



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

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

**EVALUACIÓN DEL TRANSPORTE DE Cr(III) A TRAVÉS DE UNA MEMBRANA
POLIMÉRICA DE INCLUSIÓN, OPTIMIZADO POR MEDIO DE UN DISEÑO
EXPERIMENTAL.**

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRA EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. JENIFFER GARCÍA BELEÑO

**Tutor: DR. EDUARDO RODRIGUEZ DE SAN MIGUEL GUERRERO
FACULTAD DE QUÍMICA**

CIUDAD DE MÉXICO, ENERO DE 2018



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

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

**EVALUACIÓN DEL TRANSPORTE DE Cr(III) A TRAVÉS DE UNA
MEMBRANA POLIMÉRICA DE INCLUSIÓN, OPTIMIZADO POR MEDIO
DE UN DISEÑO EXPERIMENTAL.**

**T E S I S
PARA OPTAR POR EL GRADO DE**

MAESTRA EN CIENCIAS

P R E S E N T A

Q. JENIFFER GARCÍA BELEÑO



A mis abuelos, Ubaldina y Jaime.

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México.

A la facultad de Química.

Al Dr. Eduardo Rodríguez de San Miguel Guerrero por su tiempo, su paciencia, su apoyo, por todo lo que me ha enseñado y por permitirme hacer parte de su grupo.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada a lo largo de mis estudios de maestría, número de becario 605906.

Al proyecto CONACYT 2011 CB167148.

A los miembros del jurado asignado por sus comentarios y acertadas correcciones que ayudaron a enriquecer el trabajo.

A la M. en C. Nadia Marcela Munguía Acevedo por su apoyo técnico y su siempre disposición y paciencia.

Tabla de Contenido

Abreviaturas	1
Resumen	2
Introducción.....	3
Capítulo 1. Antecedentes	6
1.1 Cromo	6
1.2 Métodos de cuantificación de Cromo	7
1.2.1 Espectrometría de absorción atómica de flama (FAAS)	8
1.2.2 Espectrometría de absorción atómica de horno de grafito	9
1.2.3 Espectrometría de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente	9
1.3 Técnicas de separación de Cr(III)	9
1.3.1 Precipitación química.....	10
1.3.2 Adsorción	10
1.3.3 Extracción líquido – líquido	10
1.3.4 Tecnología de membranas	12
1.3.4.1 Membranas poliméricas de inclusión (MPI's)	13
1.3.4.1.1 Polímero Base	15
1.3.4.1.2 Plastificante.....	16
1.3.4.1.3 Acarreador	17
1.4 Diseño experimental	19
1.4.1 Diseño experimental con múltiples variables	19
1.4.2. STATGRAPHICS	22
1.4.2.1. Creación del diseño experimental.....	23
1.4.2.2. Ejecución del diseño experimental	26
1.4.2.2.1. Diagrama de Pareto	26
1.4.2.2.2. Gráfico de Probabilidad Normal	26
1.4.2.3. Reducción y Optimización	27
1.4.2.3.1. Gráficos de Superficie de Respuesta	27
1.4.2.3.2. Gráficos de Contorno	27
Objetivos	28
Hipótesis.....	28
Capítulo 2. Procedimiento experimental.....	29
2.1 Reactivos.....	29

2.1.1 Preparación de las membranas.....	29
2.1.2 Experimentos de transporte	29
2.1.3 Estudio de pH	29
2.1.4 Estudio de selectividad.....	29
2.1.5 Estándares.....	30
2.2 Equipos	30
2.3 Programas utilizados.....	30
2.4 Procedimiento	30
2.4.1 Elaboración de las membranas	30
2.4.2. Empleo del diseño experimental.	31
2.4.3 Experimentos de transporte	32
2.4.4 Estudio de la influencia del pH de la fase de alimentación	33
2.4.5 Estudio de selectividad.....	33
2.4.6 Determinación del mecanismo de transporte de Cr(III).....	33
2.4.7 Determinación de los iones Cr(III) por espectroscopía de absorción atómica de flama (FAAS).	34
Capítulo 3. Resultados y Discusión	35
3.1 Elección de la composición óptima de membrana.	35
3.1.1 Análisis del experimento para <i>Gfeed</i>	42
3.1.2 Análisis del experimento para <i>Gstrip</i>	43
3.1.3 Reducción del modelo	46
3.1.4 Optimización de la función deseabilidad	46
3.2 Estudio de pH en la fase de alimentación	50
3.3. Estudio de selectividad	53
3.4. Mecanismo de extracción del Cr(III) propuesto.....	55
Conclusiones y perspectivas.....	60
Anexos	62
Referencias	64

Abreviaturas

D2EHPA: Ácido di(2-hetilhexil) fosfórico

2NPOE: 2-Nitrofenil-octil-éter

TAC: Triacetato de celulosa

MPI's: Membranas poliméricas de inclusión

FAAS: Espectrometría de absorción atómica de flama

GFAAS: Espectrometría de absorción atómica de horno de grafito

ICP-OES: Espectrometría de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente

CYANEX 272: Ácido di-(2,4,4 trimetil pentil) fosfínico

MLS's: Membranas líquidas soportadas

MLS – FH: Membranas líquidas soportadas de fibra hueca

DOP: Dioctil ftalato

T2EHP: Tris(2-etilhexil) fosfato

Resumen

Se estudió el transporte de Cr(III) a través de una membrana polimérica de inclusión compuesta por ácido di(2-etilhexil) fosfórico (D2EHPA) como acarreador, 2-Nitrofenil octil éter (2NPOE) como plastificante y triacetato de celulosa (TAC) como polímero base. Con el fin de encontrar la composición óptima para el transporte de Cr(III), se realizó un diseño experimental tipo Doehlert para analizar estadísticamente el efecto conjunto de las 3 variables en el transporte. Las cantidades de D2EHPA, NPOE y TAC utilizadas en el diseño experimental variaron en el rango de 0,03 g a 0,075 g; la concentración de la fase de alimentación utilizada fue 6mg/L de Cr(III), a un pH de 4 ajustado con buffer de ácido acético/acetato de sodio, y para la fase de recuperación se utilizó HCl 1M. Bajo estas condiciones, la máxima recuperación encontrada fue de $96,0 \pm 0,6$ % con una composición de $30,54 \pm 0,04$ % p/p, $30,84 \pm 0,04$ % p/p y $15,60 \pm 0,04$ % p/p de D2EHPA, NPOE y CTA, respectivamente. Una vez determinada la composición de membrana óptima se realizó un estudio de pH, encontrándose que a valores de pH superiores a 4 el transporte de los iones Cr(III) no es efectivo. En presencia de iones concomitantes el transporte de Cr(III) se redujo hasta un $55,8 \pm 4,3$ %.

Introducción

El cromo es considerado un metal pesado, altamente tóxico cuando su concentración supera los 0.05 mg/L, sus especies más comunes son el cromo hexavalente (Cr(VI)) y el cromo trivalente (Cr(III))¹. Particularmente el Cr(VI) es tóxico, cancerígeno y mutagénico considerándose que la exposición humana frente a esta especie es un grave problema para la salud; en comparación con el Cr(III), este último no es tóxico, es estable y está incluido como suplemento alimenticio².

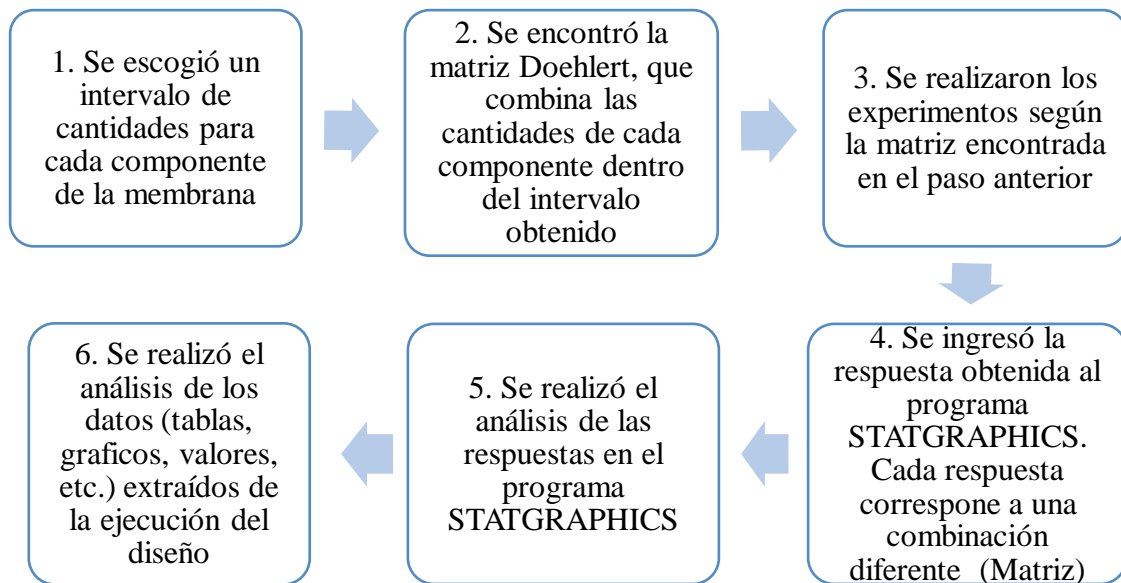
Con el fin de minimizar la contaminación de Cr(VI), han sido investigados diversos métodos para la conversión de esta especie a una forma menos tóxica como lo es el Cr(III), entre estos métodos se encuentra, por ejemplo, la bioremediación³. Sin embargo, es imperativo considerar que, si bien existen muchas técnicas utilizadas para reducir el Cr(VI) a Cr(III), el producto final en términos de Cr(III) no es identificado, es decir no se determina su concentración ni se estudia el entorno en el que se encuentra. Además no se tienen en cuenta los ambientes ricos en materia orgánica, en los cuales el Cr(III) puede oxidarse a Cr(VI) convirtiéndose una vez más en una amenaza para la población⁴, por lo tanto se hace importante, se hace importante el estudio de la separación de Cr(III) en medio acuoso, para ello se proponen en la literatura diferentes métodos empleando membranas poliméricas, entre los cuales se encuentran gradientes de difusión en películas delgadas⁵, dispositivo de membrana estabilizada⁶, membrana líquida permeable o soportada⁷. Estas alternativas presentan ventajas en su uso como por ejemplo que requieren un mínimo de volumen de disolvente, sin embargo, debido a su baja estabilidad y vida útil se han desarrollado alternativas basadas en tecnología de polímeros, entre ellas las membranas poliméricas de inclusión. Las ventajas en el uso de estas membranas radican en su gran estabilidad, baja producción de residuos tóxicos, versatilidad y alta selectividad. Las membranas poliméricas de inclusión, (MPI's), son películas delgadas y flexibles que están compuestas por un acarreador, un plastificante y un polímero base como el triacetato de celulosa (TAC) o cloruro de polivinilo (PVC) para formar una película delgada flexible y estable⁸. El uso de un acarreador en las MPI's es importante ya que este se encarga del transporte de los iones metálicos a través de la membrana, generalmente son agentes complejantes que al momento de entrar en contacto con la disolución que contiene el ion metálico, forman un complejo con éste que se difunde a través de la fase membrana. El polímero base utilizado es generalmente TAC, quien es el

encargado de proveerle fuerza mecánica a la membrana y sirve como soporte para los demás componentes⁸. El plastificante se adiciona con el fin de mejorar la compatibilidad entre el acarreador y el polímero⁹.

En el presente trabajo se utilizó una concentración inicial de Cr(III) de 6 mg/L, escogida con base a la concentración máxima permitida de cromo en agua potable que es de 0,05 mg/L¹⁰, preparándose a partir de la sal $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, considerando que el anión nitrato es menos propenso a la formación de complejos que si se utilizara por ejemplo una sal de cloruro de cromo.

