^{+3} + 6\overline{HR} \rightarrow \overline{InR_3 \bullet 3HR} + 3H^+$	10.5867±0.2570		0.3860E-5
0	1	2	1	1	$InCl^{2+} + 2\overline{HR} \rightarrow \overline{InR_2Cl} + 2H^+$	11.7923MAX12.0453	0.3698E-1	0.6200E-3
4	1	7	0	1	$In^{+3} + 7\overline{HR} \rightarrow \overline{InR_3 \bullet 4HR} + 3H^+$	11.1122MAX11.3619		0.1290E-3

*Donde H representa el número de iones H⁺, M el número de iones metálico, E el número de moléculas de extractante, Cl a la cantidad de iones cloruro y el número 1 representa a la fase orgánica.

Para dar validez al modelo de extracción propuesto con el programa LETAGROP.DISTR, se tomó en cuenta los valores logarítmicos teóricos de D calculados por el programa, $\log D_{TEO}$, y los valores experimentales de D, confrontándolos en un gráfico, se espera que cuanto mejor ajuste tengan los datos experimentales con los teóricos el valor del coeficiente de correlación sea más cercano a 1.

Tabla 4.23 Valores de $\log D_{TEO}$ y $\log D_{EXP}$ para PIMs – 2NPOE a baja concentración de plastificante.

Membrana	$\log D_{EXP}$	$\log (D_{TEO}/D_{EXP})$	$\log D_{TEO}$
16	2.9339	0.1846	3.1185
11	3.7030	-0.0927	3.6103
13	4.0659	-0.1257	3.9402
14	4.5057	0.2333	4.7390
12	4.5037	0.0415	4.5452
15	4.4966	0.2598	4.7564

Tabla 4.24 Valores de $\log D_{TEO}$ y $\log D_{EXP}$ para PIMs – 2NPOE en alta concentración de plastificante.

Membrana	$\log D_{EXP}$	$\log (D_{TEO}/D_{EXP})$	$\log D_{TEO}$
19	1.9049	0.1459	2.0508
17	2.2700	0.0784	2.3484
20	2.6143	0.0480	2.6623
22	2.9609	-0.0809	2.8800
18	3.1276	-0.1018	3.0258
21	3.1948	-0.0466	3.1482

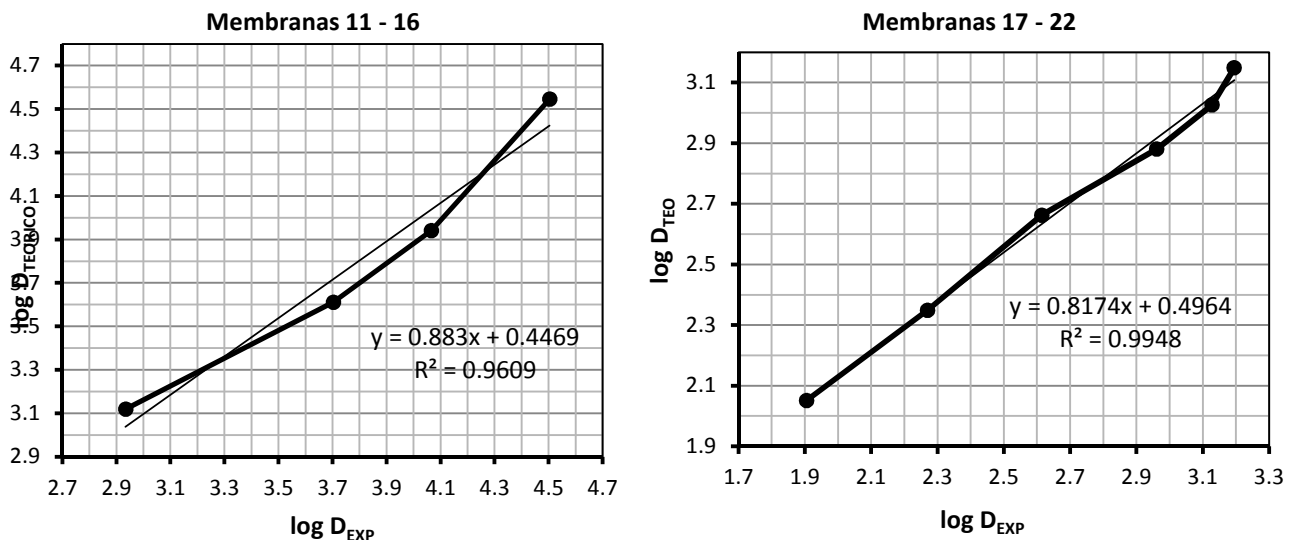


Fig 4.22 Gráficos $\log D_{TEO}$ – $\log D_{EXP}$ para los modelos de extracción PIMs – 2NPOE.

Tabla 4.25 Valores de $\log D_{TEO}$ y $\log D_{EXP}$ para PIMs – TBEP a baja concentración de plastificante.

Membrana	$\log D_{EXP}$	$\text{Log} (D_{TEO}/D_{EXP})$	$\log D_{TEO}$
27	3.0879	0.0386	3.1265
26	3.4268	0.0287	3.4555
24	3.8443	0.0039	3.8482
25	4.5037	-0.2670	4.2367
23	4.4937	-0.0251	4.4686
28	4.4927	0.2424	4.7351

Tabla 4.26 Valores de $\log D_{TEO}$ y $\log D_{EXP}$ para PIMs – TBEP en alta concentración de plastificante. Modelo $\text{InR}_3\bullet\text{HR} - \text{InR}_3\bullet\text{3HR}$.

Membrana	$\log D_{EXP}$	$\text{Log} (D_{TEO}/D_{EXP})$	$\log D_{TEO}$
31	2.3118	0.0022	2.3140
29	2.6841	0.0427	2.7268
34	2.8956	0.0100	2.9056
33	3.1659	-0.0632	3.1027
30	3.3804	-0.0670	3.3134
32	3.3786	0.0785	3.4571

Tabla 4.27 Valores de $\log D_{TEO}$ y $\log D_{EXP}$ para PIMs – TBEP en alta concentración de plastificante. Modelo $\text{InR}_2\text{Cl} - \text{InR}_3\bullet\text{4HR}$.

Membrana	$\log D_{EXP}$	$\text{Log} (D_{TEO}/D_{EXP})$	$\log D_{TEO}$
31	2.3118	0.0628	2.3746
29	2.6841	0.0082	2.6923
34	2.8956	-0.0387	2.8569
33	3.1659	0.1008	3.0651
30	3.3804	-0.0602	3.3202
32	3.3786	0.1330	3.5116

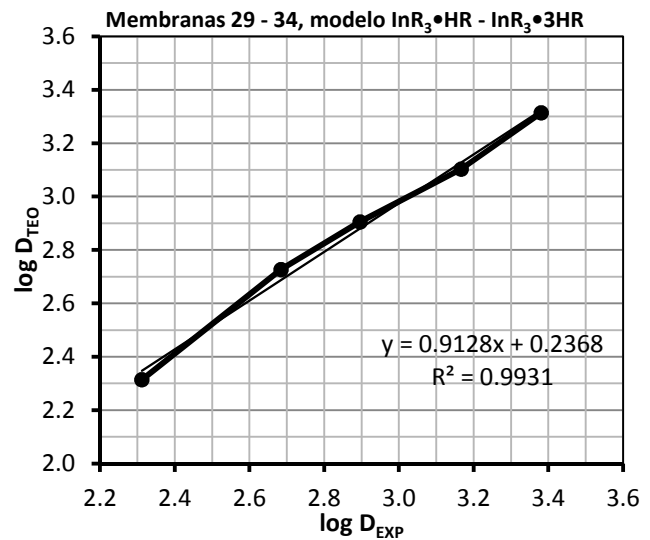
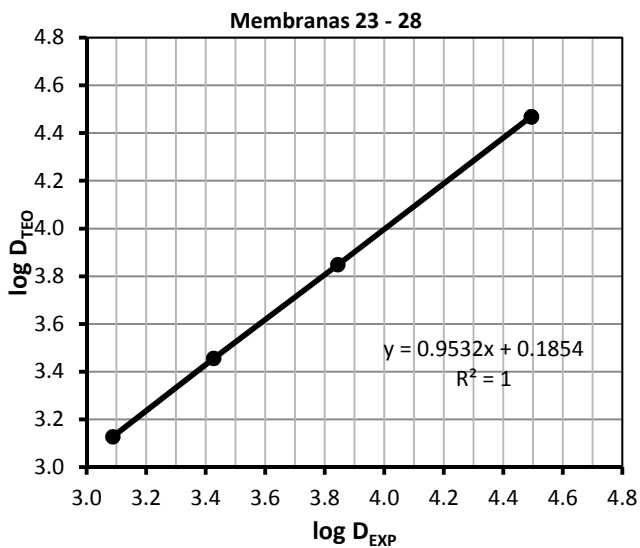


Fig 4.23 Gráficos $\log D_{TEO} - \log D_{EXP}$ para los modelos de extracción PIMs – TBEP.

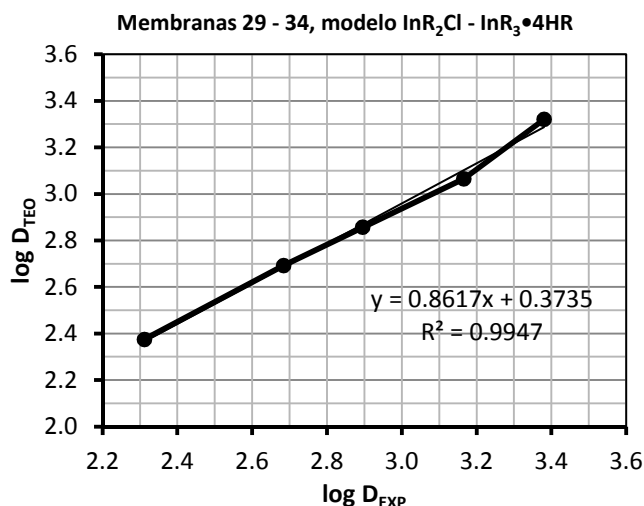


Fig 4.24 Gráficos $\log D_{\text{TEO}} - \log D_{\text{EXP}}$ para los modelos de extracción PIMs – TBEP.

En general, se observan buenos ajustes entre los valores logarítmicos del coeficiente D teóricos y experimentales, para tres de los cuatro conjuntos de membranas estudiados se observó que los últimos datos experimentales, los cuales no se consideraron para los gráficos $\log D_{\text{TEO}} - \log D_{\text{EXP}}$, se interponen entre sí; lo cual se puede atribuir a un cierto efecto de saturación de la membrana y por lo tanto una disminución en el cambio de la extracción del metal para cierta concentración de extractante, también es posible considerar la posibilidad de una falta de sensibilidad por parte del método de medición del metal

Los métodos que se utilizaron para obtener información de la K_E y la especiación de la especie química extraída ofrecen información muy similar, por ejemplo, en las PIMs – 2NPOE, a baja concentración de plastificante el método gráfico $\log D - \log [\text{HR}]$ predice la existencia de $\text{InR}_3 \bullet \text{HR}$ y el programa de cálculo propone la existencia de dos partículas $\text{InR}_3 \bullet \text{HR}$ y $\text{InR}_3 \bullet 3\text{HR}$. En el caso de las K_E los valores son muy parecidos, el valor del $\log K_E$ es del orden de 9, aunque no se puede hacer directamente una comparación dado que ambos modelos de extracción son diferentes.

A niveles de alta concentración de 2NPOE, el método gráfico y el programa de cálculo ofrecen información distinta, las especies de extracción propuestas son $\text{InR}_3 \bullet \text{HR}$ y $\text{InR}_3 \bullet 2\text{HR}$ respectivamente, los valores de K_E son muy similares.

Para el caso de las PIMs – TBEP, sucede lo mismo que en el caso anterior, para las membranas con baja concentración de TBEP, aunque el modelo de extracción de LETAGROP predice la existencia de dos partículas donde una de ellas es $\text{InR}_3 \bullet 3\text{HR}$ ambos métodos coinciden en la presencia de InR_3 , en este caso los valores de $\log K_E$ son

ligeramente distintos. A concentraciones mayores de TBEP, la comparación entre los modelos de extracción se complica dado que el programa de cálculo ofrece una variedad de modelos de extracción que contemplan las especies InR_3 , $\text{InR}_3\cdot\text{HR}$, $\text{InR}_3\cdot 3\text{HR}$, $\text{InR}_3\cdot 4\text{HR}$ y InR_2Cl , el método gráfico propone la existencia de InR_3 . Los valores de K_E en este caso, para ambos métodos son distantes, dato que se considera irrelevante pues el modelo de extracción es completamente diferente.

Considerando los valores de $\log K_E$ y las especies químicas del modelos de extracción propuesto por el programa de cálculo se pueden hacer las siguientes observaciones, los valores de K_E obtenidos para las PIMs – 2NPOE son ligeramente mayores que para las PIMs – TBEP, un resultado que se apoya en la Fig. 4.17, en donde la curva de permeabilidad para las membranas con 2NPOE se obtienen valores de permeabilidad mayores que en el perfil de las membranas con TBEP.

Para el modelo de extracción de las especies de las PIMs – 2NPOE, es posible explicar la presencia de dos especies diferentes tomando en cuenta lo que sucedía en los perfiles de distribución de los componentes obtenido por RIMM, en los cuales se apreciaba una distribución irregular del extractante influenciado por la presencia del 2NPOE, y posteriormente un perfil más homogéneo del extractante al aumentar la cantidad del plastificante. Es posible que la formación de complejos de In del tipo $\text{InR}_3\cdot 3\text{HR}$, mas solvatado que la especie $\text{InR}_3\cdot\text{HR}$, se hayan formado en zonas donde el extractante está más presente, mientras que el complejo monosolvatado tendría lugar en zonas menos ricas de extractante. Para el conjunto de membranas con una mayor concentración de plastificante, solo se tiene en consideración al complejo $\text{InR}_3\cdot 2\text{HR}$, un complejo que se puede considerar “promedio” o “intermedio” a los complejos presentes en las membranas de niveles bajos de plastificante, el cual puede ser fácilmente explicado en base a una distribución mucho más regular del extractante debido a una aumento drástico de la cantidad del plastificante de tal manera que la formación del complejo de In es igual en cualquier parte de la membrana.

Los perfiles de distribución por RIMM para las PIMs – TBEP no ayudan demasiado para explicar el modelo de extracción propuesto, sin embargo, es importante considerar las constantes dieléctricas de los plastificantes, para el TBEP $\epsilon_{r,\text{TBEP}} = 8.7$ y 2NPOE $\epsilon_{r,2\text{NPOE}} = 23.1$, de acuerdo a estos valores es posible pensar que el ambiente químico que ofrece el

TBEP es de baja polaridad por lo esto puede justificar la presencia de la formación de complejos de In altamente solvatados (InR_3 , $\text{InR}_3\cdot\text{HR}$, $\text{InR}_3\cdot 3\text{HR}$, $\text{InR}_3\cdot 4\text{HR}$ y InR_2Cl), tal y como sucede con el modelo de extracción para PIMs –TBEP a niveles de concentración mayores del plastificante. Este efecto que podría parecer contradictorio al caso de las PIMs – 2NPOE, en donde el aumento de la concentración del plastificante favorecía la dispersión del lonquest(r) 801 y esto a su vez establecería condiciones químicas para una complejación del metal uniforme, pone de manifiesto la importancia en la relación química entre el extractante y el plastificante para la comprensión de las características del extracción de la membrana.

