



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

TRANSPORTE DE VANADIO (V) UTILIZANDO MEMBRANAS
POLIMÉRICAS DE INCLUSIÓN

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. PABLO DANILO CARRERA OSCULLO

TUTOR DR. EDUARDO RODRÍGUEZ DE SAN MIGUEL GUERRERO

FACULTAD DE QUÍMICA

CIUDAD DE MÉXICO, ENERO 2017



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE	Dr. Joaquín Palacios Alquisira
VOCAL	Dra. Patricia Guadarrama Acosta
VOCAL	Dr. Julio César Aguilar Cordero
VOCAL	Dra. Flora Emperatriz Mercader Trejo
SECRETARIO	Dr. José Juan Escobar Chávez

LUGAR DONDE SE DESARROLLÓ EL TRABAJO

Laboratorio 113, Departamento de Química Analítica, División de Estudios de Posgrado, Edificio B, Facultad de Química, UNAM, C.U.

TUTOR:

Dr. Eduardo Rodríguez de San Miguel Guerrero

SUSTENTANTE:

Q. Pablo Danilo Carrera Oscullo

CONGRESOS

Una parte de los resultados de este trabajo fueron presentados en:

X Congreso Iberoamericano en Ciencia y Tecnología de Membrana y en el VI Congreso Nacional de la Sociedad de Ciencia y Tecnología de Membranas, A.C., celebrados en la Ciudad de México del 22 al 25 de Mayo de 2016. Título del trabajo: “Transport of vanadium(V) through polymer inclusion membranes”, modalidad póster. Autores: Pablo Danilo Carrera Oscullo, Eduardo Rodríguez de San Miguel, Josefina de Gyves.

15th Workshop on Progress in Trace Metal Speciation for Environmental Analytical Chemistry - TraceSpec 2016, celebrados en Gdansk, Polonia del 4 al 7 de Septiembre de 2016. Título del trabajo: “A polymer inclusion membrane device for sampling of vanadium from waters”, modalidad póster. Autores: Eduardo Rodríguez de San Miguel Guerrero, Pablo D. Carrera Oscullo, Josefina de Gyves y Marciniak

AGRADECIMIENTOS

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

- Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM)
- Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas-UNAM
- Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada durante los estudios de Maestría. Número de becario 335975
- Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo económico para el proyecto 2011CB167148

Al Dr. Eduardo Rodríguez de San Miguel Guerrero, por aceptarme en su grupo de trabajo. Muchas gracias por su generosidad, su tiempo, su paciencia, y todo el apoyo brindado para el desarrollo de este proyecto.

A la Dra. Josefina de Gyves, por permitirme trabajar en su Laboratorio. Muchas gracias por todo su apoyo y paciencia.

A la Q. Nadia Munguía Acevedo, por los servicios técnicos y valiosa ayuda durante la realización de este proyecto. Muchas gracias por toda su amabilidad que me hizo sentir como en casa.

A Ulrich Briones-Guerash y Erick Rodríguez por todos sus consejos, enseñanzas y experiencias, que fueron de gran ayuda durante el desarrollo de este proyecto. Muchísimas gracias por todo.

A todas las personas que trabajan el Posgrado en Ciencias Químicas. Muchas gracias por toda su amabilidad e invaluable ayuda.

A todos los miembros del Jurado por sus acertadas e invaluable sugerencias.

A todos mis amigos del Laboratorio 113: Ulrich Briones, Erick Rodríguez, René González, Juan Manuel Vargas, Vicente Esquivel, Alejandro Gutiérrez, León Mendoza, Juan Carlos Ruiz, Ana Lilia Ocampo, Lucía Mora, Arturo Matencio, Armando Martínez, Jennifer García y Alejandro Mancilla. Muchas gracias por su amistad, consejos y su infinita amabilidad.

A mis padres Alberto y Teresa, que me han dado todo y sin los cuales no estaría aquí. Muchas gracias por todo.

A mis hermanos Wilson y Diego, a mis cuñadas Carina y Tatiana, a mis sobrinos Mateo y Andrea, a mi prima Jenny. Muchas gracias por estar siempre pendientes de mí.

A mis amigos ecuatorianos: Carlos Cevallos, Daniel Zurita, Amanda Cevallos, Fernando Novillo, Milton Villacís, Katty Vaca, Gustavo Martínez, Anita Yáñez, Carolina Vega e Isabel Silva. Muchas gracias por su amistad y por todos los momentos compartidos en la CDMX.

A mis amigos: Nerea Olvera, Karen Bolaños, Daniel Páez, Viridiana Maturano, Miguel Taco, Vanessa Martínez, Gaby Salazar, Verónica Mizquero, Geovanna Checa, Yadira Ruiz, Gabriel Marcillo y Ximena Vergara. Muchas gracias por su amistad y por estar pendientes de mí. Fueron un gran apoyo durante esta aventura.

TABLA DE CONTENIDO

1	INTRODUCCIÓN	1
2	ANTECEDENTES.....	3
2.1	Vanadio	3
2.2	Extracción	5
2.3	Membranas.....	6
2.3.1	Definición.....	6
2.3.2	Membranas líquidas.....	8
2.3.3	Membranas poliméricas de inclusión (Polymer inclusion membranes).....	12
2.3.4	Separación de vanadio mediante membranas.....	18
2.3.5	Mecanismo de transporte.....	20
2.3.6	Flujo y permeabilidad.....	22
3	OBJETIVOS.....	25
3.1	Objetivo general.....	25
3.2	Objetivos particulares	25
4	HIPÓTESIS.....	25
5	METODOLOGÍA	26
5.1	Reactivos.....	26
5.1.1	Membranas	26
5.1.2	Disoluciones	26
5.1.3	Estándares.....	26
5.2	Equipos	26
5.3	Procedimiento experimental	27
5.3.1	Preparación de las membranas	27
5.3.2	Experimentos de transporte	27

5.3.3	Experimentos de selectividad	29
5.3.4	Experimentos influencia de ácidos húmicos	29
5.3.5	Experimentos de preconcentración.....	29
5.3.6	Determinación de especies metálicas por espectroscopía de absorción atómica por flama (FAAS).....	31
6	RESULTADOS.....	32
6.1	Selección de la fase de recuperación	32
6.2	Efecto de la concentración de extractante.....	37
6.3	Efecto de la concentración de plastificante.....	39
6.4	Efecto de la concentración de vanadio.....	41
6.5	Efecto del pH de la fase de alimentación.....	43
6.6	Mecanismo de transporte.....	47
6.7	Selectividad.....	50
6.8	Influencia de ácidos húmicos.....	54
6.9	Estabilidad	57
6.10	Preconcentración.....	59
7	CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS.....	64
8	REFERENCIAS	66

LISTA DE ABREVIATURAS

2-NPOE	2-nitrofenil octil éter
A	Área de la membrana
Alamina 336	Tricaprilamina
Aliquat 336	Cloruro de tri-octil-metil amonio
BLM	Membrana líquida de bulto
CH ₂ Cl ₂	Diclorometano
CTA	Triacetato de celulosa
Cyanex 923	Mezcla de óxidos de fosfina
D2EHPA	Ácido di(2-etil-hexil) fosfórico
E	Eficiencia de extracción
ELM	Membrana líquida de emulsión
EPA	Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos
F	Factor de preconcentración
FAAS	Espectroscopía de absorción atómica de flama
FTIR	Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier
HA	Ácidos húmicos
J	Flujo
K ₂ Cr ₂ O ₇	Dicromato de potasio
[M] _{a,t}	Concentración del soluto en la fase de alimentación al tiempo t
[M] _{a,0}	Concentración inicial del soluto en la fase de alimentación

$[M]_{r,t}$	Concentración del soluto en la fase de recuperación al tiempo t
MEDUSA	Make equilibrium diagrams using sophisticated algorithms
MES	Ácido 4-morfolinoetanosulfónico
NaOH	Hidróxido de sodio
NH ₃	Amoniacó
NH ₄ VO ₃	Metavanadato de amonio
$n_{a,0}$	Moles iniciales del soluto en la fase de alimentación
n_a	Moles del soluto en la fase de alimentación
n_r	Moles del soluto en la fase de recuperación
P _a	Permeabilidad en la fase de alimentación
P _r	Permeabilidad en la fase de recuperación
PIM	Membrana polimérica de inclusión
PVC	Poli(cloruro de vinilo)
SLM	Membrana líquida soportada
TBP	Tri-n-butil fosfato
TOA	Tri n-octilamina
TRIS	Tris(hidroximetil) amino metano
V	Vanadio
V _a	Volumen fase de alimentación
V _r	Volumen fase de recuperación
V ₂ O ₅	Pentóxido de vanadio

1 INTRODUCCIÓN

La actividad industrial es una fuente importante de riqueza pero presenta dos problemas fundamentales: el agotamiento de los recursos naturales y la contaminación del medio ambiente. La contaminación presente en los efluentes industriales puede ser de muy diversa naturaleza, teniendo un interés especial la provocada por metales tóxicos. Un problema fundamental de los metales tóxicos es que tienden a acumularse en los seres vivos causando diferentes enfermedades. Por otra parte, algunos metales tóxicos suelen tener asociado un valor añadido elevado que hace deseable su recuperación con fines de reutilización en alguna aplicación industrial [1].

Entre los metales tóxicos, el vanadio es un contaminante común en efluentes industriales, ya que es usado ampliamente en industrias que producen aleaciones de acero de alta resistencia, textiles, catalizadores, cerámicas, vidrio y pesticidas [2, 3]. Debido a la limitada disponibilidad de las fuentes primarias que contienen este metal, muchos países prestan gran atención a la utilización integral de los recursos secundarios [4].

Las tecnologías tradicionales de remoción de metales, como la floculación y la precipitación, presentan algunos problemas que reducen su eficiencia cuando la disolución acuosa tiene una composición compleja, o cuando la concentración de metales es muy baja. Debido a lo anterior, se utilizan tecnologías de extracción líquido-líquido, intercambio iónico y adsorción en el tratamiento de efluentes líquidos para incrementar la selectividad y eficiencia de la descontaminación [5].

La extracción líquido-líquido presenta como desventajas que requiere cantidades grandes de extractantes y el uso de disolventes potencialmente dañinos. Para contrarrestar estas desventajas se ha propuesto el uso de las membranas líquidas, en especial las membranas líquidas soportadas (SLMs, por sus siglas en inglés), en las cuales, el extractante y el disolvente se encuentran absorbidos en una membrana polimérica porosa. Estas membranas requieren cantidades menores de extractantes, y además permiten realizar la extracción y re-extracción en un solo paso [6]. Estas membranas exhiben una estabilidad baja debido a la pérdida del extractante. Para evitar este problema se ha recurrido al uso de las

membranas poliméricas de inclusión (PIMs, por sus siglas en inglés), en las cuales el extractante se inmoviliza dentro de una red polimérica [7] .

En particular, en la separación del vanadio se han usado diversos extractantes comerciales, entre los cuales se distinguen diversas aminas. Es así que en la literatura se reporta el empleo de Aliquat 336 (una mezcla de sales de amonio cuaternarias) con membranas líquidas soportadas (SLMs) [8, 9, 10, 11]; no obstante, hasta la fecha no se había estudiado la extracción de vanadio utilizando membranas poliméricas de inclusión (PIMs), siendo éste el objetivo del presente proyecto. Una PIM se prepara con un polímero base que le provee resistencia mecánica, un extractante que es el encargado de transportar a las especies metálicas, y un plastificante que le imparte elasticidad. La especie metálica que se desea separar se encuentra originalmente en una disolución acuosa denominada fase de alimentación, y se la desea transportar hacia otra disolución acuosa denominada fase de recuperación.

En el presente trabajo se investigaron los efectos de diferentes parámetros como composición de la membrana, pH de la fase de alimentación, concentración de la fase de alimentación, y composición de la fase de recuperación, para determinar su influencia en el transporte de V(V). Además, se estudió la recuperación selectiva de V(V) en presencia de Cr(VI), la influencia de ácidos húmicos en la fase de alimentación, la estabilidad de la membrana a partir del reuso de ésta en varios ciclos, y finalmente, se realizaron experimentos de preconcentración.

2 ANTECEDENTES

2.1 Vanadio

En 1801, Andrés Manuel del Río descubrió un nuevo elemento en el mineral llamado plomo pardo en Zimapán, México, y lo denominó eritronium. Sin embargo, años más tarde, se convenció erróneamente que el nuevo elemento era realmente el elemento cromo. En 1831, el químico sueco Nils Gabriel Sefström descubrió un nuevo elemento y por la variedad de colores de sus compuestos lo nombró vanadio, en honor a Vanadis, la diosa escandinava de la belleza. En el mismo año, Friedrich Wöhler analizó una muestra del plomo pardo de Zimapán y confirmó la presencia de vanadio. Este mineral es actualmente conocido como vanadita [12].

El vanadio es un elemento químico de número atómico 23 y masa atómica 50.9415 uma. Su símbolo es V [13]. Está situado en el grupo 5 de la tabla periódica de los elementos. Presenta varios estados de oxidación: +2, +3, +4, +5, siendo +4 y +5 los más estables [14].

En la corteza terrestre el vanadio ocupa el lugar 19 entre los elementos más abundantes y es el quinto más abundante entre los elementos de transición después del Fe, Ti, Mn y Zr. Se encuentra en más de 60 minerales. Su mayor fuente comercial son las magnetitas titaníferas de Sudáfrica, Rusia y China [15]. Es uno de los elementos traza presente en los combustibles de tipo fósil [16].

La concentración promedio de vanadio en la corteza terrestre es 150 mg/kg; la concentración en suelos varía en el rango de 3 a 310 mg/kg y puede alcanzar valores muy altos (arriba de 400 mg/kg) en áreas contaminadas por cenizas volátiles producidas por la combustión de combustibles fósiles. La concentración de vanadio en el agua depende en gran parte de la localización geográfica, y varía en el rango de 0.2 µg/L a más de 100 µg/L en agua dulce y de 0.2 µg/L a 29 µg/L en agua de mar [2].

Tiene una densidad de 5.96 g/cm³ y un punto de fusión de 1929 °C. Cantidades pequeñas de vanadio pueden mejorar significativamente las propiedades de algunas aleaciones ferrosas. Es adecuado para la fabricación de aceros resistentes a la corrosión y herramientas de alta velocidad como ejes y bolas de rodamiento. Su alta resistencia a la tracción y dureza lo hacen adecuado para elaborar aleaciones níquel-vanadio y cromo-vanadio. Estas últimas

son utilizadas para fabricar resortes y engranajes de transmisión. El pentóxido de vanadio (V_2O_5) se utiliza como catalizador para la conversión de dióxido de azufre a trióxido en la producción de ácido sulfúrico. Además, el vanadio se utiliza en la producción de pigmentos que son empleados en las industrias que producen cerámicas y textiles [13].

La preocupación por la presencia de vanadio en agua potable y sus posibles efectos adversos para la salud humana (daño cardíaco, daños en el sistema nervioso [17]), ha llevado a la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA) a colocarlo en la lista de contaminantes emergentes [14].

Los compuestos de vanadio son tóxicos y requieren un manejo cuidadoso. Las personas que se hallan en alto riesgo son las que trabajan en las minas y las que están en contacto permanente con los óxidos de este metal, por ejemplo, de las cenizas volátiles. La dosis máxima permitida en el ambiente laboral es de $0.05 \text{ mg } V_2O_5/m^3$, durante una jornada de ocho horas. La exposición crónica provoca inflamación de los bronquios y la tráquea, e irritación severa de los ojos y la piel. Su toxicidad difiere significativamente debido a su estado de oxidación. El V(V) es la especie más tóxica y móvil [13, 14].

La especiación del V(V) en disoluciones acuosas es compleja y altamente dependiente de su concentración, pH y potencial redox [18]. Su diagrama de predominio de especies indica que en aguas naturales (mayoritariamente en un rango de pH de 6 a 8, aunque la lluvia ácida puede tener un pH de 4 y el agua de mar puede tener un pH de 9 [19, 20]), y en bajas concentraciones, el V(V) se presenta como las especies $H_2VO_4^-$ y HVO_4^{2-} (figura 1) [21].

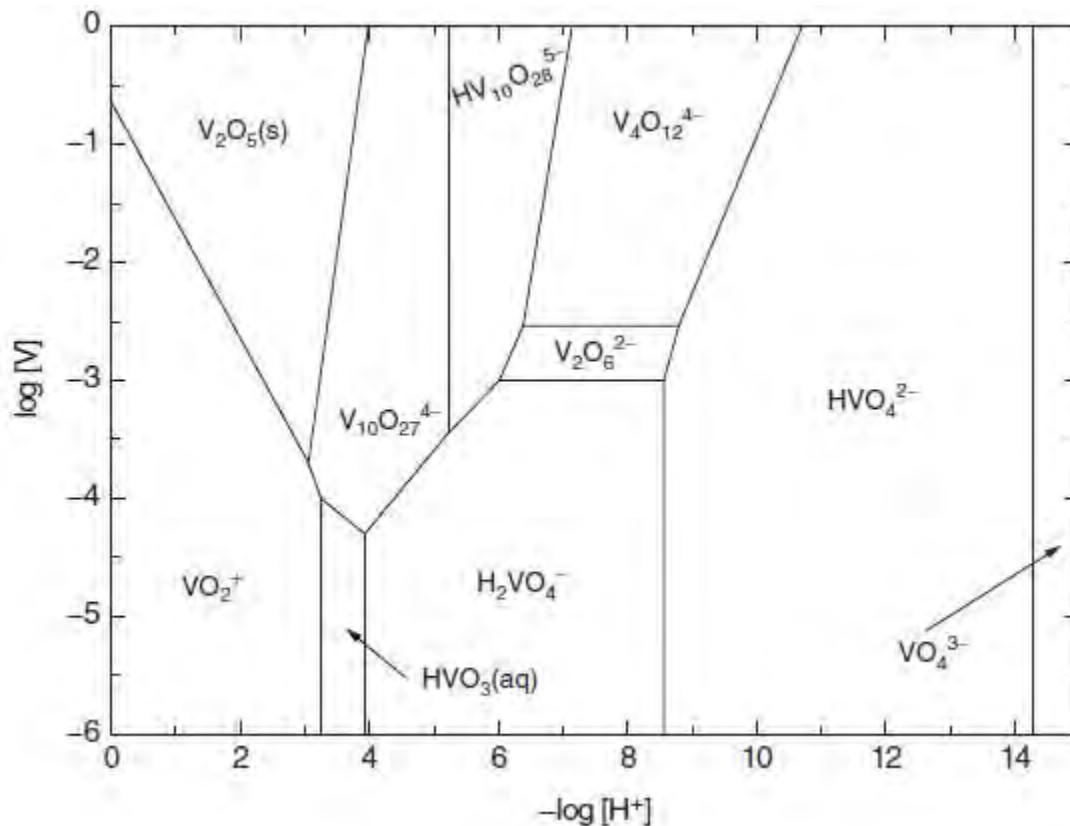


Figura 1. Diagrama de predominio de especies de V(V) a 25°C y fuerza iónica = 0 [21].

2.2 Extracción

La extracción es una operación de transferencia de materia basada en la disolución de uno o varios de los componentes de una mezcla en un disolvente selectivo [22].

Hay tres tipos de extracción:

1. Sólido-líquido. El analito se encuentra dentro de un material sólido y se extrae de éste utilizando un disolvente en el cual sólo sea soluble este compuesto. Esta operación también es conocida como lixiviación. Cuando el analito de interés no es soluble en este disolvente, pero las impurezas sí, se la conoce como lavado [23].

2. Líquido-sólido. También es conocida como extracción en fase sólida. En este caso, el analito se encuentra en una disolución. Se utilizan pequeñas columnas o discos de teflón que contienen un material sólido adsorbente que se fabrica con diferentes polaridades. La muestra que contiene el analito disuelto se pasa a través de estos sistemas y el compuesto

de interés se retiene en el adsorbente por afinidad de polaridades. Los demás componentes salen del sistema. Para recuperar el analito retenido en el adsorbente simplemente se pasa un disolvente en el cual este compuesto sea soluble [23].

3. Líquido-líquido. En este tipo de extracción hay transferencia de un soluto de una fase líquida a otra, con la condición fundamental de que los dos líquidos sean inmiscibles entre sí. El caso más común es la extracción del soluto contenido en una disolución acuosa utilizando un disolvente orgánico [23]. En este caso, la fase orgánica es la que permite la separación del soluto mediante contacto directo con la fase acuosa. Esta fase orgánica puede ser un único disolvente, una mezcla de disolventes o la disolución de una sustancia en un disolvente o mezcla de disolventes [24]. En el último caso, a dicha sustancia se denomina extractante, y es la responsable de la transferencia del soluto debido a procesos de solvatación, o a procesos de formación de complejos o pares iónicos [6].

La extracción líquido-líquido no se la utiliza solamente como una técnica de separación, también se la utiliza en procesos de preconcentración de un soluto, cuando un método analítico no puede cuantificar concentraciones bajas de dicha soluto [24].

2.3 Membranas

2.3.1 Definición

Una membrana es una barrera que separa dos fases y permite la permeación selectiva de solutos de un lado de la barrera al otro [25]. Esto se muestra de manera esquemática en la figura 2. La fase 1 se llama fase de alimentación y es la que contiene al soluto que se desea separar, haciéndolo pasar selectivamente a la fase 2, que se llama fase de recuperación.

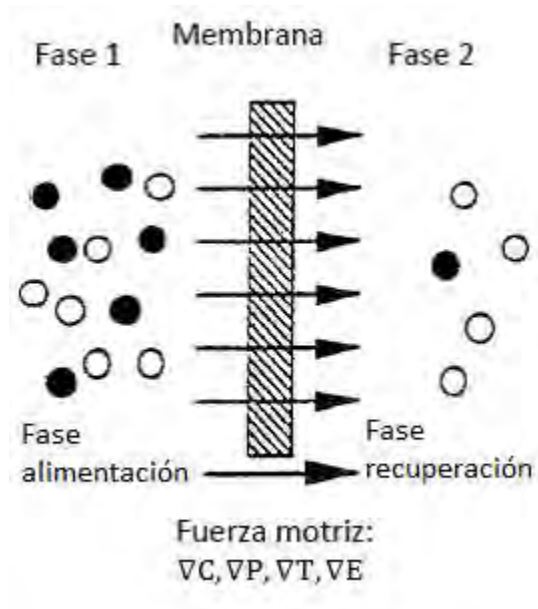


Figura 2. Representación esquemática de un sistema de dos fases separadas por una membrana [26].

Es posible lograr una separación siempre que la membrana transporte a un soluto de la fase de alimentación más rápidamente que a otros, independientemente del mecanismo físico o químico [26, 27]. El transporte a través de la membrana toma lugar como resultado de una fuerza motriz, que puede ser un gradiente de concentración, temperatura, presión o potencial [26].