Considerando el número limitado de reportes en cuanto al estudio del transporte de Cr(III) bajo las condiciones a estudiar (Concentración de Cr 6 mg/L, medio empleado en la disolución de alimentación (medio de acetatos), presencia de otros iones concomitantes, etc.), se propone utilizar un diseño de superficie de respuesta con el fin de determinar la composición óptima de una membrana polimérica de inclusión para alcanzar el transporte máximo de iones Cr(III). Las optimizaciones de este tipo procedimientos han requerido el uso de técnicas estadísticas multivariantes, entre estas se encuentra la metodología de superficie de respuesta, la cual es bien aplicada cuando la respuesta de interés está influenciada por varias variables. El objetivo de esta metodología es optimizar de manera simultánea los niveles de estas variables para lograr el rendimiento del sistema. Es importante mencionar que para emplear la superficie de respuesta es necesario escoger un diseño experimental en el que se definen las variables y los experimentos a realizar en la región a estudiar¹¹. En la literatura existen diversas matrices experimentales utilizadas para este propósito, entre ellas pueden emplearse diseños factoriales completos de tres niveles, Box-Behnken, central compuesto, o matriz Doehlert, siendo este último el utilizado en este trabajo de acuerdo con la matriz para 3 factores reportada por A.M. García Campaña y colaboradores¹².

Con el fin de tener una mayor claridad con respecto al desarrollo estadístico presentado en este trabajo, se muestra a continuación un diagrama de flujo que indica los pasos realizados dentro del procedimiento estadístico.



Esquema 1. Diagrama de flujo del procedimiento estadístico.

Capítulo 1. Antecedentes

1.1 Cromo

El cromo es el elemento número 24 de la tabla periódica, situado entre el Vanadio y el Manganeso, es el elemento 21 más abundante de la corteza terrestre, encontrándose principalmente en forma de sales y óxidos. Su abundancia en la corteza terrestre es de alrededor 100 ppm¹³, sus estados de oxidación más comunes son el III y el VI, su presencia en el ambiente depende del pH y de las condiciones de oxidación o reducción que se encuentren presentes, siendo el Cr(III) la forma más común en la que se encuentra, bajo condiciones oxidantes el cromo puede encontrarse en su estado de oxidación VI, y persistir de manera aniónica como cromato¹. El cromo se encuentra en el agua principalmente debido a fuentes naturales, por ejemplo la erosión de las rocas, precipitación, escorrentía, polvo y gases volcánicos etc¹⁴, su concentración en este medio está alrededor de 0,5 – 100 nM, sin embargo puede llegar a ser mayor en áreas contaminadas debido a las acciones antropogénicas. La presencia de una u otra especie de cromo también depende de la concentración de oxígeno, en condiciones anoxias solo se debería encontrar la especie Cr(III) y en ambientes oxigenados su presencia estará dada por condiciones de pH ácido, a valores de pH mayores a 6 la especie que predominará será el Cr(VI)¹⁵.

Este elemento pertenece al grupo de metales pesados que se encuentran en aguas residuales debido a su amplio uso en la industria metalúrgica, producción de colorantes, vidrio y cerámica, así como también en la industria del curtido de cuero¹⁶. La presencia, forma y concentración en la que se encuentre el cromo en aguas residuales depende de los compuestos de Cr utilizados en el proceso industrial, el pH y la presencia de compuestos orgánicos e inorgánicos incluidos en los productos de desecho¹⁴.

Sin embargo, el Cr(VI) y el Cr(III) no solo tienen amplias diferencias en cuanto a su número de oxidación y las condiciones bajo las cuales predominan en el ambiente, sino también con respecto a sus propiedades y su toxicidad. El Cr(VI) se considera altamente tóxico para el medio ambiente y la salud humana, debido a su gran movilidad y a que pueden bioacumularse¹⁷. Además de lo anterior, debido a su facilidad de permear a través de membranas biológicas, la Organización Mundial de la Salud recomendó desde 1958 una concentración máxima permitida de 0,05 mg/L en el agua potable, valor que ha permanecido invariable¹⁰.

Por el contrario, el Cr(III) se considera un oligoelemento esencial para el correcto funcionamiento de los organismos vivos, principalmente en el metabolismo de los hidratos de carbono, lípidos y proteínas; de hecho, una deficiencia de este metal se relaciona con enfermedades como la diabetes^{18,19}. Es por ello que se han reportado investigaciones que emplean numerosos métodos para reducir el Cr(VI) al Cr(III), entre ellos la bioremediación³, métodos químicos como la precipitación²⁰ o el uso de reductores de Cr(VI) como glucosa y maltosa²¹. No obstante el producto final de los anteriores métodos no es separado del ambiente en el que es reducido, por lo tanto existe un alto riesgo de que el Cr(III) pueda oxidarse a Cr(VI) por la presencia de materia orgánica, convirtiéndose una vez más en una amenaza para el medio ambiente^{4,13}. Además de la anterior situación expuesta, el cromo en los lodos de curtiduría se encuentra en forma trivalente, la cual no es tóxica, sin embargo, puede formar complejos orgánicos solubles con ligandos orgánicos provenientes de los trabajos de curtiduría, así pues, bajo ese ambiente también puede ocurrir su oxidación a Cr(VI)^{22,23}.

1.2 Métodos de cuantificación de Cromo

Las técnicas de espectrometría atómica son las técnicas mayormente empleadas para la cuantificación de cromo, como la espectrometría de absorción atómica de flama y la espectrometría de absorción atómica de horno de grafito. En la Figura 1.1 se presentan las técnicas más comunes empleadas en la determinación de Cromo^{14,18}.

Otros autores han reportado el uso de la espectroscopía de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente y la espectroscopía de ultravioleta visible para la determinación de Cr(III)²⁴.

Tabla 1.1. Abreviaturas de algunas de las técnicas analíticas utilizadas en la determinación de cromo, mostradas en la figura 1.1.

Abreviatura	Significado
FAAS	Espectrometría de absorción atómica de flama
GFAAS	Espectrometría de absorción atómica de flama con horno de grafito
ICP/OES	Espectrometría de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente

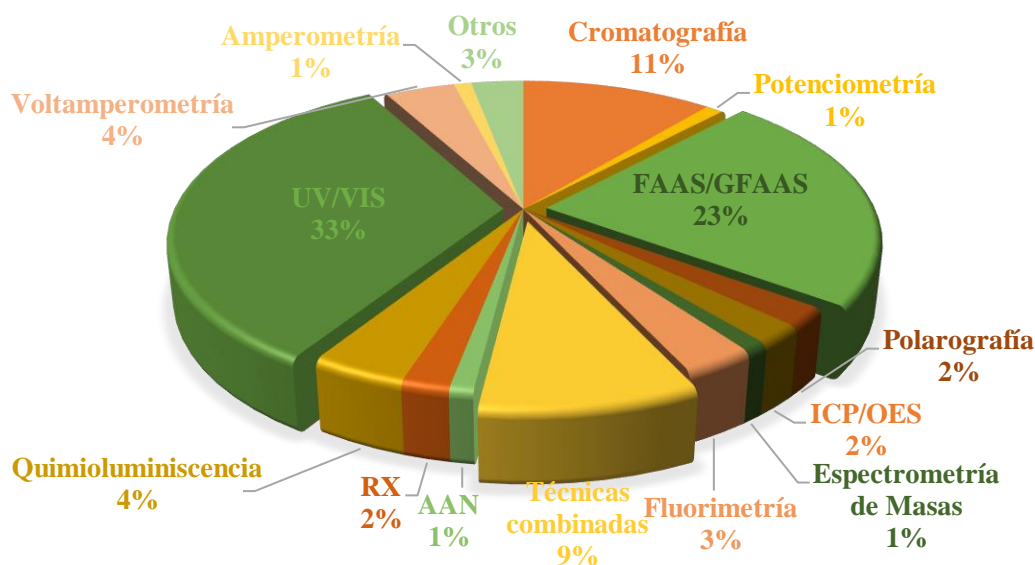


Figura 1.1. Técnicas utilizadas en la determinación de cromo

1.2.1 Espectrometría de absorción atómica de flama (FAAS)

La espectrometría de absorción atómica es una técnica analítica que permite la determinación cuantitativa de metales y metaloides, convirtiendo a la muestra en vapor atómico lo cual ocurre al atomizar la muestra en una flama de combustión, para medir posteriormente, su absorción a una longitud de onda específica. Las flamas más utilizadas en esta técnica son la de aire – acetileno, que provee un máximo de temperatura de 2500 K y óxido de nitrógeno – acetileno con una temperatura que excede los 3000 K.

Como se mencionó, se requiere entonces que el analito se encuentre en fase gaseosa y para que esto ocurra, el analito en disolución ingresa a una cámara (*cámara de muestra*) donde es desolvatado y posterior a un proceso de atomización, se tendrá al analito en fase gaseosa y por lo tanto se tendrán sus átomos libres.

Lo que sucede de aquí en adelante es la absorción de la radiación, proveniente de una fuente primaria, por parte de los átomos libres a una longitud de onda característica para cada elemento; este hecho permite que estos puedan ser detectados, y sucede por la relación entre la señal de absorción y la concentración del analito en la muestra. Dicha relación está dada por la ley de Lambert-Beer:

$$\log \frac{I_0}{I} = acl$$

Donde I es la intensidad de la luz a una longitud de onda (λ), que pasa a través de la muestra a lo largo de una distancia l , c es la concentración, I_0 es la intensidad que incide sobre la muestra y α es la absorptividad a una longitud de onda específica²⁵.

1.2.2 Espectrometría de absorción atómica de horno de grafito

En esencia, esta técnica tiene el mismo principio que la espectrometría de absorción atómica de flama, solo que en este caso la llama es reemplazada por un tubo de grafito pequeño calentado eléctricamente a una temperatura de hasta 3000°C para la generación de la nube de átomos²⁶. Esta técnica cuenta con menores límites de detección que FAAS, puesto que puede detectar concentraciones en niveles de $\mu\text{g/L}$ y utiliza volúmenes de muestra muy bajos. Sin embargo, requiere mayor tiempo y mayor habilidad de operación, aun así, ha sido una técnica ampliamente utilizada para la determinación de cromo^{27,28}.

1.2.3 Espectrometría de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente

Esta, de manera general, es una técnica de análisis de múltiples elementos que utiliza una fuente de plasma acoplada inductivamente para disociar la muestra en sus átomos o iones constituyentes, excitándolos a un nivel donde emiten luz a una longitud de onda característica²⁶.

El plasma de acoplamiento inductivo (ICP) es una fuente de ionización, que constituye, junto con un espectrofotómetro de emisión óptico (OES), el equipo de ICP – OES. Aquí lo que ocurre es que la muestra líquida es introducida de modo continuo a un sistema de nebulización para formar un aerosol, este último es transportado por un gas inerte a la antorcha del plasma, acoplado inductivamente por radiofrecuencia; en el plasma los analitos son atomizados e ionizados generándose los espectros de emisión atómicos de las líneas características, dichos espectros son dispersados por una red de difracción y el detector, sensible a la luz, se encarga de medir las intensidades de las líneas¹⁴.

1.3 Técnicas de separación de Cr(III)

Debido a los altos niveles de producción de Cr(III), principalmente en la industria del curtido de cuero, y su descarga en ambientes acuáticos, se requiere mayor estudio en las técnicas de separación y recuperación de este metal. Entre los métodos más empleados para la recuperación de Cr(III) se encuentran la precipitación química^{29,30}, adsorción³¹, osmosis inversa³², extracción líquido – líquido³³, y tecnología de membranas^{34,35}, entre otras.

1.3.1 Precipitación química

La precipitación química es la formación de sólidos insolubles (o precipitado) formados por la reacción de un agente químico con los iones metálicos presentes en una disolución. El precipitado podrá separarse de la disolución por filtración o sedimentación. Generalmente los metales precipitan en forma de hidróxidos o sulfuros³⁶. La ventaja que posee este método es su facilidad de operación y su bajo costo. Sin embargo, posee grandes desventajas, entre ellas la generación de grandes cantidades de lodo de baja densidad, problemas de precipitación del metal requerido cuando se tiene una disolución con varios metales y en algunos casos, como en la precipitación con sulfuros, es que se generan precipitados que tienden a formar coloides, lo cual dificulta su separación³⁷.