Las especies encontradas en la literatura en medio de nitratos y utilizando un acarreador organofosfínico homólogo al lonquest(r) 801, (CYANEX 272), como plastificantes 2 – NPOE y TBEP, fueron $\text{InR}_3\cdot 2\text{HR}$ para una concentración del 55 % (p/p) de plastificante e InR_3 para un 73 % (p/p) de plastificante. [43]

En una PIM con un acarreador homólogo organofosfórico al lonquest(r) 801, (D2EHPA), como plastificante TBEP, se ha reportado a 25 % (p/p) de plastificante la especie $\text{InR}_3\cdot 2\text{HR}$ y para 75 % (p/p) el metal fue extraído como la especie $\text{InR}_3\cdot 4\text{HR}$, la presencia de estas dos especies a las concentraciones de TBEP estudiadas se atribuye a una solvatación más favorable del complejo extraído conforme el contenido de plastificante se incrementa y la constante dieléctrica del medio disminuye. [77]

4.8 Caracterización de PIMs por espectroscopía de impedancia electroquímica.

La técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS, siglas en inglés) es un método electroquímico que se basa en el uso de una señal de corriente alterna (CA) que es aplicada a un sistema y se determina la respuesta correspondiente, a diferentes frecuencias.

Se emplearon 4 membranas para cada uno de los sistemas de PIMs que se han venido trabajando, las composiciones son las siguientes.

Tabla 4.28 Composiciones de PIMs caracterizadas por EIS.

Membrana	CTA mg - %p/p	2NPOE mg - %p/p	lonquest(r) 801 mg - %p/p	Espesor ~m
M1	30.2 – 80.1	3.7 – 9.8	3.8 – 10.1	21.2
M2	30.8 – 45.4	6.8 – 10.0	30.3 – 44.6	27.6
M3	30.4 – 33.4	30.5 -35.5	30.0 – 33.0	22.0
M4	30.4 – 45.2	30.2 – 44.9	6.6 – 9.8	25.6

Tabla 4.29 Composiciones de PIMs caracterizadas por EIS.

Membrana	CTA mg - %p/p	TBEP mg - %p/p	lonquest(r) 801 mg - %p/p	Espesor ~m
M5	30.1 – 79.8	3.9 – 10.3	3.7 – 9.8	19.2
M6C	30.2 – 45.0	6.6 – 9.8	30.3 – 45.2	25.0
M7D	30.3 – 33.3	30.5 – 33.5	30.2 – 33.19	31.2
M8B	30.6 – 45.2	30.3 – 44.8	6.8 – 10.0	24.0

El circuito equivalente para modelar los datos obtenidos de las PIMs se presenta a continuación, en donde R1 representa la resistencia de la solución, R2 representa la resistencia de la membrana, CPE1 es un elemento de fase constante y W1 representa un elemento de Warburg abierto. Este circuito está basado en dos circuitos equivalentes utilizados para modelar los datos para dos PIMs semejantes en las referencias [43] y [77].

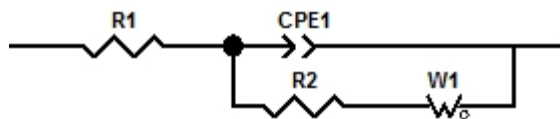


Figura 4.25 Circuito equivalente utilizado en la caracterización de PIMs por EIS.

Los gráficos de Nyquist obtenidos para las membranas anteriores se presentan en la figura 4.26.

Los datos de ajuste obtenidos a través del circuito equivalente se presentan a continuación (Tablas 4.30 – 4.35).

Tabla 4.30 Datos de ajuste para las PIMs con 2NPOE como plastificante.

Membrana	R1	CPE1 – T	CPE1 – P	R2	W1 – R	W1 – T	W1 – P	$V_{r,m}$	t^2
M1	58.25	3.21E-09	1.004	92.27	62.64	0.0001904	0.44279	41.3	0.00023
M2	54.18	4.53E-09	0.974	85.03	43.10	0.0002498	0.40866	58.3	0.00015
M3	61.22	2.04E-09	1.008	99.92	43.63	0.0001819	0.42318	39.6	0.00019
M4	53.70	2.85E-09	1.011	94.02	37.92	0.0001469	0.41267	48.9	0.00016

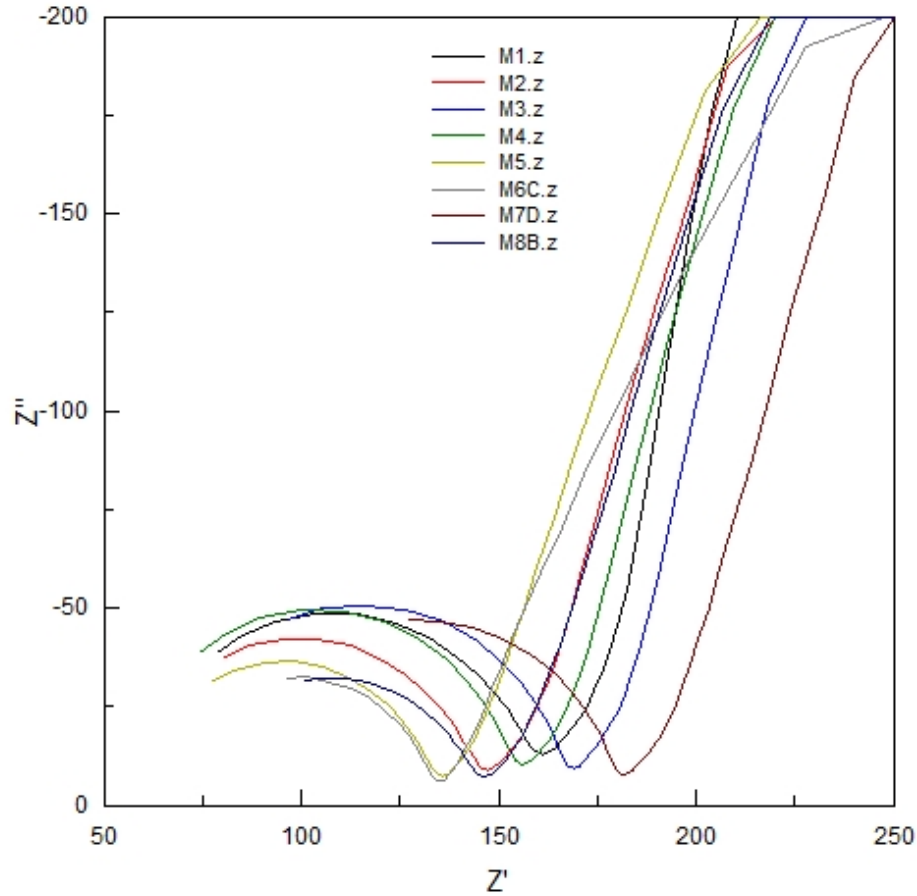


Figura 4.26 Gráfico de Nyquist para PIMs caracterizadas por EIS.

Tabla 4.31 Datos de ajuste para PIMs con TBEP como plastificante.

Membrana	R1	CPE1 – T	CPE1 – P	R2	W1 – R	W1 – T	W1 – P	$V_{r,m}$	t^2
M5	57.15	4.55E-09	0.988	71.93	29.45	0.0001832	0.38955	47.98	8.32E-05
M6C	51.54	1.84E-08	0.852	83.16	1.27	2.25E-06	0.36440	54.03	0.00016
M7D	76.09	3.20E-09	0.958	99.19	39.89	0.0002346	0.41140	56.64	0.00022
M8B	65.66	1.16E-08	0.899	74.77	31.24	0.0002128	0.39015	57.70	0.00019

Tabla 4.32 Datos de ajuste para PIMs – 2NPOE en contacto con In(III) 0.1 mM durante 5min.

Membrana	R1	CPE1 – T	CPE1 – P	R2	W1 – R	W1 – T	W1 – P	$V_{r,m}$	t^2
M1	50.28	3.07E-09	0.992	78.08	31.15	0.0001350	0.41015	48.81	0.00026
M2	60.50	3.81E-09	0.985	61.25	41.96	0.0002229	0.42989	81.00	0.00017
M3	65.07	2.55E-09	0.984	69.84	28.91	0.0001204	0.40925	56.62	0.00039
M4	57.63	2.45E-09	1.025	64.20	35.74	0.0002531	0.43010	71.68	0.00015

Tabla 4.33 Datos de ajuste para PIMs – TBEP en contacto con In(III) 0.1 mM durante 5 min.

Membrana	R1	CPE1 – T	CPE1 – P	R2	W1 – R	W1 – T	W1 – P	$V_{r,m}$	t^2
M5	54.72	5.11E-09	0.994	69.06	38.08	0.0001678	0.36376	49.97	8.32E-05
M6C	78.57	1.37E-08	0.942	46.84	26.20	0.0001156	0.36756	95.94	0.00010
M7D	76.15	4.56E-09	0.943	88.07	41.85	0.0002402	0.39235	63.68	0.00011
M8B	50.66	5.50E-09	0.944	82.00	36.62	0.0001884	0.39304	52.61	8.66E-05

Tabla 4.34 Datos de ajuste para PIMs – 2NPOE en contacto con In(III) 0.1 mM durante 180 min.

Membrana	R1	CPE1 – T	CPE1 – P	R2	W1 – R	W1 – T	W1 – P	$V_{r,m}$	t^2
M1	46.25	3.87E-09	0.984	66.77	26.90	0.0002872	0.38189	57.07	0.00013
M2	56.17	5.22E-09	0.980	55.89	35.62	0.0002028	0.42254	88.77	9.73E-05
M3	60.70	2.57E-09	0.992	64.86	30.56	0.0001717	0.39664	60.97	0.00019
M4	56.73	2.59E-09	1.020	57.44	33.92	0.0003145	0.38195	80.11	0.00015

Tabla 4.35 Datos de ajuste para PIMs – TBEP en contacto con In(III) 0.1mM durante 180 min.

Membrana	R1	CPE1 – T	CPE1 – P	R2	W1 – R	W1 – T	W1 – P	$V_{r,m}$	t^2
M5	52.99	2.24E-06	0.988	68.35	45.22	0.0001791	0.40523	50.49	6.61E-05
M6C	59.02	6.65E-09	0.930	75.21	29.90	0.0002680	0.37830	59.75	0.00012
M7D	61.58	2.31E-08	0.808	92.26	1.01	1.64E-06	0.37316	60.79	0.00015
M8B	59.77	5.13E-09	0.934	75.53	24.37	0.0001011	0.37324	57.12	0.00016

La constante dieléctrica o permitividad eléctrica relativa de la membrana, $\epsilon_{r,m}$, se calculó de acuerdo con lo reportado en la literatura, utilizando las siguientes ecuaciones y datos. [81]

$$C = \frac{1}{2f R_{memb}} \quad V_r = \frac{dC}{Av_0}$$

C representa la capacitancia (Faradios), f es la frecuencia (el máximo valor en Hertz del gráfico de Nyquist), R_{memb} es la resistencia de la membrana (en Ohms), ϵ_0 es la permitividad eléctrica relativa del espacio vacío ($8.854 \times 10^{12} \text{ Fm}^{-1}$), A representa el área de exposición de la membrana en m^2 y d el espesor de la membrana en metros.

De los gráficos de Nyquist podemos observar que ninguno de los espectros de las membranas llega a concluir un semicírculo, en general, los espectros muestran un semicírculo parcial, situación que se presenta cuando la relación RC es grande. [93]

Inspeccionando los datos en relación a la composición de las membranas y los valores para la R_{mem} y $\epsilon_{r,m}$, en el caso de las membranas de CTA – 2NPOE – Ionquest(r) 801, el aumento en la concentración del plastificante cuando va de 0.39 mmol g^{-1} (M2) a 1.32 mmol g^{-1} (M3) influye mucho más en el aumento de R_{mem} y en la disminución de $\epsilon_{r,m}$ que la del extractante

cuando la concentración aumenta de 0.32 mmol g^{-1} (M4) a 1.08 mmol g^{-1} (M3), mientras que en el caso de las membranas con TBEP, el incremento en la concentración de Ionquest(r) 801 (de 0.33 mmol g^{-1} en M8B a 1.08 mmol g^{-1} en M7D) influye más en el incremento de la R_{mem} , para la $\epsilon_{r,m}$ los valores son constantes, parece que no existe una influencia apreciable de las concentraciones de plastificante y extractante. El efecto en la disminución de la permitividad eléctrica relativa de la membrana puede ser debido a la constante dieléctrica de los plastificantes, el NPOE ($\epsilon = 23.1$) es más influyente en relación al TBEP ($\epsilon = 8.7$) a consecuencia de la gran diferencia de polaridad de ambos componentes.

Inicialmente las PIMs de CTA – 2NPOE – Ionquest(r) 801 presentan resistencias promedio más altas que las de CTA – TBEP – Ionquest(r) 801 (92.81 vs. 82.26, respectivamente); sin embargo, al aumentar el tiempo de contacto de ellas con las disoluciones del catión, éstas decaen para ambos plastificantes (NPOE: 68.34 a 5 min y 61.24 a 180 min, TBEP: 71.49 a 5 min y 77.83 a 180 min), tendiendo a ser mayores para TBEP respecto a NPOE, lo cual es congruente con las diferencias de permeabilidades en general observadas (NPOE > TBEP). Esta relación inversamente proporcional entre la permeabilidad y la resistencia ya ha sido observada en estudios reportados. [43]

La constante dieléctrica de las membranas estudiadas, $\epsilon_{r,m}$, en general, presentan valores más altos para las membranas de CTA – TBEP – Ionquest(r) 801 que para las de 2NPOE, lo cual concuerda con lo reportado en la literatura.[43] La $\epsilon_{r,m}$ también presenta variaciones con la adsorción de In(III) , para las membranas con 2NPOE la $\epsilon_{r,m}$ aumenta conforme aumenta la adsorción de In(III) , en el caso de las membranas con TBEP también se observa esta tendencia, sin embargo, no es tan significativo como en el caso de las membranas con NPOE.

La tendencia anterior puede ser explicada considerando los valores de las constantes dieléctricas de los plastificantes $\epsilon_{r,2\text{NPOE}} = 23.1$ y $\epsilon_{r,\text{TBEP}} = 8.7$, en la cual, el valor de la ϵ_r para 2NPOE favorece de mejor manera un ambiente químico de mayor polaridad que en el caso de las membranas con TBEP.

4.9 Análisis térmico de PIMs.

La permeabilidad y las propiedades mecánicas, químicas y térmicas están altamente relacionadas con el estado polimérico de la membrana.

La temperatura de transición vítrea, T_g , es un dato muy importante en polímeros, materiales cerámicos y vidrios. La T_g es un parámetro que describe el cambio de estado de un polímero, por debajo de dicha temperatura el polímero toma una estructura vítrea rígida, por arriba de dicha temperatura el polímero adquiere una estructura amorfa, en el caso de una PIM, el estado rígido de su esqueleto polimérico limita las propiedades de transporte en la membrana.