La tecnología de membranas se ha desarrollado a lo largo del siglo pasado. En 1906, Bechhold creó las primeras membranas para microfiltración, hechas de nitrocelulosa. En los años 40, la tecnología de microfiltración empleó otros polímeros, principalmente el acetato de celulosa, y sentó las bases para una manufactura creciente impulsada por la necesidad de agua purificada en las regiones de Europa devastadas por la Segunda Guerra Mundial. La investigación para desarrollar nuevas membranas fue patrocinada por el Ejército de los Estados Unidos, y llevada a cabo por la empresa Millipore, que en la actualidad sigue siendo una de las mayores empresas productoras de membranas de microfiltración. Sin embargo, aunque ya se conocían los principios de funcionamiento, los procedimientos de ósmosis seguían siendo complicados de llevar a cabo, debido a la pobre estabilidad y selectividad de las membranas; hasta que a principios de los años 60, Loeb y

Sourirajan lograron crear membranas anisotrópicas (consisten en una película selectiva ultrafina sobre un soporte microporoso más permeable y mucho más grueso), relativamente resistentes y que potenciaron el desarrollo de la ultrafiltración y la ósmosis inversa. Entre 1960 y 1980, se lograron avances a pasos agigantados en la tecnología de membranas. Por ejemplo, se logró el empaquetamiento de las membranas (membranas en fibra hueca con gran área superficial) y el desarrollo de nuevas técnicas, como la separación de gases y la recuperación de metales [1, 27, 28].

2.3.2 Membranas líquidas

La imagen más común de una membrana es la de un sólido; sin embargo, si se considera una membrana como una barrera permselectiva entre dos fases, también es posible emplear un líquido inmisible entre dos fases que pueden ser líquidas o gaseosas. Por ejemplo, puede tratarse de un líquido hidrofóbico entre una disolución acuosa que contiene la sustancia a separar (fase de alimentación) y la disolución acuosa receptora (fase de recuperación o de despojo). Las membranas líquidas emulan el proceso de extracción líquido-líquido, con la ventaja de que los procesos de extracción, re-extracción y regeneración del disolvente se llevan a cabo en una sola etapa [6] .

Existen varias configuraciones de membranas líquidas, pero las más comunes son las membranas líquidas de bulto (BLMs, por sus siglas en inglés), las membranas líquidas de emulsión (ELMs, por sus siglas en inglés) y las membranas líquidas soportadas (SLMs, por sus siglas en inglés). En la figura 3 se muestran las configuraciones más comunes de las membranas líquidas.

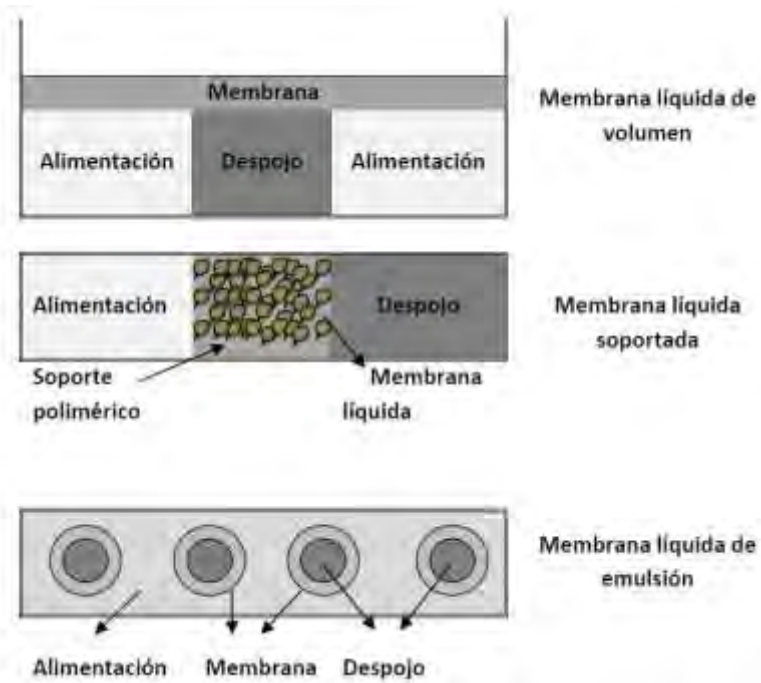


Figura 3. Tipos de membranas líquidas más usuales [29].

2.3.2.1 Membranas líquidas de bulto (Bulk Liquid Membranes)

Consisten en una capa de un líquido inmisible que separa las fases de alimentación y de recuperación o despojo. Su aplicación práctica es pequeña, ya que la cantidad de especies transportadas es baja, como consecuencia del espesor de la membrana, la limitada agitación del sistema, y de su pequeña área superficial [1].

2.3.2.2 Membranas líquidas de emulsión (Emulsion Liquid Membranes)

Se obtienen por dispersión de una emulsión primaria, normalmente del tipo fase acuosa en fase orgánica, en una segunda fase acuosa continua. La fase orgánica (disolvente de viscosidad baja, extractante y un tensoactivo que estabiliza la emulsión primaria) separa dos fases acuosas y actúa como membrana líquida. La fase acuosa emulsificada suele ser la fase receptora, mientras que la fase acuosa continua suele ser la fase de alimentación que contiene el componente a separar [1].

Con este tipo de configuración es posible conseguir una relación área superficial/volumen elevada; aunque presentan la desventaja de que es necesario incluir en el proceso una etapa de ruptura de la emulsión [6].

2.3.2.3 Membranas líquidas soportadas (Supported Liquid Membranes)

Las membranas líquidas soportadas (SLMs) resultan de la unión de las membranas poliméricas y de la extracción líquido-líquido. Se basan en el uso de una membrana polimérica porosa, la cual contiene la fase orgánica (extractante y disolvente), y separa las fases acuosas de alimentación y recuperación. Los poros de la membrana están completamente llenos por capilaridad con la fase orgánica y este proceso de impregnación hace que estas membranas sean relativamente estables [5].

El disolvente debe tener una viscosidad baja y una presión de vapor también pequeña (punto de ebullición elevado), y cuando es usado entre dos disoluciones acuosas, una solubilidad baja en éstas. Por otra parte, el soporte polimérico debe tener una porosidad alta, un tamaño de poro suficientemente pequeño para mantener la fase orgánica bajo la presión hidrostática, y debe ser de naturaleza inerte [6].

Este tipo de membranas se pueden utilizar en dos configuraciones: plana (flat sheet) y en fibra hueca (hollow fiber).

La configuración plana es la más simple. Usualmente, una SLM plana es un polímero cuyos poros están llenos con la fase orgánica, colocado entre las fases de alimentación y de recuperación (figura 4). Son muy útiles a nivel laboratorio para la realización de estudios básicos, pero tienen una limitada aplicación industrial, debido a que la relación área superficial/volumen es pequeña (aproximadamente $300 \text{ m}^2/\text{m}^3$) [6].

La configuración en fibra hueca es la más compacta. Un módulo de una SLM en fibra hueca consiste en un conjunto de fibras huecas colocadas a lo largo de éste. Los poros de las fibras están llenos con la fase orgánica. Generalmente, la fase de alimentación es bombeada a través del interior de las fibras y la fase de recuperación circula por la parte externa de las fibras (figura 5). Su gran ventaja es la relación área superficial/volumen elevada (aproximadamente $9000 \text{ m}^2/\text{m}^3$) y por eso son muy utilizadas en la industria.

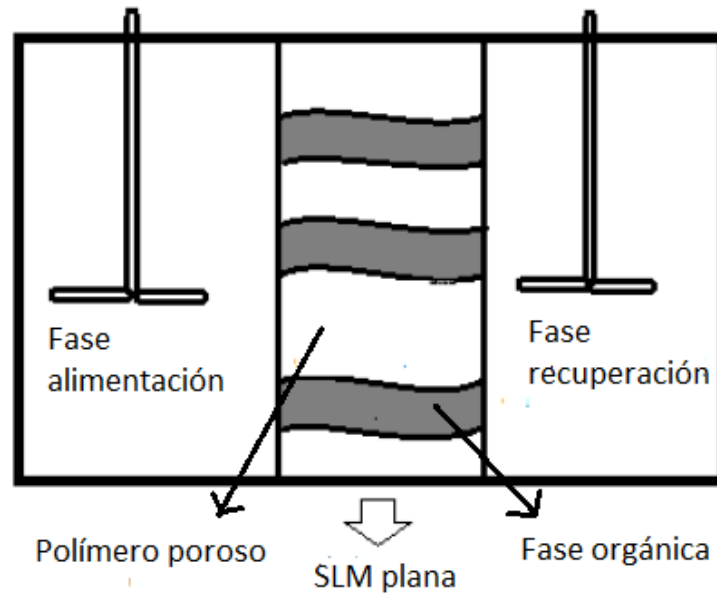


Figura 4. Configuración de una membrana líquida soportada plana [28].

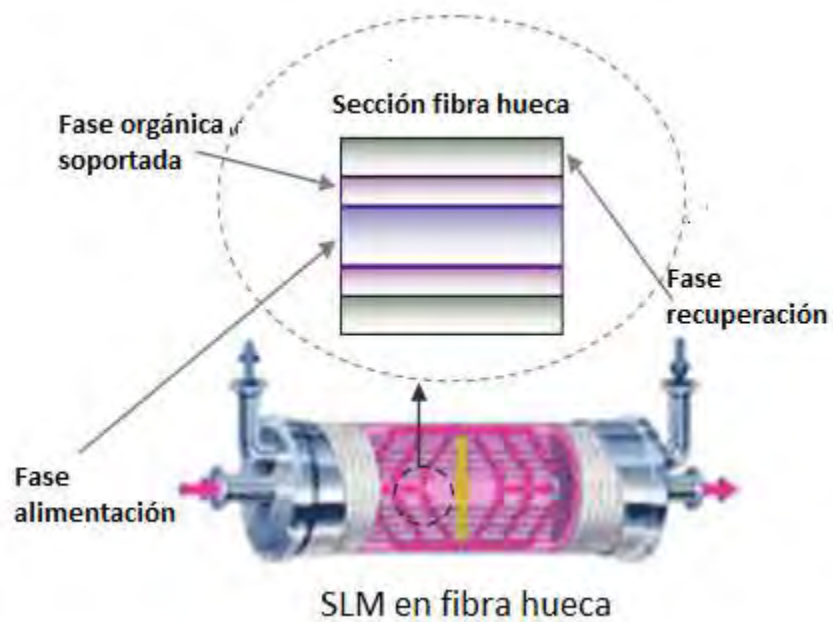


Figura 5. Configuración de un módulo de una membrana líquida soportada en fibra hueca. La fase de alimentación circula por el interior de las fibras huecas y la fase de recuperación circula por la parte externa [30].

Las SLMs exhiben falta de estabilidad en operaciones a largo plazo. Las causas principales son: bloqueo de los poros de la membrana por precipitación del complejo metal-extractante, probable formación de emulsiones en la fase orgánica, y humedecimiento progresivo de los poros de la membrana por las fases acuosas, lo que causa el desplazamiento de la fase orgánica de los poros de la membrana [31].

La pérdida de estabilidad se manifiesta por un decrecimiento en el flujo y permeabilidad de las membranas. Para superar estos inconvenientes, se ha sugerido el uso de membranas poliméricas de inclusión, en las cuales, el extractante se inmoviliza dentro de una red polimérica [5].

2.3.3 Membranas poliméricas de inclusión (Polymer inclusion membranes)

Las membranas poliméricas de inclusión (PIMs) se preparan utilizando un polímero base que les provee resistencia mecánica, un extractante que es el encargado de transportar a las especies metálicas, y un plastificante que les imparte elasticidad. Se elaboran fácilmente colocando en un recipiente adecuado una disolución orgánica que contiene todos los componentes, se deja evaporar el disolvente, y a las pocas horas se obtiene una película flexible y estable [32].

Las PIMs mantienen la mayoría de ventajas que las SLMs, y además exhiben excelente estabilidad y versatilidad [32].

En una PIM, todos los componentes se encuentran homogéneamente integrados, al menos a simple vista; diversos análisis con FTIR (Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier), no muestran signos de formación de enlaces covalentes entre ellos; más bien se piensa que su unión se debe a fuerzas de van der Waals o puentes de hidrógeno, que son mucho más fuertes que las fuerzas capilares. Como consecuencia, las PIMs gozan de una mayor estabilidad que las SLMs [27, 32].

A continuación se muestra un resumen de las características de las SLMs y las PIMs.

Tabla 1. Características de las membranas líquidas soportadas (SLMs) y las membranas poliméricas de inclusión (PIMs).

SLMs	PIMs
<ul style="list-style-type: none"> • El extractante y el disolvente se encuentran absorbidos en un polímero poroso. • Permiten reducir la cantidad de extractante. • Alta permeabilidad • Exhiben baja estabilidad a largo plazo. 	<ul style="list-style-type: none"> • Se preparan por evaporación de una disolución que contiene un polímero base, un extractante y un plastificante. • Permiten reducir la cantidad de extractante. • Permeabilidad menor que las SLMs. • Exhiben una estabilidad mayor que las SLMs.

2.3.3.1 Polímero base

El polímero base provee resistencia mecánica a la membrana. A pesar de la existencia de un gran número de polímeros que se usan en muchas aplicaciones industriales, el policloruro de vinilo (PVC) y el triacetato de celulosa (CTA), son casi los únicos polímeros utilizados para la elaboración de PIMs. Esto se debe a la facilidad para preparar películas delgadas de PVC o CTA, simplemente disolviéndolos en un disolvente orgánico adecuado. Otro factor es la escasez de información acerca del papel que juegan estos polímeros como soporte mecánico de las membranas, mejorando su estabilidad, y al mismo tiempo presentando una resistencia mínima al transporte de solutos a través de la membrana [32].

Los polímeros que conforman el esqueleto de una membrana polimérica son termoplásticos y consisten en cadenas lineales de polímero que no se encuentran entrecruzadas, por lo que pueden disolverse en un disolvente orgánico. La resistencia mecánica de la membrana es una combinación del efecto producido por las fuerzas intermoleculares y de un proceso de entrecruzamiento. Las fuerzas intermoleculares determinan la flexibilidad del material, si son altas, la membrana es muy rígida; mientras que el proceso de entrecruzamiento es el resultado de una difusión aleatoria de las cadenas de polímero a medida que el disolvente se evapora. Esto hace posible la formación de una película estable a pesar de la ausencia de enlaces covalentes [32, 33].

El CTA (figura 6) es un polímero polar derivado de la celulosa. Sus grupos hidroxilo y acetilo son capaces de formar puentes de hidrógeno, por lo que tiene un alto grado de cristalinidad y es capaz de hidratarse ligeramente; aunque también por ello es propenso a la hidrólisis, particularmente en un ambiente ácido. La polaridad y cristalinidad del CTA lo hacen incompatible cuando a la membrana se agregan grandes cantidades de un extractante no polar; como resultado, el transporte de especies metálicas bajo estas condiciones resulta infructuoso. Sin embargo, la resistencia mecánica del CTA se atribuye mayormente a su naturaleza cristalina. Por otra parte, el PVC (figura 7) es un polímero amorfo que es ligeramente polar debido a la existencia del grupo funcional C-Cl, pero fuerzas de dispersión no específicas son las que dominan las interacciones moleculares, por lo que es muy poco cristalino y prácticamente no se hidrata.

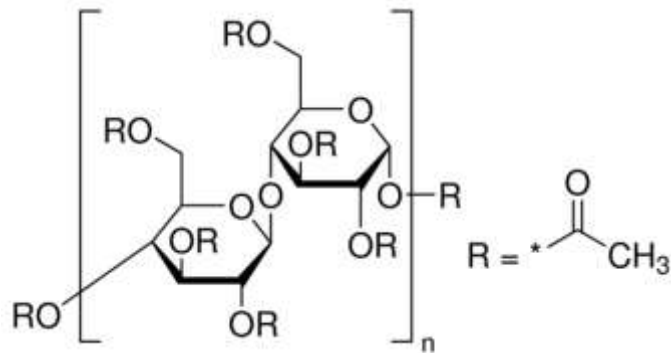


Figura 6. Estructura química del triacetato de celulosa (CTA)

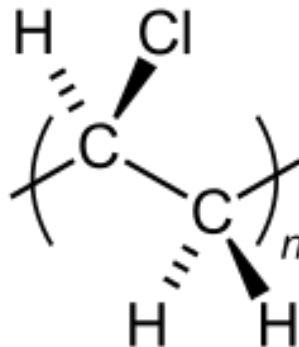


Figura 7. Estructura química del policloruro de vinilo (PVC)

2.3.3.2 Extractante

El extractante es un componente esencial de las membranas poliméricas, ya que como agente complejante o intercambiador de iones, es el responsable del transporte de especies metálicas a través de la membrana. En efecto, el complejo o el par iónico formado se solubiliza dentro de la membrana, lo que facilita el transporte de los iones metálicos a través de ésta [32].

Existen varios tipos de extractantes empleados en la extracción líquido-líquido y que también han sido probados en PIMs: ácidos, neutros, básicos y macrocíclicos.

Los extractantes ácidos son compuestos orgánicos de peso molecular moderado y por lo general baja solubilidad en agua, que poseen al menos un grupo funcional ácido que les permite intercambiar sus protones por cationes metálicos. Entre lo más comunes se encuentran los ésteres de ácido fosfórico, como el ácido di(2-etil-hexil) fosfórico (D2EHPA) [34]. El extractante intercambia sus protones con cationes metálicos de la fase de alimentación, se difunde a través de la membrana, y al llegar a la fase de recuperación libera al catión metálico, se vuelve a protonar, y regresa. En este caso, el contra-transporte de protones es la fuerza motriz y se consigue con una diferencia de pH adecuada entre las fases de alimentación y recuperación. Se produce un contra-transporte, ya que el ion metálico y el protón se transportan en direcciones contrarias.

Los extractantes neutros son compuestos orgánicos que extraen pares iónicos, es decir un ion metálico y un contraion. Entre los más comunes se encuentran los ésteres de alquil fosfato, como el tri-n-butil fosfato (TBP) [34]. El extractante extrae al par iónico, se difunde a través de la membrana, y al llegar a la fase de recuperación libera tanto al ion metálico como al contraion, y regresa. En este caso, la fuerza motriz es la diferencia de concentración del contraion entre las fases de alimentación y recuperación. Se produce un co-transporte, ya que el ion metálico y el contraion se transportan en la misma dirección.

En el caso de que los iones metálicos en disolución se encuentren en forma de complejos aniónicos, hecho que ocurre frecuentemente cuando existen concentraciones altas de iones haluro o para el caso de elementos que forman oxoaniones, se usan los llamados

extractantes básicos, mismos que consisten en su mayoría de aminas de alto peso molecular, como la tri n-octilamina (TOA) [34].

Un nuevo grupo de extractantes son los líquidos iónicos a temperatura ambiente. Estos están formados por cationes orgánicos y por aniones orgánicos o inorgánicos. Algunas propiedades que los hacen atractivos para su uso en la industria son: mínima pérdida por evaporación, buena estabilidad química y térmica, y una elevada conductividad iónica [35].

Uno de estos líquidos iónicos es el Aliquat 336 (figura 8), una mezcla de sales de amonio cuaternario; en su estructura hay una mezcla de cadenas alifáticas de C₈ y C₁₀, con predominio de C₈ [27]. Actúa como un intercambiador de aniones, formando un par iónico con el anión metálico de la fase de alimentación. Las sales de amonio cuaternario presentan la ventaja de ser estables y por lo tanto pueden utilizarse en un intervalo amplio de pH [34].

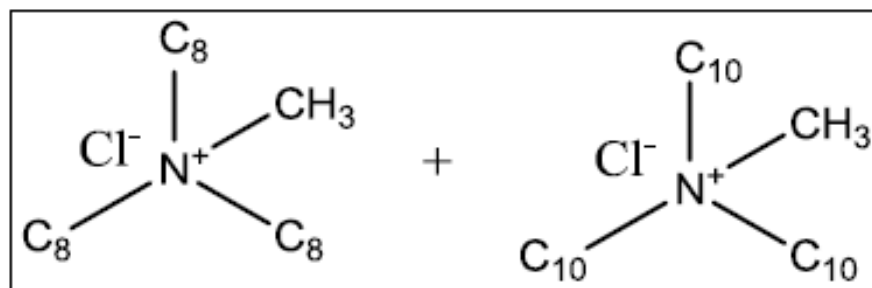


Figura 8. Estructura química del Aliquat 336

En particular, para el V(V) en disoluciones acuosas a concentraciones bajas, y en un rango de pH de 4 a 7, se propone la siguiente reacción de extracción con Aliquat 336 [8, 10, 36].



Donde R representa la parte orgánica del extractante.

2.3.3.3 Plastificante

En una membrana polimérica, las cadenas lineales de polímero se encuentran unidas por diferentes tipos de fuerzas, especialmente fuerzas de van der Waals que son débiles y no específicas, e interacciones polares que son mucho más fuertes, pero solamente ocurren en los centros polares de las moléculas. Las interacciones polares producen que la membrana sea rígida y poco flexible, lo que no es favorable para que se produzca un flujo difusivo de especies metálicas dentro de ésta. A causa de lo anterior, a menudo se usan aditivos conocidos como plastificantes para incrementar la flexibilidad de las membranas [32].

El papel del plastificante es penetrar entre las moléculas del polímero y neutralizar los grupos polares del polímero con sus propios grupos polares, o simplemente incrementar la distancia entre las moléculas del polímero. Por lo tanto, reducen la fuerza de las interacciones moleculares, lo que permite aumentar la movilidad de los componentes ocluidos dentro del polímero [37, 38]. Además, el plastificante constituye una fase líquida a través de la cual las moléculas de extractante pueden difundir [39].

A nivel macroscópico, los efectos más evidentes de un plastificante se basan en la disminución de la temperatura de transición vítrea (T_g) del polímero base, que trae consigo una mayor flexibilidad y una mejora en la dispersión de los componentes dentro de la membrana [32].

Un plastificante debe tener ciertas propiedades como: ser compatible con el polímero base, baja volatilidad, baja viscosidad, alta constante dieléctrica y bajo costo. De todas ellas, destacan la constante dieléctrica y la viscosidad como parámetros que afectan fuertemente el transporte de un soluto a través de una membrana polimérica. Sin embargo, en algunos casos se ha observado una diferencia significativa en las permeabilidades para membranas poliméricas preparadas con plastificantes de viscosidades similares. Esto se debe a que sus constantes dieléctricas son considerablemente diferentes. En un medio con alta constante dieléctrica, los pares iónicos se disocian más fácilmente y los iones individuales son menos voluminosos y por lo tanto tienen un coeficiente de difusión más alto que un par iónico [27, 32].

La industria de los plásticos emplea una gran cantidad de plastificantes, pero sólo unos pocos han sido aplicados en la tecnología de membranas, en especial el 2-nitrofenil octil éter (2-NPOE) (figura 9), cuyo buen desempeño se atribuye a su baja viscosidad y relativa alta constante dieléctrica [32].