1.3.2 Adsorción

La adsorción puede ser entendida como el proceso por medio del cual moléculas, iones o átomos (adsorbato) presentes en una disolución o en un gas, se unen a la superficie de una fase sólida (adsorbente). El proceso de adsorción se puede llevar a cabo por la formación de un enlace químico entre el adsorbato y los grupos funcionales que componen la superficie del adsorbente, o por interacciones electrostáticas de tipo Van Der Waals. Una de las ventajas de este método es su bajo costo y efectividad³⁶; entre los materiales más exitosos para ser usados como adsorbentes son aquellos de gran porosidad, entre los cuales se encuentra el carbón activado, gracias a su gran área superficial y a su estructura micro y meso porosa, la cual puede ser mejorada por modificación química introduciendo nuevos grupos funcionales a su superficie³⁸. Existen otros materiales empleados como adsorbentes, entre estos se encuentran los nanotubos de carbono³⁹, e incluso materiales obtenidos en procesos de compostaje⁴⁰.

1.3.3 Extracción líquido – líquido

De manera general, este método se refiere a la extracción de un analito o analitos de una fase líquida a otra, ésta involucra la distribución del analito entre dos fases líquidas inmiscibles⁴¹, generalmente una de esas fases es agua y la otra es un disolvente orgánico. Entonces, un soluto A, por ejemplo, inicialmente se disuelve en solo una de las dos fases líquidas, posteriormente se distribuirá en ambas fases, una vez alcanzado el equilibrio el soluto A tendrá una concentración $[A]_{ac}$ en la fase acuosa y una concentración $[A]_{org}$ en la fase orgánica. La relación de la distribución del soluto A está dada por:

$$D = \frac{[A]_{org}}{[A]_{ac}} \quad (1.1)$$

Esta constante de distribución es consecuente con la diferencia de solubilidad del analito A en cada fase, y su valor refleja la afinidad del soluto por una u otra fase⁴².

En sus inicios se empleó la extracción líquido líquido para la separación de compuestos orgánicos, sin embargo y debido a que algunos compuestos orgánicos pueden formar complejos con iones metálicos en disolución acuosa, se inició la aplicación de este método en la separación de metales. Estos complejos formados son, generalmente, especies neutras y solubles en la mayoría de compuestos orgánicos. Para la aplicación de esta técnica en la extracción de metales pesados, al compuesto orgánico con el que los metales forman complejos se le conoce como extractante y en la práctica, este extractante va disuelto en un disolvente orgánico, al cual se le conoce como diluyente⁴¹. Entre los tipos de extractantes existentes se encuentran los intercambiadores de cationes o extractantes ácidos, intercambiadores aniónicos o extractantes básicos, extractantes solvatantes y extractantes mixtos. Y su grado de complejación con el soluto estará definido por la constante de equilibrio, que se denomina constante de estabilidad o de formación para este caso⁴³. Entre los extractantes ácidos se encuentran los ácidos carboxílicos, ésteres de ácido fosfórico y sulfónico. La reacción general que se lleva a cabo cuando se utilizan este tipo de extractantes puede ser escrita de la siguiente manera⁴⁴:



Entre los extractantes ácidos más comunes se incluyen el ácido di-2-etilhexil fosfórico (D2EHPA)⁴⁵ y el ácido di-(2,4,4 trimetil pentil) fosfínico (CYANEX 272)⁴⁶.

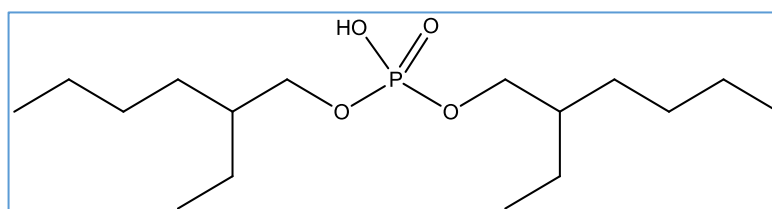
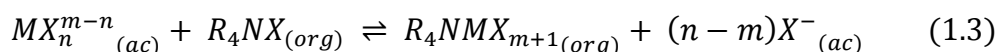


Figura 1.2. Estructura del ácido di-2-etilhexil fosfórico (D2EHPA).

Los extractantes aniónicos más comunes son las sales de amonio cuaternarias, y las aminas primarias, secundarias y terciarias, y se convierten en intercambiadores aniónicos

cuando se combinan con ácidos minerales para formar sales de alquil amonio. Para este caso, la reacción de extracción con un metal puede ser escrita de la siguiente manera:



Donde m es la carga del catión metálico y X^- es un anión univalente. Debido a que es posible la coexistencia al equilibrio de complejos acuosos de diversos números de coordinación, la reacción de extracción global puede verse como un intercambio aniónico con $n > m$ o una reacción de asociación con $n = m$. En cualquier caso, la estabilidad de las especies formadas (orgánicas – solubles) dependerá de la facilidad del ion metálico pasa a formar complejos con el anión⁴⁴.

1.3.4 Tecnología de membranas

Es pertinente iniciar esta parte de la sección definiendo a la membrana como “una barrera selectiva entre dos fases, donde el término “selectivo” está inherente al tipo de membrana o al proceso de membrana”. Se han empleado las membranas en diversos métodos de separación (gradientes de difusión, dispositivo de membrana estabilizada, membranas líquidas soportadas, entre otros), los cuales se basan en diferentes principios o mecanismos para la resolución de problemas específicos⁴⁷. Una representación esquemática del proceso de membrana se muestra en la figura 1.3.

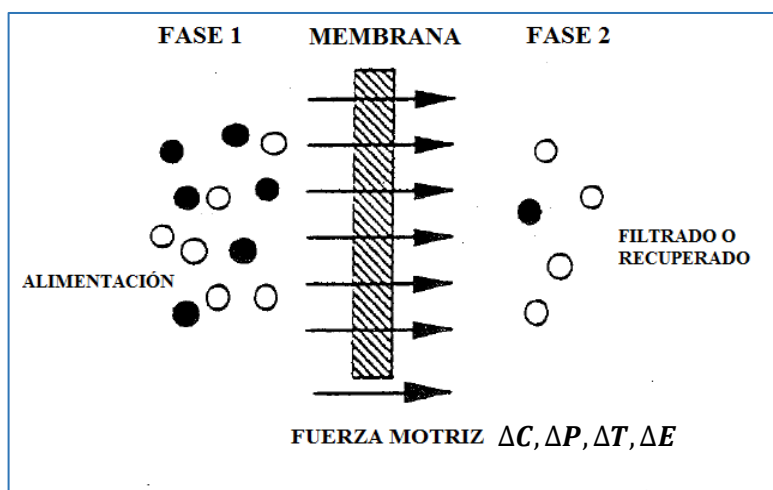


Figura 1.3. Representación esquemática de un sistema de dos fases, separadas por una membrana⁴⁷.

El proceso de desplazamiento de cualquier especie a través de la membrana es conocido como transporte y ocurre debido a la capacidad de la membrana de permitir el paso de un componente de la fase de alimentación más rápidamente que otro componente, lo anterior

puede ocurrir a través de varios mecanismos, y la eficiencia del proceso estará determinada por la selectividad de la membrana y el flujo a través de la misma. La fuerza motriz del transporte es la diferencia de un gradiente debido ya sea a una diferencia de pH, fuerza iónica y concentración de las especies transportables. El proceso de transporte a través de una membrana es similar a la extracción líquido – líquido, puesto que en este tipo de separación también se utilizan agentes complejantes disueltos en la fase orgánica; en este caso también ocurrirá la formación del complejo metal/extractante, el cual difundirá a través de la fase orgánica (en este caso la membrana), y posteriormente se disociará en la interfaz fase orgánica/fase de recuperación, dado lo anterior, es común emplear el término: *transporte facilitado* para describir tal proceso, empleando, en vez de la palabra extractante al referirse al agente complejante, la palabra acarreador⁴⁸.

Ahora bien, existe una clasificación general para este tipo de membranas (sintéticas), se encuentran, entonces, las membranas reactivas y no reactivas, es decir se clasifican según existan o no reacciones químicas durante el proceso. Al hablar de membranas no reactivas se incluyen a las membranas porosas y no porosas, mientras que hacen parte de las membranas reactivas las membranas líquidas⁴⁹. Estas membranas se componen por dos líquidos miscibles, fase donadora y fase aceptora, que estarán separadas por una tercera fase, la cual será un líquido inmisible y se conoce como fase de membrana líquida. Dentro de las membranas líquidas existe una clasificación que comprende a las membranas líquidas soportadas (MLS's), membranas poliméricas de inclusión (MPI's), membranas líquidas soportadas de fibra hueca (MLS - FH), entre otras.

1.3.4.1 Membranas poliméricas de inclusión (MPI's)

Debido a la necesidad de recuperación de numerosos iones metálicos e incluso pequeños compuestos orgánicos, han aumentado los estudios e investigaciones para el desarrollo de nuevas tecnologías, principalmente enfocados en el mejoramiento de las herramientas que ya se tenían, entre ellas las membranas líquidas. De esa manera surgieron un tipo novedoso de membranas, denominadas membranas poliméricas de inclusión, las cuales están compuestas por una disolución que contiene un polímero base, un acarreador y un plastificante, que en conjunto forman una película delgada, estable y flexible⁸. Contraste este tipo de membranas con las membranas líquidas soportadas permite entender cuáles son las ventajas que poseen; debido a que el principal problema de las membranas líquidas soportadas radica en su baja estabilidad debido a la pérdida de acarreador, el cual puede

salirse del soporte hacia alguna de las fases acuosas, lo que conlleva a una disminución en el flujo de la especie de interés⁴⁸. El uso de las membranas poliméricas de inclusión supera esta adversidad, principalmente porque en estas últimas se disminuye la cantidad de acarreador empleado⁵⁰.

La naturaleza de las MPI's depende del tipo de componentes empleados en su preparación y a su vez esto va a depender del analito objetivo, es por ello que se encuentran membranas poliméricas de inclusión con polímeros base como el triacetato de celulosa TAC o el Policloruro de vinilo PVC, con acarreadores como el D2EHPA, Aliquat 336 o el CYANEX 272, y plastificantes como el 2 nitrofenil octil éter 2NPOE, el dioctil ftalato DOP, Tris(2-etilhexil) fosfato T2EHP, entre otros⁵¹.

El hecho de que las MPI's no sean porosas significa que tienen una mayor densidad interna que las MLS's, lo que genera que haya un mayor flujo en estas últimas, considerándose una desventaja para las MPI's. Sin embargo, el hecho de que la composición de las membranas poliméricas de inclusión sea variable, esto es concentración de plastificante y acarreador, así como la posibilidad de variar su espesor, permite que sean estos factores los que, al poder ser controlados, aumenten la velocidad en el transporte de las especies de interés. Además, y en la medida en que se conozca el mecanismo de transporte de la especie de interés, se pueden ajustar las condiciones de transporte, es decir composición y concentración de las fases de alimentación y recuperación de manera que el proceso que se quiera llevar a cabo se vea favorecido⁸.

De manera muy general, el mecanismo de transporte en las MPI's sucede a través de los pasos descritos a continuación⁸:

1. El soluto de interés difunde a través de la fase acuosa hasta la interfaz fase de alimentación/membrana, donde reacciona con el acarreador formando un complejo, el cual se transportará a través de esta interfase y es reemplazado por otra molécula de acarreador.
2. El complejo difunde a través de la membrana hasta la disolución receptora, una vez en la interfase membrana/fase de recuperación, el complejo se disocia y es liberado en la disolución receptora, este es básicamente el procedimiento inverso al proceso que ocurre en la interfase fase de alimentación/membrana.

A pesar de que en la mayoría de los procesos a través de membranas poliméricas de inclusión suceden los pasos mencionados anteriormente, se debe tener en cuenta que la química en disolución, tanto de la fase de alimentación como la fase de recuperación no son consideradas en dichos pasos y por supuesto que serán exclusivas dependiendo tanto del metal a transportar como del pH, concentración de las especies involucradas, presencia de otros iones, etc. Este hecho hace que se deban tener diferentes consideraciones según el caso de estudio y por lo tanto habrá diferentes propuestas en cuanto al mecanismo de transporte⁵².