Los plastificantes son agentes muy efectivos que disminuyen la temperatura de transición vítrea del polímero, el grado en el cual la T_g se reduce depende de la compatibilidad termodinámica del plastificante y el polímero, entre más alta sea esta compatibilidad, más cantidad de plastificante puede ser agregado a la formulación del polímero, lo cual también incrementa la lubricidad.

La eficiencia en la plastificación y la compatibilidad termodinámica de los plastificantes y los polímeros dependen de propiedades como la estructura química, el peso molecular, grupos funcionales, el tamaño de cadenas alifáticas, la difusión y la solubilidad de los plastificantes.

La T_g es un parámetro indirectamente descriptivo para las propiedades de transporte en una PIM. Por ejemplo, los polímeros con T_g baja poseen una mayor movilidad.

Los estudios efectuados por Monroy Barreto muestran que la T_g es un parámetro íntimamente relacionado con la estructura del polímero y a su vez con la composición de la PIM. En dicho estudio se observa una clara tendencia de la disminución de la T_g al incrementarse la cantidad de TBEP, así como también una correlación con un transporte más eficiente de In para las membranas que poseen una mayor concentración de plastificante, entre más plástica sea la membrana (menor T_g) mayor permeabilidad. [82]

Las T_g para membranas de CTA – 2NPOE/TBEP – Ionquest(r) 801, cuyas composiciones corresponde a puntos en las zonas de plastificación y antiplastificación se presentan a continuación:

Tabla 4.36 Composiciones y valores de T_g para PIMs.

Membrana	CTA (mg) – %p/p	Plastificante – (mg) – % p/p	lonquest(r) 801 (mg) – % p/p	T_g (°C)
35	(30.5) – 35.26	2NPOE – (20.3) – 23.46	(35.7) – 41.27	262.99
36	(30.3) – 26.84	2NPOE – (50.4) – 44.64	(32.2) – 28.52	230.39, 267.96
37	(30.3) – 37.64	TBEP – (20.1) – 24.97	(30.1) – 37.39	218.93
38	(30.2) – 29.09	TBEP – (42.9) – 41.33	(30.7) – 29.58	219.09

De acuerdo con estos valores el efecto del paso de una región a otra (antiplastificación plastificación) es muy pronunciado en el caso de NPOE, mientras que en el caso de TBEP es menos perceptible. Esta observación es consistente con los cambios en permeabilidad previamente observados en el gráfico de comparación de ambos plastificantes. El paso de una región a otra está relacionado con la cantidad de moles presentes del plastificante en la membrana, en el caso de las membranas con TBEP, la concentración de este plastificante es aproximadamente la mitad de la que está presente de 2NPOE en su respectivo sistema.

Tal y como se ha estudiado antes, la cantidad de plastificante presente está altamente relacionado con la T_g y la permeabilidad de la membrana. Un aumento en la cantidad de plastificante dentro de la membrana provoca una disminución de la T_g y una mayor permeabilidad. Considerando los valores de permeabilidad de las membranas 2, 4 y las T_g de las membranas 35 y 36 para las membranas con 2NPOE, encontramos que la T_g disminuye apreciablemente mientras que la permeabilidad aumenta de manera significativa al aumentar la concentración de 2NPOE, esto se ha atribuido a factores estructurales del CTA en la membrana en los cuales un ambiente más plástico de la membrana favorece la movilidad del complejo de In a través de la membrana. [82]

 Tabla 4.37 Valores de T_g y permeabilidad para PIMs con 2NPOE como plastificante.

Membrana	CTA (mg)	2NPOE mg – mmol g^{-1}	lonquest(r)801 mg – mmol g^{-1}	T_g (°C)	$P \times 10^5$ ms $^{-1}$
35	30.5	20.3 – 0.92	35.7 – 1.35	262.99	
2	30.6	20.5 – 1.00	30.1 – 1.21		1.36
36	30.3	50.4 – 1.76	32.2 – 0.93	230.39	
5	30.0	50.7 – 1.80	30.5 – 0.89		2.11

En las membranas con TBEP, la permeabilidad de las membranas 7 y 9 y las T_g de las membranas 37 y 38, a pesar de aumentar la concentración del plastificante de 0.59 mmol g^{-1} a 0.96 mmol g^{-1} (valores promedio) el valor de la T_g y la permeabilidad no cambian

apreciablemente. Esto significa que no existe un cambio apreciable estructural de las membranas consideradas a pesar de que existe una mayor concentración de TBEP en una de ellas. Este factor puede ser atribuido a la presencia del extractante, el cual puede interferir en el proceso de plastificación, por medio de la presencia de los grupos polares presentes en su estructura química. Esta idea se refuerza con el efecto que se presentaba en los espesores de la membrana, en donde la cantidad de extractante en las PIMs – TBEP parece participar en el proceso de plastificación de las membranas, al observar un aumento en el espesor de la membrana muy parecido al que se produce al aumentar la cantidad de TBEP.

Tabla 4.38 Valores de T_g y permeabilidad para PIMs con TBEP como plastificante.

Membrana	CTA (mg)	TBEP mg – mmol ⁻¹	lonquest(r) 801 mg – mmol ⁻¹	T _g (°C)	PX10 ⁵ ms ⁻¹
37	30.3	20.1 – 0.59	30.1 – 1.22	218.93	
7	30.8	20.5 – 0.59	30.8 – 1.22		1.01
38	30.2	42.9 – 0.98	30.7 – 0.97	219.09	
9	30.3	40.7 – 0.95	30.3 – 0.98		0.96

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES

La caracterización de las propiedades físicas, de transporte, estructurales y químicas de dos PIMs con diferente plastificante (2NPOE y TBEP) enfocadas al transporte de In(III), utilizando técnicas instrumentales como AAS, TA, EIS y RIMM permite considerar las siguientes tendencias:

La compatibilidad del soporte polimérico (CTA) en ambas PIMs es mejor con el plastificante que con el extractante, fue posible obtener membranas en concentraciones mayores al 40 % p/p de plastificante pero no del extractante.

El espesor de las membranas aumenta con la concentración del plastificante (hasta casi 7 veces en ausencia de plastificante). Dicho aumento en el espesor se atribuye al proceso de plastificación del soporte polimérico. Es posible que el extractante en PIMs – TBEP pudiera participar de alguna manera en el proceso de plastificación.

El perfil de permeabilidad de In(III) para las PIMs es representado por una curva parabólica, caracterizada por dos zonas (antiplastificación y plastificación) en donde el paso de una zona a otra es más pronunciado (el doble) para la curva de 2NPOE que para la PIM – TBEP. Este hecho está relacionado con la cantidad de moles presentes del plastificante en las PIMs.

La permeabilidad de In(III) es mayor para las membranas que contienen 2NPOE que los sistemas de membrana de TBEP, dicho comportamiento se explica a través de las ϵ de las membranas.

La constante dieléctrica de las membranas con 2NPOE como plastificante, $\epsilon_{r,m}$, aumenta conforme aumenta la adsorción de In(III), en el caso del segundo sistema estudiado de PIMs la tendencia no es significativa, esto se explica a través de las ϵ de los plastificantes. En el caso del 2NPOE ($\epsilon = 23.1$), el alto valor de la ϵ proporciona un mayor ambiente de polaridad en el cual la presencia de algún ion es más favorecida que en el caso de plastificantes con baja ϵ como el TBEP ($\epsilon = 8.7$).

Las PIMs – TBEP presentan una mayor durabilidad pero una menor permeabilidad de In(III) durante 10 ciclos de operación que las de PIMs – 2NPOE. Estas últimas exhiben un valor máximo durante el primer ciclo, seguida de una caída de la permeabilidad. La minimización

de la pérdida de extractante debido a una mejor interacción entre el TBEP y Ionquest(r) 801 se considera como causa del efecto observado en los ciclos de operación de las PIMs – TBEP.

A través de los experimentos de extracción sólido – líquido, se evidenció que la interacción entre el plastificante y el extractante llega a ser un factor crucial en el tipo de especies extraídas de In(III), en medios con baja constante dieléctrica se favorecen especies mayormente solvatadas. Los valores de la K_E para las membranas de ambos plastificantes son muy similares, ligeramente mayores para PIMs – 2NPOE, hecho que se apoya con los perfiles de transporte.

Los valores promedio de las R para las PIMs – 2NPOE son más altos que en el caso de las PIMs con TBEP. Estos valores disminuyen proporcionalmente con el tiempo de exposición con la solución de alimentación del catión estudiado con la tendencia de que los valores de R son mayores para las PIMs con TBEP, lo cual es congruente con los valores de permeabilidad observados.

Para membranas de la misma composición, la T_g y la permeabilidad son parámetros que están relacionados directa e inversamente proporcional respectivamente, lo que refleja un factor estructural interno más plástico que favorece la movilidad del complejo de In(III). Particularmente, en las PIMs con 2NPOE, cuando la concentración del plastificante aumenta se obtienen membranas con T_g menores, en el caso de las membranas con TBEP este efecto no sucede, lo cual se atribuye a un efecto de intervención en el fenómeno de plastificación del extractante.

La distribución del 2NPOE en membranas binarias sobre la película polimérica es más homogénea y con una mayor concentración de este plastificante sobre los compuestos organofosforados (TBEP y Ionquest(r) 801), en los cuales se obtiene un perfil de distribución menos regular y una menor presencia del compuesto, por lo cual, existe una mejor compatibilidad entre CTA y el 2NPOE. Los perfiles de distribución cambian drásticamente en membranas ternarias, especialmente para el 2NPOE, el cual, ahora presenta una distribución irregular, lo mismo sucede con el perfil de distribución de Ionquest(r) 801, donde la distribución irregular se acentúa. En general, para las PIMs estudiadas, cuando la concentración del plastificante aumenta se presenta un perfil de distribución más homogéneo e inclusive se pueden apreciar ciertas zonas de aglomeración, el perfil del extractante

también se modifica, ya que el aumento de la concentración del plastificante favorece su dispersión.

Generalizando las tendencias encontradas de los dos sistemas de PIMs, se puede concluir que el transporte de In(III) se favorece en membranas cuyo ambiente químico es de alta polaridad y una estructura plástica que facilita la permeabilidad del catión metálico.

Un factor crucial de las PIMs son las interacciones presentes entre cada uno de los componentes de la membrana. Las interacciones entre el soporte polimérico y los plastificantes están más favorecidas que con el extractante, considerando que el CTA es un polímero altamente cristalino, la interacción entre el polímero está mayormente favorecido con el plastificante de mayor ϵ (2NPOE).

Una mejor compatibilidad química entre el plastificante y el extractante se presentó entre los compuestos organofosforados (TBEP y Ionquest(r) 801), esto evita la pérdida de extractante durante el funcionamiento de la membrana, lo que se refleja en una vida de operación de la membrana más larga.

Además de las interacciones, las cantidades de cada uno de los componentes de las PIMs juegan un rol importante, en el caso del plastificante es importante regular los efectos favorables (estructura plástica y una mejor distribución del extractante) y no favorables (espesor) que presenta al aumentar su concentración.

CAPÍTULO VI

TÉCNICAS INSTRUMENTALES

6.1 ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA.

La espectroscopía de absorción atómica se basa en el proceso que ocurre cuando átomos de un elemento en estado fundamental absorben energía radiante a una longitud de onda específica lo que origina transiciones electrónicas. El espectro de absorción atómica de muchos elementos consiste en una serie de picos estrechos y bien definidos. Los espectros atómicos son más sencillos que los moleculares gracias a que no existen estados vibracionales ni rotacionales.

La técnica permite la determinación de, al menos, unos 70 elementos a niveles de trazas con razonable selectividad, pequeña manipulación y mínimo tamaño de muestra. Aunque inicialmente se utilizó sólo para la determinación de elementos metálicos, se han desarrollado métodos indirectos que permiten la cuantificación de una gran variedad de aniones y de compuestos orgánicos.

En la figura 10.1 se muestra un esquema de un espectrofotómetro de absorción atómica con atomización de llama, que es la configuración más clásica de un equipo de absorción atómica. Consta de una bomba peristáltica para introducir la muestra en un sistema de nebulización colocado antes del atomizador (una llama). Hay una *fente de radiación*, generalmente una lámpara de cátodo hueco colocada en línea recta con la llama que emite radiaciones de la longitud de onda apropiada para que sea absorbida por un elemento de la muestra que ha sido atomizado en la llama (*sistema de atomización*). El *monocromador* selecciona la radiación de la longitud de onda apropiada que llega al *detector*, encargado de cuantificar y registrar la intensidad de luz que recibe, comparándola con la intensidad emitida por la fuente y transformándola en absorbancia o transmitancia. El detector se acopla a un sistema informático de registro que además controlará el aparato. Los datos registrados comparados con la respuesta de patrones de concentración conocida permitirán cuantificar los elementos de la muestra.

En algunos aparatos de absorción atómica el nebulizador es eliminado y la llama es sustituida por otros sistemas de atomización, como hornos (cámaras de grafito) o plasmas.

Las etapas que deben seguir los átomos del analito desde la disolución hasta llegar a transformarse en vapor atómico (atomización) son la nebulización, desolvatación y la volatilización o vaporización.

La nebulización consiste en la conversión de la disolución en una niebla muy fina o aerosol constituido por gotitas cuyo diámetro oscila entre 1 y 25 μm en nebulizadores neumáticos, sin embargo, únicamente resultan adecuadas para ser introducidas en la llama las gotitas de diámetro inferior a 10 μm , que constituyen el 10 % de la muestra nebulizada, esta selección se logra a través de bolas de impacto o tabiques deflectores o algún otro dispositivo. En un atomizador de llama, la disolución de la muestra es nebulizada mediante un flujo de gas oxidante, mezclado con el gas combustible, y se transporta a una llama donde se produce la atomización.

Una serie compleja de procesos encadenados tiene lugar en la llama. El primero es la desolvatación, en el que se evapora el disolvente hasta producir un aerosol molecular sólido finamente dividido. Luego la disociación de la mayoría de estas moléculas para producir un gas atómico.

La vaporización es una etapa que consiste en la transformación de partículas de sal sólidas o fundidas en vapor. Las sales que son sublimables o con punto de ebullición bajo se vaporizan fácilmente, mientras que otros elementos pueden dar lugar a la formación de óxidos estables como el calcio aluminio y magnesio. La formación de óxidos metálicos no volátiles se favorece al trabajar con llamas estequiométricas o cuando se opera con un exceso de oxidante. Las llamas reductoras facilita la reducción de las partículas de óxido hasta átomos libres o especies más volátiles.

La mayoría de los átomos así formados se ionizan originando cationes y electrones. Indudablemente se producen también otras moléculas y átomos en la llama como resultado de las interacciones del gas combustible con el gas oxidante y con las distintas especies de la muestra.

En los métodos de absorción atómica se presentan tres tipos de interferencias, físicas, químicas y espectrales. Las interferencias físicas se deben a cambios en propiedades como viscosidad, densidad, tensión superficial entre otras en la disolución del analito y en los patrones, los cuales pueden afectar al proceso de nebulización.