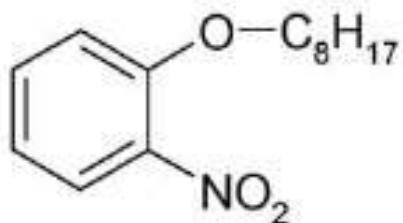


Figura 9. Estructura química del 2-nitrofenil octil éter (2-NPOE)

Bajas concentraciones de plastificante son indeseables, ya que causan que la membrana se vuelva más rígida y frágil debido a un fenómeno llamado anti-plastificación, en el cual pequeñas cantidades de plastificante son suficientes para movilizar las cadenas de polímero de modo que se reacomodan en una estructura más ordenada y que requiere menos espacio, lo que dificulta las movi­lidades del plastificante y del extractante [40]. En cambio, un exceso de plastificante también causa problemas, ya que el plastificante puede migrar lentamente a la interfase membrana-fase acuosa y crear una película en la superficie de la membrana, la cual crearía una barrera adicional al transporte de los solutos [32]; además, un exceso de plastificante incrementa la viscosidad del medio lo que reduce la movilidad de los solutos [38].

2.3.4 Separación de vanadio mediante membranas

Palet et al. [8] estudiaron el transporte de V(V) a través de SLMs planas con Aliquat 336 disuelto en isoprobilbenceno y dodecano. Como fases de alimentación utilizaron disoluciones acuosas en un rango de pH de 4 a 8.5, en un medio de ácido acético/acetato con una concentración de V(V) de 5 mg/L. Como fases de recuperación utilizaron disoluciones de NH₃ en concentraciones entre 0.1 y 1.5 mol/L. Obtuvieron las mayores permeabilidades (0.12-0.14 cm min⁻¹) con el extractante disuelto en dodecano en una

concentración 0.15 mol/L, con fases de alimentación en un rango de pH de 5.5 a 7, y con una disolución de NH_3 0.5 mol/L como fase de recuperación.

Kojima et al. [9] estudiaron la separación selectiva de V(V) y Cr(VI) utilizando tres tipos de membranas, a saber: membranas de intercambio aniónico, SLMs planas con el extractante Alamina 336 (amina terciaria), y SLMs planas con el extractante Aliquat 336. Como fases de alimentación utilizaron disoluciones acuosas en un rango de pH de 2 a 12, y con una concentración de V(V) de 500 mg/L. Como fase de recuperación utilizaron una disolución de NaOH 0.1 mol/L. Utilizando las SLMs planas con Aliquat 336 obtuvieron una selectividad de V(V) sobre Cr(VI) de 10, con fases de alimentación en un rango de pH de 8 a 10. La selectividad fue calculada como la permeabilidad de V(V) entre la permeabilidad de Cr(VI).

Rosell et al. [10] estudiaron el transporte de V(V) a través de SLMs en fibra hueca con Aliquat 336 disuelto en dodecano. Como fases de alimentación utilizaron disoluciones acuosas en un rango de pH de 4 a 9.5, en un medio de ácido acético/acetato y con una concentración de V(V) de 5 mg/L. Como fase de recuperación utilizaron una disolución de NH_3 0.5 mol/L. Obtuvieron las mayores permeabilidades ($0.035\text{-}0.040 \text{ cm min}^{-1}$) con el extractante disuelto en dodecano en una concentración 0.15 mol/L y fases de alimentación en un rango de pH de 5.5 a 6. Lograron factores de preconcentración de V(V) cercanos a 30.

Lozano et al. [41] estudiaron el transporte de V(V) a través de SLMs planas con una mezcla de los extractantes Alamina 336 (amina terciaria) y Cyanex 923 (óxido de fosfina) disueltos en xileno. Como fases de alimentación utilizaron disoluciones acuosas en un rango de pH de 2 a 3 en un medio de ácido sulfúrico. Como fases de recuperación utilizaron disoluciones de NH_3 en concentraciones entre 0.08 y 0.92 mol/L. Obtuvieron la mayor recuperación de V(V) con la mezcla de extractantes (relación 1:1) disuelta en xileno al 65% v/v, y con una disolución de NH_3 0.5 mol/L como fase de recuperación.

2.3.5 Mecanismo de transporte

El proceso de transporte de especies metálicas a través de membranas poliméricas consta de dos etapas: la transferencia del soluto a través de dos interfases y la difusión del mismo a través de la membrana. Se podría pensar en la permeación del soluto a través de la membrana como un proceso único, en donde la extracción y re-extracción se producen en un solo paso. En realidad habría que considerar la presencia de una capa estancada en la interfase membrana-fase acuosa, a través de la cual el soluto debe difundir para alcanzar la membrana propiamente dicha; sin embargo, cuando la agitación se mantiene constante cerca de la interfase membrana-fase acuosa, el proceso de difusión a través de esta capa estancada es relativamente rápido y puede ser ignorado, simplificando el modelo hacia la primera aproximación [32].

Cuando el transporte de una especie metálica se produce en presencia de un extractante contenido en la membrana, se denomina transporte facilitado [28].

El transporte facilitado se lleva a cabo de la siguiente manera: primero, el soluto reacciona con el extractante en la interfase membrana-fase de alimentación para formar un complejo; luego, el complejo difunde a través de la membrana; y finalmente, en la interfase membrana-fase de recuperación el complejo se disocia y el soluto es liberado en la fase de recuperación; el extractante se regenera y el proceso se reinicia (figura 10).

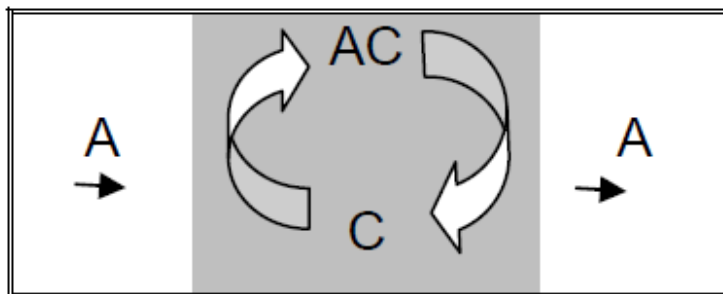


Figura 10. Esquema de transporte facilitado no acoplado. A es el soluto y C es el extractante [29].

El coeficiente de partición del complejo soluto-extractante entre la membrana (fase orgánica) y la disolución acuosa, K_p^a (donde “a” representa a la fase de alimentación), debe ser suficientemente alto para favorecer la extracción. De forma inversa, K_p^r (donde “r” representa a la fase de recuperación), debe ser lo suficientemente baja para permitir la disociación del complejo, y su consecuente liberación de dicho lado de la membrana. Consecuentemente, dentro de la membrana se tiene un gradiente de concentración del complejo soluto-extractante, el cual actúa como fuerza motriz para el transporte. En la práctica, tal diferencia entre K_p^a y K_p^r , sólo se logra ajustando la composición de ambas fases, por ejemplo, añadiendo un agente complejante del lado de la recuperación [32].

Otro tipo de fuerza motriz es el gradiente de potencial químico que genera el transporte de un ion acoplado a través de la membrana. En un proceso de transporte típico para una membrana polimérica, el soluto de interés es transportado mientras se encuentra asociado con este ion, de tal forma que se mantiene la electroneutralidad de ambas fases. Esto se conoce como transporte acoplado, el cual puede ser co-transporte (figura 11) o contra-transporte (figura 12), dependiendo de si el ion acoplado es transportado en la misma dirección, o en dirección opuesta a la del soluto de interés, respectivamente. Un ejemplo típico de transporte acoplado es aquel en el que se emplean extractantes ácidos. En estos casos, el gradiente de potencial químico es proporcionado por los iones H^+ y se mantiene ajustando el pH de ambas fases.

En la práctica, las fuerzas motrices generadas tanto por el gradiente de concentración del complejo soluto-extractante, como por el ion de transporte acoplado, son difíciles de distinguir una de la otra. Esto se debe en parte, a la complejidad de la especiación tanto a ambos lados de la membrana como en el interior de la misma [32].

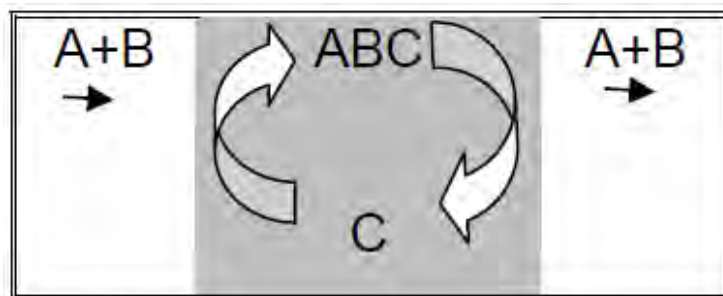


Figura 11. Esquema de transporte facilitado acoplado con co-transporte. A es el soluto, C es el extractante, y B es la especie transportada en la misma dirección que A [29].

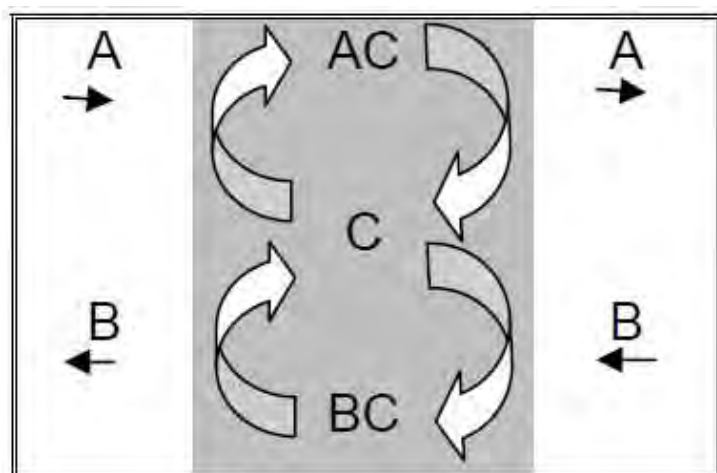


Figura 12. Esquema de transporte facilitado acoplado con contra-transporte. A es el soluto, C es el extractante, y B es la especie transportada en la dirección opuesta que A [29].

2.3.6 Flujo y permeabilidad

La rapidez de transporte es un parámetro determinante en la aplicación a gran escala y comercialización de las membranas poliméricas. El flujo de un soluto a través de una membrana corresponde a un proceso de transferencia de masa conducido por un gradiente de concentración. La fuerza motriz del transporte en membranas poliméricas es, principalmente, el gradiente de concentración ya sea de la especie de interés o de otras especies conocidas como iones de transporte acoplado [32, 42]

Para emplear un modelo matemático simplificado, se puede considerar que el flujo no cambia con el tiempo (sistema en estado estacionario). Para esto es necesario hacer ciertas consideraciones [32]:

- i. Las reacciones interfaciales y en el bulto de la membrana son rápidas.
- ii. La concentración del soluto dentro de la membrana es despreciable frente a la concentración del extractante dentro de la misma, por lo tanto la concentración de extractante libre es constante.
- iii. La concentración del complejo soluto-extractante en la interfase membrana-fase de recuperación es despreciable. Esto es debido a que el coeficiente de partición en esta interfase es muy bajo y también a que la difusión del soluto a través de la capa estancada en esta interfase es muy rápida.
- iv. El transporte dentro de la membrana es el resultado de una difusión de tipo Fick y el gradiente de concentración del complejo soluto-extractante es lineal.
- v. La difusión del soluto en la capa estancada en la interfase membrana-fase de alimentación es mucho más rápida que la difusión del complejo soluto-extractante dentro de la membrana.

Tomando en cuenta lo anterior, el flujo (J) se calcula de la siguiente manera [27, 42]:

$$J = -\frac{V_a}{A} \cdot \frac{d[M]_a}{dt} = P_a \cdot [M]_a \quad (\text{Ecuación 2.1})$$

Donde, V_a representa el volumen de la fase de alimentación, A representa el área de la membrana, $[M]_a$ representa la concentración del soluto en la fase de alimentación, y P_a representa la permeabilidad del soluto en la fase de alimentación.

Reordenando la ecuación anterior se tiene:

$$\frac{d[M]_a}{[M]_a} = -P_a \cdot \frac{A}{V_a} \cdot dt \quad (\text{Ecuación 2.2})$$

E integrando ambos lados

$$\int_{[M]_{a,0}}^{[M]_{a,t}} \frac{d[M]_a}{[M]_a} = -P_a \cdot \frac{A}{V_a} \cdot \int_{t_0}^t dt \quad (\text{Ecuación 2.3})$$

Obtenemos la expresión:

$$\ln \frac{[M]_{a,t}}{[M]_{a,0}} = -\frac{A}{V_a} \cdot P_a \cdot t \quad ; \text{ si } P_a, A \text{ y } V_a = \text{cte} \quad (\text{Ecuación 2.4})$$

Donde $[M]_{a,t}$ representa la concentración del soluto en la fase de alimentación a un tiempo t y, $[M]_{a,0}$ representa a la concentración inicial del soluto en la fase de alimentación al tiempo cero t_0 .

Utilizando la ecuación anterior y graficando $\ln \frac{[M]_{a,t}}{[M]_{a,0}}$ en función del tiempo, se puede calcular la permeabilidad en la fase de alimentación.

Para comprobar que la aproximación del estado estacionario es correcta, es aconsejable aplicar el mismo tratamiento a la fase de recuperación. Tomando en cuenta que $[M]_{a,t} = [M]_{a,0} - [M]_{r,t}$, se obtiene una expresión análoga [27, 42]:

$$\ln \left(1 - \frac{[M]_{r,t}}{[M]_{a,0}} \right) = -\frac{A}{V_r} \cdot P_r \cdot t \quad ; \text{ si } P_r, A \text{ y } V_r = \text{cte} \quad (\text{Ecuación 2.5})$$

Donde $[M]_{r,t}$ representa la concentración del soluto en la fase de recuperación a un tiempo t , V_r representa el volumen de la fase de recuperación, y P_r representa la permeabilidad en la fase de recuperación.

Si la permeabilidad en la fase de alimentación es igual a la permeabilidad en la fase de recuperación, entonces se puede afirmar que no hay acumulación del soluto dentro de la membrana [27].

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo general

Estudiar el transporte de V(V) a través de membranas poliméricas de inclusión que contienen el extractante Aliquat 336, para desarrollar un método que permita su recuperación de disoluciones acuosas que emulen las aguas naturales.

3.2 Objetivos particulares

- Preparar membranas poliméricas de inclusión a partir de triacetato de celulosa como polímero base, Aliquat 336 como extractante y 2-nitrofenil octil éter como plastificante.
- Determinar las condiciones químicas de las distintas fases que favorezcan la extracción y recuperación de V(V).
- Proponer un mecanismo de transporte.
- Evaluar la selectividad y estabilidad del sistema de membrana.
- Evaluar la capacidad de preconcentración del sistema de membrana.

4 HIPÓTESIS

El uso de membranas poliméricas de inclusión que contienen el extractante Aliquat 336, permitirá el transporte de V(V) desde disoluciones acuosas con un rango de pH de 5.5 a 8.5 hacia disoluciones de NH_3 o NaOH .

5 METODOLOGÍA

5.1 Reactivos

5.1.1 Membranas

- Triacetato de celulosa (CTA), Fluka.
- 2-nitrofenil octil éter (2-NPOE), Aldrich, 99%, P.M. = 251.32 g/mol, $\rho=1.04$ g/ml.
- Cloruro de tricapril metil amonio (Aliquat 336), Aldrich, P.M. = 404.17 g/mol, $\rho=0.884$ g/ml.
- Diclorometano, Alvi, $\geq 99\%$, $\rho=1.318-1.322$ g/ml.

5.1.2 Disoluciones

- Ácido 4-morfolinoetanosulfónico (MES): Sigma-Aldrich, $\geq 99.5\%$, P.M.=195.24 g/mol.
- Tris(hidroximetil) amino metano (TRIS), Aldrich, $\geq 99.8\%$, P.M.=121.14 g/mol.
- Amoníaco, J.T. Baker, 28.4 %, $\rho=0.9010$ g/mL.
- Hidróxido de Sodio, Meyer, $\geq 97.0\%$.
- Metavanadato de amonio, J.T.Baker, 99.5 %, P.M.=116.99 g/mol.
- Dicromato de potasio, Sigma-Aldrich, $\geq 99.5\%$, P.M.=294.19 g/mol.
- Ácido húmico, Fluka, grado técnico, cenizas ~20 %.

5.1.3 Estándares

- V (1000 ± 5) mg/L en HNO_3 0.5 mol/L, Merck.
- Cr (1000 ± 4) mg/L en HNO_3 2% p/p, Fluka.

5.2 Equipos

- Balanza Mettler AE 240.
- FAAS Espectrómetro de Absorción Atómica por Flama Perkin Elmer 3100.
- pH-metro Metrohm 620.
- Agitador plano orbital IKA® K S 260 basic.

5.3 Procedimiento experimental

5.3.1 Preparación de las membranas

Se tomó como referencia un trabajo anterior del grupo, en el cual, Moreno-Ostertag [27] preparó PIMs con el propósito de transportar cadmio (II), y utilizó triacetato de celulosa (CTA) como polímero base, Aliquat 336 como extractante, y 2-nitrofenil octil éter (2-NPOE) como plastificante.

En el presente trabajo, se prepararon las membranas utilizando 100 mg de CTA (se mantuvo fija esta cantidad en todos los experimentos), 20 a 100 mg de Aliquat 336, y 10 a 70 mg de 2-NPOE.

Los componentes anteriores se colocaron en un vaso de precipitados con 10 mL de diclorometano (CH_2Cl_2), y se agitaron por tres horas. Se vertió la mezcla homogénea en una caja Petri de 5 cm de diámetro, se dejó evaporar el disolvente por 24 horas, y se obtuvieron membranas transparentes y flexibles.

5.3.2 Experimentos de transporte

Se estudió el transporte de V(V) a temperatura ambiente usando celdas de difusión de metacrilato con dos compartimientos separados. Entre ambos compartimientos se prensa la membrana, exponiéndola a las disoluciones, que se encuentran bajo agitación constante (figura 13).

En la mayoría de experimentos, la concentración de V(V) en la fase de alimentación fue 20 mg/L (3.9×10^{-4} mol/L). Se prepararon las disoluciones acuosas de alimentación utilizando metavanadato de amonio (NH_4VO_3). Esta sal por su solubilidad en agua (0.1-1% a 25°C [43]), permite preparar disoluciones con la concentración deseada. Se utilizaron los buffers ácido 4-morfolinoetanosulfónico (MES) y tris(hidroximetil) amino metano (TRIS), ambos con una concentración de 0.01 mol/L, para ajustar el pH de la fase de alimentación en los rangos de 5.5 a 6.5, y de 7.5 a 8.5, respectivamente. Se utilizaron disoluciones de NH_3 y NaOH como fases de recuperación.

Se colocaron 90 mL de las disoluciones de alimentación y de recuperación en cada uno de los compartimientos, se agitaron por medio de motores eléctricos, y se tomaron alícuotas de

2 mL cada 1.5 horas durante 9 horas. Lo último se debe a que en trabajos anteriores del grupo, se ha observado que es necesario un tiempo de 9 a 24 horas, para obtener transportes altos de especies metálicas a través de PIMs [27, 34]. El área de la membrana expuesta a las disoluciones fue 4.5 cm².

Se monitoreó la concentración de vanadio en función del tiempo en ambas fases mediante espectroscopía de absorción atómica por flama (FAAS).

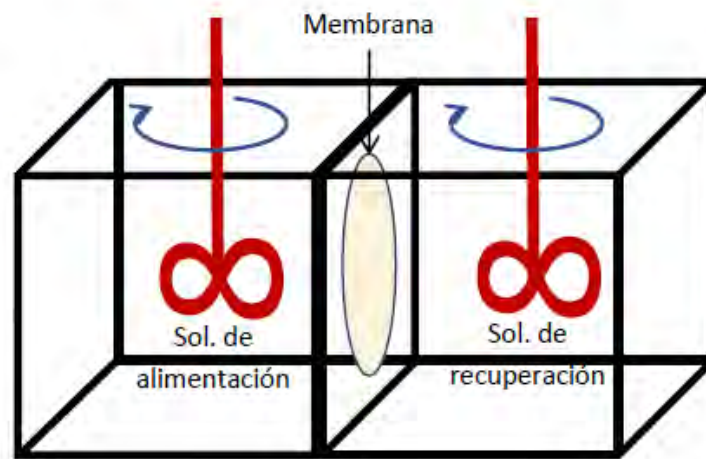


Figura 13. Celda de difusión de dos compartimentos con agitación constante por medio de motores eléctricos [27].

Se calculó el porcentaje de la especie metálica en las fases de alimentación y recuperación de la siguiente manera:

$$\% \text{ Metal fase alimentación} = \frac{n_a}{n_{a,0}} * 100\% \quad (\text{Ecuación 5.1})$$

$$\% \text{ Metal fase recuperación} = \frac{n_r}{n_{a,0}} * 100\% \quad (\text{Ecuación 5.2})$$

Dónde n_a representa las moles del metal en la fase de alimentación al tiempo t , $n_{a,0}$ representa las moles iniciales del metal en la fase de alimentación, y n_r representa las moles del metal en la fase de recuperación al tiempo t .

5.3.3 Experimentos de selectividad

Se evaluó la selectividad con muestras que contenían V(V) y Cr(VI) con concentraciones de 3.9×10^{-4} mol/L (20 mg/L) y 3.9×10^{-4} mol/L (20.4 mg/L), respectivamente. Se utilizaron fases de alimentación con valores de pH de 6 y 9. Se prepararon las disoluciones utilizando metavanadato de amonio (NH_4VO_3), dicromato de potasio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, solubilidad en agua 45g/L a 25°C) [44], y los buffers MES y TRIS.

5.3.4 Experimentos influencia de ácidos húmicos

Se estudió la influencia de ácidos húmicos (HA, por sus siglas en inglés) en el transporte de V(V). Se utilizaron fases de alimentación con las siguientes concentraciones de HA: 4, 8, 12 y 16 mg/L. La última concentración es el valor más alto encontrado en fuentes de agua para uso humano [45].

5.3.5 Experimentos de preconcentración

Se evaluó la capacidad para preconcentrar V(V) variando el volumen de la fase de recuperación en los siguientes volúmenes: 60, 30, 15, 9, 6 y 3 mL. Se utilizó un dispositivo hecho para este fin (figura 14). El área de la membrana expuesta a las disoluciones fue 4.5 cm². Se colocó el dispositivo en la fase de alimentación (90 mL en todos los casos), y a través de agitación orbital (150 revoluciones/minuto), se realizaron los experimentos de extracción (figura 15).

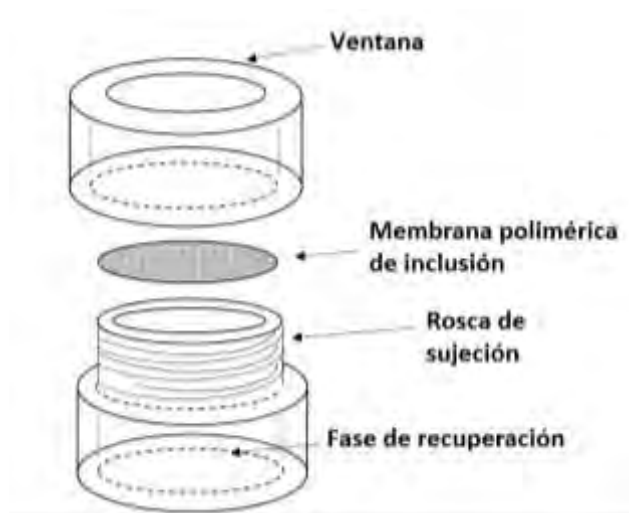


Figura 14. Dispositivo empleado para la preconcentración de V(V) con PIMs.