1.3.4.1.1 Polímero Base

Ahora bien, el papel del polímero base es muy importante debido a que se encarga de proveer fuerza mecánica a la membrana, sirve como soporte para los demás componentes que constituyen la MPI, este tipo de polímeros son termoplásticos y consisten de hebras poliméricas lineales no entrecruzadas entre sí, que son separadas al ser disueltas en un disolvente orgánico⁸.

Como se mencionó, los polímeros más comunes empleados para este propósito son el TAC y el PVC. El motivo por el cual se utilizan principalmente estos dos polímeros es debido a que por medio de un procedimiento relativamente simple pueden formar una película delgada, disolviéndose en un disolvente orgánico. El TAC es un polímero polar con un número de grupos hidroxilo y acetilo capaces de formar enlaces de hidrógeno altamente orientados, propiedad que le provee un alto grado de cristalinidad, de ahí su estabilidad mecánica^{8,51}.

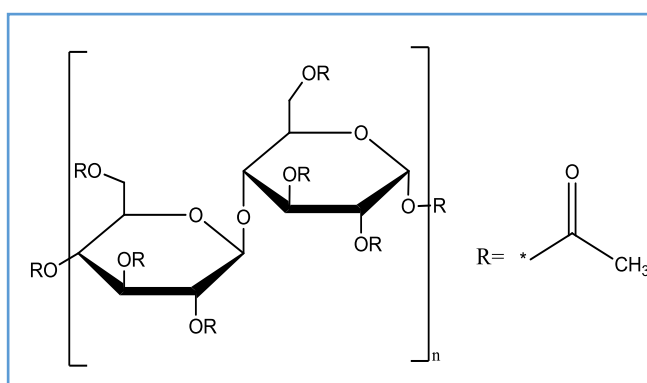


Figura 1.4. Estructura química del Triacetato de Celulosa, TAC.

1.3.4.1.2 Plastificante

Las cadenas moleculares individuales de las MPI's están unidas por la combinación de varios tipos de fuerzas atractivas, entre ellas las fuerzas de tipo Van Der Waals y las interacciones polares. Las primeras son débiles e inespecíficas y las últimas a menudo resultan en una película rígida e inflexible, lo cual es desfavorable si lo que se pretende es que exista un buen flujo de la especie a transportar a través del material polimérico⁸. Para superar este hecho se utilizan plastificantes, y su función principal es penetrar entre las moléculas del polímero neutralizando los grupos polares del mismo con los grupos polares del plastificante incrementando la distancia entre las moléculas del polímero y por lo tanto reduciendo la intensidad de las fuerzas intermoleculares. En otras palabras, los plastificantes mejoran la solubilidad de las especies químicas extraídas⁵¹.

Los plastificantes son compuestos orgánicos que poseen en su estructura grupos alquílicos hidrofóbicos con algunos grupos solvantes, como se puede observar en la figura 1.5, en la cual se presentan las estructuras de algunos plastificantes usados en la preparación de las MPI's.

Un buen plastificante se caracteriza por tener una gran compatibilidad con el soporte polimérico, alta constante dieléctrica, baja viscosidad, toxicidad y volatilidad, y por supuesto un bajo costo.

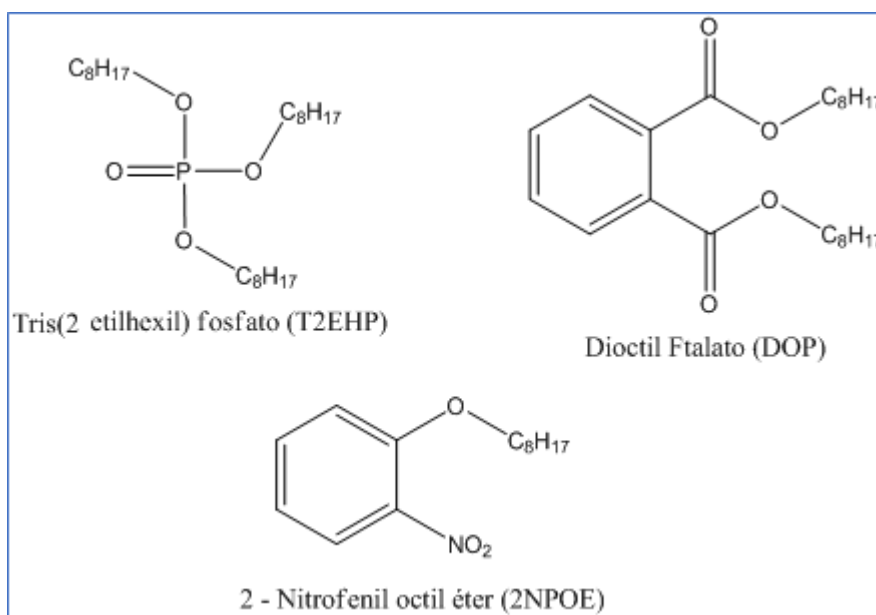


Figura 1.5. Estructura química de algunos plastificantes utilizados comúnmente en la preparación de las MPI's.

Y son las anteriores características del plastificante las que influyen en la relación de la concentración del mismo con el desempeño de la membrana. Y es que tener una baja concentración de plastificante significa una membrana rígida y por lo tanto frágil sin embargo, tener un exceso de plastificante genera su exudación de la membrana hacia una u otra fase acuosa, lo cual forma una película en la superficie de la membrana y dificulta el transporte de los iones metálicos a través de la misma⁵³. Si bien existen muchos tipos de plastificantes, el 2NPOE ha sido estudiado por muchos investigadores y se ha encontrado que gracias a su alta constante dieléctrica, comparado con la mayoría de los otros plastificantes, reduce la resistencia a la transferencia de masa del ion metálico de interés de la fase acuosa a la fase de membrana, debido a que incrementa la polaridad de la fase líquida de la membrana⁵⁴.

1.3.4.1.3 Acarreador

La finalidad del acarreador es transportar al ion metálico a través de la membrana, los acarreadores son generalmente agentes complejantes o intercambiadores iónicos. Dicho acarreador formará un complejo con el metal, que se solubilizará dentro de la membrana y facilitará el transporte del ion metálico a través de la misma. Los extractantes utilizados y estudiados en la extracción por disolventes, como los ya mencionados, se han empleado también en los procesos de membrana, principalmente en las MPI's, se muestran algunos en la tabla 1.1.

El uso de la mayoría de los compuestos mencionados en la tabla 1.1 se implementó en la preparación de las MPI's debido a su previo uso en la extracción por disolventes y aunque muchas de sus características no están completamente estudiadas, las reacciones químicas en ambos procesos son en esencia las mismas, no obstante, el mecanismo de transporte de los analitos en uno y otro proceso es diferente^{8,51}. En las membranas poliméricas de inclusión el mecanismo de transporte está determinado en mayor medida por la afinidad del acarreador utilizado y el analito de interés y sus propiedades fisicoquímicas, y en menor medida por la composición de las fases (alimentación, recuperación y membrana).

Para cada tipo de extractante existen diferentes consideraciones, la diferencia de selectividades entre uno y otro radica en, para el caso de los extractantes básicos en su constante de basicidad, mientras que en el caso de los extractantes ácidos, la selectividad está regida por el pH. Sin embargo, estas consideraciones varían dependiendo del ion metálico objetivo⁵¹. Lo anterior indica que las eficiencias en el transporte dependerán del

Tabla 1.1. Ejemplos de algunos acarreadores utilizados en MPI y sus solutos objetivos típicos⁸.

Tipo de acarreador	Ejemplo	Solutos objetivo
BÁSICOS		
Aminas cuaternarias	ALIQUAT 336	Au(III), Cd(II), Cu(VI), Cu(II), Pd(II), Pt(IV), ácido láctico, aminoácidos.
Aminas terciarias	TOA, otras trialquil aminas	Cr(VI), Zn(II), Cd(II), Pb(II)
 Piridina y derivados	TDPNO	Ag(I), Cr(VI), Zn(II), Cd(II)
ÁCIDOS Y QUELANTES		
Hidroxioximas	LIX® 84-I	Cu(II)
Hidroxiquinolinas	Kelex 100	Cd(II), Pb(II)
β-dicetonas	Benzoilacetona, dibenzoilacetona	Sc(III), Y(III), La(III), Pr(III).
Ácidos alquil fosfóricos	D2EHPA, D2EHDTPA	Pb(II), Ag(I), Hg(II), Cd(II), Zn(II), Ni(II)
Ácidos carboxílicos	Ácido Láurico	Pb(II), Cu(II), Cd(II)
NEUTROS O SOLVATANTES		
Ácidos éster fosfóricos	TBP, DBBP	U(VI)
Ácidos éster fosfónicos	CMPO, TODGA, TOPO	As(V)

tipo de acarreador seleccionado y a su vez la selección del acarreador dependerá de su afinidad por el ion metálico a transportar.

Uno de los acarreadores más ampliamente utilizados en el ámbito de las MPI's es el D2EHPA, sus propiedades como plastificante permiten, en algunos casos, prescindir de un plastificante adicional para que se lleve a cabo el transporte, además de esta propiedad, se ha encontrado que puede ser altamente selectivo^{50,55}. Además, gracias a su alta estabilidad química, alta habilidad de complejación, su extremadamente baja solubilidad

en disoluciones acuosas y su alta capacidad de extracción, es considerado uno de los acarreadores más efectivos^{50,56}.

1.4 Diseño experimental

La aplicación de métodos estadísticos no solo tiene importancia en el análisis de datos, sino también en el diseño y la optimización de experimentos. La no planificación de muchos experimentos conlleva a que no se alcancen los objetivos propuestos. Se necesita pues una planificación adecuada más allá de tener los procedimientos de análisis adecuados. En este ámbito se debe tener en cuenta cualquier *factor* que influya en el resultado obtenido en un experimento, y tener la capacidad de diferenciar entre aquellos factores que pueden ser controlados y aquellos incontrolados, además de esto, tales factores pueden ser cualitativos o *cuantitativos* y adquirir valores que pueden ser ordenados de forma numérica, en este sentido se encontrarán entonces que los valores que tome dicho factor se denominan *niveles*⁵⁷. Dicho esto, es prudente mencionar que al realizar un *diseño experimental* se busca identificar los factores que pueden influir en el resultado de un experimento, diseñar el experimento de tal manera que se minimice el efecto de los factores que no puedan ser controlados y utilizar el análisis estadístico para separar y evaluar los efectos de cada factor implicado. Por lo tanto, un diseño experimental se puede definir como un conjunto de experimentos definidos por diferentes combinaciones de los niveles de los factores (o variables) estudiado¹¹. Debido a que un resultado experimental puede estar afectado por más de un factor, y dicho factor puede tener más de un nivel, el análisis y la optimización del experimento pueden llegar a ser bastante complejos^{57,58}.

1.4.1 Diseño experimental con múltiples variables

Las aplicaciones de la química hoy en día están marcadas por la complejidad, variedad y la importancia de resultados de calidad, esto hace importante aplicar un enfoque estadístico en el diseño experimental. Es por ello que el uso de diseños experimentales multivariantes está tomando cada día mayor auge en diferentes campos de la química, principalmente en la química analítica⁵⁸. Los diseños experimentales multivariantes permiten el estudio de más de una variable y se han convertido en una alternativa rápida de implementar, e incluso más sencilla que los métodos univariantes tradicionales. Además de esto, muchos de los diseños experimentales que existen permiten la reducción del número de experimentos, por ejemplo, si se desea determinar factores influyentes, se

puede aplicar un diseño experimental de primer orden, pero si lo que se requiere es optimizar un proceso, los diseños experimentales de segundo orden son los más adecuados⁵⁹, algunos de estos diseños se muestran en la tabla 1.2.

Tabla 1.2. Algunos diseños multivariantes más populares y algunas de sus condiciones de aplicación⁶⁰.