Las interferencias químicas son aquellas en las cuales algún tipo de compuesto químico está presente, o se forma en la llama, con la siguiente disminución de la población de átomos libres. La causa más común de este tipo de interferencia es la formación de óxidos, hidróxidos, carburos o nitruros metálicos térmicamente estables. Estas interferencias se evitan operando con llamas más calientes, ya que el grado de disociación de estos compuestos aumenta con la temperatura, o empleando agentes liberadores cuando se forman sales con el analito por la presencia de aniones o elementos que pueden formar aniones como el aluminio o el boro.

También se puede utilizar agentes complejantes protectores, los cuales evitan la combinación del elemento de interés con la especie interferente. Uno de los más usados es el EDTA, que, además de formar quelatos estables con muchos cationes metálicos, se descompone fácilmente en la llama.

Una interferencia espectral tiene lugar cuando se produce absorción o emisión por una especie a la misma longitud de onda que el analito, o una longitud de onda tan próxima que el monocromador no puede separar ambas señales. En general, en absorción atómica, las interferencias espectrales son poco corrientes, debido a que las líneas de la fuente son extremadamente estrechas y específicas, aunque se pueden considerar casos como la superposición de líneas de resonancia de algún componente de la matriz, presencia en la llama de productos con bandas de absorción anchas y la absorción debida al fondo, esta última se refiere a una serie de efectos tales como la absorción por moléculas o radicales originados en la llama por la matriz de la muestra, por la propia llama, así como la dispersión de radiación por partículas sólidas o gotitas de líquido, etc.

Para muchos elementos, los límites de detección en espectroscopía de absorción atómica de atomización con llama se encuentran en el intervalo de 1 a 20 ng/mL o 0.001 a 0.020 ppm, con atomización electrotérmica los valores correspondientes son 0.002 a 0.01 ng/mL o 2×10^{-6} a 1×10^{-5} ppm.

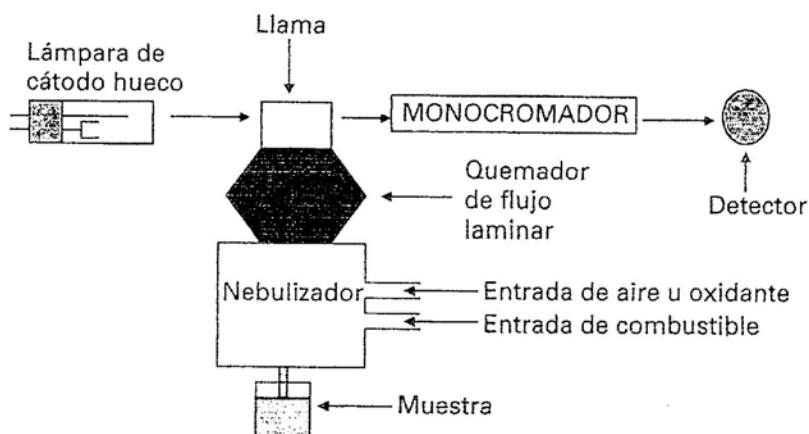


Figura 10. 1 Espectrómetro de llama de absorción atómica.

6.2 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA.

La espectroscopia de impedancia electroquímica es una herramienta que ha sido utilizada para identificar y separar las diferentes contribuciones de la respuesta eléctrica y dieléctrica de un material. Por lo general se ha empleado en procesos de corrosión, pero también se ha utilizado en la caracterización y optimización de sensores, metales, materiales poliméricos, baterías y celdas de combustible.

La EIS, por sus siglas en inglés electrochemical impedance spectroscopy, provee información acerca de diversos fenómenos que ocurren en la interfase electrodo – electrolito como son la adsorción, la transferencia de carga, el intercambio de iones, la difusión entre otros.

La impedancia, representada con la letra Z, es la resistencia compleja total cuando la corriente fluye a través de un circuito con resistores, capacitores o inductores o la combinación de estos.

La impedancia al ser un parámetro complejo consiste de dos partes, un número real Z' y un número imaginario Z'' , con ϕ como ángulo de fase; la representación matemática es la siguiente:

$$Z(\check{S}) = Z'(\check{S}) + Z''(\check{S})$$

$$w = \tan^{-1} \frac{Z''(\check{S})}{Z'(\check{S})}$$

Considerando un circuito simple en serie de una resistencia y una capacitancia, la impedancia se calcula por la siguiente ecuación:

$$Z = R + \frac{1}{j\omega C}$$

Donde la parte real de Z es simplemente R y la parte imaginaria corresponde a $1/j\omega C$.

La impedancia depende de la frecuencia y por lo general se obtienen gráficos en función de la frecuencia, sin embargo, la frecuencia no representan niveles de energía, de ahí que la impedancia no tiene nada que ver con estados cuánticos ni transiciones espectroscópicas, de ahí que el nombre para esta técnica suela parecer un poco inapropiado.

La técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica se basa en el uso de una señal de corriente alterna (CA) que es aplicada a un electrodo y se determina la respuesta correspondiente, en el procedimiento experimental más común, se aplica una pequeña señal de potencial E a un electrodo y se mide la respuesta en corriente a diferentes frecuencias. En algunas circunstancias, es posible aplicar una señal pequeña de corriente y medir la respuesta en potencial del sistema. Así, el equipo electrónico usado procesa las mediciones de potencial – tiempo y corriente – tiempo, dando como resultado una serie de valores de impedancia correspondientes a cada frecuencia estudiada. Esta relación de valores de impedancia y frecuencia se denomina “espectros de impedancia”.

Los espectros de impedancia obtenidos suelen ser analizados mediante circuitos eléctricos equivalentes, que son circuitos eléctricos compuestos por resistencias, capacitancias, inductancias entre otros elementos, combinados de tal manera que reproduzcan los espectros de impedancia medidos, una condición esencial para la selección del circuito equivalente es que tanto los componentes del circuito, como el circuito en sí mismo, deben tener una explicación o sentido físico, ya que usualmente pueden existir varios circuitos equivalente que describan con la misma exactitud los datos experimentales.

El análisis de los datos obtenidos a través de EIS se puede realizar a través de los parámetros eléctricos involucrados en el circuito eléctrico equivalente que se utilizó para el ajuste de los datos experimentales, o a través del grafico de Nyquist en el cual la parte imaginaria $Z''(\omega)$ se grafica contra la parte real $Z'(\omega)$, en este grafico podemos encontrar la información necesaria sobre la interfase electrodo – electrolito y la reacción. Otra opción

gráfica es el diagrama de Bode, en donde el valor absoluto de Z o el ángulo de fase se gráfica en contra de la frecuencia.

La instrumentación que permite obtener los espectros de impedancia de un sistema electroquímico está constituido por un generador – analizador de funciones (FRA , del inglés frequency response analyser) el cual puede aplicar señales sinusoidales, en un amplio rango de frecuencias, a un potenciostato de alta velocidad de respuesta y sensibilidad. El potenciostato aplica la señal sinusoidal al electrodo de trabajo en la celda electroquímica. La respuesta del electrodo es enviada a un analizador de funciones digital el cual determina la impedancia y el ángulo de fase correspondiente a cada frecuencia estudiada. La captura y almacenamiento de datos se efectúa en una computadora.

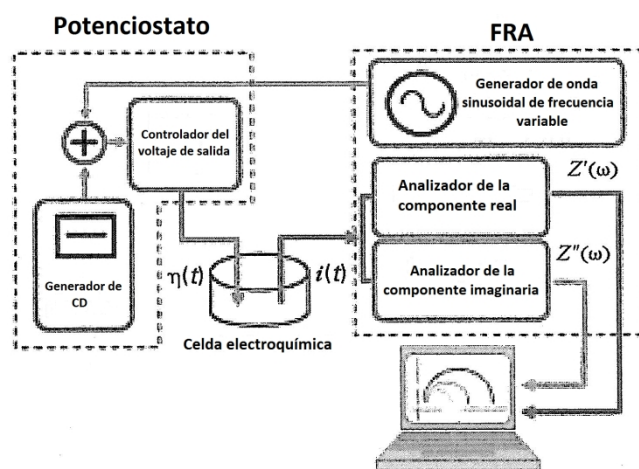


Figura 10. 2 Instrumentación utilizada en EIS.

6.3 ANÁLISIS TÉRMICO.

Se conoce, de forma general, como análisis térmico a una serie de técnicas en las que se mide una propiedad física de una sustancia cuando esta se somete a una variación controlada de temperatura.

Los efectos del calor sobre los materiales pueden ser varios y producir cambios en muchas de sus propiedades. En el análisis térmico, los cambios de peso configuran la base de la termogravimetría, mientras que la medida de los cambios de energía constituye la base del análisis térmico diferencial (DTA) y la calorimetría diferencial de barrido (DSC). Estas dos técnicas son las más importantes en análisis térmico.

Las técnicas de DTA/DSC son una herramienta analítica rápida para la identificación de numerosos compuestos. Tradicionalmente han sido muy utilizadas para la caracterización de arcillas, minerales, determinación de datos térmicos (calor específico, conductividad térmica, calor de fusión, puntos de fusión y ebullición), cambios estructurales, caracterización de materiales (temperatura de transición vítrea, T_g , en polímeros, cerámicos y vidrios), análisis cualitativo, análisis cuantitativo y ensayos de pureza.

El análisis térmico diferencial se basa en registrar la temperatura de una muestra en comparación con la de un material térmicamente inerte cuando la muestra es calentada o enfriada a una velocidad constante en una atmosfera controlada. Los cambios de temperatura en la muestra con respecto a la de referencia se deben a los procesos exotérmicos o endotérmicos que tienen lugar en ella, como los producidos por fusión, ebullición, sublimación, vaporización, cambios de fase, inversiones de estructura cristalina, procesos de adsorción, reacciones químicas de deshidratación, disociación, descomposición, oxidación, reducción. Fenómenos como los de deshidratación, reducción o cambios de fase, darán lugar a efectos endotérmicos, mientras que reacciones de oxidación, descomposición o procesos de adsorción producirán efectos exotérmicos.

Los procesos exotérmicos, en los que se desprende calor de la muestra, provocan un aumento de su temperatura con respecto a la referencia y dan lugar a máximos en el termograma. Por el contrario, los procesos endotérmicos originan mínimos en la curva como consecuencia de la absorción de calor por parte del material en estudio. Así, se obtienen picos en los termogramas diferenciales cuyas áreas dependen de la masa de la muestra, de la entalpía del proceso, de la conductividad calorífica de la muestra y de factores instrumentales.

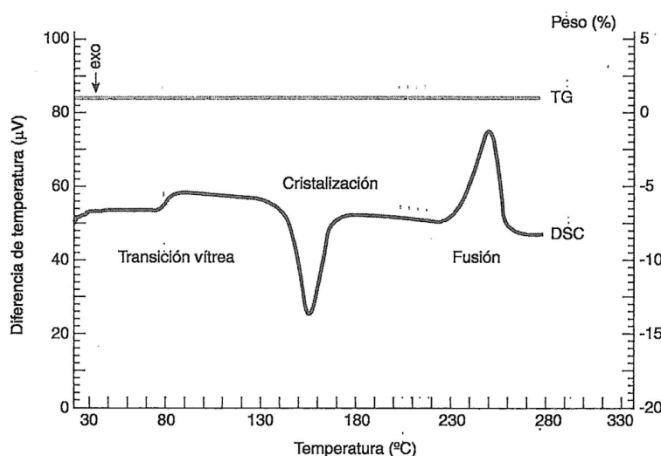


Figura 10. 3 Análisis simultáneo TG – DSC de una muestra de PET.

Si en lugar de medir cambios de temperatura entre la muestra y la referencia lo que se miden son diferencias en la cantidad de calor absorbido o desprendido, lo que tenemos es la calorimetría diferencial de barrido (DSC). La DSC mide las diferencias entre la cantidad de calor absorbido o desprendido entre una sustancia y una referencia en función de la temperatura cuando ambas son sometidas a un calentamiento generalmente a velocidad constante.

El instrumento utilizado en DTA se denomina analizador térmico diferencial y consta de los siguientes componentes

- Bloque portamuestras, que incluye los portamuestras para la muestra y la referencia, termopares etc.
- Horno y dispositivo calefactor, con sensor de temperatura.
- Programador de temperatura, con sistema de control.
- Dispositivo para registro, con amplificador de señal.
- Control de atmosfera.
- Control de enfriamiento.

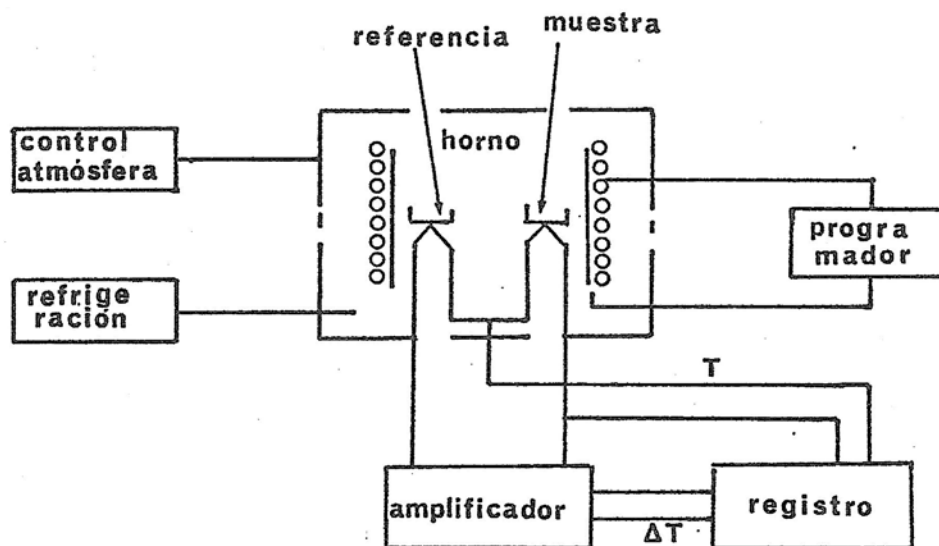


Figura 10. 4 Esquema de un sistema de DTA.

En DSC los portamuestras de muestra y referencia llevan sus propios sistemas de calentamiento individuales, lo que permite utilizar un sistema operativo de balance nulo. Un circuito asegura que las temperaturas de muestra y referencia se puedan incrementar a velocidad controlada, mientras que el otro controla que la entrada de potencia en el sistema sea la necesaria para compensar cualquier efecto exotérmico o endotérmico en la muestra. De esta forma las temperaturas de la muestra y la referencia se mantienen idénticas en todo el intervalo de temperaturas. La señal correspondiente es proporcional al calor suministrado a la muestra o a la referencia. Un calorímetro DSC típico suele trabajar desde temperatura ambiente hasta 700 °C y algunos de ellos desde la temperatura del nitrógeno líquido.

6.4 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO.

Es la principal herramienta para la determinación estructural de especies orgánicas y bioquímicas. Con la excepción de las moleculares homonucleares, átomos y iones monoatómicos, todas las especies moleculares orgánicas e inorgánicas absorben en la región del infrarrojo; de esta forma, la espectrofotometría en el infrarrojo ofrece la posibilidad de determinar un número extraordinariamente grande de sustancias.

El espectro de infrarrojo se origina por una absorción de fotones con energía correspondiente a la región del infrarrojo, que genera en una molécula una transición a un estado vibracional de mayor energía dentro del estado electrónico en que se encuentra esa especie.