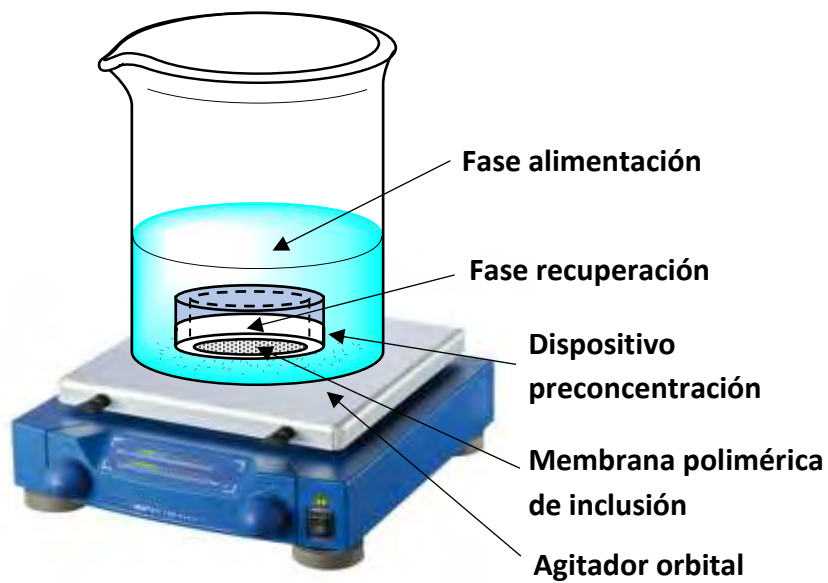


Figura 15. Colocación del dispositivo de preconcentración en la fase de alimentación para la extracción de V(V).

5.3.6 Determinación de especies metálicas por espectroscopía de absorción atómica por flama (FAAS)

Para la determinación de vanadio en las disoluciones de alimentación y recuperación se emplearon curvas de calibración de 2 mg/L a 60 mg/L, en los medios apropiados, $\lambda=318.4$ nm, intensidad de corriente de la lámpara de cátodo hueco = 40 mA, flama de óxido nitroso-acetileno, rendija = 0.7 nm.

Para la determinación de cromo en las disoluciones de alimentación y recuperación se emplearon curvas de calibración de 0.5 mg/L a 7 mg/L, en los medios apropiados, $\lambda=359.4$ nm, intensidad de corriente de la lámpara de cátodo hueco = 25 mA, flama de aire-acetileno, rendija = 0.7 nm.

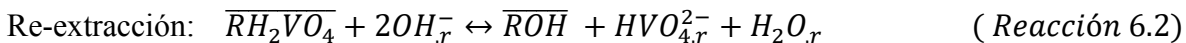
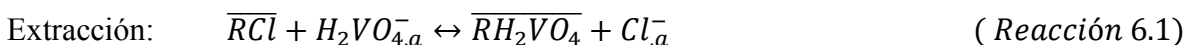
6 RESULTADOS

Todos los experimentos descritos se realizaron por triplicado. La desviación estándar promedio fue 4%.

6.1 Selección de la fase de recuperación

Debido a que no existen trabajos acerca del transporte de V(V) a través de PIMs, se tomó como referencia el trabajo realizado por Palet et al. [8], quienes estudiaron el transporte de V(V) a través de SLMs planas con Aliquat 336 disuelto en isoprobilbenceno y dodecano. Como fases de alimentación utilizaron disoluciones acuosas en un rango de pH de 4 a 8.5, en un medio de ácido acético/acetato, y con una concentración de V(V) de 5 mg/L. Como fases de recuperación utilizaron disoluciones de NH₃ en concentraciones entre 0.1 y 1.5 mol/L.

Los autores reportan las mayores permeabilidades (0.12-0.14 cm min⁻¹) con el extractante disuelto en dodecano con una concentración de 0.15 mol/L; con fases de alimentación en un rango de pH de 5.5 a 7, con una concentración de V(V) de 5 mg/L; y con una disolución de NH₃ 0.5 mol/L como fase de recuperación. Bajo tales condiciones experimentales de pH y concentración en la fase de alimentación, el V(V) se presenta como la especie $H_2VO_4^-$ (figura 1). Los autores proponen las siguientes reacciones de extracción y re-extracción (el extractante se representa como RCl) [8]



En las reacciones, la barra denota a las especies en la fase membrana, R representa la parte orgánica del extractante, y los subíndices “a” y “r” representan las fases de alimentación y recuperación, respectivamente.

Con base en lo anterior, se decidió utilizar una fase de alimentación con un pH de 5.5, y como fase de recuperación una disolución de NH₃ 0.5 mol/L (pH 11.2). Se preparó la fase de alimentación utilizando el buffer MES con una concentración de 0.01 mol/L.

La concentración inicial de V(V) fue 20 mg/L (3.9x10⁻⁴ mol/L). Cabe señalar que se hubiese preferido trabajar con una concentración menor, por ejemplo 5 mg/L, como en el

trabajo reportado anteriormente; pero, debido a que la cuantificación del V(V) se realizó por espectroscopía de absorción atómica por flama (FAAS), y la “concentración característica” a veces llamada “sensibilidad” para este metal es 1.9 mg/L, se decidió trabajar con una concentración 10 veces mayor. La “concentración característica” es la concentración de un elemento en mg/L que se requiere para producir una señal de absorción de 1% (absorbancia 0.0044) [46].

Se obtuvo un porcentaje de V(V) cercano al 50% en la fase de recuperación, a las 9 horas de transporte (figura 16).

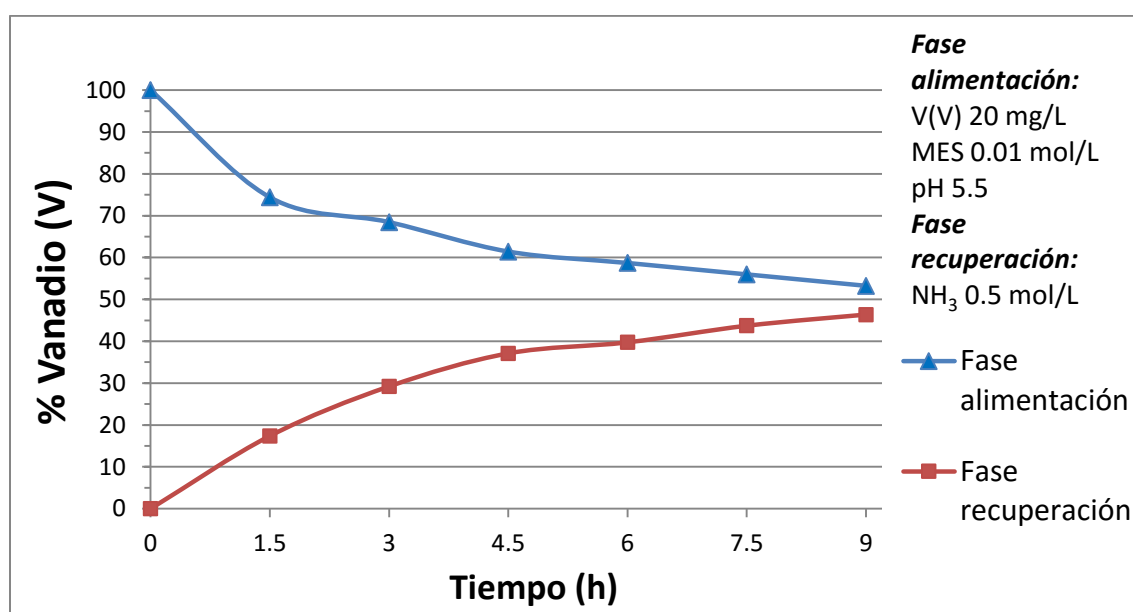


Figura 16. Perfil de transporte de V(V) en función del tiempo; fase de recuperación NH₃ 0.5 mol/L; composición de la membrana: 100 mg CTA + 80 mg Aliquat 336 + 30 mg 2-NPOE.

A continuación, con el objeto de incrementar la recuperación de V(V), se aumentó la concentración de la disolución de NH₃ a 1 mol/L (pH 11.4), y se obtuvo un perfil de transporte similar al del experimento anterior (figura 17). Adicionalmente, en los experimentos anteriores, se observó que el pH de la fase de alimentación aumentó con el tiempo (figura 18), lo que sugiere que iones OH⁻ son contra-transportados, es decir que son transportados en dirección contraria al V(V). El gradiente de concentración de iones OH⁻ en ambas fases actúa como la fuerza motriz para el transporte [32, 42], y va disminuyendo a medida que el pH de la fase de alimentación aumenta. Las recuperaciones similares de

V(V) al utilizar las disoluciones de NH_3 0.5 mol/L (pH 11.2) y 1 mol/L (pH 11.4), puede explicarse debido a que sus valores de pH son similares, y por lo tanto no hay un incremento significativo en la fuerza motriz al aumentar la concentración de NH_3 .

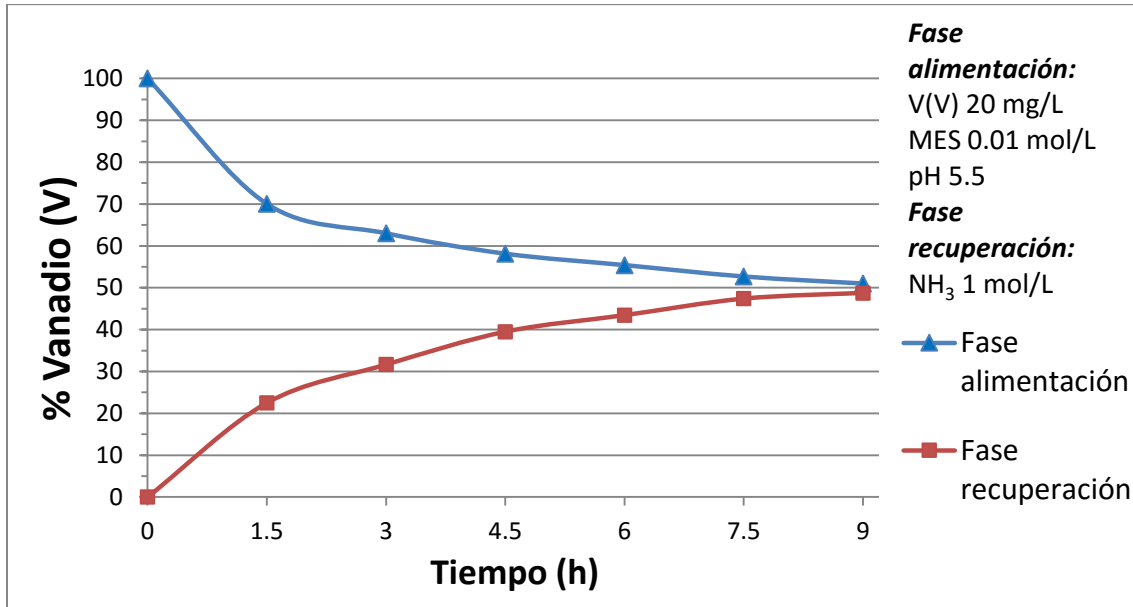


Figura 17. Perfil de transporte de V(V) en función del tiempo; fase de recuperación NH_3 1 mol/L; composición de la membrana: 100 mg CTA + 80 mg Aliquat 336 + 30 mg 2-NPOE.

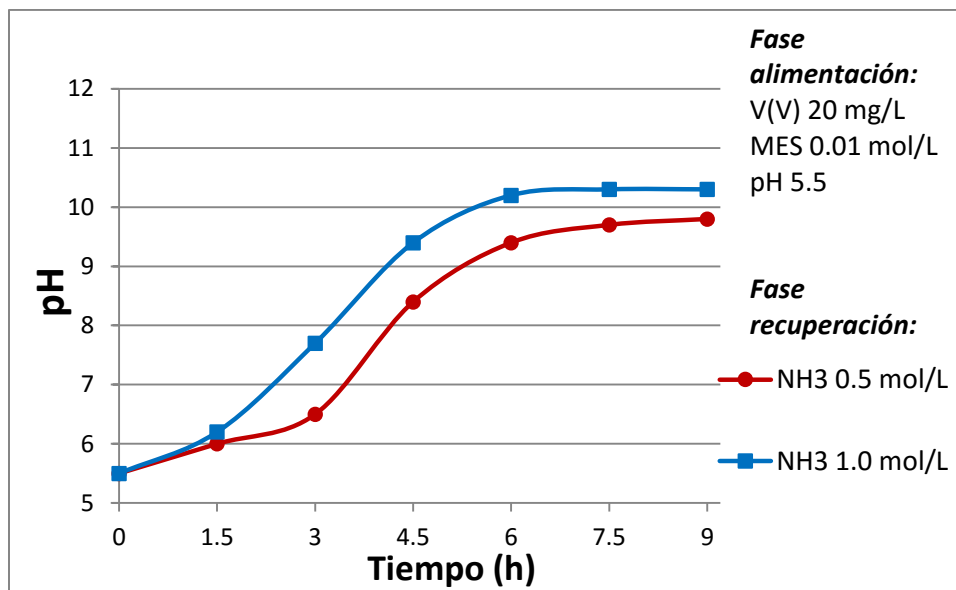


Figura 18. pH de la fase de alimentación en función del tiempo con diferentes concentraciones de NH_3 en la fase de recuperación;

Debido a que no se obtuvieron recuperaciones altas de V(V) usando disoluciones de NH_3 como fases de recuperación, se decidió cambiar la composición de ésta. Se tomó como referencia el trabajo realizado por Kojima et al. [9], quienes estudiaron el transporte de V(V) a través de SLMs planas con Aliquat 336. Como fases de alimentación utilizaron disoluciones acuosas en un rango de pH de 2 a 12, y con una concentración de V(V) de 500 mg/L. Como fase de recuperación utilizaron una disolución de NaOH 0.1 mol/L.

Se decidió utilizar disoluciones de NaOH a varias concentraciones, a saber: 0.1, 0.3, 0.5 y 0.7 mol/L.

Las figuras 19 y 20 muestran el porcentaje de V(V) a las 9 horas de transporte en las fases de alimentación y recuperación, respectivamente. Se observa que con las disoluciones de NaOH en concentraciones de 0.1, 0.3, 0.5 y 0.7 mol/L, se obtuvieron recuperaciones de V(V) del 40, 60, 90 y 90%, respectivamente (figura 20). Adicionalmente, se observó que conforme se aumentó la concentración de NaOH en la fase de recuperación, las superficies de las membranas se tornaban blanquecinas a lo largo del desarrollo de los experimentos de transporte. Lo anterior puede deberse a la pérdida del extractante.

Debido a que con las disoluciones de NaOH 0.5 y 0.7 mol/L se obtuvieron recuperaciones similares de V(V), se realizaron experimentos reusando las membranas durante dos ciclos sucesivos, renovando únicamente las fases de alimentación y recuperación. Con la disolución de NaOH 0.5 mol/L, se obtuvo una recuperación de V(V) del 90% en el segundo ciclo; mientras que, con la disolución de NaOH 0.7 mol/L, la recuperación de V(V) en el segundo ciclo disminuyó a 80%.

A causa de lo anterior, en los siguientes experimentos se trabajó con una disolución de NaOH 0.5 mol/L como fase de recuperación.

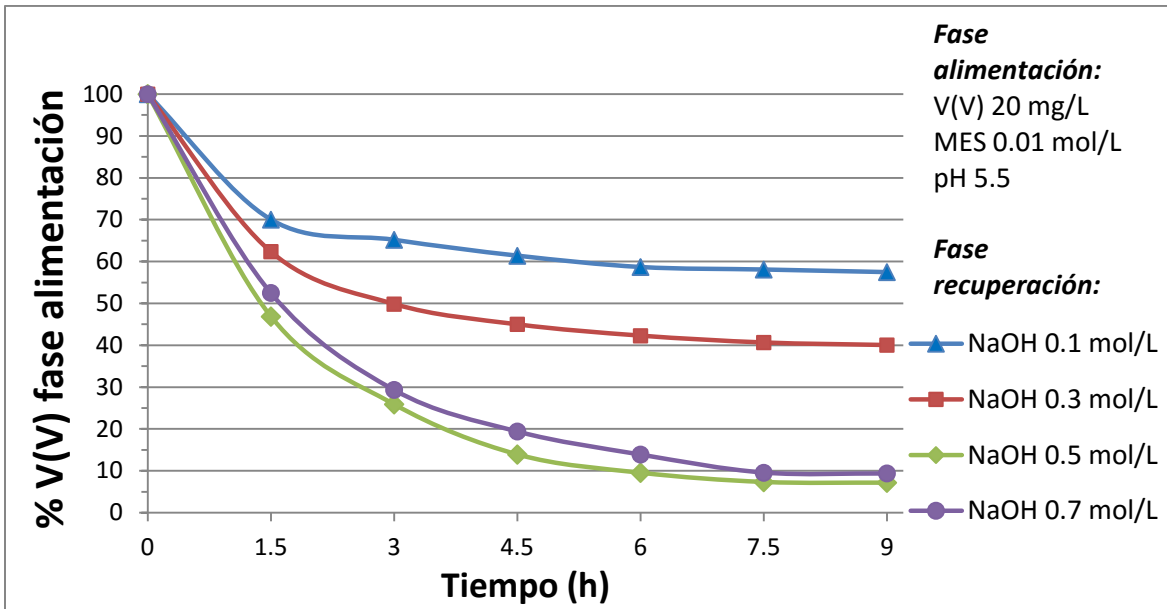


Figura 19. Porcentaje de V(V) en la fase de alimentación en función del tiempo con distintas concentraciones de NaOH en la fase de recuperación; composición de la membrana: 100 mg CTA + 80 mg Aliquat 336 + 30 mg 2-NPOE.

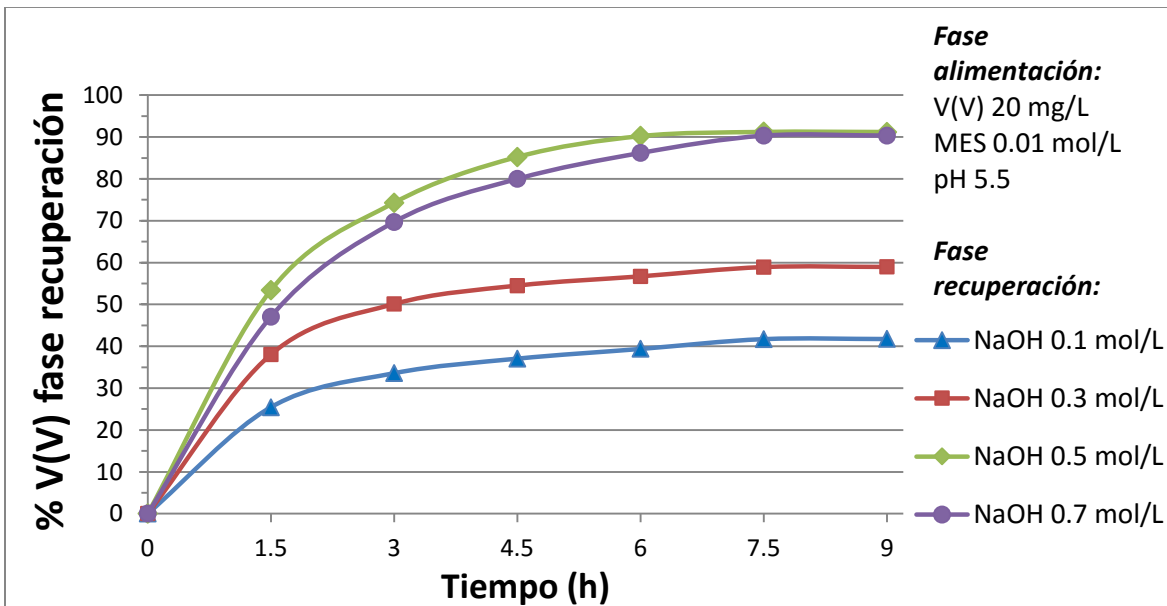


Figura 20. Porcentaje de V(V) en la fase de recuperación en función del tiempo con distintas concentraciones de NaOH en la fase de recuperación; composición de la membrana: 100 mg CTA + 80 mg Aliquat 336 + 30 mg 2-NPOE.

6.2 Efecto de la concentración de extractante

En estos experimentos se mantuvo fija la cantidad de polímero base (100 mg CTA) y la cantidad de plastificante (30 mg 2-NPOE). Se varió la cantidad de extractante de 20 a 100 mg.

Se observó que la membrana preparada con 20 mg de Aliquat 336 era muy frágil y difícil de despegarla de la caja Petri; en cambio, cuando se utilizó la membrana preparada con 100 mg de Aliquat 336, las fases de alimentación y recuperación se volvieron turbias, lo que nos indicó que el extractante estaba en exceso y exudaba de la membrana.

Las figuras 21 y 22 muestran el porcentaje de V(V) a las 9 horas de transporte, en las fases de alimentación y recuperación, respectivamente. Se observa que con las membranas que contenían 20, 40, 60 y 80 mg de Aliquat 336, se obtuvieron recuperaciones de V(V) del 35, 80, 90 y 90% , respectivamente (figura 22).

Debido a que con 60 y 80 mg de Aliquat 336 se obtuvieron recuperaciones similares de V(V), se realizaron experimentos reusando las membranas durante dos ciclos sucesivos, renovando únicamente las fases de alimentación y recuperación. Con la membrana que contenía 80 mg de Aliquat 336, se obtuvo una recuperación de V(V) del 90% en el segundo ciclo; mientras que, con la membrana que contenía 60 mg de Aliquat 336, la recuperación de V(V) en el segundo ciclo disminuyó a 80%.

A causa de lo anterior, en los siguientes experimentos las membranas se prepararon con 80 mg de Aliquat 336.

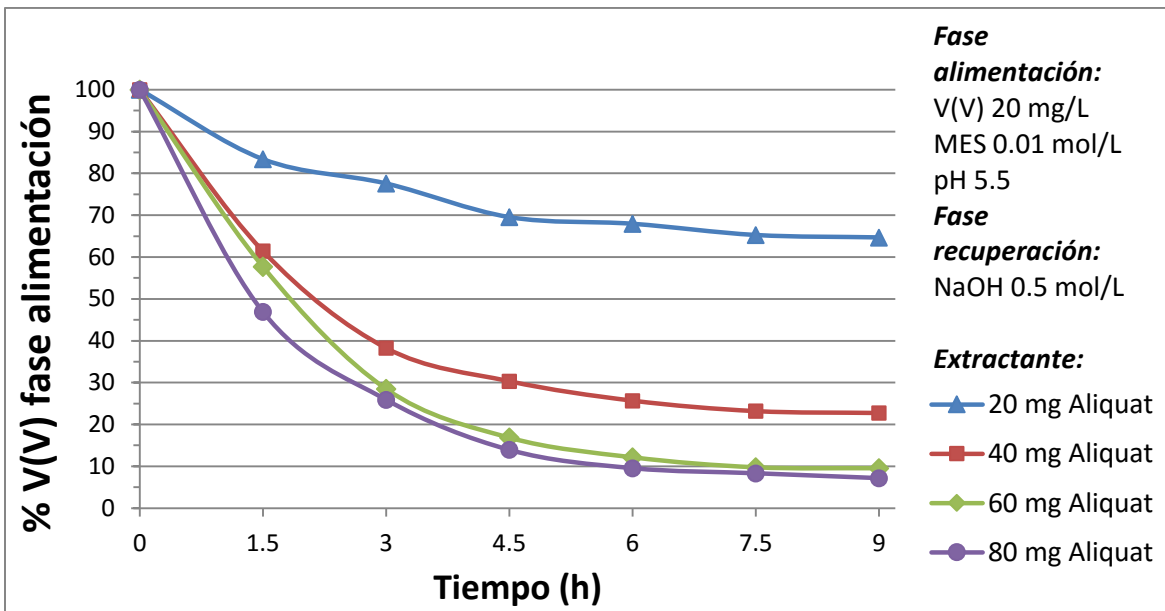


Figura 21. Porcentaje de V(V) en la fase de alimentación en función del tiempo con distintas cantidades de Aliquat 336; composición de la membrana: 100 mg CTA + 30 mg 2-NPOE.