TIPO	NOMBRE	CONDICIONES
Primer Orden	Diseño Factorial	<ul style="list-style-type: none"> • Cada factor estudiado tiene dos niveles. • Es relativamente sencillo y de bajo costo. • Es empleado cuando el problema involucra un gran número de factores.
	Diseño central compuesto	<ul style="list-style-type: none"> • Combina un diseño factorial de dos niveles con puntos adicionales. • Se aplica, generalmente para ajustar modelos de respuesta cuadrática.
Segundo Orden	Diseño de Box – Behnken	<ul style="list-style-type: none"> • Basado en diseños factoriales de tres niveles incompletos. • Su arreglo especial permite el incremento del número de puntos con el incremento de los coeficientes polinomiales.
	Diseño Doehlert	<ul style="list-style-type: none"> • Se utiliza fácilmente para la optimización de variables. • Necesita menos experimentos que en el diseño de Box – Behnken, lo que lo hace más eficiente. • Se puede mover a través de todo el dominio experimental*.

*Para efectos del presente estudio, el dominio experimental se muestra en la tabla 3.3.

Como ya se mencionó, en muchas técnicas analíticas, la respuesta depende de una variedad de factores experimentales y será importante establecer los niveles adecuados para asegurar que la respuesta obtenga el valor deseado, según sea el caso. El proceso por el cual se buscan estos niveles óptimos se conoce como *optimización*. Antes de llevar a cabo este proceso de optimización es importante establecer los diferentes factores que afectan los resultados de un experimento, para ello se requieren métodos separados para

determinar la combinación de los niveles del factor que proporcionen la respuesta óptima⁵⁷.

De manera que la mejor forma de realizar la optimización es llevando a cabo un *diseño de superficie de respuesta*, que no es más que una colección de técnicas matemáticas y estadísticas basadas en el ajuste de una ecuación polinomial a un conjunto de datos experimentales, la cual debe describir el comportamiento de un conjunto de datos con el objetivo de realizar predicciones estadísticas. Sin embargo y, como ya se mencionó, se debe primero escoger un diseño experimental que defina la combinación de experimentos que deben ser llevados a cabo en la región estudiada, para ello existen los diseños de segundo orden mostrados en la Tabla 1.2.

En el diseño Doehlert, el número de niveles no es el mismo para todas las variables, esta propiedad permite escoger libremente los factores a ser asignados con muchos o pocos niveles. Para escoger los niveles de cada factor existen diferentes criterios, sin embargo se recomienda escoger la variable que se considere tenga el efecto más fuerte como el factor con el mayor número de niveles⁶¹. Este tipo de diseño ha sido aplicado para determinar condiciones óptimas de transporte de un ion metálico a través de una membrana líquida⁶², así como también la remoción de iones metálicos por efecto de microalgas⁶³.

En los casos más sencillos, un investigador querrá optimizar una sola respuesta, y es esto relativamente sencillo. Sin embargo, existen casos en los que se requiere la optimización de más de una respuesta, para esto es necesario tener otro tipo de consideraciones, dado que los valores óptimos de cada respuesta pueden encontrarse en diferentes regiones, lo que dificulta que, de manera simultánea, se satisfagan todas las respuestas. Esto conlleva a que existan casos en los que las superficies encontradas no presenten su nivel óptimo bajo el mismo conjunto de datos experimentales, por lo tanto, el cambio de nivel de un factor puede mejorar una respuesta específica y tener un efecto negativo en la otra.

Para superar este problema se utilizan metodologías de multicriterio y son aplicadas cuando se deben considerar varias respuestas de manera simultánea y se necesite encontrar una relación óptima entre ellas. Un criterio de este tipo muy utilizado es la construcción de una función llamada *función deseabilidad individual* d_n y, de manera general, lo que sucede es que las propiedades medidas relacionadas a cada respuesta son

transformadas en una escala individual de deseabilidad adimensional. Una vez que se tienen las deseabilidades individuales, es posible tener la *función deseabilidad D*, que está definida como el promedio geométrico de las deseabilidades individuales¹¹. La construcción de estas funciones, así como también la construcción de las matrices en cada diseño experimental, requieren un conocimiento matemático bien fundamentado, por lo tanto, se hace uso de otro tipo de herramientas, como programas estadísticos, para la construcción del diseño experimental y por lo tanto todas las implicaciones necesarias en la optimización de las respuestas.

Hoy en día existen numerosos programas que permiten realizar análisis estadísticos complejos de manera fácil y rápida, que no requieren de un conocimiento desarrollado más allá que el tener claros los conceptos que ayuden a comprender la información y las respuestas proporcionadas que al final se obtendrán. Entre estos programas se encuentra el *STATGRAPHICS*⁶⁴, por medio del cual se puede realizar análisis estadísticos muy simples, hasta los más rigurosos, y ha sido el programa utilizado para el análisis estadístico de los datos experimentales recogidos en el presente trabajo.

1.4.2. STATGRAPHICS

El programa STATGRAPHICS es un software que está diseñado para facilitar el análisis estadístico de datos. Al aplicarlo es posible realizar análisis descriptivos de una o varias variables, con el uso de gráficos que expliquen su distribución o con el cálculo de medidas características. Además, también puede realizar el cálculo de intervalos de confianza, contrastes de hipótesis, análisis de regresión, análisis multivariantes, así como diversas técnicas aplicadas en control de calidad⁶⁴.

Para manejar el programa no se requiere que el usuario posea conocimientos demasiado avanzados en cuanto a programación, ya que utiliza una interfaz bastante sencilla, su pantalla principal se muestra a en la figura 1.6.

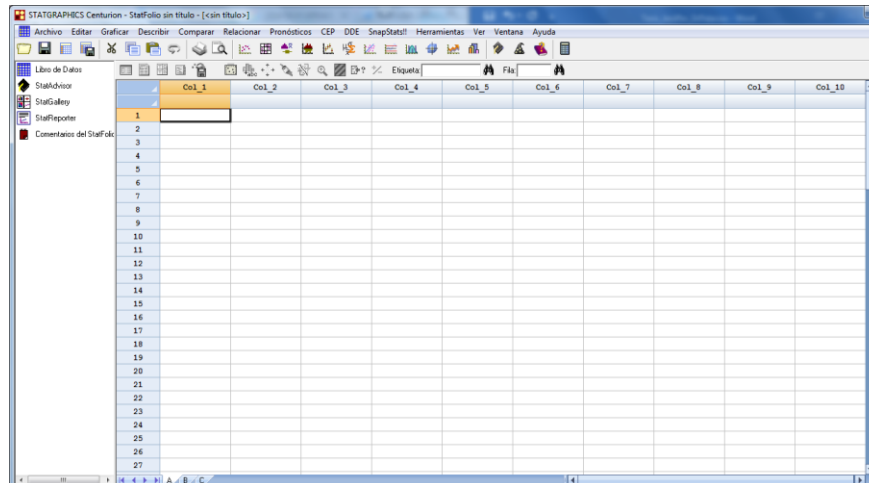


Figura 1.6. Pantalla principal del programa STATGRAPHICS.

1.4.2.1. Creación del diseño experimental

Como ya se mencionó en la sección anterior, manejar el software no se considera demasiado complicado. Para el caso del presente estudio se inicia con la creación del diseño experimental, en esta parte se debe ir a la barra menú y seleccionar las siglas DDE (Diseño de experimentos), se desplegará un menú en el que se debe seleccionar “Crear Diseño” > “Diseño Nuevo”. Una vez realizada esta operación se desplegará una ventana, mostrada en la Figura 1.7, en donde se deben definir las opciones para la creación del diseño experimental.

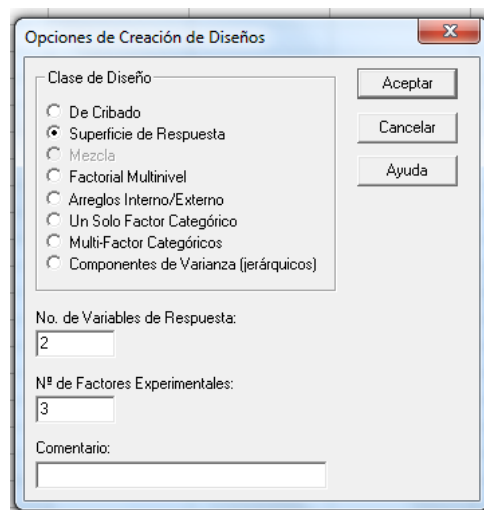


Figura 1.7. Ventana de opciones para la creación de un diseño experimental del programa STATGRAPHICS.

En el caso del presente estudio se utilizará un diseño de superficie de respuesta, el número de variables de respuestas es 2 (*Gfeed* y *Gstrip*) y se definen 3 factores experimentales

(TAC, 2NPOE, D2EHPA). Una vez se ejecuta el comando Aceptar, se despliega una ventana como se muestra en la figura 1.8, en la que se deben definir los factores a emplear. Y también es necesario definir las variables respuesta a considerar, tal como se muestra en la figura 1.9.

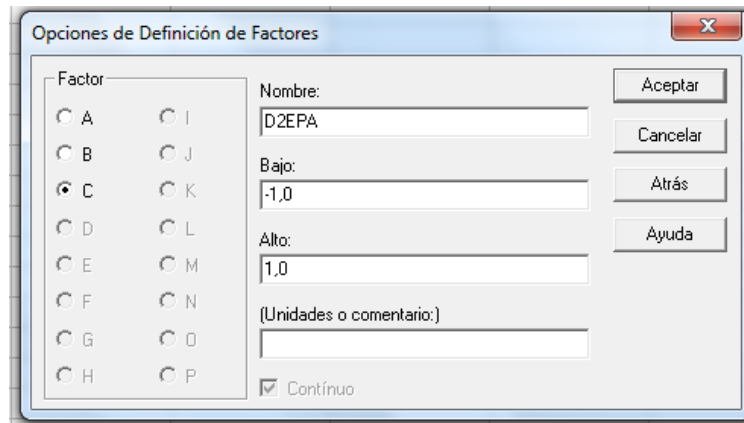


Figura 1.8. Ventana de opciones para la definición de los Factores a emplear.

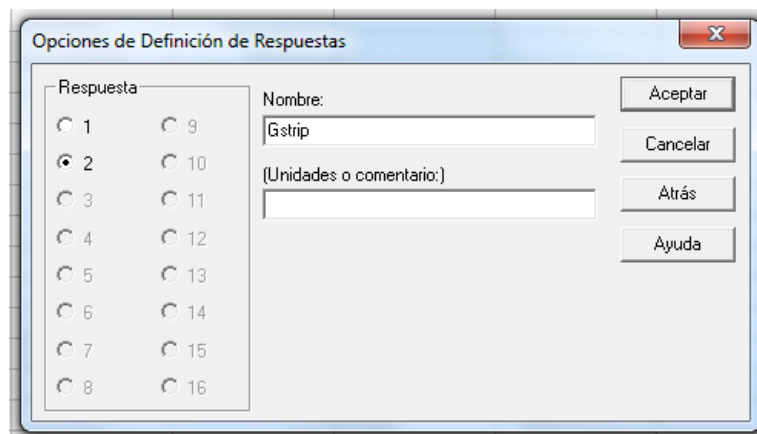


Figura 1.9. Ventana de opciones para la definición de las Variables de Respuestas a considerar.

Una vez realizado el anterior procedimiento, es necesario escoger el diseño de superficie de respuesta adecuado para el propósito planteado. Como se mencionó en la sección 1.4.1, existen diversos diseños multivariantes, cada uno de ellos con una diferente combinación de factores, por lo tanto, es necesario escoger uno tal que se ajuste a el intervalo de cada factor que haya sido escogido.

En la figura 1.10 se muestra la ventana que se despliega al ejecutar el comando Aceptar en la anterior ventana, en ella se pueden observar diferentes tipos de diseño y algunas otras consideraciones, sin embargo, ninguno de los diseños allí especificados era conveniente para el experimento planteado en este trabajo porque no había una combinación completa de todos los factores a considerar. Si bien es cierto que estos diseños también trabajan con 3 factores o más, se debe considerar el concepto de niveles. Por cada factor, existen diferentes niveles, en la figura 1.8 se pueden observar dos casillas,

una que dice Alto y otra Bajo, esto hace referencia a los niveles, es decir para estos diseños existirán solo esos dos niveles por factor, sin embargo, los niveles a utilizar en el presente trabajo son más de dos para cada uno de los factores.