Cuando una molécula con un cierto momento dipolar vibra, se produce una constante de variación del momento dipolar, lo que origina un campo que puede interactuar con el campo eléctrico asociado a la radiación. Si la frecuencia de la radiación coincide exactamente con la frecuencia de vibración natural de la molécula, tiene lugar una transferencia neta de energía que origina un cambio en la amplitud de la vibración molecular; la consecuencia es la absorción de radiación.

Cuando se trata de especies homonucleares como el O_2 , N_2 o Cl_2 , el movimiento dipolar no sufre un cambio neto durante la vibración o la rotación y, como consecuencia, este tipo de compuestos no absorbe en el infrarrojo.

Pueden distinguirse dos categorías básicas de vibraciones: de tensión y de flexión. Una vibración de tensión supone un cambio continuo en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace entre dos átomos. Las vibraciones de flexión se caracterizan por un cambio en el ángulo entre dos enlaces y son de cuatro tipos: de tijereteo, de balanceo, de aleteo y de torsión.

Los instrumentos para la medida de la absorción en el infrarrojo requieren una fuente de radiación en el infrarrojo continua y un detector sensible a la radiación en el infrarrojo.

Los equipos instrumentales que se emplean fundamentalmente en la actualidad en espectroscopía infrarroja son los de transformada de Fourier (FTIR), aparecieron en 1960 y se basan en la interferencia entre dos haces de radiación.

La fuente de radiación debe ser continua en un amplio intervalo de longitudes de onda y su intensidad no debe variar apreciablemente. Consta de un sólido inerte que se calienta eléctricamente a una temperatura comprendida entre 1500 y 2000 K, como resultado se obtiene una radiación continua que se aproxima a la del cuerpo negro.

En la región del IR cercano se usan principalmente lámparas halógenas de cuarzo, para el IR medio las tres fuentes de uso más corriente son la global (varilla de carburo de silicio), filamentos incandescentes (hilo de rodio empaquetado en un tubo de óxido de aluminio) y el emisor de Nernst, esta última fuente es la más utilizada y consiste de una varilla hueca de óxidos de zirconio, itrio y torio, cuyos extremos están unidos a tubos cerámicos que sirven de soporte y que tienen unas conexiones eléctricas de platino. Para el IR lejano, la lámpara de mercurio es la más común.

El detector transforma una señal de entrada, la irradiación, en una señal de salida, que es una carga eléctrica, una corriente o una diferencia de potencial. Los detectores de infrarrojo son de tres tipos, térmicos, piroeléctricos y fotoconductores.

Los detectores fotoemisivos, fototubos de vacío y fotomultiplicadores, y los semiconductores, fotodiodos y fototransistores, transforman directamente un cuanto de luz en una señal eléctrica. Su respuesta depende fuertemente de la longitud de onda de la radiación detectada.

Los detectores térmicos, termopares, termopilas, bolómetros, detectores piroeléctricos, neumáticos (como la célula de Golay) y fotoacústicos, registran un aumento de temperatura como resultado de la radiación incidente y lo convierten en una señal eléctrica. En estos detectores, la respuesta es proporcional al flujo de radiación incidente e independiente de la longitud de onda. Un detector térmico utilizado comúnmente en los espectrofotómetros de FTIR es el detector DTGS (siglas en inglés de sulfato de triglicina deuterada).

El desarrollo de la espectroscopía FTIR tuvo su inicio en la invención del interferómetro de Michelson, en 1891. El interferómetro de Michelson es un dispositivo en el que se divide un haz de radiación en dos haces que, tras recorrer caminos de distinta longitud, son de nuevo recombinados. De esta forma, se crea una interferencia entre ambos haces. Mediante un detector se miden las variaciones de intensidad del haz que emerge en función de la diferencia de camino recorrido por los haces separados. El patrón de interferencia contiene la información espectral en un espectrofotómetro FT.

Los instrumentos de transformada de Fourier, con respecto a la mayoría de los del intervalos espectral infrarrojo medio, presentan una relación señal/ruido que supera la de los instrumentos dispersivos de buena calidad en más de un orden de magnitud, de ahí que se obtienen buenos espectros en pocos segundos con altas resoluciones ($<0.1\text{cm}^{-1}$) y una elevada exactitud y reproducibilidad en la determinación de las frecuencias.

6.5 MICROSCOPIA DE MAPEO POR REFLEXIÓN DE INFRARROJO.

Esta técnica combina la capacidad de los microscopios modernos de formar imágenes de superficies y la alta capacidad analítica de la espectroscopía infrarroja. Se utiliza para

obtener los espectros de absorción y reflexión de especies presentes en muestras cuyas dimensiones físicas se encuentran en el intervalo de 10 a 500 μm .

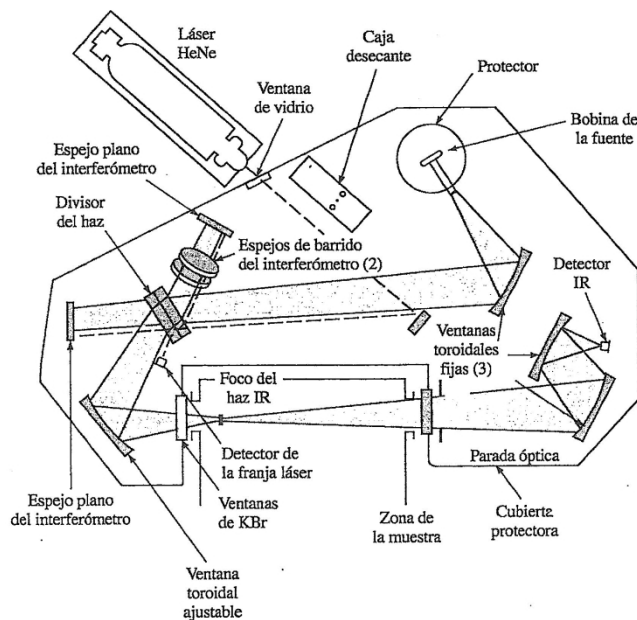


Figura 10. 5 Espectrómetro FTIR de un solo haz.

Los microscopios de infrarrojo constan, en general, de dos microscopios, uno es un microscopio óptico normal y el otro es un dispositivo de infrarrojo con sistemas ópticos de reflexión que reducen el tamaño del haz infrarrojo hasta aproximadamente el mismo tamaño de la muestra.

El microscopio óptico se utiliza para localizar visualmente la partícula o mancha que constituye la muestra a estudiar, con el haz infrarrojo. La fuente de infrarrojo es un espectrofotómetro de transformada de Fourier normal. Por lo general, el detector suele ser un dispositivo de fotoconductividad MCT (Teluro de cadmio/mercurio) enfriado con nitrógeno líquido, que es más sensible que otros tipos de detectores de infrarrojo.

Entre sus actuales aplicaciones se encuentran la identificación de contaminantes de polímeros, imperfecciones en las películas de polímeros y capas individuales de hojas de polímeros laminados; identificación de muestras de fibras diminutas, pinturas y explosivos en criminología; caracterización de hebras en la industria textil e identificación de contaminantes en los componentes electrónicos.

Cuando el microscopio trabaja en modo de transmitancia (Figura 10.6), el espejo M3 recibe la luz directamente del foco de iluminación y la dirige hacia arriba a través de un sistema de espejos cassegrains C1, en donde se condensa en un haz de luz de tamaño apropiado y la enfoca hacia la muestra. C2 recopila la luz de la muestra y la envía hacia arriba a un condensador y a la cámara óptica.

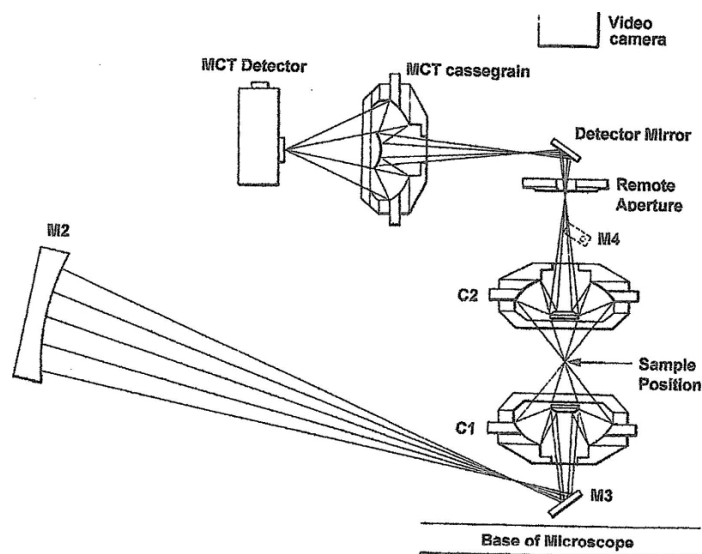


Figura 10. 6 Camino del haz IR para obtener un espectro en modo de transmitancia.

En modo de reflexión, el espejo M4 recibe la luz de la fuente de iluminación y la dirige hacia el sistema de espejos C2 que posteriormente se hace incidir hacia la muestra. C2 recolecta nuevamente la luz de la muestra y la envía hacia la cámara óptica.

El microscopio permite obtener espectros de IR de muestras que presentan alguno de los tres tipos de reflexión que existen, reflexión difusa (la radiación incidente es reflejada en todas las direcciones desde la superficie de la muestra, se puede observar en muestras con superficies opacas como el papel), reflexión especular (es la reflexión en una dirección, este tipo de reflexión se presenta en superficies lisas y brillantes) o la reflexión – absorción (se presenta cuando la radiación incidente pasa a través de una película delgada, por lo general un metal, y es reflejada a través de la película).

6.6 LETAGROP

Los análisis gráficos, por ejemplo el análisis por pendiente, son métodos efectivos para determinar la especiación en sistemas de extracción, sin embargo, son poco efectivos en el

análisis detallado de sistemas más complicados. El análisis de equilibrios químicos complicados a través de programas de cómputo se ha convertido en una vía para determinar el modelo de especiación que ofrece la mejor descripción del equilibrio químico en estudio.

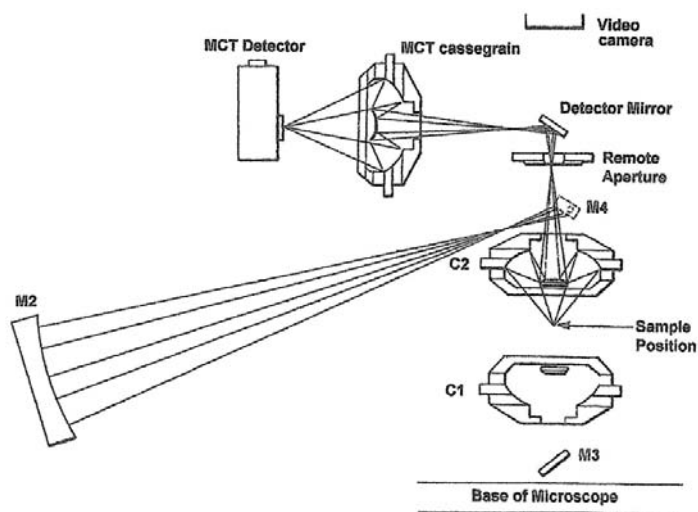


Figura 10. 7 Obtención de espectros IR en modo de reflexión.

Letagrop es un programa desarrollado por Sillén y col., para el análisis de equilibrios químicos. Se ha empleado satisfactoriamente en procesos como titulación potenciométrica, osmometría, RMN y la extracción líquido – líquido.

El programa es un método de regresión multiparamétrica no lineal que minimiza la suma de los cuadrados, U , definida como:

$$U = \sum_1^{N_p} w_i (\log y_{calc} - \log y_{exp})^2$$

La versión de Letagrop para equilibrios de extracción líquido – líquido es LETAGROP.DISTR, el programa puede ser utilizado para el tratamiento de sistemas de cuatro componentes que contiene especies de la forma $A_p B_q C_r L_s$, por lo general $A = H^+$, B es el analito distribuido en las dos fases, C y L representan ligantes que pueden formar complejos con A o B. El programa calcula los valores de las constantes K_1, K_2, \dots, K_n para la formación de las especies $A_p B_q C_r L_s$ en fase acuosa y en fase orgánica, la suma de cuadrados, U , se define específicamente como

$$U = \sum_1^{N_p} (\log D_{calc} - \log D_{exp})^2$$

Donde N_p representa el número de puntos experimentales y $\log D$ se refiere al logaritmo de los coeficientes de distribución calculados y experimentales. El parámetro estimado se define como $y_{cal}=f(k_i, a_j)$, $i=1,2\dots M$; $j=1,2\dots N$, donde k_i es un conjunto de constantes de equilibrio y a_j son datos conocidos o estimables a partir de los datos experimentales como son la concentración total de las especies químicas. El programa también proporciona el valor de la desviación estándar del valor de las constantes, σ , definida como

$$\dagger = \left(\frac{U}{(N_p - N_k)} \right)^{1/2}$$

Donde N_k es el número de constantes ajustadas. El valor de las constantes es $\log (K \pm 3\sigma(K))$, sin embargo cuando $\sigma(K) > 0.2K$ el programa reporta un valor máximo $\log(K + 3\sigma(K))$. Con estos dos parámetros, U y σ , se seleccionan los modelos químicos que presenten valores mínimos y químicamente consistentes con los resultados experimentales. Los programas utilizados en el presente trabajo se muestran a continuación:

Membranas 11 – 16, modelo sencillo.

14,
 Indium extraction 1E-4 with ionquest r 801, HCl 0.012M
 9,4,
 6,1,0,1,6,
 6,1,
 -1.921,1E-4,0.0010,0.01175,0.00415,858.87,
 -1.921,1E-4,0.0014,0.01175,0.00425,5046.82,
 -1.921,1E-4,0.0017,0.01175,0.00421,11638.95,
 -1.921,1E-4,0.0021,0.01175,0.00426,32042.25,
 -1.921,1E-4,0.0025,0.01175,0.00428,31892.52,
 -1.921,1E-4,0.0029,0.01175,0.00435,31379.31,
 7,9,9,6,
 1,0,1,0,0,0,0,
 1,0,0,1,0,0,0,
 1,0,0,0,0,1,0,
 1,0,2,0,2,0,1,
 38,1,0,1,0,-1,0,
 6.92,3,0,1,0,-2,0,
 1.585,4,0,1,0,-3,0,
 12.3,3,2,0,-2,0,1,
 0.893,10,1,1,4,0,1,
 0,0,0,
 8,3,-1,-1,1E-6,-1,1E-6,-1,1E-6,
 11,1,1,
 3,1,9,0.1,
 5,5,5,5,5,5,5,
 13,15,2,-1

Membranas 11 – 16, modelo doble.

14,
 Indium extraction 1E-4 with ionquest r 801, HCl 0.012M
 9,4,
 6,1,0,1,6,
 6,1,
 -1.921,1E-4,0.0010,0.01175,0.00415,858.87,
 -1.921,1E-4,0.0014,0.01175,0.00425,5046.82,
 -1.921,1E-4,0.0017,0.01175,0.00421,11638.95,
 -1.921,1E-4,0.0021,0.01175,0.00426,32042.25,
 -1.921,1E-4,0.0025,0.01175,0.00428,31892.52,
 -1.921,1E-4,0.0029,0.01175,0.00435,31379.31,
 7,10,10,6,
 1,0,1,0,0,0,0,
 1,0,0,1,0,0,0,
 1,0,0,0,0,1,0,
 1,0,2,0,2,0,1,
 38,1,0,1,0,-1,0,
 6.92,3,0,1,0,-2,0,
 1.585,4,0,1,0,-3,0,
 12.3,3,2,0,-2,0,1,
 0.893,9,0,1,3,0,1,
 0.893,12,3,1,6,0,1,
 0,0,0,
 8,3,-1,-1,1E-6,-1,1E-6,-1,1E-6,
 11,1,1,
 3,2,9,0.1,10,0.1,
 5,5,5,5,5,5,5,
 13,15,2,-1

Membranas 17 – 22, modelo sencillo.