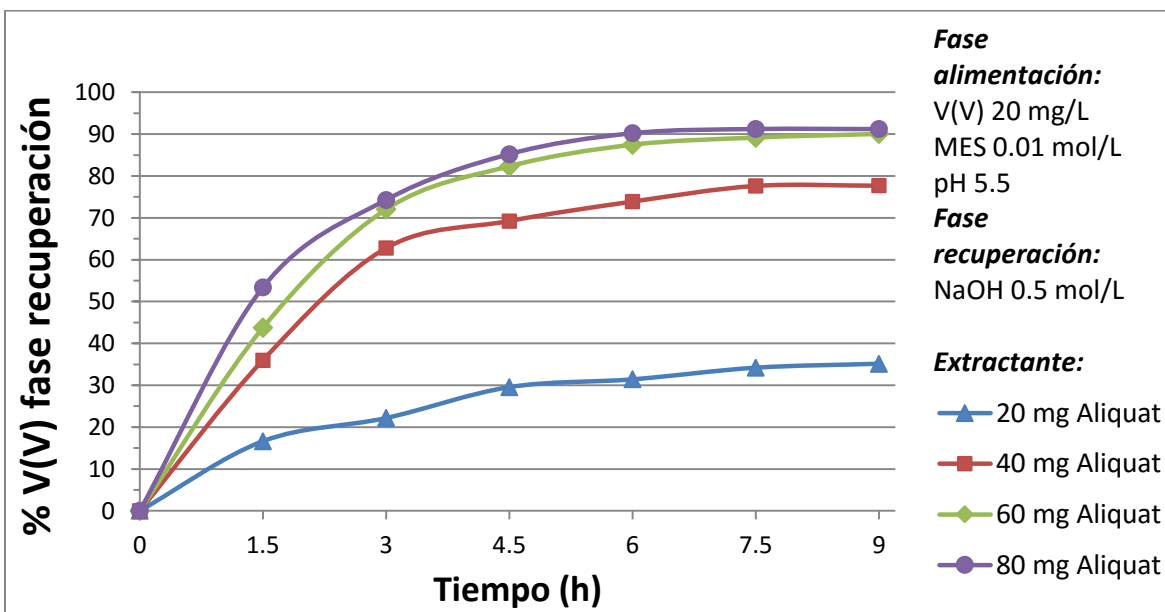


Figura 22. Porcentaje de V(V) en la fase de recuperación en función del tiempo con distintas cantidades de Aliquat 336; composición de la membrana: 100 mg CTA + 30 mg 2-NPOE.

6.3 Efecto de la concentración de plastificante

En estos experimentos se mantuvo fija la cantidad de polímero base (100 mg CTA) y la cantidad de extractante (80 mg Aliquat 336). Se varió la cantidad de plastificante de 0 a 70 mg 2-NPOE.

Las figuras 23 y 24 muestran el porcentaje de V(V) a las 9 horas de transporte, en las fases de alimentación y recuperación, respectivamente. Se observa que con las membranas que contenían 0, 10, 30, 50 y 70 mg de 2-NPOE, se obtuvieron recuperaciones de V(V) del 25, 50, 90, 70 y 60%, respectivamente (figura 24).

De Gyves et al. [38] sugieren que el aumento del transporte del metal conforme aumenta la cantidad de plastificante hasta 30 mg, se debe al efecto de plastificación del 2-NPOE, que vuelve a la membrana en un mejor medio para el movimiento del extractante y del plastificante; sin embargo, el descenso en el transporte del metal a medida que aumenta la cantidad del plastificante hasta 70 mg, está posiblemente relacionado con un incremento en la viscosidad del medio que se opone al efecto de plastificación, y por lo tanto al movimiento del extractante en la membrana. Otros autores [32, 47] sugieren que el exceso de plastificante puede migrar por exudación a la superficie de la membrana, y formar una capa en ésta, lo cual crearía una barrera adicional al transporte de la especie metálica a través de la membrana.

A causa de lo anterior, en los siguientes experimentos se trabajó con membranas preparadas con la siguiente composición: 100 mg de CTA + 80 mg de Aliquat 336 + 30 mg de 2-NPOE. El espesor promedio de las membranas fue $(65 \pm 6) \mu\text{m}$.

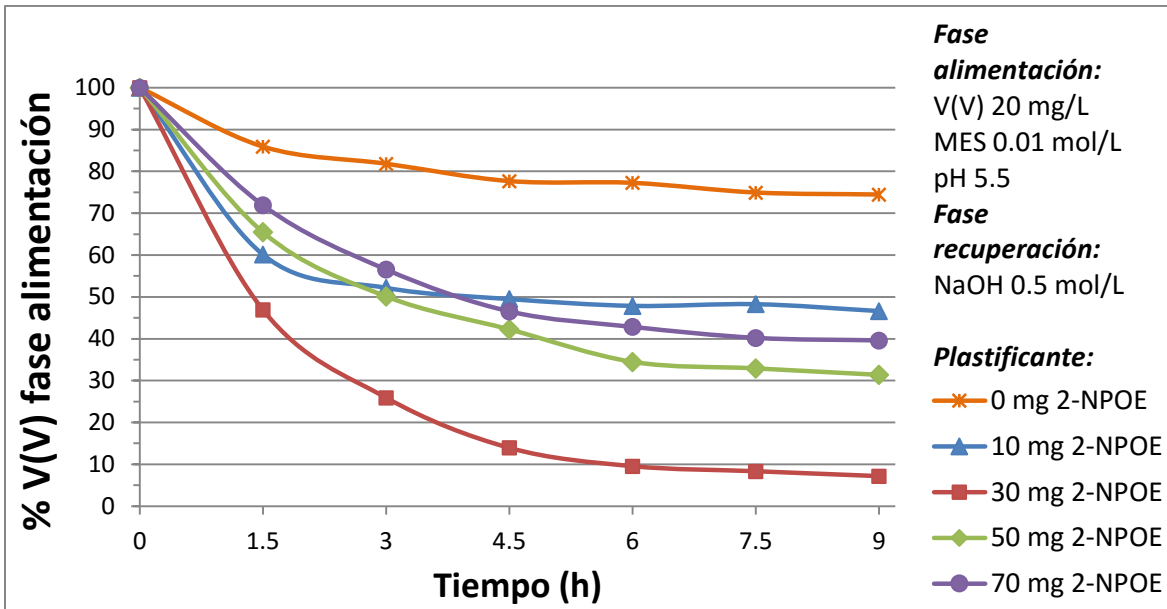


Figura 23. Porcentaje de V(V) en la fase de alimentación en función del tiempo con distintas cantidades de 2-NPOE; composición de la membrana: 100 mg CTA + 80 mg Aliquat 336.

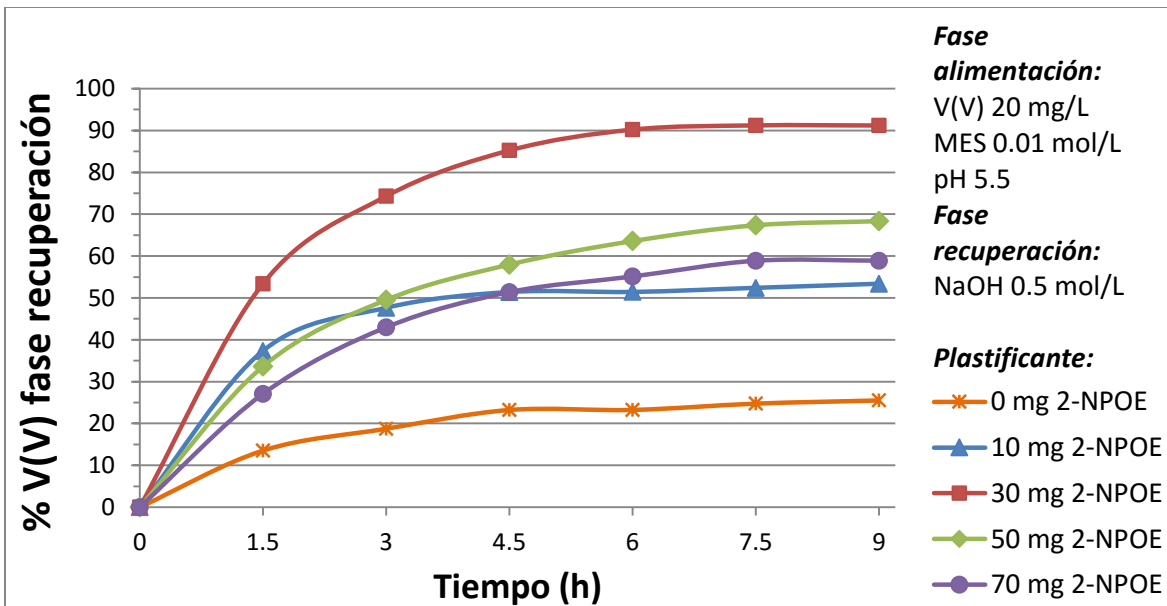


Figura 24. Porcentaje de V(V) en la fase de recuperación en función del tiempo con distintas cantidades de 2-NPOE; composición de la membrana: 100 mg CTA + 80 mg Aliquat 336.

6.4 Efecto de la concentración de vanadio

En estos experimentos se varió la concentración de V(V) en la fase de alimentación de 20 mg/L (3.9×10^{-4} mol/L) a 50 mg/L (9.75×10^{-4} mol /L). El pH de la fase de alimentación fue 5.5. Cabe señalar que no se trabajó con concentraciones mayores de V(V), ya que cuando la concentración de metales es mayor, se prefieren otros métodos de separación como la precipitación [5].

Las figuras 25 y 26 muestran el porcentaje de V(V) a las 9 horas de transporte, en las fases de alimentación y recuperación, respectivamente. Se observa que con concentraciones de V(V) en la fase de alimentación de 20, 30, 40 y 50 mg/L, se obtuvieron recuperaciones de V(V) del 90, 75, 60 y 30%, respectivamente (figura 26).

Kebiche-Senhadji et al. [47] sugieren que el descenso en la recuperación del metal a medida que aumenta su concentración en la fase de alimentación, se atribuye a una saturación gradual de los sitios reactivos del extractante en la interfase membrana-fase de alimentación. Además, se debe tomar en cuenta que con las condiciones experimentales de pH y concentración, con las que se trabajó, aparecen las especies polinucleares $HV_{10}O_{28}^{5-}$ y $V_2O_6^{2-}$ (figura 1) [21]. Estas especies polinucleares son más voluminosas y difíciles de transportarse a través de la membrana. Un complejo polinuclear tiene varios iones metálicos centrales unidos por átomos ligantes que se denominan grupos puente [48].

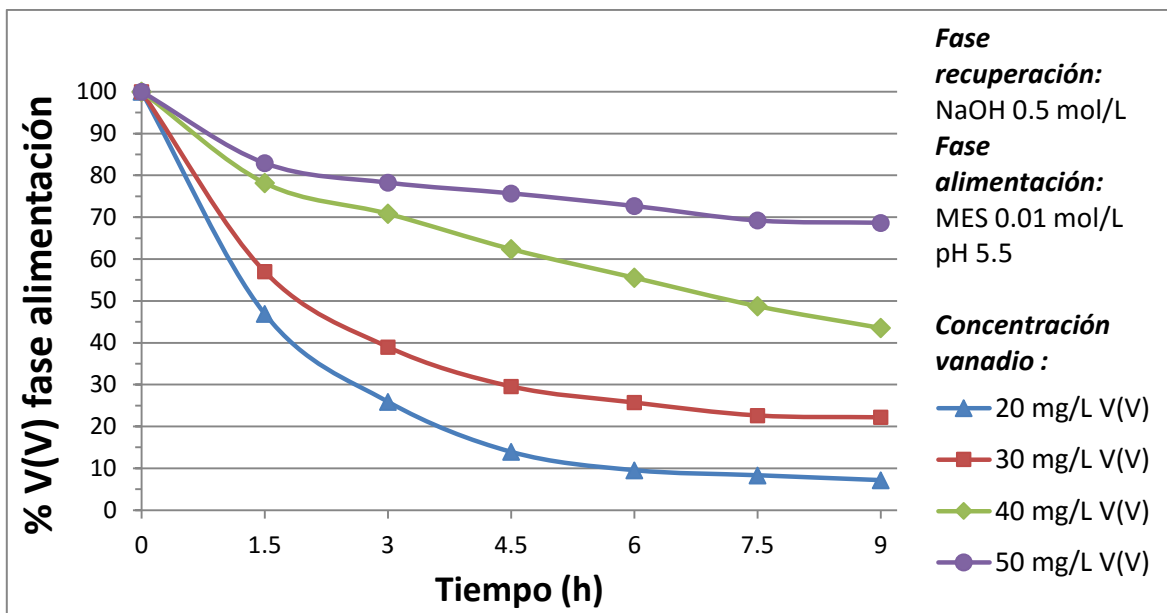


Figura 25. Porcentaje de V(V) en la fase de alimentación en función del tiempo con distintas concentraciones de V(V) en la fase de alimentación; composición de la membrana: 100 mg CTA + 80 mg Aliquat 336 + 30 mg 2-NPOE.

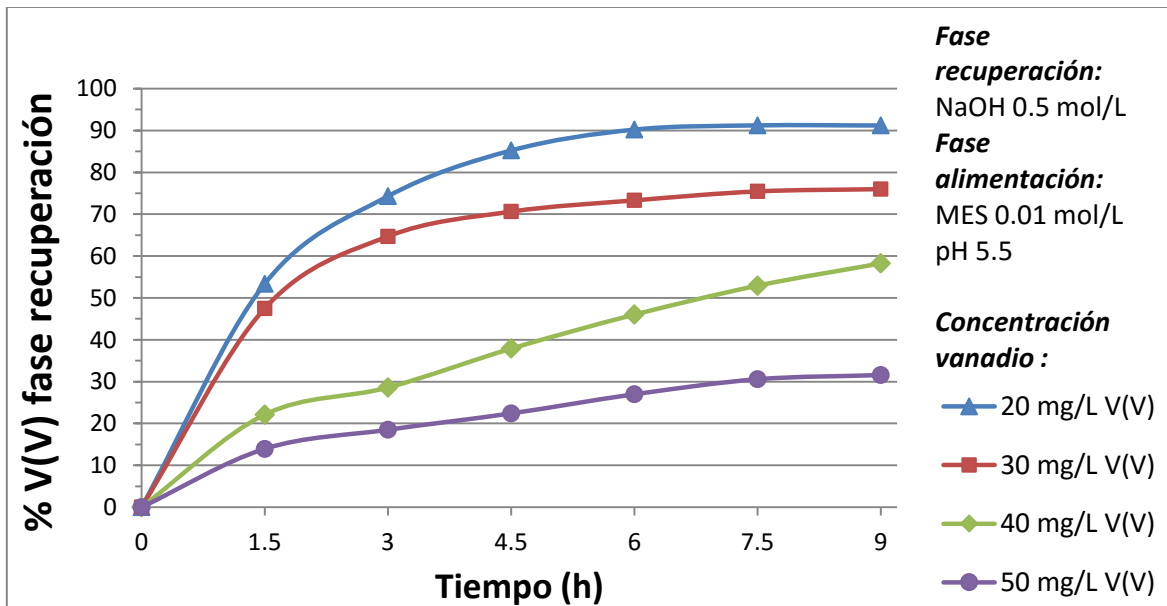


Figura 26. Porcentaje de V(V) en la fase de recuperación en función del tiempo con distintas concentraciones de V(V) en la fase de alimentación; composición de la membrana: 100 mg CTA + 80 mg Aliquat 336 + 30 mg 2-NPOE.

6.5 Efecto del pH de la fase de alimentación

Al variar los valores de pH de la fase de alimentación entre 5.5 y 8.5, se obtuvieron porcentajes de V(V) en la fase de recuperación a las 9 horas de transporte, cercanos al 90% en todos los casos.

Graficando $\ln \frac{[M]_{a,t}}{[M]_{a,0}}$ en función del tiempo, y empleando la ecuación $\ln \frac{[M]_{a,t}}{[M]_{a,0}} = -\frac{A}{V_a} \cdot P_a \cdot t$, se calcularon las permeabilidades en la fase de alimentación; donde $[M]_{a,t}$ representa la concentración de V(V) en la fase de alimentación a un tiempo t, y $[M]_{a,0}$ representa la concentración inicial de V(V) en la fase de alimentación; además, A, V_a , y P_a representan el área de la membrana, el volumen de la fase de alimentación, y la permeabilidad, respectivamente. Las permeabilidades se calcularon considerando los datos medidos durante las primeras seis horas de transporte. En la figura 27 se presentan las permeabilidades en la fase de alimentación. La permeabilidad promedio fue (0.1296 ± 0.0033) cm min⁻¹. Se realizó un análisis de varianza de las permeabilidades y se encontró que son estadísticamente iguales (valor-p > 0.05) (tabla 2).

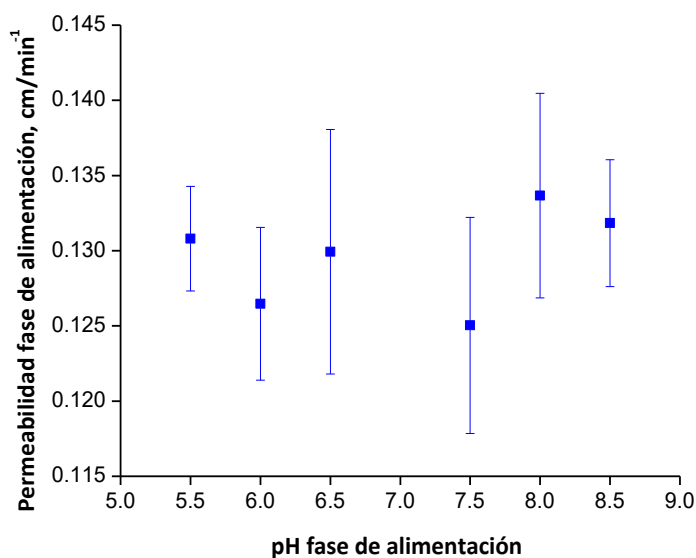


Figura 27. Permeabilidades en la fase de alimentación en función del pH de la fase de alimentación; composición de la membrana: 100 mg CTA + 80 mg Aliquat 336 + 30 mg 2-NPOE; fase de alimentación: V(V) 20 mg/L; fase de recuperación: NaOH 0.5 mol/L.

Tabla 2. Tabla de análisis de varianza de las permeabilidades en la fase de alimentación en función del pH de la fase de alimentación.

Fuente de variación	Suma de Cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre muestras	0.00016124	5	3.2248E-05	0.88	0.5225
Dentro de muestras	0.00043913	12	3.6594E-05		
Total	0.00060037	17			

De manera similar al procedimiento anterior, graficando $\ln\left(1 - \frac{[M]_{r,t}}{[M]_{a,0}}\right)$ en función del tiempo, y empleando la ecuación $\ln\left(1 - \frac{[M]_{r,t}}{[M]_{a,0}}\right) = -\frac{A}{V_r} \cdot P_r \cdot t$, se calcularon las permeabilidades en la fase de recuperación; donde $[M]_{r,t}$ representa la concentración de V(V) en la fase de recuperación a un tiempo t, y $[M]_{a,0}$ representa la concentración inicial de V(V) en la fase de alimentación; además, A, V_r y P_r representan el área de la membrana, el volumen de la fase de recuperación, y la permeabilidad, respectivamente. Las permeabilidades se calcularon considerando los datos medidos durante las primeras seis horas de transporte. En la figura 28 se presentan las permeabilidades en la fase de recuperación. La permeabilidad promedio fue (0.1206 ± 0.0046) cm min⁻¹. Se realizó un análisis de varianza de las permeabilidades y se encontró que son estadísticamente iguales (valor-p > 0.05, tabla 3).

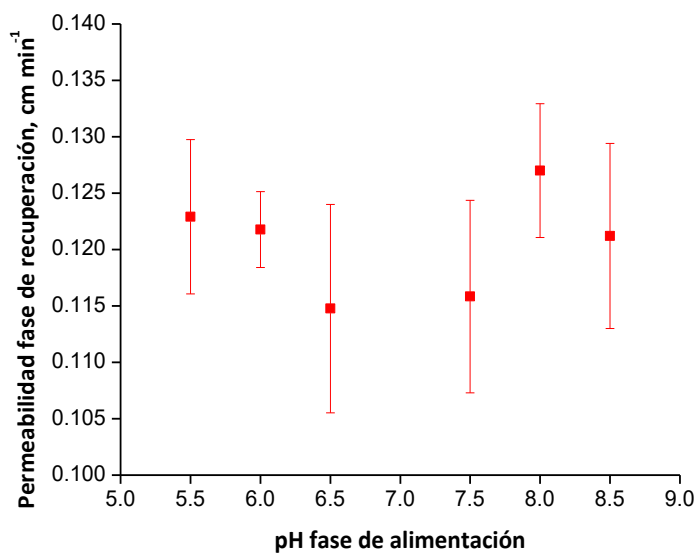


Figura 28. Permeabilidades en la fase de recuperación en función del pH de la fase de alimentación; composición de la membrana: 100 mg CTA + 80 mg Aliquat 336 + 30 mg 2-NPOE; fase de alimentación: V(V) 20 mg/L; fase de recuperación: NaOH 0.5 mol/L.

Tabla 3. Tabla de análisis de varianza de las permeabilidades en la fase de recuperación en función del pH de la fase de alimentación.

Fuente de variación	Suma de Cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre muestras	0.00031415	5	6.283E-05	1.18	0.3732
Dentro de muestras	0.00063744	12	0.00005312		
Total	0.00095159	17			

Adicionalmente, en la figura 29 se observa que las permeabilidades en la fase de alimentación son ligeramente mayores que en la fase de recuperación, por lo que se realizó un análisis de varianza de dos factores para determinar si las permeabilidades en las fases de alimentación y recuperación son estadísticamente iguales. Se determinó que las permeabilidades en las fases de alimentación y recuperación son estadísticamente diferentes (valor-p < 0.05, tabla 4), lo que nos indica que existe una acumulación del metal en la membrana. El porcentaje de V(V) acumulado en la membrana fue (3 ± 1)%.