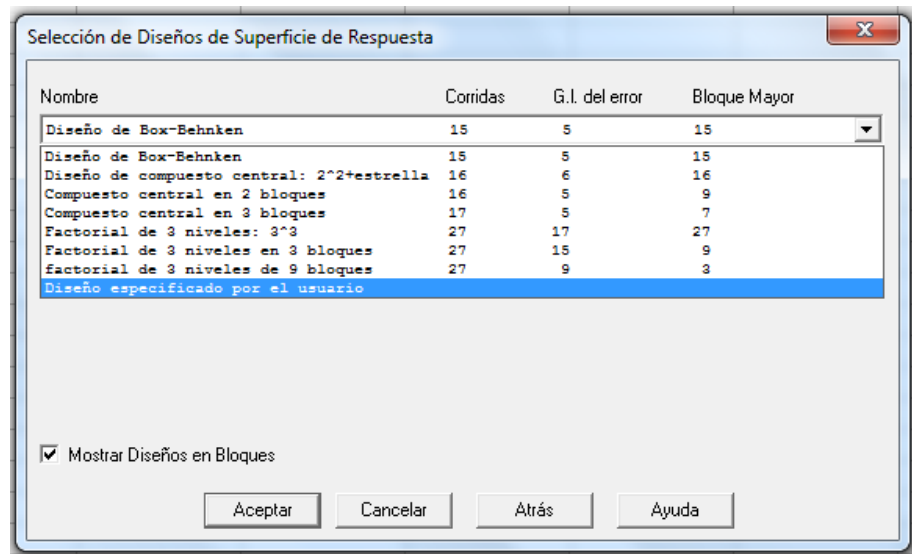


Figura 1.10. Ventana de opciones para la selección del diseño de superficie de respuesta.

Es por ello que se hace necesaria la elección de la opción: “*Diseño especificado por el usuario*”, en el cual el usuario debe introducir a mano la combinación de los factores y sus respectivos niveles en la hoja de datos. Una vez seleccionada esta opción, lo que sucederá es que el programa mostrará la hoja de datos vacía, tal como se muestra en la figura 1.11.

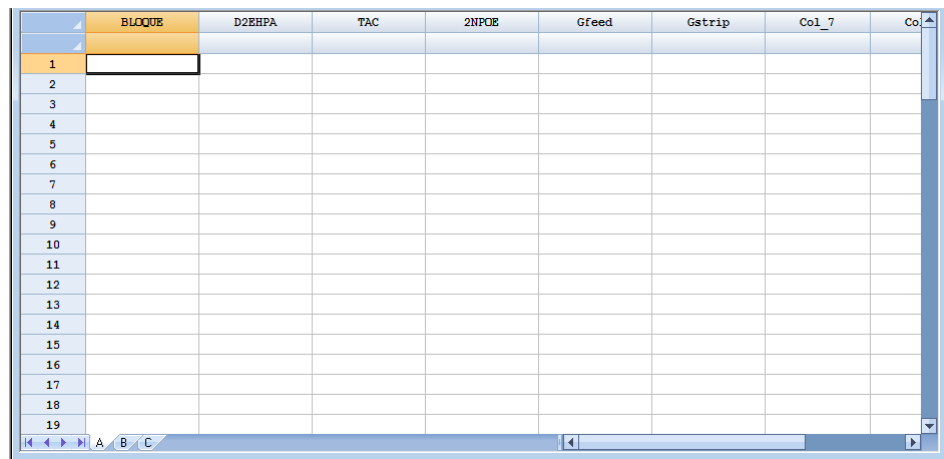


Figura 1.11. Hoja de datos del Statgraphics una vez escogido el diseño especificado por el usuario.

Una vez encontrado el diseño experimental adecuado, se deben introducir a mano las coordenadas para cada experimento, posteriormente se deben llevar a cabo los procedimientos experimentales empleando las coordenadas planteadas en la matriz, para luego introducir las respuestas en la hoja de datos.

1.4.2.2. Ejecución del diseño experimental

Al finalizar el procedimiento experimental y disponer de las variables de respuesta, se introducen en la hoja de datos y posteriormente se selecciona las siglas DDE en la barra menú, y luego Analizar diseño > Analizar diseño, posterior a lo cual se despliega una ventana como se muestra en la figura 1.12.

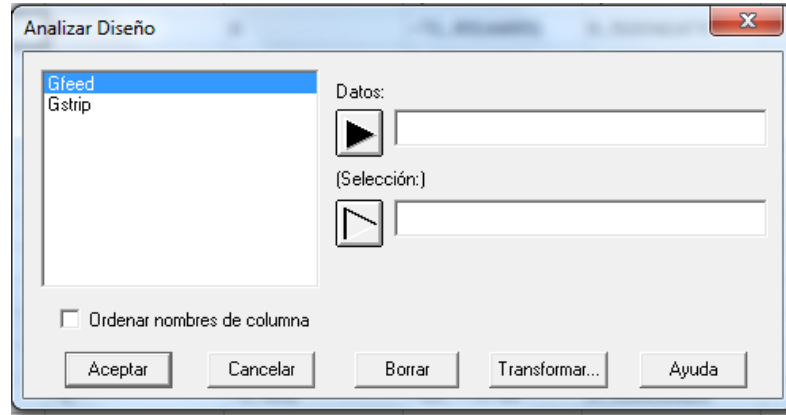


Figura 1.11. Hoja de datos del Statgraphics una vez escogido el diseño especificado por el usuario.

En esta parte es importante comentar que inicialmente se debe realizar el análisis del diseño para cada variable respuesta de manera separada, esto permite seleccionar los factores que afectan a cada variable de manera independiente. Por ejemplo, al analizar la Gfeed se desplegará una ventana que permite al usuario escoger las herramientas gráficas que desea que el programa genere con base a los datos insertados. Entre los gráficos a escoger se encuentra el diagrama de Pareto y el gráfico de probabilidad normal.

1.4.2.2.1. Diagrama de Pareto

El diagrama de Pareto muestra los efectos en orden decreciente de significación con una línea vertical para determinar qué efectos son estadísticamente significativos. Puede ser utilizado para determinar rápidamente qué efectos son los más importantes. Las barras fuera de la línea vertical se consideran estadísticamente significativas al nivel de confianza seleccionado, generalmente el 5%. Básicamente lo que se busca al pedirle al programa el diagrama de Pareto es una comparación de los factores según su contribución a la variable de respuesta. Por lo tanto, aquellos factores que se encuentren por encima de la línea vertical son considerados al momento de realizar la reducción del modelo, es decir que al final solo deben quedar aquellos factores que afecten a la variable Respuesta de manera significativa.

1.4.2.2.2. Gráfico de Probabilidad Normal

Es un gráfico bidimensional, donde una línea ajustada indica donde se esperaría que se situaran los puntos si los factores no ejercieran efectos sobre la respuesta. Por lo tanto, aquellos factores que no se ajusten a la línea son considerados estadísticamente significativos, por ello deben permanecer al momento de realizar la reducción del modelo.

1.4.2.3. Reducción y Optimización

Reducir el modelo no es más que omitir aquellos factores que no tengan un efecto significativo sobre la variable a analizar y mantener aquellos factores que sí la afecten, es decir aquellos que poseen un comportamiento que no puede ser explicado a través del error aleatorio. Este procedimiento se realiza sobre cualquiera de las dos gráficas (Pareto o probabilidad normal), una vez realizado se selecciona las siglas DDE en la barra menú, pero esta vez se escoge la opción Analizar diseño > Optimización de múltiples respuestas. Se despliega la ventana mostrada en la figura 1.12. En este caso se deben seleccionar ambas variables de respuesta, puesto que el programa a través de esta opción va a generar la función deseabilidad tal como se mencionó en la sección 1.4.1.

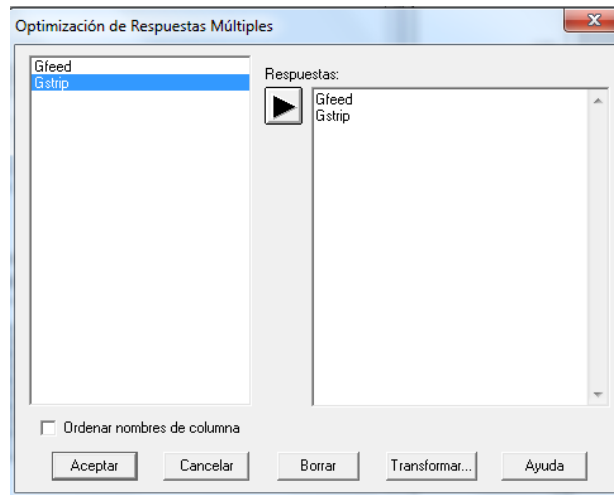


Figura 1.12. Selección de las variables de respuesta para su optimización.

Una vez más, lo que va a ocurrir es que se van a seleccionar las herramientas gráficas que permitan visualizar el comportamiento de la función deseabilidad creada por el programa, la cual dará cuenta del comportamiento del sistema estudiado. Para analizar esto existen dos tipos de gráficos, los *Gráficos de superficie de respuesta* y los *Gráficos de contorno*.

1.4.2.3.1. Gráficos de Superficie de Respuesta

Son gráficos que ajustan una ecuación en tres dimensiones con respecto a dos de los factores experimentales. La ecuación puede ser una respuesta o en su caso la función deseabilidad que representa el conjunto de varias respuestas. La superficie, para el caso del presente estudio, tendrá colores sólidos junto a una escala indicadora de los puntos máximos y mínimos que presente.

1.4.2.3.2. Gráficos de Contorno

Son gráficos en dos dimensiones con respecto a dos de los factores experimentales, provee información similar al gráfico de superficie de respuesta, pero este tiene la característica de mostrar de manera más sencilla la región específica que se desea visualizar.

Objetivos

Objetivo General

- Evaluar y optimizar el transporte de Cr(III) en medio acuoso a través de una membrana polimérica de inclusión, utilizando D2EHPA como extractante.

Objetivos Específicos

- Optimizar la composición de membrana en el transporte máximo de Cr(III), a través del empleo de un diseño experimental de superficie de respuesta
- Determinar el intervalo de pH de la disolución de alimentación que favorece el transporte de los iones Cr(III) a través de la membrana
- Evaluar la influencia de los iones SO_4^{-2} , Cl^- , Na^+ , K^+ y Ca^{+2} en el transporte de Cr(III)
- Proponer el mecanismo de transporte del Cr(III) a través de la membrana

Hipótesis

El uso de un diseño de superficie de respuesta permitirá encontrar la composición de una membrana polimérica de inclusión óptima para la extracción de iones Cr(III) en disolución acuosa, utilizando D2EHPA como extractante, 2NPOE como plastificante y TAC polímero base. Lo anterior permitirá estudiar el sistema químico involucrado en el transporte, lo cual incluye el estudio de pH y la manera como se verá modificado el transporte de Cr(III) en presencia de iones concomitantes.

Capítulo 2. Procedimiento experimental

2.1 Reactivos

2.1.1 Preparación de las membranas

- Triacetato de celulosa, TAC, Sigma-Aldrich.
- Ácido di(2-etil-hexil) fosfórico, D2EHPA, Rhodia, P.M: 404.17 g/mol.
- 2-nitrofenil octil éter, 2NPOE, Sigma – Aldrich, 99%, P.M: 251.32 g/mol.
- Diclorometano, CH_2Cl_2 , $\geq 99\%$, P.M: 84.933 g/mol.
- Alcohol etílico absoluto, CH_3CH_2OH , J. T. Baker, 99.90%, P.M: 46.07 g/mol.
- Todos los reactivos fueron grado analítico y se utilizó agua desionizada para la preparación de las disoluciones acuosas

2.1.2 Experimentos de transporte

- Nitrato de Cromo (III) nonahidratado, $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, Sigma – Aldrich, 99% P.M: 400.15 g/mol.
- Ácido clorhídrico, HCl, Sigma – Aldrich, 37%, P.M: 36.46 g/mol.
- Ácido nítrico, HNO_3 , Merck, 65%, P.M: 63.01 g/mol.
- Acetato de Sodio, CH_3CO_2Na , Aldrich, $\leq 99\%$, P.M: 82.03 g/mol.