14,
 Indium extraction 1E-4 with ionquest r 801, HCl 0.012M
 9,4,
 6,1,0,1,6,
 6,1,
 -1.921,1E-4,0.0010,0.01175,0.01218,80.330,
 -1.921,1E-4,0.0014,0.01175,0.01216,186.192,
 -1.921,1E-4,0.0019,0.01175,0.01226,411.416,
 -1.921,1E-4,0.0023,0.01175,0.01228,913.862,
 -1.921,1E-4,0.0026,0.01175,0.01227,1341.509,
 -1.921,1E-4,0.0029,0.01175,0.01237,1565.915,
 7,9,9,6,
 1,0,1,0,0,0,0,
 1,0,0,1,0,0,0,
 1,0,0,0,0,1,0,
 1,0,2,0,2,0,1,
 38,1,0,1,0,-1,0,
 6.92,3,0,1,0,-2,0,
 1.585,4,0,1,0,-3,0,
 12.3,3,2,0,-2,0,1,
 0.9245,30,4,1,7,0,1,
 0,0,0,
 8,3,-1,-1,1E-6,-1,1E-6,-1,1E-6,
 11,1,1,
 3,1,9,0.1,
 5,5,5,5,5,5,5,
 13,15,2,-1

Membranas 17 – 22, modelo doble.

14,
 Indium extraction 1E-4 with ionquest r 801, HCl 0.012M
 9,4,
 6,1,0,1,6,
 6,1,
 -1.921,1E-4,0.0010,0.01175,0.01218,80.330,
 -1.921,1E-4,0.0014,0.01175,0.01216,186.192,
 -1.921,1E-4,0.0019,0.01175,0.01226,411.416,
 -1.921,1E-4,0.0023,0.01175,0.01228,913.862,
 -1.921,1E-4,0.0026,0.01175,0.01227,1341.509,
 -1.921,1E-4,0.0029,0.01175,0.01237,1565.915,
 7,10,10,6,
 1,0,1,0,0,0,0,
 1,0,0,1,0,0,0,
 1,0,0,0,0,1,0,
 1,0,2,0,2,0,1,
 38,1,0,1,0,-1,0,
 6.92,3,0,1,0,-2,0,
 1.585,4,0,1,0,-3,0,
 12.3,3,2,0,-2,0,1,
 0.9245,3,0,1,2,1,1,
 0.9245,12,3,1,6,0,1,
 0,0,0,
 8,3,-1,-1,1E-6,-1,1E-6,-1,1E-6,
 11,1,1,
 3,2,9,0.1,10,0.1,
 5,5,5,5,5,5,
 13,15,2,-1

Membranas 23 – 28, modelo sencillo.

14,
 Indium extraction 1E-4 with ionquest r 801, HCl 0.012M
 9,4,
 6,1,0,1,6,
 6,1,
 -1.921,1E-4,0.0010,0.01175,0.00412,1224.261,
 -1.921,1E-4,0.0013,0.01175,0.00420,2671.958,
 -1.921,1E-4,0.0017,0.01175,0.00423,6987.129,
 -1.921,1E-4,0.0022,0.01175,0.00428,31892.523,
 -1.921,1E-4,0.0026,0.01175,0.00438,31164.384,
 -1.921,1E-4,0.0031,0.01175,0.00439,31093.394,
 7,9,9,6,
 1,0,1,0,0,0,0,
 1,0,0,1,0,0,0,
 1,0,0,0,0,1,0,
 1,0,2,0,2,0,1,
 38,1,0,1,0,-1,0,
 6.92,3,0,1,0,-2,0,
 1.585,4,0,1,0,-3,0,
 12.3,3,2,0,-2,0,1,
 0.7742,30,4,1,7,0,1,
 0,0,0,
 8,3,-1,-1,1E-6,-1,1E-6,-1,1E-6,
 11,1,1,
 3,1,9,0.1,
 5,5,5,5,5,5,
 13,15,2,-1

Modelo 23 – 28, modelo doble.

14,
 Indium extraction 1E-4 with ionquest r 801, HCl 0.012M
 9,4,
 6,1,0,1,6,
 6,1,
 -1.921,1E-4,0.0010,0.01175,0.00412,1224.261,
 -1.921,1E-4,0.0013,0.01175,0.00420,2671.958,
 -1.921,1E-4,0.0017,0.01175,0.00423,6987.129,
 -1.921,1E-4,0.0022,0.01175,0.00428,31892.523,
 -1.921,1E-4,0.0026,0.01175,0.00438,31164.384,
 -1.921,1E-4,0.0031,0.01175,0.00439,31093.394,
 7,10,10,6,
 1,0,1,0,0,0,0,
 1,0,0,1,0,0,0,
 1,0,0,0,0,1,0,
 1,0,2,0,2,0,1,
 38,1,0,1,0,-1,0,
 6.92,3,0,1,0,-2,0,
 1.585,4,0,1,0,-3,0,
 12.3,3,2,0,-2,0,1,
 0.7742,18,0,1,2,1,1,
 0.7742,17,3,1,6,0,1,
 0,0,0,
 8,3,-1,-1,1E-6,-1,1E-6,-1,1E-6,
 11,1,1,
 3,2,9,0.1,10,0.1,
 5,5,5,5,5,5,
 13,15,2,-1

Modelo 29 – 34, modelo sencillo.

14,
 Indium extraction 1E-4 with ionquest r 801, HCl 0.012M
 9,4,
 6,1,0,1,6,
 6,1,
 -1.921,1E-4,0.0009,0.01175,0.01221,205.011,
 -1.921,1E-4,0.0015,0.01175,0.01225,483.122,
 -1.921,1E-4,0.0018,0.01175,0.01218,786.283,
 -1.921,1E-4,0.0022,0.01175,0.01226,1465.377,
 -1.921,1E-4,0.0027,0.01175,0.01231,2400.939,
 -1.921,1E-4,0.0031,0.01175,0.01236,2391.226,
 7,9,9,6,
 1,0,1,0,0,0,0,
 1,0,0,1,0,0,0,
 1,0,0,0,0,1,0,
 1,0,2,0,2,0,1,
 38,1,0,1,0,-1,0,
 6.92,3,0,1,0,-2,0,
 1.585,4,0,1,0,-3,0,
 12.3,3,2,0,-2,0,1,
 0.5339,30,4,1,7,0,1,
 0,0,0,
 8,3,-1,-1,1E-6,-1,1E-6,-1,1E-6,
 11,1,1,
 3,1,9,0.1,
 5,5,5,5,5,5,
 13,15,2,-1

Modelo 29 – 34, modelo doble.

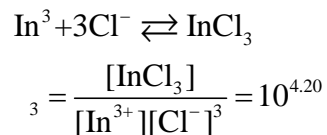
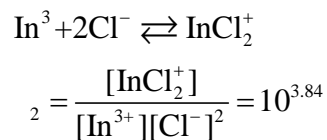
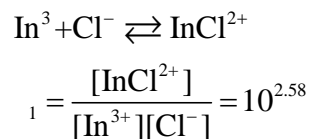
14,
 Indium extraction 1E-4 with ionquest r 801, HCl 0.012M
 9,4,
 6,1,0,1,6,
 6,1,
 -1.921,1E-4,0.0009,0.01175,0.01221,205.011,
 -1.921,1E-4,0.0015,0.01175,0.01225,483.122,
 -1.921,1E-4,0.0018,0.01175,0.01218,786.283,
 -1.921,1E-4,0.0022,0.01175,0.01226,1465.377,
 -1.921,1E-4,0.0027,0.01175,0.01231,2400.939,
 -1.921,1E-4,0.0031,0.01175,0.01236,2391.226,
 7,10,10,6,
 1,0,1,0,0,0,0,
 1,0,0,1,0,0,0,
 1,0,0,0,0,1,0,
 1,0,2,0,2,0,1,
 38,1,0,1,0,-1,0,
 6.92,3,0,1,0,-2,0,
 1.585,4,0,1,0,-3,0,
 12.3,3,2,0,-2,0,1,
 0.5339,11,3,1,6,0,1,
 0.5339,4,4,1,7,0,1,
 0,0,0,
 8,3,-1,-1,1E-6,-1,1E-6,-1,1E-6,
 11,1,1,
 3,2,9,0.1,10,0.1,
 5,5,5,5,5,5,5,
 13,15,2,-1

6.7 DIAGRAMAS DE ABUNDANCIA RELATIVA DE ESPECIES DE INDIO (III).

Los diagramas de abundancia relativa de especies se construyeron con el objetivo de conocer las especies predominantes de In(III) en la fase de alimentación a pH = 2.

Las ecuaciones y los equilibrios químicos considerados son los siguientes.

a) Diagrama $\Phi = f(\text{pCl})$



El balance de masa es el siguiente

$$C_{\text{In(III)}} = [\text{In}^{3+}] + [\text{InCl}^{2+}] + [\text{InCl}_2^+] + [\text{InCl}_3]$$

A partir de los equilibrios globales de formación se despejó el complejo formado y se sustituye en el balance de masa

$$C_{\text{In(III)}} = [\text{In}^{3+}] + {}_1[\text{In}^{3+}][\text{Cl}^-] + {}_2[\text{In}^{3+}][\text{Cl}^-]^2 + {}_3[\text{In}^{3+}][\text{Cl}^-]^3$$

Factorizando

$$C_{\text{In(III)}} = [\text{In}^{3+}] \left({}_1[\text{Cl}^-] + {}_2[\text{Cl}^-]^2 + {}_3[\text{Cl}^-]^3 \right)$$

Se define Φ

$$\Phi_{\text{In(III)}} = \frac{[\text{In}^{3+}]}{C_{\text{In(III)}}} = \left({}_1[\text{Cl}^-] + {}_2[\text{Cl}^-]^2 + {}_3[\text{Cl}^-]^3 \right)^{-1}$$

Las ecuaciones para el cálculo de las fracciones relativas Φ de los complejos se presentan a continuación:

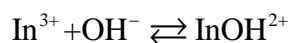
$$\text{InCl}^{2+} = \frac{[\text{InCl}^{2+}]}{C_{\text{In(III)}}} = \frac{{}_1[\text{Cl}^-]}{{}_1[\text{Cl}^-] + {}_2[\text{Cl}^-]^2 + {}_3[\text{Cl}^-]^3}$$

$$\text{InCl}_2^+ = \frac{[\text{InCl}_2^+]}{C_{\text{In(III)}}} = \frac{{}_2[\text{Cl}^-]^2}{{}_1[\text{Cl}^-] + {}_2[\text{Cl}^-]^2 + {}_3[\text{Cl}^-]^3}$$

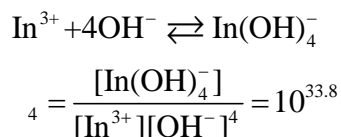
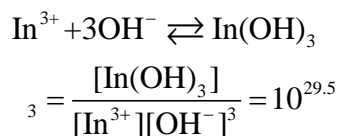
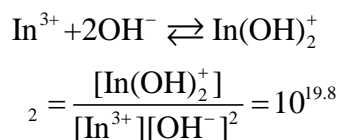
$$\text{InCl}_3 = \frac{[\text{InCl}_3]}{C_{\text{In(III)}}} = \frac{{}_3[\text{Cl}^-]^3}{{}_1[\text{Cl}^-] + {}_2[\text{Cl}^-]^2 + {}_3[\text{Cl}^-]^3}$$

b) Diagrama $\Phi = f(\text{pH})$

Los equilibrios químicos considerados son los siguientes:



$${}_1 = \frac{[\text{InOH}^{2+}]}{[\text{In}^{3+}][\text{OH}^-]} = 10^{9.9}$$



El balance de masa para In(III) es el siguiente:

$$C_{\text{In}^{3+}} = [\text{In}^{3+}] + [\text{InOH}^{2+}] + [\text{In}(\text{OH})_2^+] + [\text{In}(\text{OH})_3] + [\text{In}(\text{OH})_4^-]$$

Sustituyendo los valores de concentración de los complejos hidroxilo de In(III) por β y en función de la $[\text{OH}^-]$ queda como

$$C_{\text{In}^{3+}} = [\text{In}^{3+}] + {}_1[\text{In}^{3+}][\text{OH}^-] + {}_2[\text{In}^{3+}][\text{OH}^-]^2 + {}_3[\text{In}^{3+}][\text{OH}^-]^3 + {}_4[\text{In}^{3+}][\text{OH}^-]^4$$

Factorizando $[\text{In}^{3+}]$

$$C_{\text{In}^{3+}} = [\text{In}^{3+}] \left\langle {}_1[\text{OH}^-] + {}_2[\text{OH}^-]^2 + {}_3[\text{OH}^-]^3 + {}_4[\text{OH}^-]^4 \right\rangle$$

La fracción Φ para In(III) se define con la siguiente ecuación

$$\Phi_{\text{In}^{3+}} = \frac{[\text{In}^{3+}]}{C_{\text{In}^{3+}}} = \left\langle {}_1[\text{OH}^-] + {}_2[\text{OH}^-]^2 + {}_3[\text{OH}^-]^3 + {}_4[\text{OH}^-]^4 \right\rangle^{-1}$$

La fracción relativa de los complejos hidroxilo de In(III) se obtiene con las siguientes ecuaciones:

$$\Phi_{\text{InOH}^{2+}} = \frac{[\text{InOH}^{2+}]}{C_{\text{In}^{3+}}} = \frac{{}_1[\text{OH}^-]}{{}_1[\text{OH}^-] + {}_2[\text{OH}^-]^2 + {}_3[\text{OH}^-]^3 + {}_4[\text{OH}^-]^4}$$

$$\Phi_{\text{In}(\text{OH})_2^+} = \frac{[\text{In}(\text{OH})_2^+]}{C_{\text{In}^{3+}}} = \frac{{}_2[\text{OH}^-]^2}{{}_1[\text{OH}^-] + {}_2[\text{OH}^-]^2 + {}_3[\text{OH}^-]^3 + {}_4[\text{OH}^-]^4}$$

$$\ln(\text{OH})_3 = \frac{[\text{In}(\text{OH})_3]}{C_{\text{In}^{3+}}} = \frac{{}_3[\text{OH}^-]^3}{{}_1[\text{OH}^-] + {}_2[\text{OH}^-]^2 + {}_3[\text{OH}^-]^3 + {}_4[\text{OH}^-]^4}$$

$$\ln(\text{OH})_4 = \frac{[\text{In}(\text{OH})_4^-]}{C_{\text{In}^{3+}}} = \frac{{}_4[\text{OH}^-]^4}{{}_1[\text{OH}^-] + {}_2[\text{OH}^-]^2 + {}_3[\text{OH}^-]^3 + {}_4[\text{OH}^-]^4}$$

Es posible tener las ecuaciones anteriores en función de $[\text{H}^+]$, utilizando el valor de K_w , sin embargo esta propuesta no se muestra dado que se complican las ecuaciones. Para obtener el diagrama de Φ en función de pH se utilizó la ecuación $\text{pH} + \text{pOH} = 14$.