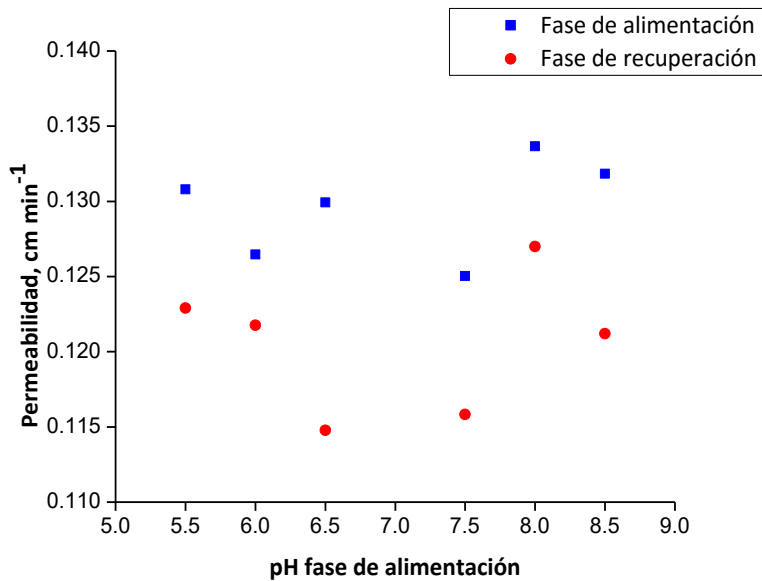


Figura 29. Permeabilidades en las fases de alimentación y recuperación en función del pH de la fase de alimentación; composición de la membrana: 100 mg CTA + 80 mg Aliquat 336 + 30 mg 2-NPOE; fase de alimentación: V(V) 20 mg/L; fase de recuperación: NaOH 0.5 mol/L.

Tabla 4. Análisis de varianza de dos factores de las permeabilidades en las fases de alimentación y recuperación, en función del pH de la fase de alimentación.

Fuente de variación	Suma de Cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
EFFECTOS PRINCIPALES					
Fase acuosa (alimentación y recuperación)	0.00073622	1	0.00073622	18.16	*0.0002
pH fase de alimentación	0.00037659	5	7.5317E-05	1.86	0.1327
RESIDUOS	0.00117538	29	4.053E-05		
TOTAL	0.00228818	35			

6.6 Mecanismo de transporte

Para proponer el mecanismo de transporte, primero se debe tomar en cuenta que en aguas naturales (mayoritariamente en un rango de pH de 6 a 8, aunque la lluvia ácida puede tener un pH de 4, y el agua de mar puede tener un pH de 9 [19, 20]), y en bajas concentraciones, el V(V) se presenta como las especies H_2VO_4^- y HVO_4^{2-} (figura 1) [21]. Además, durante el desarrollo de los experimentos de transporte, se observó que el pH de la fase de alimentación aumentaba con el tiempo (figura 30), lo que sugiere que iones OH^- son contra-transportados, es decir que hay un flujo opuesto de iones OH^- .

Al evaluar el efecto del pH de la fase de alimentación en el transporte de V(V), se observó que el sistema de membrana es capaz de extraer el V(V) en el rango de pH de 5.5 a 8.5, sin presentar cambios en la permeabilidad (figura 27, tabla 2), lo que nos indica que las especies transportadas son H_2VO_4^- y HVO_4^{2-} .

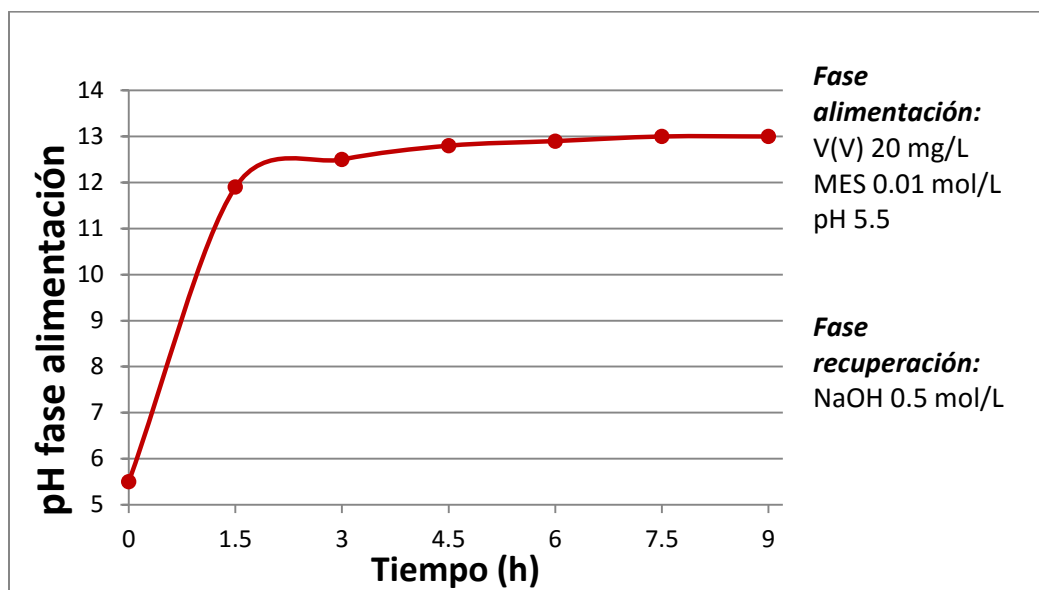


Figura 30. pH de la fase de alimentación en función del tiempo

Analizaremos el caso de la especie H_2VO_4^- . Consideramos que primero ocurre un intercambio entre el Cl^- del extractante y el OH^- del NaOH en la interfase membrana-fase de recuperación, y se forma el par iónico ROH en la membrana, donde R representa la parte catiónica del extractante. Lo anterior se propuso tomando como referencia el trabajo

reportado por Galán et al [49], quienes estudiaron la extracción de iones OH^- con Aliquat 336, y propusieron la siguiente reacción:



Luego, en la interfase membrana-fase de alimentación, ocurre un intercambio entre la especie H_2VO_4^- presente en la fase de alimentación con el OH^- del par iónico ROH presente en la membrana [4], se forma el par iónico RH_2VO_4 en la membrana, y el OH^- es liberado en la fase de alimentación. El par iónico formado difunde a través de la membrana. Finalmente, en la interfase membrana-fase de recuperación, el par iónico se disocia, y la especie H_2VO_4^- es liberada y neutralizada en la fase de recuperación (se forma la especie VO_4^{3-}); además, la parte catiónica del extractante (R) toma un OH^- de la fase de recuperación, y se regenera, originando que el proceso se reinicie (figura 31). El flujo opuesto de OH^- provee la fuerza motriz para la migración del metal [32, 42].

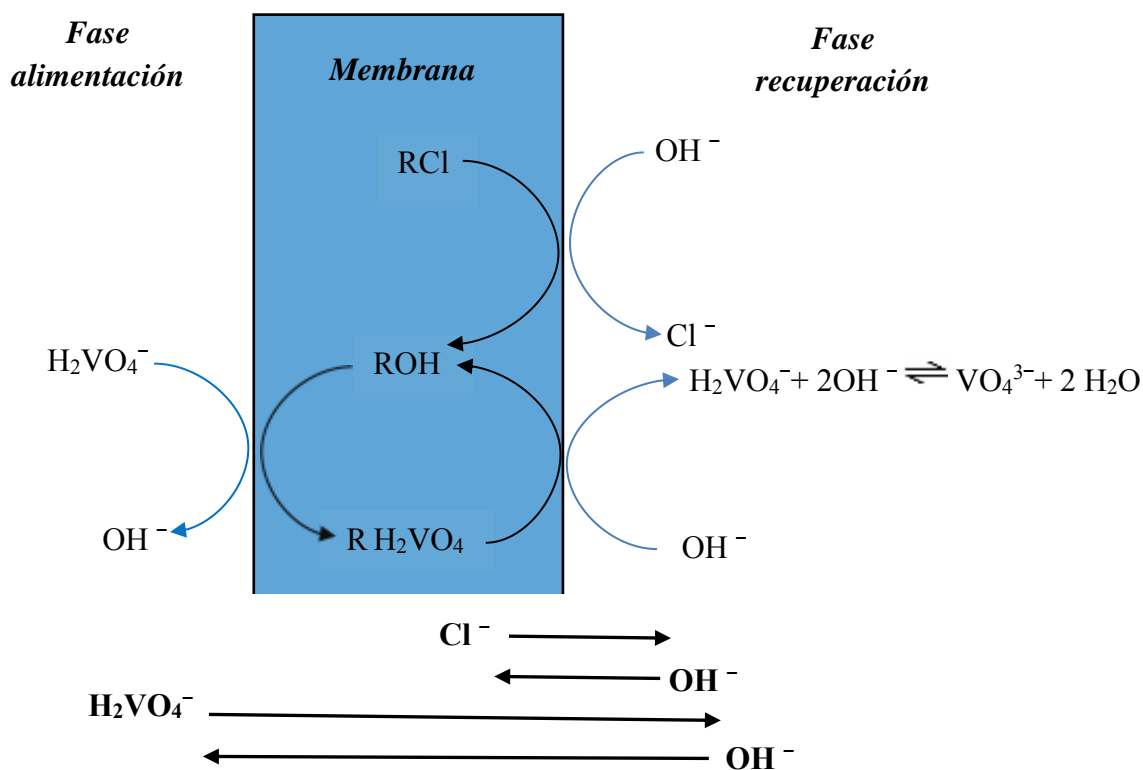
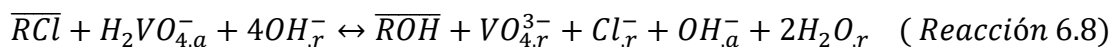


Figura 31. Mecanismo de transporte propuesto para la especie H_2VO_4^- . R representa la parte catiónica del extractante Aliquat 336.



En las reacciones, la barra denota a las especies en la fase membrana y los subíndices “a” y “r” representan las fases de alimentación y recuperación, respectivamente. De la ecuación 6.8 se puede decir que el transporte es afectado favorablemente por el incremento de la concentración de NaOH en la fase de recuperación [28].

Realizando un análisis similar al anterior, para la especie HVO_4^{2-} se propone el siguiente mecanismo de transporte (figura 32):

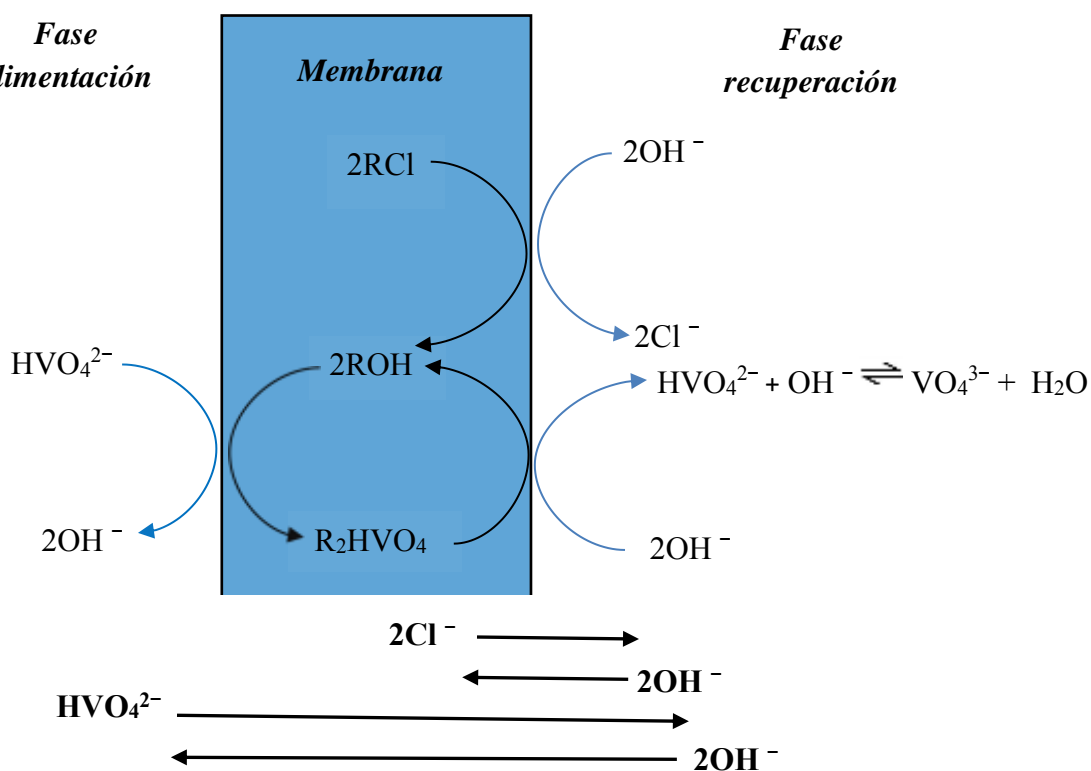
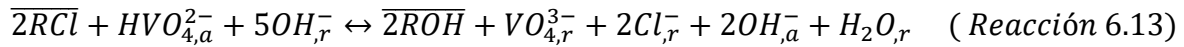
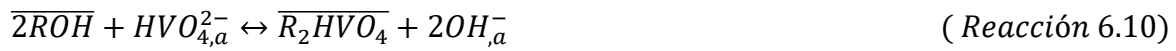


Figura 32. Mecanismo de transporte propuesto para la especie HVO_4^{2-} . R representa la parte catiónica del extractante Aliquat 336.



En las reacciones, la barra denota a las especies en la fase membrana y los subíndices “a” y “r” representan las fases de alimentación y recuperación, respectivamente.

Adicionalmente, en los experimentos de transporte se observó que el pH de la fase de alimentación aumentaba drásticamente (figura 30), lo que nos indica que hay un flujo muy elevado de iones OH^- través de la membrana. En un trabajo anterior del grupo, Moreno-Ostertag [27] trabajó con PIMs de composición similar a la de este proyecto, y observó un flujo muy elevado de iones Cl^- a través de la membrana. Sugirió que este comportamiento se debe a un proceso de difusión de NaCl a través de la membrana por un gradiente de concentración.

En nuestro caso puede estar ocurriendo un proceso de difusión de NaOH a través de la membrana. Lo anterior se corroboró realizando un experimento de transporte con una fase de alimentación que no contenía V(V), y se observó que el pH de la fase de alimentación también aumentaba drásticamente.

6.7 Selectividad

La selectividad es un parámetro fundamental en todo proceso de separación, mismo que depende tanto del equilibrio como de la cinética de cada sistema en particular. Los factores de equilibrio más relevantes son la química en disolución acuosa, misma que determina la abundancia y la disponibilidad de la especie extraíble; así como la magnitud de la constante de la reacción de extracción, que determina la afinidad del extractante por la especie

metálica de interés. Por su parte, los factores cinéticos que afectan el proceso de transporte son la rapidez de todas las reacciones de complejación o intercambio iónico que ocurren en la interfase membrana-fase acuosa; así como la rapidez en la transferencia de las especies extraídas a través de la membrana. Como consecuencia, la composición de las fases acuosas y de la membrana juega un papel crucial en la selectividad [34].

Se estudió la recuperación selectiva de V(V) en presencia de Cr(VI), ya que son especies metálicas que coexisten en la naturaleza, y además son difíciles de separar debido a la similitud de sus propiedades químicas [50].

No se encuentran estudios previos acerca de la recuperación selectiva de V(V) y Cr(VI) usando PIMs, solamente se encuentran trabajos usando SLMs planas. Por ejemplo, Palet et al. [8] estudiaron la recuperación selectiva de V(V) y Cr(VI) con Aliquat 336. Como fase de alimentación utilizaron disoluciones con concentraciones iguales (5mg/L) de V(V) y Cr(VI), en un rango de pH de 5.5 a 7. Como fase de recuperación utilizaron una disolución de NH_3 0.5 mol/L. Los autores reportan una mayor recuperación de Cr(VI) (43.5%) que de V(V) (34.6%). Por otra parte, Kojima et al. [9] estudiaron la separación de V(V) y Cr(VI) utilizando SLMs planas con Aliquat 336. Como fases de alimentación utilizaron disoluciones con concentraciones iguales (500 mg/L) de V(V) y Cr(VI), en un rango de pH de 2 a 12; y como fase de recuperación utilizaron una disolución de NaOH 0.1 mol/L. Los autores reportan una selectividad de V(V) sobre Cr(VI) de 10 utilizando fases de recuperación en un rango de pH de 8 a 10. La selectividad fue calculada como la permeabilidad de V(V) entre la permeabilidad de Cr(VI).

En el presente trabajo, se evaluó la selectividad con muestras que contenían V(V) y Cr(VI) con concentraciones de 3.9×10^{-4} mol/L (20 mg/L) y 3.9×10^{-4} mol/L (20.4 mg/L), respectivamente. Se utilizaron fases de alimentación con valores de pH de 6 y 9.

Las figuras 33 y 34 muestran los perfiles de transporte de V(V) y Cr(VI) a las 9 horas de transporte, con fases de alimentación con valores de pH de 6 y 9, respectivamente. Se observa que la membrana no fue selectiva, ya que se obtuvieron recuperaciones de V(V) y Cr(VI) del 90% con ambos valores de pH. Lo anterior se debe a que el Cr(VI) a bajas concentraciones, y en un rango de pH de 6 a 9, se presenta como las especies HCrO_4^- y

CrO_4^{2-} (figura 35), que pueden ser extraídas por el extractante Aliquat 336 en forma similar que el V(V) [47].

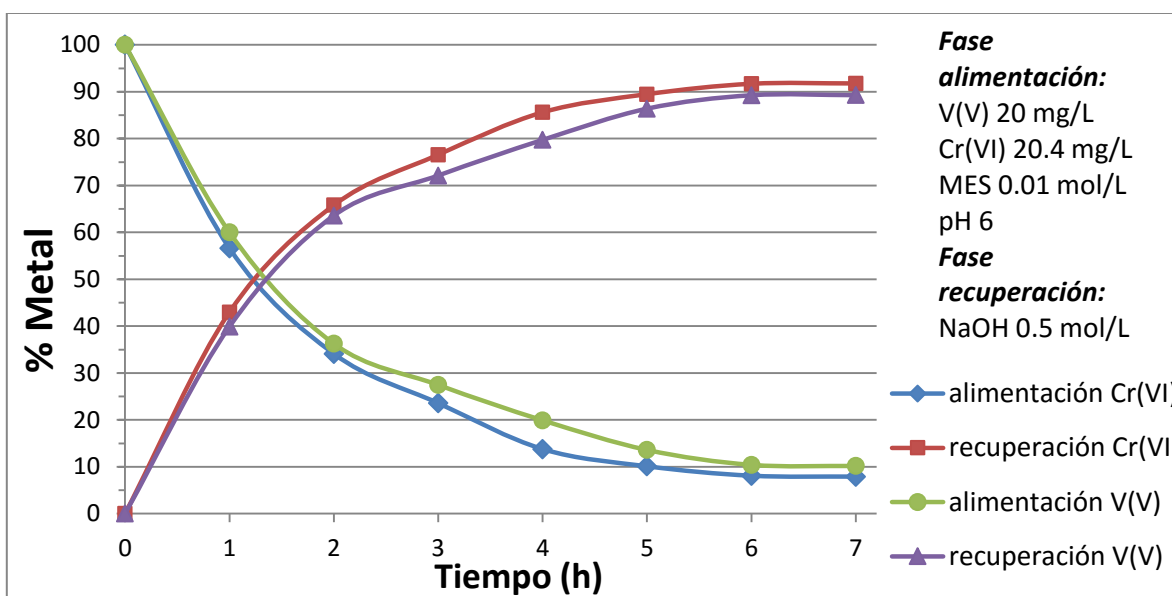


Figura 33. Perfil de transporte de V(V) y Cr(VI) en función del tiempo, pH fase de alimentación = 6, composición de la membrana: 100 mg CTA + 80 mg Aliquat 336 + 30 mg 2-NPOE.

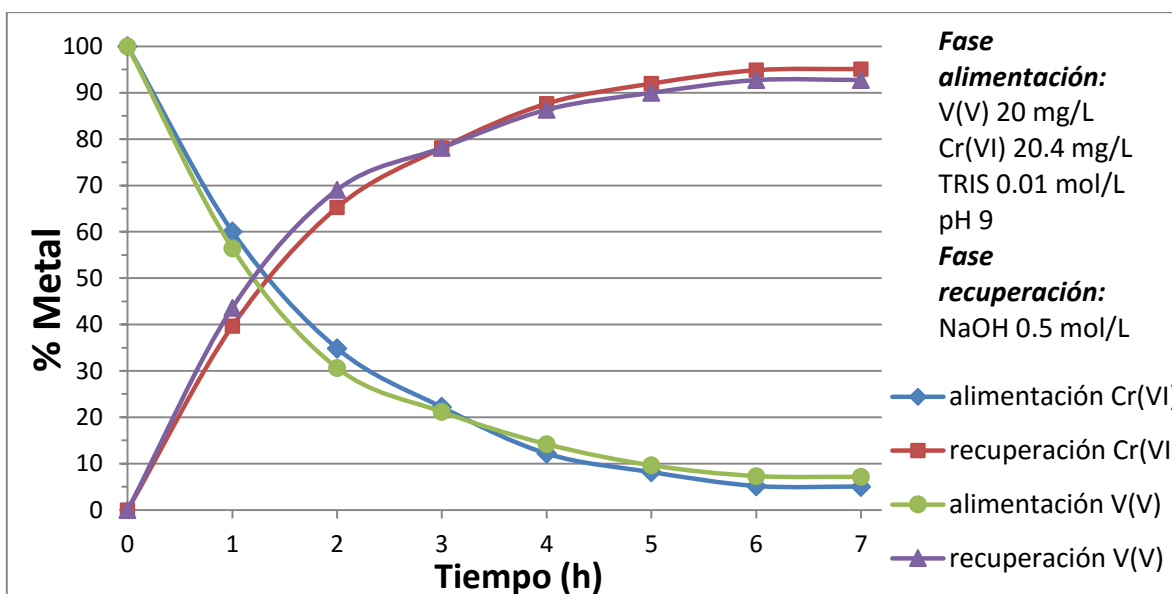


Figura 34. Perfil de transporte de V(V) y Cr(VI) en función del tiempo, pH fase de alimentación = 9, composición membrana: 100 mg CTA + 80 mg Aliquat 336 + 30 mg 2-NPOE.