2.1.3 Estudio de pH

- Nitrato de Cromo (III) nonahidratado, $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, Sigma – Aldrich, 99% P.M: 400.15 g/mol.
- Ácido clorhídrico, HCl, Sigma – Aldrich, 37%, P.M: 36.46 g/mol.
- Ácido nítrico, HNO_3 , Merck, 65%, P.M: 63.01 g/mol.
- Acetato de Sodio, CH_3CO_2Na , Aldrich, $\leq 99\%$, P.M: 82.03 g/mol.
- Tris(hidroximetil) aminometano, TRIS, Aldrich, $\leq 99.8\%$, P.M: 121.14 g/mol.
- Ácido 4-morfolinoetanosulfónico, MES, Sigma, $\geq 99.5\%$, P.M: 195.24 g/mol.
- Ácido fórmico, $HCOOH$, Mallinckrodt, 88%, P.M: 46.03 g/mol.

2.1.4 Estudio de selectividad

- Cloruro de sodio, cristal, NaCl, 99.6% P.M: 58.44 g/mol.

- Sulfato de potasio, K_2SO_4 , Merck. P.M:174,26 g/mol.
- Sulfato de calcio, $CaSO_4$, Drierite Company, P.M: 136.140 g/mol.

2.1.5 Estándares

- Cr (1000 ± 4) mg/L en HNO_3 2 % p/p, Fluka.
- Para la cuantificación por absorción atómica se realizaron diluciones a partir del estándar anterior.

2.2 Equipos

- Balanza Mettler AE 240.
- FAAS Espectrómetro de Absorción Atómica de flama, Perkin Elmer modelo 3100.
- pH-metro Metrohm 620.
- Agitador Wrist Action™ modelo 75 con 10 velocidades.

2.3 Programas utilizados

- El procesamiento de los datos para el diseño experimental se realizó con el software STATGRAPHICS Centurion XVI.
- El ajuste de los perfiles de transporte a la ecuación logarítmica se realizó con el software OriginPro 8.
- Los gráficos de especiación se realizaron con ayuda del programa HYDRA – MEDUSA.

2.4 Procedimiento experimental

2.4.1 Elaboración de las membranas

Se pesaron cantidades específicas de TAC, 2NPOE y de D2EHPA, en un vaso de precipitados de 25 mL. Las cantidades iniciales de los componentes de membrana se escogieron con base a un trabajo realizado previamente en el grupo³⁴.

Posteriormente se agregaron 10 mL de CH_2Cl_2 y 1 mL de CH_3CH_2OH , esta mezcla se llevó a agitación durante 1 hora, luego se trasvasó a una caja Petri y se dejó evaporar durante 24 horas. Pasado este tiempo, las membranas se desprendieron de la caja Petri, obteniendo la apariencia mostrada en la imagen 2.1.



Imagen 2.1. Apariencia de una membrana polimérica de inclusión antes de su empleo en los experimentos de transporte.

2.4.2. Empleo del diseño experimental.

Con el fin de encontrar la composición óptima de membrana se utilizó un diseño experimental de superficie de respuesta, para ello se escogió una matriz Doehlert¹² mostrada en la tabla 2.1, donde cada experimento corresponde a una composición de membrana y las coordenadas corresponden a las diferentes cantidades de acarreador, plastificante y polímero base.

Tabla 2.1. Composiciones de membrana utilizada para la preparación de la membrana de preliminar.

Experimento	Coordenadas
1	(0,0,0)
2	(0,-2,0)
3	(2,0,0)
4	(0,2,0)
5	(-2,0,0)
6	(-1,-1,1.414)
7	(1,-1,1.414)
8	(1,1,1.414)
9	(-1,1,1.414)
10	(-1,-1,-1.414)
11	(1,-1,-1.414)
12	(1,1,-1.414)
13	(-1,1,-1.414)

2.4.3 Experimentos de transporte

Se realizaron experimentos de transporte utilizando el montaje mostrado en la imagen 2.2, dicho montaje consta de una celda compuesta de dos compartimientos en medio de los cuales se coloca la membrana, uno contiene la disolución de alimentación y el otro la de recuperación. Una vez se realizó el montaje de la membrana y 90 mL de las disoluciones de alimentación y recuperación, se inició la agitación.

La concentración inicial de especie metálica fue de 6 mg/L, la composición de la fase de alimentación fue 0.01 mol/L de buffer ácido acético/acetato de sodio y la composición de la fase de alimentación fue 0,1 mol/L de ácido clorhídrico, cada experimento de transporte se realizó por duplicado.

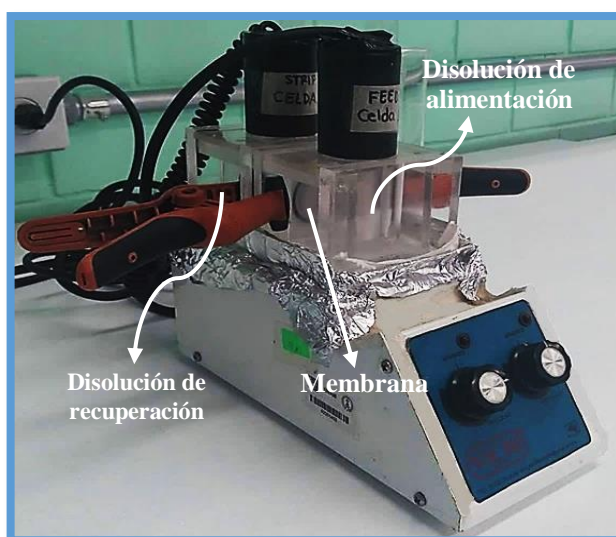


Imagen 2.2. Montaje empleado en los experimentos de transporte.

Durante el experimento, la concentración de cromo se monitoreó en ambos compartimientos en función del tiempo, tomando alícuotas de 1 mL de cada disolución en intervalos de 30 minutos durante 8 horas.

El porcentaje de la especie metálica fue calculado en ambas fases de la siguiente manera:

$$\%Cr(III)_A = \frac{C_{Cr(III),Alimentación}}{C_{Cr(III),i Alimentación}} \times 100\% \quad 2.1$$

$$\%Cr(III)_R = \frac{C_{Cr(III),Recuperación}}{C_{Cr(III),i Alimentación}} \times 100\% \quad 2.2$$

Donde $C_{Cr(III)}$ representa la concentración de Cr(III), y el subíndice i hace referencia a la concentración inicial de metal en la fase de alimentación.

2.4.4 Estudio de la influencia del pH de la fase de alimentación

Con el fin de evaluar la influencia del pH de la fase de alimentación sobre la eficiencia del transporte del ion metálico, se realizaron experimentos de transporte ajustando el pH de la disolución de alimentación en el rango de 3 a 7.5. Para ello se prepararon disoluciones buffer de ácido fórmico/formiato de sodio, ácido acético/acetato de sodio, ácido 4-morfolinoetanosulfónico (MES) y tris(hidroximetil) aminometano (TRIS), cada uno a una concentración de 0,01 mol/L. La disolución de recuperación fue HCl 0,1 mol/L. La concentración de cromo se monitoreó en función del tiempo, tomando alícuotas de 1 mL de cada disolución en intervalos de 30 minutos durante 8 horas. Y el porcentaje de especie metálica en las fases de alimentación y recuperación fue calculado empleando las ecuaciones 2.1 y 2.2.

2.4.5 Evaluación de la selectividad

A fin de evaluar el transporte del Cr(III) en un agua residual de curtiduría simulada y tomando como base el estudio de caracterización de aguas de curtiduría realizado por C. Namasivayam y R. T. Yamuna⁶⁵, se prepararon disoluciones de 100 mg/L de NaCl, 0.3 mg/L de K_2SO_4 , y 1 mg/L de $CaSO_4$, éstas se utilizaron como fase de alimentación, con una concentración inicial de Cr(III) de 6 mg/L, en buffer de ácido acético/acetato de sodio de sodio 0.01 mol/L y la composición de la fase de recuperación fue 0,1 mol/L de ácido clorhídrico.

Cabe destacar que los estudios de pH y de selectividad se realizaron empleando la composición de membrana obtenida a partir del análisis del diseño experimental y el montaje mostrado en la imagen 2.2.

2.4.6 Determinación del mecanismo de transporte de Cr(III)

Con el fin de determinar el mecanismo de transporte de los iones Cr(III) a través de la membrana se realizaron experimentos de extracción líquido – sólido. Esto se realizó preparando membranas con diferentes concentraciones de acarreador, las cuales fueron sumergidas en tubos de centrífuga que contenían 30 mL de la disolución de alimentación a una concentración de 6 mg/L de Cr(III), fijando el pH a 4 con buffer de ácido acético/acetato de sodio. Los tubos se sometieron a agitación durante 2 horas, finalizado

este tiempo, se tomó un volumen de 2 mL de la fase acuosa y se cuantificó la concentración de Cr(III).

2.4.7 Determinación de los iones Cr(III) por espectroscopía de absorción atómica de flama (FAAS).

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, teniendo en cuenta el medio en el que se realizó cada experimento de transporte. La longitud de onda empleada fue de 359.4, la intensidad de corriente de la lámpara de cátodo hueco usada fue de 25 mA, flama de aire/acetileno y rendija de 0.7 nm.

Capítulo 3. Resultados y Discusión

3.1 Elección de la composición óptima de membrana.

Las membranas preliminares preparadas según lo descrito en la sección 2.3.1, se emplearon en la evaluación del transporte de cromo según los niveles de componentes mostrados en la tabla 3.1, sin embargo, se encontró que el transporte no superó el 50% de ion metálico en la fase de recuperación, tal como se puede observar en la figura 3.1. Una explicación para este hecho puede ser la cantidad de extractante utilizado, que solo fue 20% p/p, ya que, la cantidad de metal transportado aumentará con el incremento de la cantidad de extractante empleado en la preparación de la PIM. Teniendo en cuenta lo anterior, y como se mencionó en el **capítulo 1**, sección **1.3.4.1.3**, el transporte es llevado a cabo por el acarreador, esto hace especialmente importante analizar de manera detenida la composición de la membrana en vías de encontrar un transporte óptimo del metal, considerándose como óptimo un porcentaje de metal transportado superior al 90%.

A partir de la composición de membrana indicada en la tabla 3.1, se realizaron pruebas preliminares para obtener un intervalo de cantidades de cada material que se emplearía en el diseño experimental. Estas membranas se prepararon utilizando gran cantidad de un componente, dejando fija la cantidad de los otros dos y luego se evaluó su estabilidad, es decir que sean resistentes a la manipulación, no se rompan con facilidad y que no se exuden sus componentes.

Tabla 3.1. Composiciones de membrana utilizada para la preparación de la membrana preliminar.

Composiciones Membrana Preliminar %p/p		
D2EHPA	2NPOE	TAC
20 %	40 %	40 %

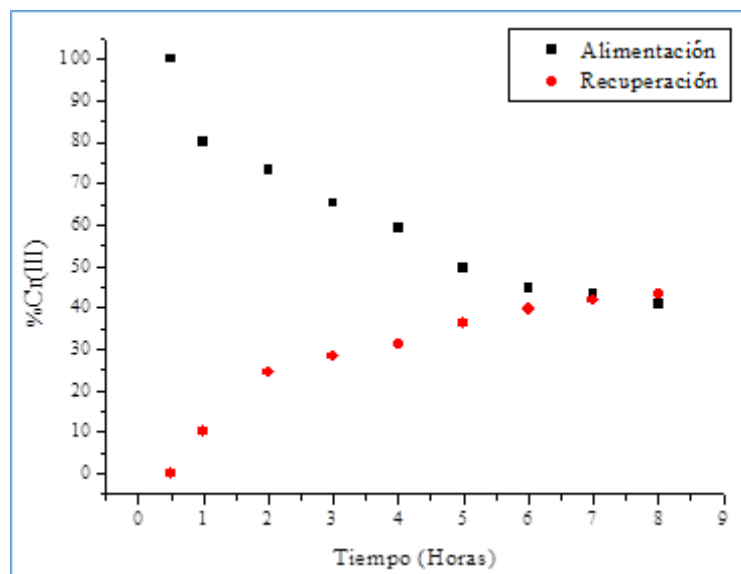


Figura 3.1. Perfil de transporte membrana de preliminar. Disolución de alimentación: Cr(III) 6 mg/L, Buffer CH₃COOH/CH₃COONa pH 4. Disolución recuperación: HCl, 0,1M.