Los diagramas de $\Phi = f(\text{pCl})$, $f(\text{pH})$ se muestran a continuación, en donde Φ_0 , Φ_1 , Φ_2 , Φ_3 y Φ_4 representan las fracciones de las especies de $\text{In}(\text{III})$ con 0, 1, 2, 3 aniones cloruro o hidroxilo según sea el caso.

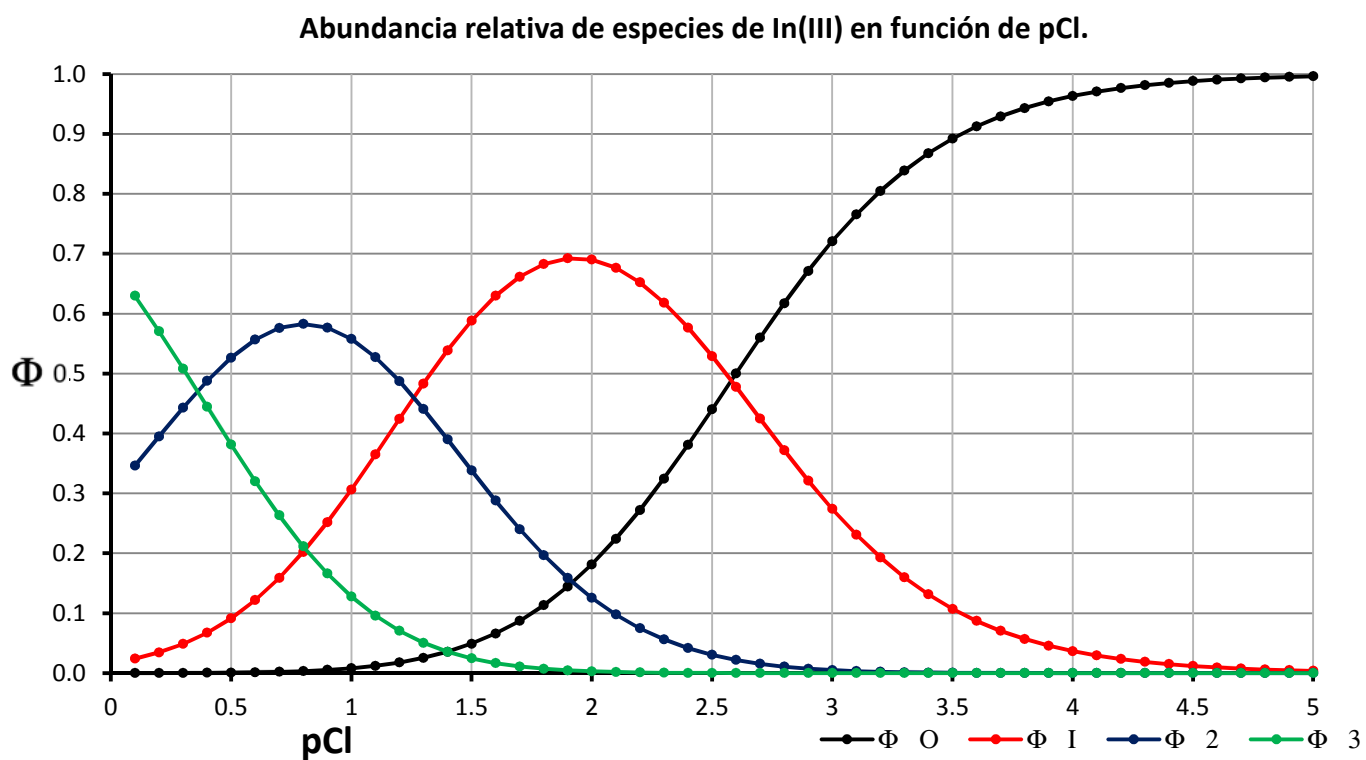


Figura 10. 8 Diagrama de abundancia relativa de especies de $\text{In}(\text{III})$ en función de pCl .

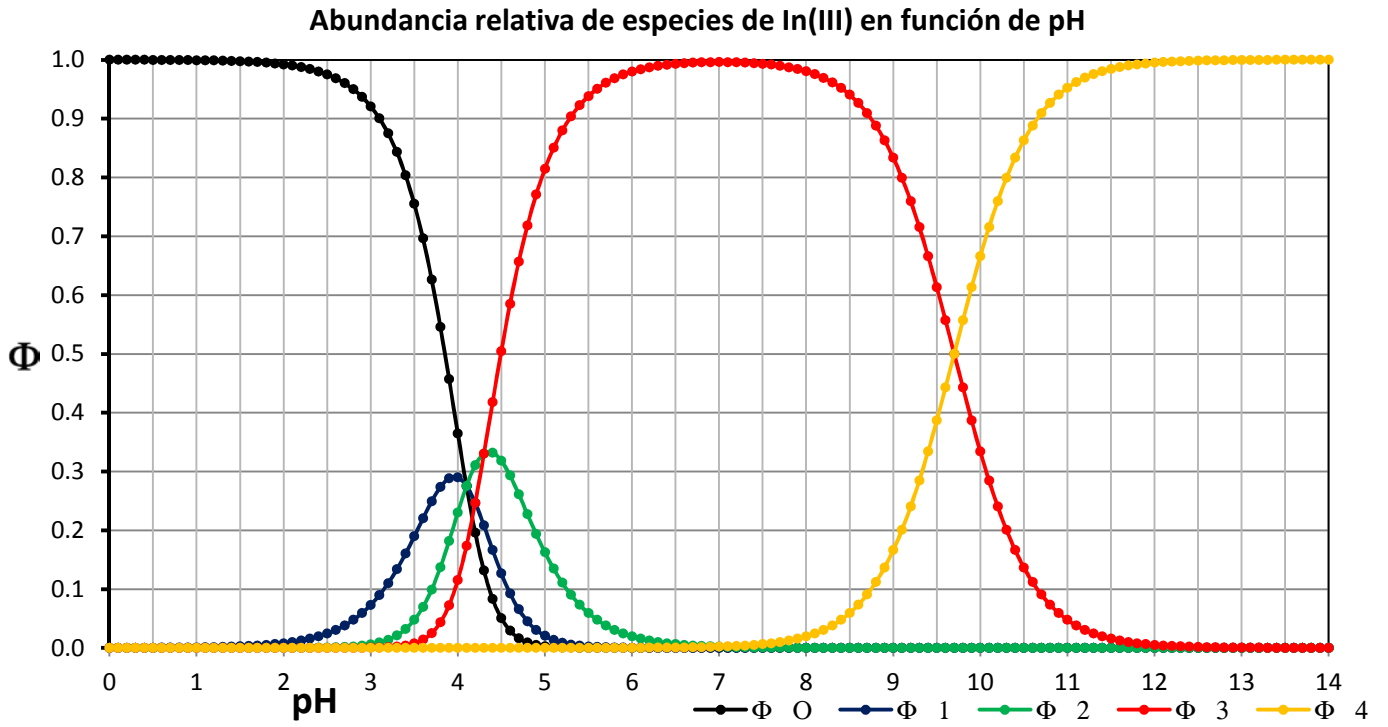


Figura 10. 9 Diagrama de abundancia relativa de especies de In(III) en función de pH.

CAPÍTULO VII

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Biomimetics. Biologically inspired technologies, Ed. Yoseph Bar – Cohen, Taylor and Francis Group CRC Press, USA, 2006.
- [2] Biología celular y molecular. Conceptos y experimentos, Karp G., McGraw Hill, 4ª ed., 2006, México D.F.
- [3] J.A. Moulijn, A. Stankiewicz, Process Intensification: Transforming chemical engineering, Chemical Engineering Progress, 96 (1), (2000) 22 – 34.
- [4] Kislik V. S., Liquid membranes, Elsevier Science, Oxford R.U., 2010.
- [5] Jorge A. Arizmendi Sánchez, Nuevas tecnologías en procesos químicos, Ciencia y Desarrollo, 2006, No.197, vol. 32, Julio, 2006, México, 18 – 24.
- [6] Rodríguez de San Miguel E., Extracción de cationes metálicos de medios concentrados en ácido con membranas líquidas soportadas, Tesis de doctorado, UNAM, 1998.
- [7] Encyclopedia of chemical technology, vol. 16, 4th ed., Wiley – Interscience Publication, USA, 1995.
- [8] Josefina de Gyves, Eduardo Rodriguez de San Miguel, Metal Ion Separations by Supported Liquid Membranes, Ind. Eng. Chem. Res., 38, (1999) 2182 – 2202.
- [9] M.F. San Román, E. Bringas, R. Ibañez, I. Ortiz, Liquid membrane technology: fundamentals and review of its applications, J. Chem. Technol. Biotechnol., (2010) 85: 2 – 10.
- [10] Pier R. Danesi, Separation of metal species by supported liquid membranes, Sep. Sci. Technol., 19 (11 & 12), (1984 – 1985) 857 – 894.
- [11] A.M. Neplenbroek, D. Bargeman, C.A. Smolders, Supported liquid membranes: instability effects, J. Membr Sci., 67, (1992) 121 – 132.
- [12] Takeuchi H., Takahashi K., Goto W., Some observations on the stability of supported liquid membranes, J. Membr., Sci., 34, (1987) 19 – 31.
- [13] Szpakowska M., Nagy O.B., Stability of supported liquid membranes containing Acorga P-50 as carrier, J. Membr. Sci., 129, (1997) 251 – 61.
- [14] Wieczorek P., Tomaszewska M., Transport of aminoacids through liquid membranes supported on novel poly(vinylidene fluoride) porous flat sheet matrix, Solvent Extr. Ion. Exc., 15, (1997) 879 – 94.

- [15] Zha F. F., Fane A. G., Fell C. J. D., Schofield R. W., Critical displacement pressure of a supported liquid membrane, *J. Membr. Sci.*, 75, (1992) 69 – 80.
- [16] Shinbo T., Yamaguchi T., Yanagishita H., Sakaki K., Kiatmoto D., Sugiura M., Supported liquid membranes for enantioselective transport of aminoacid mediated by chiral crown ether – Effect of membrane solvent on transport rate and membrane stability, *J. Membr. Sci.*, 84, (1993) 241 – 248.
- [17] Neplenbroek A.M., Bargeman D., Smolders C.A., Supported liquid membranes: Instability effects, *J. Membr. Sci.*, 67, (1992) 121 – 132.
- [18] Lamb J.D., Bruening R. L., Izatt R. M., Hirashima Y., Tse P. – K., Christensen J. J., Characterization of a supported liquid membrane for macrocycle – mediated selective cation transport, *J. Membr. Sci.*, 37, (1988) 13 – 26.
- [19] Saito T., Deterioration of liquid membrane and its improvement in permeation transport of Zn (II) ion through a supported liquid membrane containing a Bath – ocuproine., *Sep. Sci. Technol.*, 27, (1992) 1 – 9.
- [20] Deblay P., Delepine S., Minier M., Renon H., Selection of organic phases for optimal stability and efficiency of flat – sheet supported liquid membranes, *Sep. Sci. Technol.*, 26, (1991) 97 – 116.
- [21] M. Sugiura, M. Kikkawa, S. Urita, Effect of plasticizer on carrier – mediated transport of zinc ion through cellulose triacetate membranes, *Sep. Sci. Technol.*, 22 (11), (1987) 2263 – 2268.
- [22] L.D. Nghiem, P. Mornane, I.D. Potter, J.M. Perera, R.W. Cattrall, S.D. Kolev, Extraction and transport of metal ions and small organic compounds using polymer inclusion membranes (PIMs), *J. Membr. Sci.*, 281, (2006) 7 – 41.
- [23] J.S. Gardner, J.O. Walker, J.D. Lamb, Permeability and durability effects of cellulose polymer variation in polymer inclusion membranes, *J. Membr. Sci.*, 229, (2004) 87 – 93.
- [24] M.I.G.S. Almeida et al., Recent trends in extraction and transport of metal ions using polymer inclusion membranes (PIMs), *J. Membr. Sci.*, 415 – 416, (2012) 9 – 23.
- [25] F. Liu, N.A. Hashim, Y. Liu, M.R.M. Abed, K. Li, Progress in the production and modification of PVDF membranes, *J. Membr. Sci.*, 375, (2011) 1 – 27.
- [26] I.L. Jenkins, Solvent extraction chemistry in the atomic energy industry – a review, *Hydrometallurgy*, 4 (1), (1979) 1 – 20.
- [27] M. Sugiura, Coupled – ion transport through a solvent polymeric membrane, *J. Colloid Interf. Sci.*, 81 (2), (1981) 385 – 389.

- [28] J.D. Lamb, A.Y. Nazarenko, J.C. Uenishi, H. Tsukube, Silver(I) ion – selective transport across polymer inclusion membranes containing new pyridino – and bipyridino – podands, *Anal. Chim. Acta*, 373 (2/3), (1998) 167 – 173.
- [29] O. Arous , H. Kerdjoudj, P. Seta, Comparison of carrier – facilitated silver(I) and copper(II) ions transport mechanisms in a supported liquid membrane and in a plasticized cellulose triacetate membrane, *J. Membr. Sci.*, 241 (2), (2004) 177 – 185.
- [30] J.S. Kim, S.H. Lee, S.H. Yu, M.H. Cho, D.W. Kim, S.G. Kwon, E.H. Lee, Calix[6]arene bearing carboxylic acid and amide groups in polymeric CTA membrane, *Bull. Kor. Chem. Soc.*, 23 (8), (2002) 1085 – 1088.
- [31] T.G. Levitskaia, J.D. Lamb, K.L. Fox, B.A. Moyer, Selective carrier – mediated cesium transport through polymer inclusion membranes by calyx[4]arene – crown – 6 carriers from complex aqueous mixtures, *Radiochim. Acta*, 90 (I), (2002) 43 – 52.
- [32] J.S. Gardner, Q.P. Peterson, J.O. Walker, B.D. Jensen, B. Adhikary, R.G. Harrison, J.D. Lamb, Anion transport through polymer inclusion membranes facilitated by transition metal containing carriers, *J. Membr. Sci.*, 277, (2006) 165 – 176.
- [33] P.J. Flory, *Principles of polymer chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, 1953.
- [34] J.K. Sears, J.R. Darby, *Technology of plasticizers*, John Wiley & Sons, New York, 1982, 1174.
- [35] R.S. Barshtein, G.A. Kotlyarevskii, The mechanism of plasticization of poly(vinyl chloride), *Plasticheskie Massy*, 7, (1965) 13 – 14.
- [36] R.S. Barshtein, G.A. Kotlyarevskii, Plasticizers for poly(vinyl chloride) and its copolymers, *Plasticheskie Massy*, 2, (1961) 57 – 60.
- [37] A. Gherrou, H. Kerdjoudj, R. Molinari, P. Seta, Preparation and characterization of polymeric plasticized membranes (PPM) embedding a crown ether carrier application to copper ions transport, *Mater. Sci. Eng. C*, 25 (4), (2005) 436 – 443.
- [38] S.P. Kusumocahyo, T. Kanamori, K. Sumaru, S. Aomatsu, H. Matsuyama, M. Teramoto, T. Shinbo, Development of polymer inclusion membranes based on cellulose triacetate: carrier – mediated transport of cerium(III), *J. Membr. Sci.*, 244 (1/2), (2004) 251 – 257.
- [39] P.K. Mohapatra, P.N. Pathak, A. Kelkar, V.K. Manchanda, Novel polymer inclusion membrane containing macrocyclic ionophore for selective removal of strontium from nuclear waste solution, *New J. Chem.*, 28 (8), (2004) 1004 – 1009.