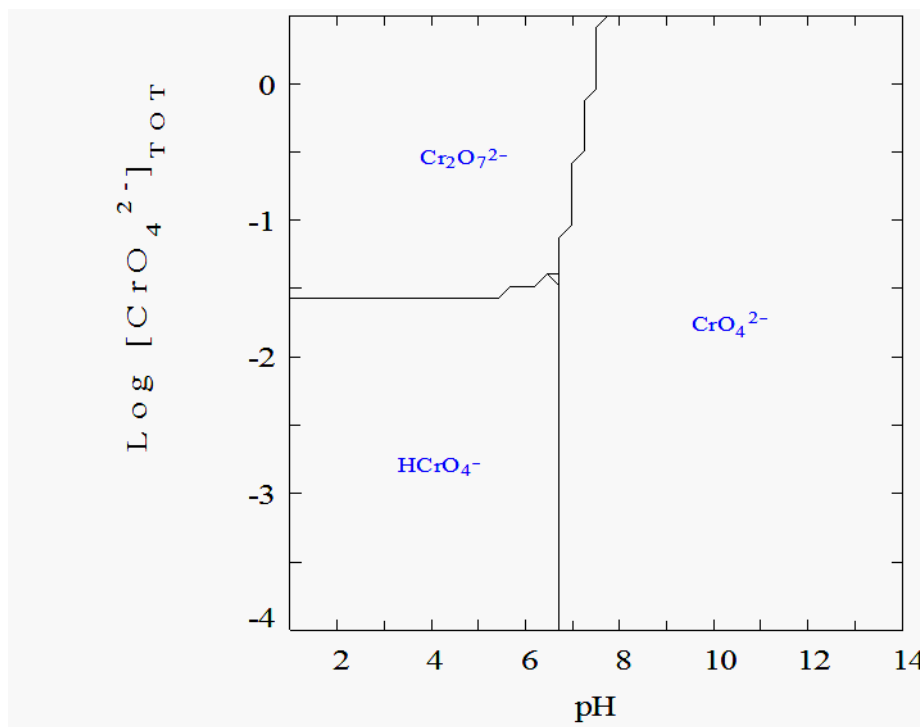


Figura 35. Diagrama de predominio de especies de Cr(VI) en función del pH evaluado usando el programa MEDUSA (Make equilibrium diagrams using sophisticated algorithms)

Adicionalmente, se realizaron algunos experimentos variando la concentración del plastificante y de la fase de recuperación. Se observó que con una membrana preparada con 100 mg de CTA, 80 mg de Aliquat 336, y 50 mg de 2-NPOE; y con una disolución de NaOH 0.2 mol/L como fase de recuperación; se obtuvo una recuperación de Cr(VI) cercana al 80%, y una recuperación de V(V) cercana al 45% a las 9 horas de transporte (figura 36).

La recuperación alta de Cr(VI) obtenida con una concentración menor de NaOH en la fase de recuperación, coincide con el trabajo reportado por Kebiche-Senhadji et al. [47], quienes estudiaron el transporte de Cr(VI) a través de PIMs preparadas con CTA, Aliquat 336 y 2-NPOE; como fase de alimentación utilizaron una disolución con una concentración de Cr(VI) de 10.4 mg/L (2×10^{-4} mol/L) a un pH de 1.2; y como fase de recuperación utilizaron una disolución de NaOH 0.1 mol/L. Los autores reportan una recuperación de Cr(VI) del 80% a las 8 horas de transporte.

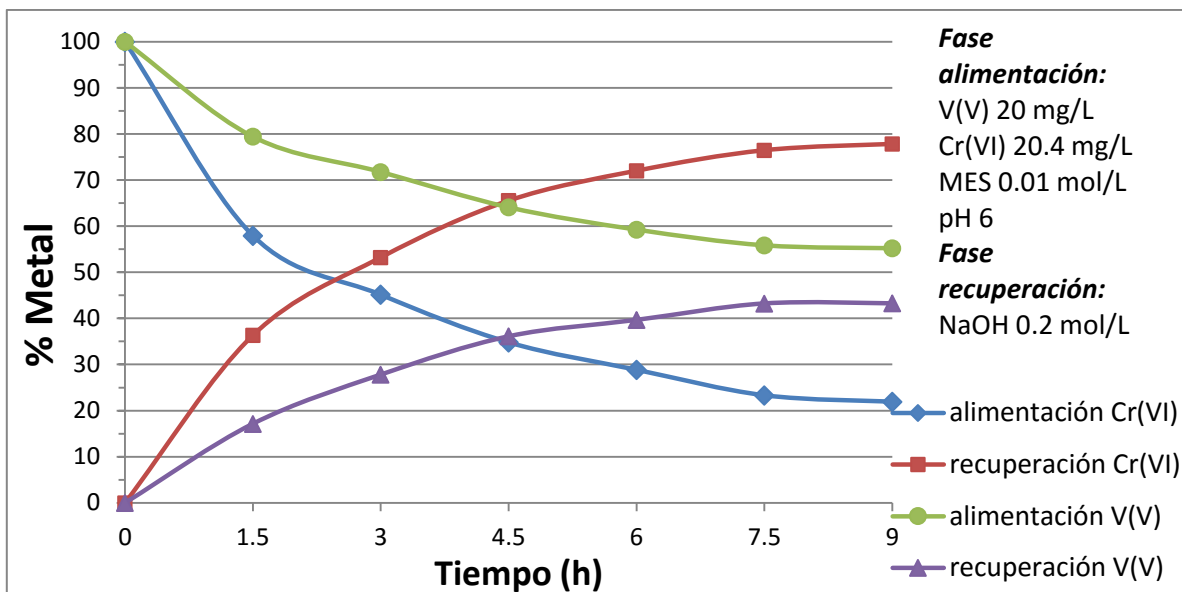


Figura 36. Perfil de transporte de V(V) y Cr(VI) en función del tiempo, pH fase de alimentación = 6, composición de la membrana: 100 mg CTA + 80 mg Aliquat 336 + 50 mg 2-NPOE.

6.8 Influencia de ácidos húmicos

Con el propósito de evaluar la influencia en el transporte de V(V) que producen ciertas sustancias orgánicas presentes en aguas naturales, se utilizó ácidos húmicos (HA, por sus siglas en inglés) en concentraciones entre 4 y 16 mg/L en la fase de alimentación. La concentración de 16 mg/L de HA es el valor más alto encontrado en fuentes de agua para uso humano [45].

Los ácidos húmicos se producen por la biodegradación de la materia orgánica. Son una mezcla compleja de muchos ácidos con sustituyentes fenólicos y carboxílicos, enlazados entre sí [51]. La figura 37 muestra una estructura típica. Los ácidos húmicos se comportan como una mezcla de ácidos dibásicos, con un valor de pKa alrededor de 4 para los sustituyentes carboxílicos, y de alrededor de 8 para los sustituyentes fenólicos. La presencia de grupos carboxilatos y fenolatos, da a los ácidos húmicos la capacidad de formar complejos con cationes metálicos [52].

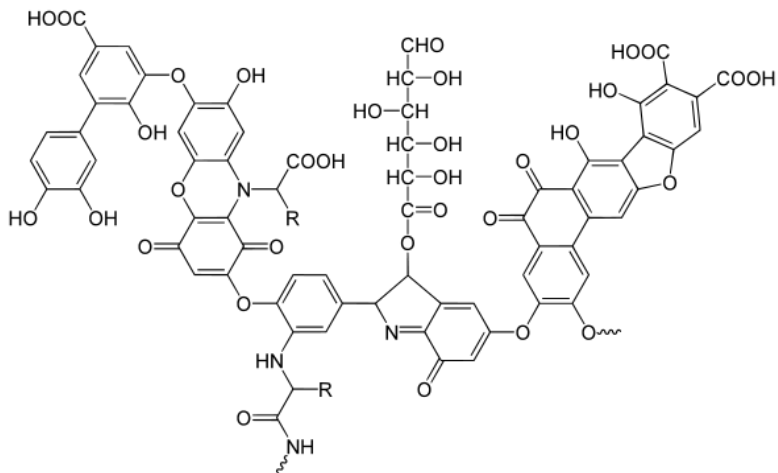


Figura 37. Estructura química de un ácido húmico [53].

Las figuras 38 y 39 muestran el porcentaje de V(V) a las 9 horas de transporte, en las fases de alimentación y recuperación, respectivamente. Se observa que con concentraciones de 4, 8, 12 y 16 mg/L de HA en la fase de alimentación, se obtuvieron recuperaciones de V(V) del 85, 80, 80 y 70%, respectivamente (figura 39).

La disminución en el transporte de V(V) conforme se aumentó la concentración de ácidos húmicos en la fase de alimentación, se atribuye a que durante el desarrollo de los experimentos de transporte, se observó que los ácidos húmicos se depositaban en la superficie de la membrana formando una capa de color café. El ensuciamiento de la membrana (fouling) era mayor conforme se aumentaba la concentración de HA, la que representaba un barrera adicional para el transporte del V(V). El fouling es un obstáculo importante para el uso generalizado de la tecnología de membranas [54].

La disminución en el transporte de V(V), puede también atribuirse a la formación de complejos entre los compuestos de vanadio y los ácidos húmicos, tal como lo reportan Szalay y Szilagyi [55], Goodam y Cheshire [56] y Lu et al. [57]. Estos autores señalan que las especies de V(V) pueden ser reducidas a V(IV) en presencia de ácidos húmicos, provocando la formación del ion vanadilo (VO^{2+}), el mismo que puede acomplejarse con grupos donadores (que contienen oxígeno o nitrógeno) presentes en los ácidos húmicos.

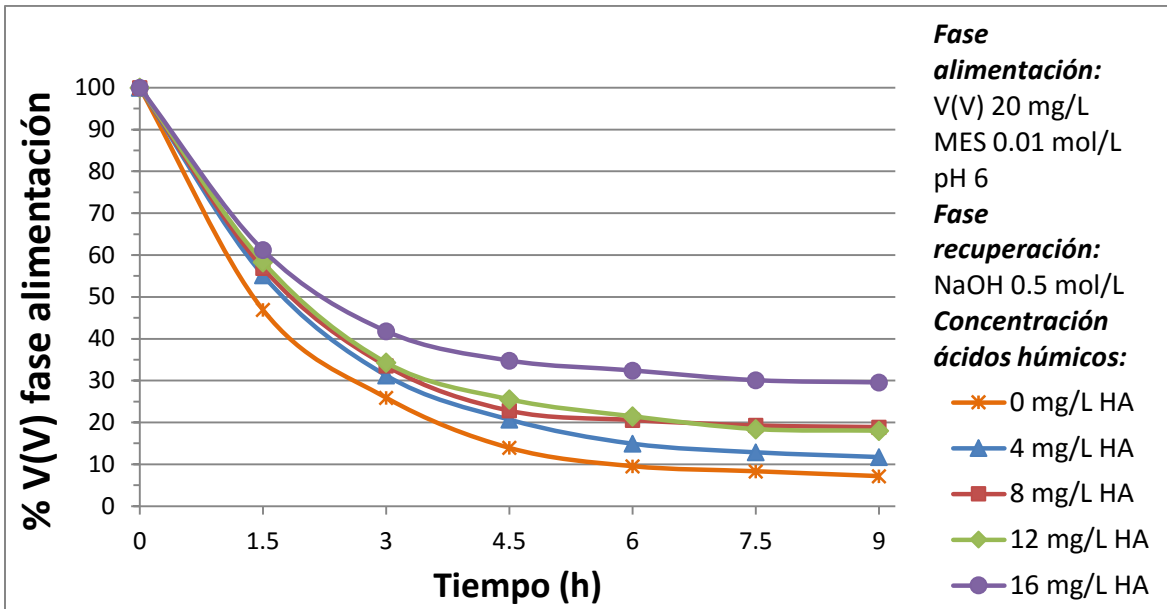


Figura 38. Porcentaje de V(V) en la fase de alimentación en función del tiempo con distintas concentraciones de ácidos húmicos en la fase de alimentación; composición de la membrana: 100 mg CTA + 80 mg Aliquat 336 + 30 mg 2-NPOE.

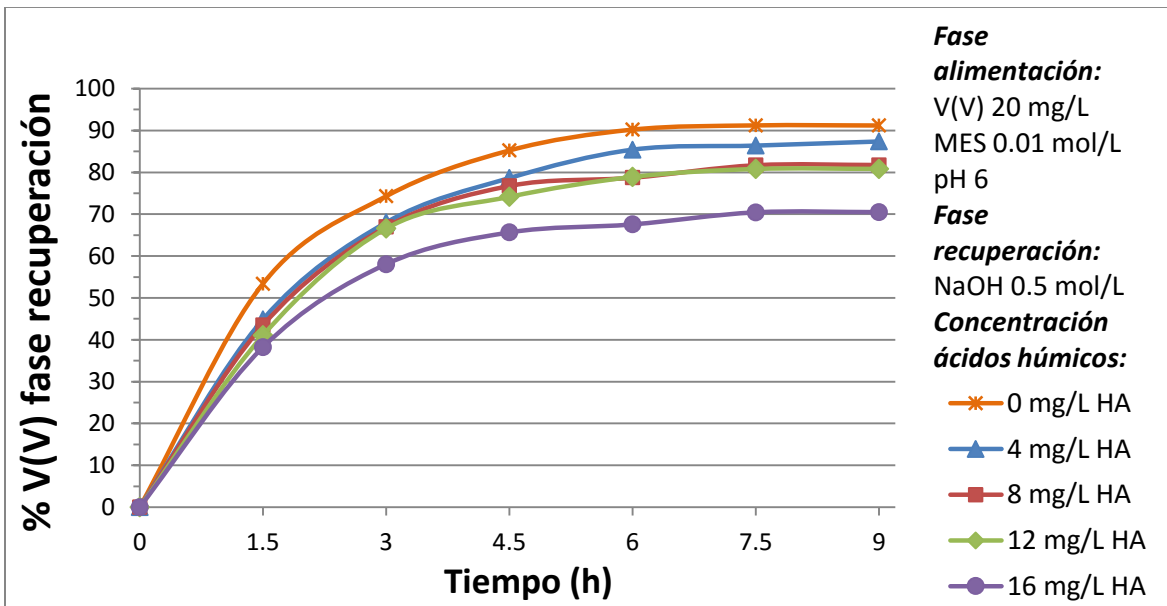


Figura 39. Porcentaje de V(V) en la fase de recuperación en función del tiempo con distintas concentraciones de ácidos húmicos en la fase de alimentación; composición de la membrana: 100 mg CTA + 80 mg Aliquat 336 + 30 mg 2-NPOE.

6.9 Estabilidad

Se evaluó la estabilidad usando una membrana durante seis ciclos sucesivos de 7.5 horas, empleando la misma membrana, y renovando únicamente las fases de alimentación y recuperación. Se realizaron dos ciclos por día y luego las membranas se dejaron remojando en agua, debido a que se observó que si se las dejaba al aire libre las membranas se encogían.

Las figuras 40 y 41 muestran el porcentaje de $V(V)$ a las 7.5 horas de transporte, en las fases de alimentación y recuperación, respectivamente. Se observa que en los ciclos 1, 2 y 3, la membrana tuvo un desempeño similar y se obtuvieron recuperaciones de $V(V)$ del 90%. En los ciclos 4 y 5, el transporte se volvió más lento y se obtuvieron recuperaciones de $V(V)$ del 80 y 60 %, respectivamente. En el ciclo 6, el desempeño de la membrana se redujo sustancialmente y se obtuvo una recuperación de $V(V)$ del 20% (figura 41).

Adicionalmente, se observó que conforme aumentaba el tiempo de uso de la membrana, la superficie de ésta se tornaba blanquecina, debido posiblemente a la salida del extractante. Lo anterior puede ser la causa de la disminución del transporte [47]

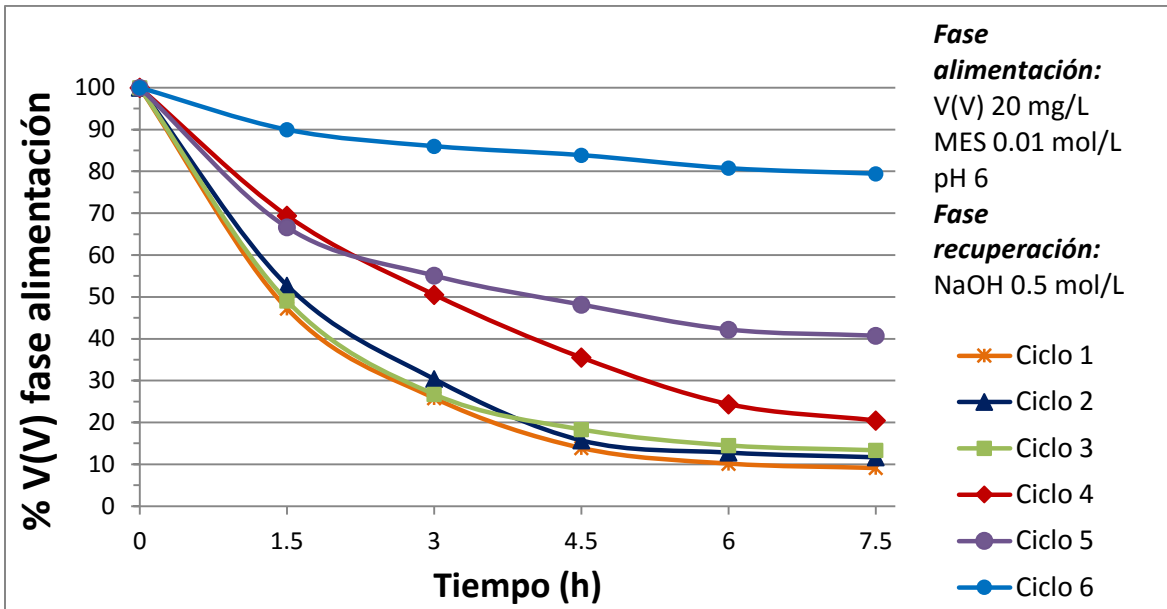


Figura 40. Porcentaje de V(V) en la fase de alimentación en función del tiempo reusando una membrana por varios ciclos; composición de la membrana: 100 mg CTA + 80 mg Aliquat 336 + 30 mg 2-NPOE.

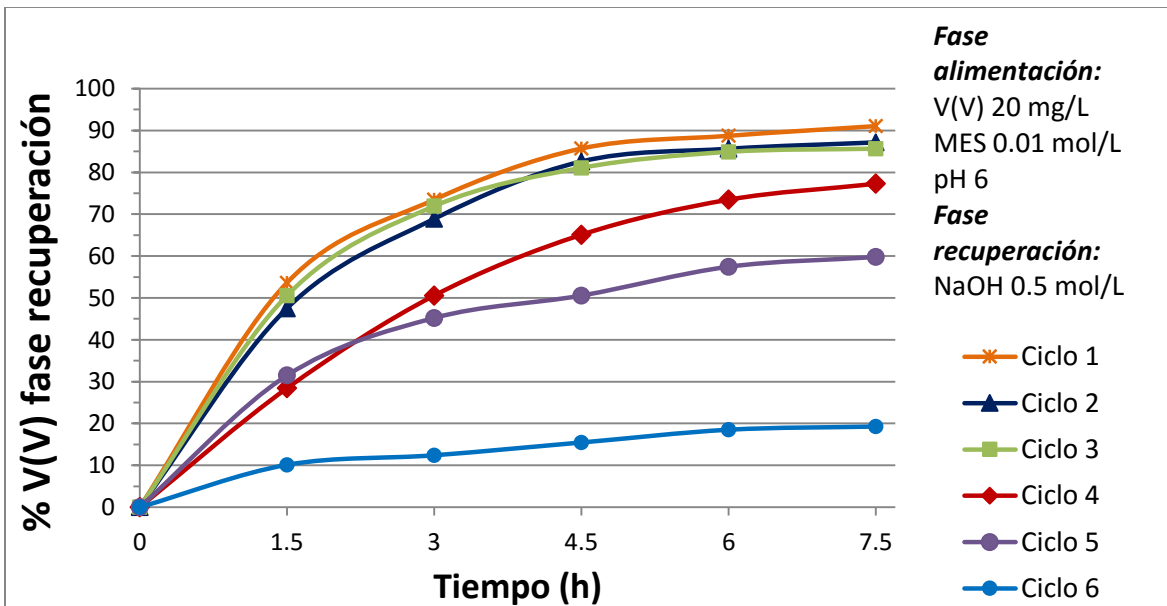


Figura 41. Porcentaje de V(V) en la fase de recuperación en función del tiempo reusando una membrana por varios ciclos; composición de la membrana: 100 mg CTA + 80 mg Aliquat 336 + 30 mg 2-NPOE.

6.10 Preconcentración

Primero se realizaron experimentos para comparar la extracción de V(V) mediante agitación con motores eléctricos y mediante agitación orbital. Se utilizaron volúmenes iguales de las fases de alimentación y recuperación (90 mL).

Se observó que la cinética de extracción es más lenta al utilizar agitación orbital. Sin embargo, a las 9 horas de transporte, se obtuvo un porcentaje de V(V) en la fase de recuperación cercano al 90% (figura 42).

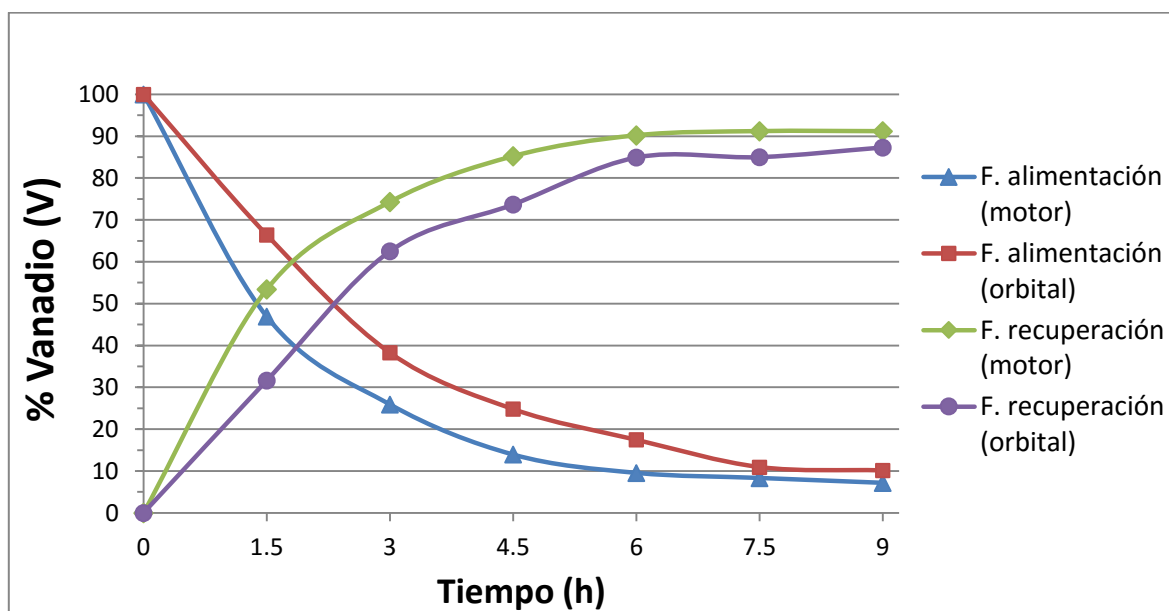


Figura 42. Perfil de transporte de V(V) en función del tiempo con dos tipos de agitación; composición de la membrana: 100 mg CTA + 80 mg Aliquat 336 + 30 mg 2-NPOE; fase de alimentación: volumen 90 mL, V(V) 20 mg/L, MES 0.01 mol/L, pH 6; fase de recuperación: volumen 90 mL, NaOH 0.5 mol/L.