- [40] M. Sugiura, Effect of polyoxyethylene n – alkyl ethers on carrier – mediated transport of lanthanide ions through cellulose triacetate membranes, *Sep. Sci. Technol.*, 27 (2), (1992) 269 – 276.
- [41] C. Fontas, R. Tayeb, S. Tingry, M. Hidalgo, P. Seta, Transport of platinum(IV) through supported liquid membrane (SLM) and polymeric plasticized membrane (PPM), *J. Membr. Sci.*, 263 (1 – 2), (2005) 96 – 102.
- [42] J. de Gyves, A.M. Hernandez – Andaluz, E.R.D.S. Miguel, LIX(R) – loaded polymer inclusion membrane for copper(II) transport 2. Optimization of the efficiency factors (permeability, selectivity and stability) for LIX(R) 84 – I, *J. Membr. Sci.*, 268 (2), (2006) 142 – 149.
- [43] E.R. de San Miguel, J.C. Aguilar, J. de Gyves, Structural effects on metal ion migration across polymer inclusion membranes: Dependence of transport profiles on nature of active plasticizer, *J. Membr. Sci.*, 307, (2008) 105 – 116.
- [44] C.A. Kozłowski, W. Walkowiak, Transport of Cr(VI), Zn(II) and Cd(II) ions across polymer inclusion membranes with tridecyl(piridine) oxide and tri – n – octylamine, *Sep. Sci. Technol.*, 39 (13), (2004) 3127 – 3141.
- [45] Y.M. Scindia, A.K. Pandey, A.V.R. Reddy, Coupled – diffusion transport of Cr(VI) across anion – exchange membranes prepared by physical and chemical immobilization methods, *J. Membr. Sci.*, 249 (1/2), (2005) 143 – 152.
- [46] A. Gherrou, H. Kerdjoudj, R. Molinari, P. Seta, E. Drioli, Fixed sites plasticized cellulose triacetate membranes containing crown ethers for silver(I), copper(II) and gold(III) ions transport, *J. Membr. Sci.*, 228 (2), (2004) 149 – 157.
- [47] J.Y. Xu, L.J. Wang, W. Shen, R. Paimin, X.G. Wang, The influence of the interior structure of Aliquat 336/PVC membranes to their extraction behavior, *Sep. Sci. Technol.*, 39 (15), (2004) 3527 – 3539.
- [48] L. Wang, R. Paimin, R.W. Cattrall, S. Wei, S.D. Kolev, The extraction of cadmium(II) and copper(II) from hydrochloric acid solutions using an Aliquat 336/PVC membranes, *J. Membr. Sci.*, 176 (1), (2000) 105 – 111.
- [49] S.D. Kolev, G. Argiropoulos. R.W. Cattrall, I.C. Hamilton, R. Paimin, Mathematical modelling of membrane extraction of gold(III) from hydrochloric acid solutions, *J. Membr. Sci.*, 137 (1/2), (1997) 261 – 269.

- [50] W. Walkowiak, R.A. Bartsch, C. Kozlowski, J. Gega, W.A. Charewicz, B. Amiri – Eliasi, Separation and removal of metal ionic species by polymer inclusion membranes, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 246 (3), (2000) 643 – 650.
- [51] C.A. Kozlowski, W. Walkowiak, Applicability of liquid membranes in chromium(VI) transport with amines as ion carriers, *J. Membr. Sci.*, 226 (1/2), (2005) 143 – 150.
- [52] R. Tayeb, C. Fontas, M. Dhahbi, S. Tingry, P. Seta, Cd(II) Transport across supported liquid membranbes (SLM) and polymeric plasticized membranes (PPM) mediated by Lasalocid A, *Sep. Purif. Technol.*, 42 (2), (2005) 189 – 193.
- [53] A.J. Schow, R.T. Peterson, J.D. Lamb, Polymer inclusion membranes containing macrocyclic carriers for use in cation separations, *J. Membr. Sci.*, 111 (2), (1996) 291 – 295.
- [54] J.S. Kim, S.K. Kim, J.W. Ko, E.T. Kim, S.H. Yu, M.H. Cho, S.G. Kwon, E.H. Lee, Selective transport of cesium ion in polymeric CTA membrane containing calixcrown ethers, *Talanta*, 52 (6), (2000) 1143 – 1148.
- [55] J.S. Kim, S.K. Kim, M.H. Cho, S.H. Lee, J.Y. Kim, S.G. Kwon, E.H. Lee, Permeation of silver ion through polymeric CTA membrane containing acyclic polyether bearing amide and amine end group, *Bull. Kor. Chem. Soc.*, 22 (10), (2001) 1076 – 1080.
- [56] S.C. Lee, J.D. Lamb, M. Cai, J.T. Davis, Cs⁺ and Ba²⁺ selective transport by a novel sel – assembled isoguanosine ionophore through polymer inclusion and bulk liquid membranes, *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.*, 40 (1/2), (2001) 51 – 57.
- [57] T.G. Levitskaia, D.M. Macdonald, J.D. Lamb, B.A. Moyer, Prediction of the carrier – mediated cation flux through polymer inclusion membranes via fundamental thermodynamic quantities: complexation study of bis(dodecyloxy)calyx[4]arene – crown – 6 with alkali metal cations, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2 (7), (2000) 1481 – 1491 .
- [58] K.C. Sole, A.M. Feather, P.M. Cole, Solvent extraction in southern Africa: an update of some recent hydrometallurgical developments, *Hidrometallurgy*, 78 (1/2), (2005) 52 – 78.
- [59] H.P. Gregor, C.D. Gregor, Synthetic – Membrane Technology, *Scientific American*, 239 (1), (1978) 112 – 128
- [60] G. Argiropoulos, R.W. Cattrall, I.C. Hamilton, S.D. Kolev, R. Paimin, The study of a membrane for extracting gold(III) from hydrochloric acid solutions, *J. Membr. Sci.*, 138 (2), (1998) 279 – 285.

- [61] A.Y. Nazarenko, J.D. Lamb, Selective transport of lead(II) and strontium(II) through a crown ether – based polymer inclusion membrane containing dialkylnaphtalenesulfonic acid, *J. Inclusion Phenom.*, 29 (3/4), (1997) 247 – 258.
- [62] M. Sugiura, M. Kikkawa, S. Urita, Carrier – mediated transport of rare earth ions through cellulose triacetate membranes, *J. Membr. Sci.*, 42 (1/2), (1989) 47 – 55.
- [63] Y. Inoue, *Mechanistic Principles of Liquid Membrane Transport in Liquid Membranes: Chemical Applications*, Ed. CRC, USA, 1990.
- [64] R. Kumar, A. Pandey, M. K. Sharma, L.V. Panucker, S. Sodaye, G. Suresh, S.V. Ramagiri, J.R. Bellare, A. Goswami, Diffusional transport of ions in plasticized anion – exchange membranes, *J. Phys. Chem. B*, 115, (2011) 5856 – 5867.
- [65] T.A. Munro, B.D. Smith, Facilitated transport of amino acids by fixed – site jumping, *Chem. Commun.*, (1997) 2167 – 2168.
- [66] J.A. Riggs, B.D. Smith, Facilitated transport of small carbohydrates through plasticized cellulose triacetate membranes. Evidence for fixed – site jumping transport mechanism, *J. Am. Chem. Soc.*, 119, (1997) 2765 – 2766.
- [67] P. Lacan, C. Guizard, P. Le Gall, D. Wettling, L. Cot, Facilitated transport of ions through fixed – site carrier membranes derived from hybrid organic – inorganic materials, *J. Membr. Sci.*, 100, (1995) 99 – 109.
- [68] Y. Murai, S. Asaoka, M. Yoshikawa, Polymeric pseudo – liquid membrane as a stable liquid membrane – Evidence for carrier – diffusion mechanism, *J. Membr. Sci.*, 380, (2011) 216 – 222.
- [69] A.J. Schow, R.T. Peterson, J.D. Lamb, Polymer inclusion membranes containing macrocyclic carriers for use in cation separations, *J. Membr. Sci.*, 111, (1996) 291 – 295.
- [70] K.M. White, B.D. Smith, P.J. Duggan, S.L. Sheahan, E.M. Tyndall, Mechanism of facilitated saccharide transport through plasticized cellulose triacetate membranes, *J. Membr. Sci.*, 194, (2001) 165 – 175.
- [71] A.M. Alfantazi, R.R. Moskalyk, Processing of indium: a review, *Minerals Engineering*, 16, (2003) 687 – 694.
- [72] Mineral commodity summaries 2013, U.S. Geological Survey, January, (2013) 74 – 75.
- [73] A.P. Paiva, Recovery of indium from aqueous solutions by solvent extraction, *Sep. Sci. Technol.*, 36 (7), (2001) 1395 – 1419.

- [74] M. Rahman, C. S. Brazel, The plasticizer market: an assessment of traditional plasticizers and research trends to meet new challenges, *Prog. Polym. Sci.*, 29, (2004) 1223 – 1248.
- [75] J. Buffle and N. Parthasarathy, In situ monitoring of aquatic systems chemical analysis and speciation. IUPAC Series on analytical and physical chemistry of environmental systems, Vol. 6, 2000.
- [76] Rodríguez de San Miguel E., Garduño – García A., Aguilar J.C., de Gyves J., Gold(III) transport through polymer inclusion membranes: Efficiency factors and pertraction mechanism using Kelex 100 as carrier, *In. Eng. Chem. Res.*, 46, (2007) 2861 – 2869.
- [77] Rodríguez de San Miguel E., Monroy – Barreto M., Aguilar J.C., Ocampo A. L., de Gyves J., Structural effects on metal ion migration across polymer inclusion membranes: Dependence of membrane properties and transport profiles on the weight and volumen fractions of the components, *J. Membr. Sci.*, 379, (2011) 416 – 425.
- [78] Rodríguez de San Miguel E., Estudio del equilibrio de extracción de In(III) de medios concentrados en HCl con ADOGEN 364 sobre membranas líquidas de soporte sólido, Tesis de maestría, UNAM, 1994.
- [79] Ballinas Casarrubias Ma. De Lourdes, Contribución al estudio de la permutación de In(III) en membranas líquidas soportadas utilizando D2EHPA como acarreador químico, Tesis de maestría, UNAM, 1998.
- [80] Fu X., Hu Z., Liu Y., Golding J.A., Extraction of sodium in bis(2,44 – trimethylpentyl) phosphinic acid “CYANEX 272 TM: Basic constants and extraction equilibria, *Solvent extraction and Ion exchange*, 8 (4&5), (1990) 573 -575.
- [81] O'Rourke M., Duffy N., De Marco R., Potter I., Electrochemical Impedance Spectroscopy - A simple method for the characterization of polymer inclusion membranes containing Aliquat 336, *Membranes*, 1, (2011) 132 – 148.
- [82] Monroy Barreto M., Caracterización de las membranas poliméricas de inclusión para la separación de indio, Tesis de maestría, UNAM, 2002.
- [83] Kebiche –Sendhadji O., Mansouri L., Tingry S., Seta P., Benamor M., Facilitated Cd(II) transport across CTA polymer inclusion membrane using anion (Aliquat 336) and cation (D2EHPA) metal carriers, *J. Membr. Sci.*, 310, (2008) 438 – 445.
- [84] J. Saji, M.L.P. Reddy, Selective extraction and separation of Titanium(IV) from multivalent metal chloride solutions using 2-ethylhexyl phosphonic acid mono – 2 – ethylhexyl ester, *Sep. Sci. Technol.*, 38 (2), (2003) 427 – 441.

- [85] <http://metals.about.com/od/properties/a/Metal-Profile-Indium.htm>
- [86] M. Moyer, C. Storrs, How much is left?, Scientific American, Vol. 303, No. 3, (2010) 74 – 81.
- [87] Mineral commodity summaries 2010, U.S. Geological survey, June, (2012) 35.1 – 35.5.
- [88] <http://toxamb.pharmacy.arizona.edu/c1-1-2-1.html>.
- [89] <http://www.bionova.org.es/biocast/tema12.htm>.
- [90] <http://vaca.agro.uncor.edu/~biocel/teorico%203.pdf>
- [91] <http://www.rpi.edu/dept/chem-eng/Biotech-Environ/patillo/membrane.biochem/mem.types.html>
- [92] <http://www.netl.doe.gov/technologies/coalpower/ewr/co2/pubs/5312-43085%20MTR%20spiral-wound%20polymeric%20membrane.pdf>
- [93] <http://depa.pquim.unam.mx/labcorr/libro/Mannual-EIS-IMP-UNAM.PDF>
- [94] Mineral commodity summaries 2014, U.S. Geological Survey, February, (2014) 74 – 75.
- [95] Skoog D.A., Holler F.J., Crouch S.R., Principios de análisis instrumental, 6ª ed., Cengage Learning, México D.F., 2008.
- [96] Hernández H. L., González P. C., Introducción al análisis instrumental, Ed. Ariel Ciencia, Barcelona España, 2002.
- [97] Sogorb S. M.A., Vilanova G. E., Técnicas analíticas de contaminantes químicos, Ed. Díaz de Santos, España, 2004.
- [98] Pejčić B., De Marco R., Impedance spectroscopy: Over 35 years of electrochemical sensor optimization, Electrochimica Acta, 51, (2006) 6217 – 6229.
- [99] Su – Moon P., Yoo J.S., Electrochemical impedance spectroscopy for better electrochemical measurements Analytical Chemistry, November 1, (2003), 455A – 461 A.
- [100] Faraldos G. M., Faraldos G. C., Técnicas de análisis y caracterización de materiales, Consejo superior de investigaciones científicas, Madrid España, 2012.
- [101] Albella J.M., Cintas A.M., Miranda T., Serratos J. M., Introducción a la ciencia de materiales, Consejo superior de investigaciones científicas, Madrid España, 1993.
- [102] http://www.perkinelmer.com/CMSResources/Images/44-153474BRO_Spotlight_Family.pdf
- [103] Autoimage microscope. Techniques and maintenance guide, PerkinElmer, United Kingdom, 2000.

[104] Liem D. H., High – speed computers as a supplement to graphical methods, *Acta Chem. Scan.*, 25 (1971), 1521 – 1534.

[105] Liem D. H., *Proc. Int. Solv. Extr. Conf., ISEC 80, Liege Belgium*, (1980) 80 – 142.

[106] Rodriguez de San Miguel, De Gyves J., Valiente M, Muñoz M, Aplicación del programa LETAGROP – DISTR al análisis de datos en equilibrios de extracción líquido – líquido, *Educación química*, 5[4], México, (1994), 224 – 228.