Igual que en los sistemas de extracción por membranas líquidas, la eficiencia de extracción (E) en PIMs puede ser expresada también como [58]:

$$E = \frac{n_r}{n_{a,0}} \quad (\text{Ecuación 6.1})$$

Donde n_r corresponde a las moles del metal en la fase de recuperación al tiempo t , y $n_{a,0}$ corresponde a las moles iniciales del metal en la fase de alimentación.

Se define el factor de preconcentración de un metal (F) como [45]:

$$F = \frac{[M]_r}{[M]_{a,0}} \quad (\text{Ecuación 6.2})$$

Donde $[M]_r$ corresponde a la concentración del metal en la fase de recuperación al tiempo t , y $[M]_{a,0}$ corresponde a la concentración inicial del metal en la fase de alimentación.

En el caso en el que los volúmenes de las fases de alimentación y recuperación fueran diferentes, es posible relacionar el factor de preconcentración del metal (F) con la eficiencia de extracción (E) por medio de la siguiente ecuación [58]:

$$F = E \cdot \frac{V_a}{V_r} \quad (\text{Ecuación 6.3})$$

Donde V_a es el volumen de la fase de alimentación, y V_r es el volumen de la fase de recuperación.

En la tabla 5 y en la figura 43, se observa que al reducir el volumen de la fase de recuperación a 60 y 30 mL, se obtienen E similares a la E obtenida con un volumen de 90 mL, y los $F_{\text{experimentales}}$ se acercan a los $F_{\text{calculados}}$ considerando una E de 1. En cambio, al disminuir el volumen a 9, 6, y 3 mL, se observa que E disminuye significativamente. Esto se atribuye a que al disminuir el volumen de la fase de recuperación, disminuye también la cantidad de iones OH^- que pueden ser contra-transportados. Por lo tanto, disminuye el efecto de la fuerza motriz que provoca el transporte de las especies de V(V).

La disminución de E, se atribuye también al hecho que durante el desarrollo de los experimentos de preconcentración, se observó que el dispositivo de preconcentración tendía a moverse e inclinarse, por lo que la disolución de recuperación no estaba en contacto permanente con la membrana. Lo último era más notorio cuando se ocupaba volúmenes pequeños de la fase de recuperación (3, 6 y 9 mL).

Las diferencias entre $F_{\text{calculados}}$ y $F_{\text{experimentales}}$ se explican con el hecho de que no todo el V(V) fue transportado hacia la fase de recuperación, como lo indican los valores de E.

Debido a que en los experimentos anteriores no se obtuvo una E alta utilizando volúmenes pequeños de la fase de recuperación, se incrementó la concentración de la fase de recuperación (se utilizó una disolución de NaOH 1 mol/L), con el propósito de incrementar E, ya que el objetivo a mediano plazo de esta investigación, es construir un dispositivo que pueda ser arrojado en aguas naturales y que permita extraer el V(V).

En la tabla 6 y en la figura 44, se muestran los valores de E con una disolución de NaOH 1 mol/L como fase de recuperación. Se observa un aumento de E al incrementar la concentración de la disolución de NaOH de 0.5 a 1 mol/L; por ejemplo, con un volumen de 3 mL en la fase de recuperación, la E aumentó de (0.275 ± 0.054) a (0.482 ± 0.048) .

Tabla 5. Eficiencia de extracción (E) y valores calculados y experimentales del factor de preconcentración (F) a las 9 horas de transporte, composición de la membrana: 100 mg CTA + 80 mg Aliquat 336 + 30 mg 2-NPOE; fase de alimentación: volumen 90 mL, concentración V(V) 20 mg/L, pH 6; fase de recuperación: NaOH 0.5 mol/L.

Volumen fase recuperación, mL	E	F calculado	F experimental
90	0.877 ± 0.044	1	0.88 ± 0.04
60	0.860 ± 0.035	1.5	1.29 ± 0.05
30	0.849 ± 0.038	3	2.55 ± 0.11
15	0.758 ± 0.075	6	4.55 ± 0.45
9	0.627 ± 0.082	10	6.27 ± 0.82
6	0.416 ± 0.075	15	6.24 ± 1.13
3	0.275 ± 0.054	30	8.25 ± 1.62

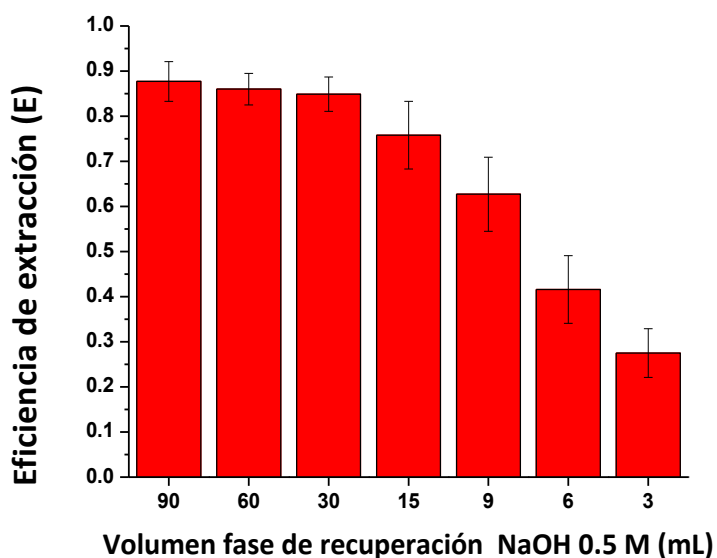


Figura 43. Eficiencias de extracción en función del volumen de la fase de recuperación (NaOH 0.5 mol/L).

Tabla 6. Eficiencia de extracción (E) y valores calculados y experimentales del factor de preconcentración (F) a las 9 horas de transporte, composición de la membrana: 100 mg CTA + 80 mg Aliquat 336 + 30 mg 2-NPOE; fase de alimentación: volumen 90 mL, concentración V(V) 20 mg/L, pH 6; fase de recuperación: NaOH 1 mol/L.

Volumen fase recuperación, mL	E	F calculado	F experimental
15	0.781 ± 0.056	6	4.69 ± 0.34
9	0.676 ± 0.076	10	6.76 ± 0.76
6	0.672 ± 0.048	15	10.08 ± 0.72
3	0.482 ± 0.048	30	14.46 ± 1.44

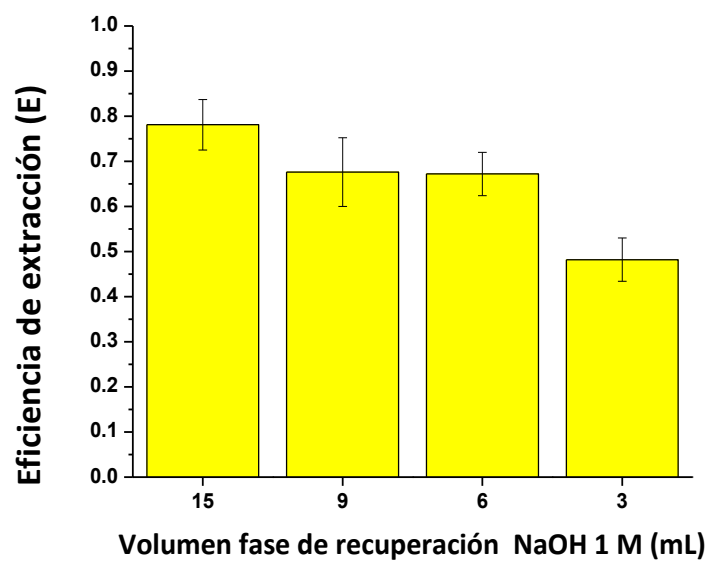


Figura 44. Eficiencias de extracción en función del volumen de la fase de recuperación (NaOH 1 mol/L).

7 CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

- Se obtuvo una recuperación de V(V) del $(90 \pm 4)\%$ a las 9 horas de transporte con las siguientes condiciones experimentales: membrana preparada con 100 mg de CTA, 80 mg de Aliquat 336, y 30 mg de 2-NPOE; fase de alimentación con una concentración de V(V) de 20 mg/L a un pH de 5.5; fase de recuperación: NaOH 0.5 mol/L.
- La recuperación de V(V) disminuyó del $(90 \pm 4)\%$ al $(30 \pm 4)\%$, conforme se aumentó la concentración de V(V) en la fase de alimentación de 20 mg/L a 50 mg/L. Lo anterior se atribuye a la saturación de los sitios reactivos de la membrana, y al apareamiento de las especies polinucleares del V(V) que son más voluminosas y difíciles de transportarse a través de la membrana.
- Variando el pH de la fase de alimentación en un rango de 5.5 a 8.5, se obtuvieron recuperaciones de V(V) similares del $(90 \pm 4)\%$. La permeabilidad promedio en la fase de alimentación fue (0.1296 ± 0.0033) cm min⁻¹. La permeabilidad promedio en la fase de recuperación fue (0.1206 ± 0.0046) cm min⁻¹. Se observó una acumulación de V(V) en la membrana del $(3 \pm 1)\%$.
- El mecanismo de transporte propuesto sugiere un contra-transporte de los iones H_2VO_4^- y HVO_4^{2-} de la fase de alimentación, con los iones OH^- de la fase de recuperación. El gradiente de concentración de los iones OH^- provee la fuerza motriz para el transporte del metal.
- No se pudo recuperar selectivamente el V(V) en presencia de Cr(VI), ya que se obtuvieron recuperaciones similares de V(V) y de Cr(VI) del $(90 \pm 4)\%$.
- La recuperación de V(V) disminuyó del $(85 \pm 4)\%$ al $(70 \pm 4)\%$, conforme se aumentó la concentración de ácidos húmicos (HA) en la fase de alimentación de 4 mg/L a 16 mg/L. Lo anterior se atribuye al ensuciamiento de la membrana observado durante el desarrollo de los experimentos de transporte.
- Se obtuvo una recuperación de V(V) del $(90 \pm 4)\%$, al reusarla por tres ciclos sucesivos de 7.5 horas. A partir del ciclo cuatro se observó una disminución sustancial en la recuperación de V(V). En el ciclo seis se obtuvo una recuperación de V(V) del $(20 \pm 4)\%$. Lo anterior se atribuye a la posible salida del extractante hacia las fases acuosas.

- En los experimentos de preconcentración, la eficiencia de extracción (E) disminuyó de (0.877 ± 0.044) a (0.275 ± 0.054) , al reducir el volumen de la fase de recuperación (NaOH 0.5 mol/L) de 90 mL a 3 mL. Lo anterior se atribuye a la disminución de la cantidad de iones OH^- que pueden ser contra-transportados, y por lo tanto a la disminución del efecto de la fuerza motriz que provoca el transporte.
- Sería de interés continuar con los estudios de preconcentración, ya que uno de los objetivos a mediano plazo de este proyecto, es construir un dispositivo que pueda ser arrojado en aguas naturales y que permita extraer el V(V). Se recomienda estudiar las siguientes variables: concentración de V(V), velocidad de agitación orbital y concentración de la fase de recuperación.

8 REFERENCIAS

- [1] G. Martínez, Aplicación de las membranas líquidas soportadas a la separación de cobalto y níquel, Tesis de Licenciatura, Universidad Politécnica de Cartagena, Cartagena, España, 2009.
- [2] A. Bhatnagar, A. K. Minocha, D. Pudasainee, H. K. Chung, S. H. Kim y H. S. Kim, Vanadium removal from water by waste metal sludge and cement immobilization, *Chemical Engineering Journal*, vol. 144, pp. 197-204, 2008.
- [3] M. Alibrahim, H. Shlewit y S. Alike, Solvent extraction of Vanadium (IV) with di(2-ethylhexyl) phosphoric acid and tributyl phosphate, *Periodica Polytechnica Chemical Engineering*, vol. 52, nº 1, pp. 29-33, 2008.
- [4] Y. A. El-Nadi, N. S. Awwad y A. A. Nayl, A comparative study of vanadium extraction by Aliquat-336 from acidic and alkaline media with application to spent catalyst, *Int. J. Miner. Process.*, vol. 90, pp. 115-120, 2009.
- [5] D. de Agreda, I. García-Díaz, F. López y F. Alguacil, Supported liquid membranes technologies in metals removal from liquid effluents, *Revista de Metalurgia*, vol. 47, nº 2, pp. 146-168, Marzo-Abril 2011.
- [6] M. Hidalgo Muñoz, Especiación de metales preciosos en sistemas líquido-líquido y su aplicación en procesos de separación mediante membranas líquidas soportadas, Tesis de Doctorado, UAB, Barcelona, 1991.
- [7] C. Fontas, R. Tayeb, S. Tingry, M. Hidalgo y P. Seta, Transport of platinum (IV) through supported liquid membrane (SLM) and polymeric plasticized membrane (PPM), *Journal of Membrane Science*, vol. 263, pp. 96-102, 2005.
- [8] C. Palet, M. Muñoz, M. Hidalgo y M. Valiente, Transport of vanadium (V) through a tricaprylylmethylammonium solid supported liquid membrane from aqueous acetic acid/acetate solutions, *Journal of Membrane Science*, vol. 98, pp. 241-248, 1995.
- [9] T. Kojima, S. Yagi, K. Nishijima y M. Matsukata, Selective Permeation of Vanadium (V) and Chromium (VI) through Anion Exchange and Supported Liquid Membranes, *Dev Chem Eng Miner Process*, vol. 3, pp. 151-159, 1995.
- [10] A. Rosell, C. Palet y M. Valiente, Selective separation and concentration of vanadium (V) by a chemical pumping hollow-fiber supported liquid membrane, *Analytica Chimica Acta*, vol. 349, pp. 171-178, 1997.

- [11] S. Nosrati, N. Jayakumar, M. Hashim y S. Mukhopadhyay, Performance evaluation of vanadium (IV) transport through supported ionic liquid membrane, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 44, pp. 337-342, 2013.
- [12] E. Garriba y D. Sanna, Vanadium, de *Nanosopic Materials: Size-Dependent Phenomena and Growth Principles*, Cambridge, The Royal Society of Chemistry, 2014, pp. 153-155.
- [13] R. R. Moskalyk y A. M. Alfantazi, Processing of vanadium: a review, *Minerals Engineering*, vol. 16, pp. 793-805, 2003.
- [14] M. Imtiaz, M. S. Rizwan, S. Xiong, H. Li, M. Ashraf, S. M. Shahzad, M. Shahzad, M. Rizwan y S. Tu, Vanadium, recent advancements and research prospects: A review, *Environment International*, vol. 80, pp. 79-88, 2015.
- [15] N. Greenwood y A. Earnshaw, Vanadium, Niobium and Tantalum, de *Chemistry of the Elements*, Butterworth Heinemann, 1997, pp. 976-1001.
- [16] J. Rodríguez-Mercado y M. Altamirano-Lozano, Vanadio:Contaminación, metabolismo y genotoxicidad, *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, vol. 22, nº 4, pp. 173-189, 2006.
- [17] Lenntech, Vanadio-V, [En línea]. Available: <http://www.lenntech.es/periodica/elementos/v.htm>. [Último acceso: Noviembre 2016].
- [18] A. Naeem, P. Westerhoff y S. Mustafa, Vanadium removal by metal (hydr)oxide adsorbents, *Water Research*, vol. 41, pp. 1596-1602, 2007.
- [19] F. R. Spellman, Handbook of water and wastewater treatment plant operations, Segunda ed., Boca Raton, Florida: CRC Press, 2008, p. 434.
- [20] J. G. Henry y G. W. Heinke, Ingeniería ambiental, México: Prentice Hall, 1999, p. 163.
- [21] P. L. Brown y C. Ekberg, Hydrolysis of Metal Ions, vol. 2, Weinheim: Wiley-VCH, 2016, p. 540.
- [22] J. Costa López, S. Cervera March, F. Cunill García, S. Esplugas Vidal, C. Mans Teixido y J. Mata Álvarez, Ingeniería Química: Introducción a los procesos, las operaciones unitarias y los fenómenos de transporte, Barcelona: Reverté, 2004, p. 49.
- [23] M. d. P. Cañizares Macías y G. Duarte Lisci, Fundamentos de Química Analítica, México: UNAM, 2013, pp. 285-287.
- [24] M. Valcarcel Cases y A. Gómez Hens, Técnicas analíticas de separación, Barcelona: Reverté, 1988, pp. 173-175.

- [25] M. F. San Román, E. Bringas, R. Ibañez y I. Ortiz, Liquid membrane technology: fundamentals and review of its applications, *J Chem Technol Biotechnol*, vol. 85, pp. 2-10, 2010.
- [26] M. Mulder, Basic Principles of Membrane Technology, Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 1996.
- [27] L. M. Moreno-Ostertag, Transporte de cadmio en membranas poliméricas de inclusión y membranas híbridas semi-interpenetrantes empleando Aliquat 336 como acarreador, Tesis de Licenciatura, Facultad de Química, UNAM, México D.F., 2012.
- [28] X. Vital-Barbosa, Transporte de cromo (VI) usando membranas líquidas soportadas, Tesis de Maestría, Facultad de Química, UNAM, México D.F., 2012.
- [29] A. Arciniega Corona, Estudio de la inmovilización de agentes extractantes para la separación de vanadio, Tesis de Licenciatura, Facultad de Química, UNAM, México D.F., 2010.
- [30] I. Ortiz Uribe, *Operaciones avanzadas de separación, Tecnologías de membrana bajo gradiente de concentración, Presentación Power Point*, Santander: Universidad de Cantabria, 2015.
- [31] N. Kocherginsky, Q. Yang y L. Seelam, Recent advances in supported liquid membrane technology, *Separation and Purification Technology - SEP PURIF TECHNOL*, vol. 53, nº 2, pp. 171-177, 2007.
- [32] L. Nghiem, P. Mornane, I. Potter, J. Perera, R. Cattal y Kolev.S.D., Extraction and transport of metal ions and small organic compounds using polymer inclusion membranes (PIMs), *Journal of Membrane Science*, vol. 281, pp. 7-41, 2006.
- [33] R. Wool, Polymer entanglements, *Macromolecules*, vol. 26, nº 7, pp. 1564-1569, Marzo 1993.
- [34] U. Briones-Guerash Silva, Transporte de Cd(II), Fe(II), Pb(II) y Zn(II) en membranas poliméricas empleando aminas terciarias y sales de amonio cuaternarias como acarreadores, Tesis de Maestría, Facultad de Química, UNAM, Ciudad de México, 2016.
- [35] E. Goharshadi y M. Moosavi, Thermodynamic properties of some ionic liquids using a simple equation of state, *Journal of Molecular Liquids*, vol. 142, pp. 41-44, 2008.
- [36] L. Melita y F. Gumrah, Studies on Transport of Vanadium (V) and Nickel (II) from Wastewater Using Activated Composite Membranes, *Waste Biomass Valor*, vol. 1, pp. 461-465, 2010.
- [37] J. K. Sears y J. R. Darby, Technology of Plasticizers, New York: John Wiley & Sons, 1982, p. 1174.

- [38] J. de Gyves, A. M. Hernández-Andaluz y E. Rodríguez de San Miguel, LIX-loaded polymer inclusion membrane for copper(II) transport 2. Optimization of the efficiency factors (permeability, selectivity, and stability) for LIX 84-1, *Journal of Membrane Science*, vol. 268, pp. 142-149, 2006.
- [39] J. S. Gardner, J. O. Walker y J. D. Lamb, Permeability and durability effects of cellulose polymer variation in polymer inclusion membranes, *Journal of Membrane Science*, vol. 229, pp. 87-93, 2004.
- [40] E. Rodríguez de San Miguel, J. C. Aguilar y J. de Gyves, Structural effects on metal ion migration across polymer inclusion membranes: Dependence of transport profiles on nature of active plasticizer, *Journal of Membrane Science*, vol. 307, pp. 105-116, 2008.
- [41] L. Lozano, C. Godínez y F. Alguacil, Facilitated transport of vanadium (V) by supported liquid membranes, *Hydrometallurgy*, vol. 80, pp. 196-202, 2005.
- [42] L. Mora Tamez, Desarrollo de membranas híbridas orgánicas-inorgánicas y evaluación de los parámetros estructurales determinantes en el transporte de metales valorizables, Tesis de Doctorado, Facultad de Química, UNAM, México D.F., 2015.
- [43] Mallinckrodt-Baker, Ammonium meta-Vanadate, [En línea]. Available: <http://siri.org/msds/mf/baker/baker/files/a6300.htm>. [Último acceso: Noviembre 2016].
- [44] Pubchem, Potassium dichromate, [En línea]. Available: https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/potassium_dichromate#section=Top. [Último acceso: Noviembre 2016].
- [45] A. N. Bautista-Flores, E. Rodríguez de San Miguel, J. de Gyves y J. A. Jönsson, Nickel (II) Preconcentration and Speciation Analysis During Transport from Aqueous Solutions Using a Hollow-fiber Permeation Liquid Membrane (HFPLM) Device, *Membranes*, vol. 1, pp. 217-231, 2011.
- [46] R. D. Beaty y J. D. Kerber, Concepts, Instrumentation and Techniques in Atomic Absorption Spectrophotometry, Norwalk CT: The Perkin-Elmer Corporation, 1993.
- [47] O. Kebiche-Senhadji, S. Tingry, P. Seta y M. Benamor, Selective extraction of Cr(VI) over metallic species by polymer inclusion membrane (PIM) using anion (Aliquat 336) as carrier, *Desalination*, vol. 258, pp. 59-65, 2010.
- [48] H. B. Gray y G. P. Haight, Principios básicos de Química, Barcelona: Reverté S.A., 1980.
- [49] B. Galan, A. M. Urtiaga, A. I. Alonso, J. A. Irabien y M. I. Ortiz, Extraction of Anions with Aliquat 336: Chemical Equilibrium Modeling, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 33, pp. 1765-1770, 1994.

- [50] J. Zhao, Q. Hu, Y. Li y H. Liu, Efficient separation of vanadium from chromium by a novel ionic liquid-based synergistic extraction strategy, *Chemical Engineering Journal*, vol. 264, pp. 487-496, 2015.
- [51] P. MacCarthy, The principles of humic substances, *Soil Science*, vol. 166, nº 11, pp. 738-751, 2001.
- [52] E. A. Ghabbour y G. Davies, Humic substances: Structures, Models and Functions, Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2001.
- [53] F. J. Stevenson, Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions, New York: John Wiley & Sons, 1994.
- [54] R. W. Baker, Membrane Technology and Applications, England: John Wiley & Sons Ltd, 2004.
- [55] A. Szalay y M. Szilagy, The association of vanadium with humic acids, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 31, pp. 1-6, 1967.
- [56] B. A. Goodman y M. V. Cheshire, The bonding of vanadium in complexes with humic acid: an electron paramagnetic resonance study, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 39, pp. 1711-1713, 1975.
- [57] X. Lu, W. D. Johnson y J. Hook, Reaction of Vanadate with Aquatic Humic Substances: An ESR and V NMR Study, *Environ. Sci. Technol.*, vol. 32, pp. 2257-2263, 1998.
- [58] J. A. Jönsson y L. Mathiasson, Liquid membrane extraction in analytical sample preparation I. Principles, *Trends*, vol. 18, nº 5, pp. 318-325, 1999.