Con base en los resultados de las pruebas preliminares, se propuso el intervalo de cantidades de cada componente (TAC, D2EHPA y 2NPOE), siendo la cantidad de estos componentes los factores empleados en el diseño experimental, a partir de allí se seleccionaron los niveles utilizados para cada factor, tabla 3.2.

Se procede a seleccionar el diseño experimental, correspondiente a una superficie de respuesta, apropiado para 3 factores: TAC, D2EHPA, 2NPOE cada uno con: 3, 5 y 5 niveles respectivamente.

Tabla 3.2. Cantidades escogidas para cada componente (%p/p) a ser utilizadas en el diseño experimental.

D2EHPA				
20 %	25 %	30 %	35 %	40 %
NPOE				
20 %	30 %	40 %	50 %	60 %
TAC				
15 %	25 %	35 %		

Se requiere entonces una matriz adecuada para las necesidades requeridas y dentro de la revisión bibliográfica se encontró que emplear una matriz Doehlert satisfaría dichas necesidades¹², ya que esta matriz corresponde a un diseño de 3 factores con 3, 5 y 5

niveles. En la tabla 3.3 se muestran las 13 combinaciones de los niveles de cada factor indicándose a la correspondencia de las variables reales, es decir las cantidades de cada componente, a las variables codificadas (dadas por la matriz escogida).

Como se ha mencionado, se requiere estudiar el transporte de los iones Cr(III) a través de la membrana, esto implica tener en cuenta la porción de los iones cromo que se quedan “atrapados” en la membrana y no solo la cantidad de cromo presente en cada fase al inicio y al final de los experimentos de transporte, obteniendo entonces un balance de materia completo y elucidando el comportamiento de los iones a través del sistema.

Tabla 3.3. Matriz Doehlert empleada en el estudio de la influencia de la composición de la PIM.

M#	D2EHPA		NPOE		TAC	
	Codificada	Real (%p/p)	Codificada	Real (%p/p)	Codificada	Real (%p/p)
1	0	30 %	0	40 %	0	25 %
2	0	30 %	-2	20 %	0	25 %
3	2	40 %	0	40 %	0	25 %
4	0	30 %	2	60 %	0	25 %
5	-2	20 %	0	40 %	0	25 %
6	-1	25 %	-1	30 %	1,414	35 %
7	1	35 %	-1	30 %	1,414	35 %
8	1	35 %	1	50 %	1,414	35 %
9	-1	25 %	1	50 %	1,414	35 %
10	-1	25 %	-1	30 %	-1,414	15 %
11	1	35 %	-1	30 %	-1,414	15 %
12	1	35 %	1	50 %	-1,414	15 %
13	-1	25 %	1	50 %	-1,414	15 %

Además de lo mencionado en el anterior párrafo, cuando se habla de optimizar, también es importante tener en cuenta la velocidad a la que los iones se transportan, es por ello que, con el fin de tener la descripción completa del sistema, en términos de la disminución de los iones cromo en la fase de alimentación y la aparición de los mismos en la fase de recuperación en función del tiempo, y teniendo en cuenta que los perfiles de concentración toman la forma de una curva exponencial, se utilizó una función exponencial para ajustar la fracción de especies de la fase de alimentación y la fase de

recuperación, definiendo parámetros que describan de manera completa el comportamiento del sistema como un todo⁶⁶. La ecuación utilizada es la siguiente:

$$\Phi = Ae^{-t/d} + y_0 \quad (3.1)$$

Donde, A , d y y_0 son parámetros constantes a determinar, y Φ es la fracción del ion metálico en la fase de alimentación y recuperación.

De manera general, el parámetro A define la intersección de cada curva con la ordenada, ver figura 3.2. Este parámetro, para el presente caso, no juega un papel determinante en el estudio del sistema, puesto que se emplearon fracciones para indicar la cantidad de ion metálico (se normalizaron los perfiles de transporte con respecto al contenido inicial de Cr(III)), esto quiere decir que para el caso de la alimentación se iniciará con una intersección en la ordenada de 1 (Figura 3.2 A) y para el caso de la recuperación en 0 (Figura 3.2 B).

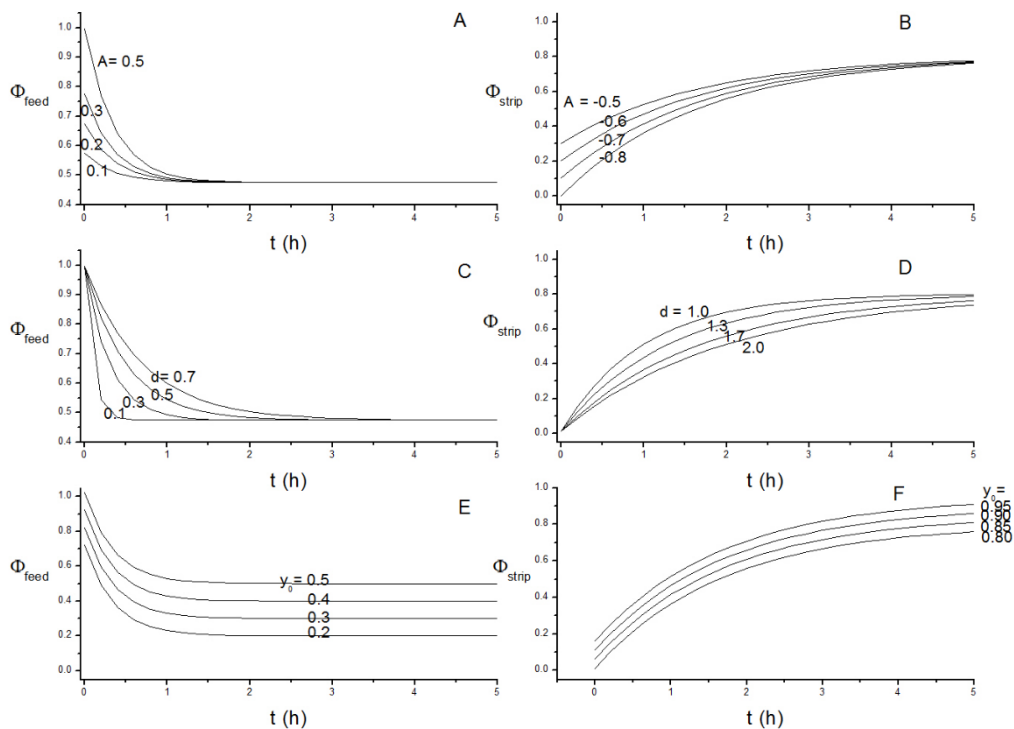


Figura 3.2. Perfiles simulados de transporte con respecto al tiempo, que muestran la variación de la fracción del ion metálico que permanece en la fase de alimentación (ϕ_{feed}) o que aparece en la fase de recuperación (ϕ_{strip}) como función de los diferentes parámetros ajustados. Los valores de los parámetros constantes para son: Figura A: $d = 0.35$ $y_0 = 0.5$, Figura C: $A=0.5$ $y_0 = 0.5$, Figura D: $A = -0.8$ $y_0 = 0.8$, Figura E: $A = 0.5$, $d = 0.35$, Figura F: $A = -0.8$ $d = 1.7$.

El parámetro d provee información acerca de la variación de la pendiente, lo cual va ligada con la velocidad del transporte, un valor bajo para d indica una pendiente más pronunciada y por lo tanto una mayor velocidad en el transporte, en la figura 3.2 se presentan los gráficos C y D para una mejor comprensión del papel de este parámetro. Por su parte y_0 , proporciona el valor límite al que los perfiles tienden al eje de las ordenadas, es decir la concentración máxima o mínima que se alcanza en cada fase. Este parámetro se define gráficamente en la figura 3.2. E y F para la fase de alimentación recuperación respectivamente.

A partir de la información anterior, se definió una función que involucre ambos parámetros (d y y_0) con el fin de tener la descripción deseada del sistema, esta función se utilizará como la variable de respuesta del diseño experimental. Siendo definidas las funciones G_{feed} y G_{strip} de la siguiente manera⁶⁶:

$$G_{feed} = \frac{1}{y_0 d}; \quad G_{strip} = \frac{y_0}{d} \quad (3.2; 3.3)$$

Al analizar la forma de las funciones, es acertado decir que G_{strip} aumentará en función de valores bajos de d y altos valores de y_0 , esto indica mayor velocidad en la recuperación del metal. Mientras que G_{feed} tendrá altos valores, con valores bajos de d y y_0 , indicando entonces que el agotamiento del metal en la disolución de alimentación es más rápido.

Como se mencionó, las funciones G_{feed} y G_{strip} representan la variable de respuesta en el diseño experimental utilizado. Estas, fueron calculadas a partir de los valores de A , d y y_0 , que a su vez se obtuvieron a partir del ajuste de los perfiles a la ecuación 3.1.

Se evaluaron las membranas preparadas a través de experimentos de transporte según se describió en la sección 2.3.2, empleando las composiciones descritas en la tabla 3.3. Los resultados de esta evaluación, permitieron realizar el correspondiente ajuste de los perfiles de transporte a la ecuación 3.1, la figura 3.3 muestra las gráficas de los perfiles de transporte para los 13 experimentos realizados, con su respectivo ajuste. Los perfiles de transporte pueden dar una idea de cuáles pueden ser las composiciones que podrían considerarse adecuadas para llevar a cabo el transporte de los iones cromo, sin embargo, lo que se busca es una descripción completa del sistema, que de cuentas de la velocidad con la que se transportan los iones, y eso solo puede lograrse analizando los resultados del diseño experimental. Con base en los valores obtenidos de los parámetros y_0 y d , se calcularon las funciones G_{feed} y G_{strip} . Como ya se mencionó, la importancia de estas funciones es que cada una describe por completo el fenómeno a considerar, ya sea

alimentación o recuperación, es por ello que el objetivo de utilizarlas como funciones respuesta en el diseño experimental es con el fin de maximizarlas. En la tabla 3.4 se presentan los valores calculados de las funciones *Gfeed* y *Gstrip*.

Teniendo los valores calculados de cada función denominada como G, se procedió a evaluar el diseño experimental. Para efectos de encontrar un modelo apropiado que describa el sistema en conjunto, primero se evaluaron los resultados de cada función por separado con el fin de determinar el efecto de los factores analizados.

Tabla 3.4. Valores de las funciones *Gfeed* y *Gstrip* calculadas con base a los valores de y_0 y d , obtenidos a partir del ajuste de los perfiles de transporte a la ecuación 3.1.

MEMBRANA	<i>Gfeed</i>	<i>Gstrip</i>
M1	-2,70434869	0,35105616
M2	0,64692352	0,38106005
M3	-71,8514485	0,51034148
M4	9,78941284	0,33036437
M5	-822,017936	0,54630267
M6	6,26270474	0,43085518
M7	-21,6975439	0,1319476
M8	-22,505127	0,32817143
M9	-3,86832139	0,34411629
M10	44,1087446	0,15348589
M11	14,117685	0,53352986
M12	-6,62300387	0,07904294
M13	-1,52810655	0,05762415

La importancia de los perfiles de transporte que resultaron del uso de cada una de las membranas preparadas para el diseño experimental radica principalmente en que a cada una de ellas le corresponde un valor de *Gfeed* y *Gstrip*, sin embargo, no deja de ser importante resaltar algunas de sus características y es que los perfiles 3, 5, 6, 7, 9 y 11 poseen un una similitud en su comportamiento, así como también las membranas 1, 4, 8 y 10, esto hace sumamente importante la aplicación del diseño experimental que permitirá diferenciarlas y encontrar aquel perfil que describa un transporte óptimo.

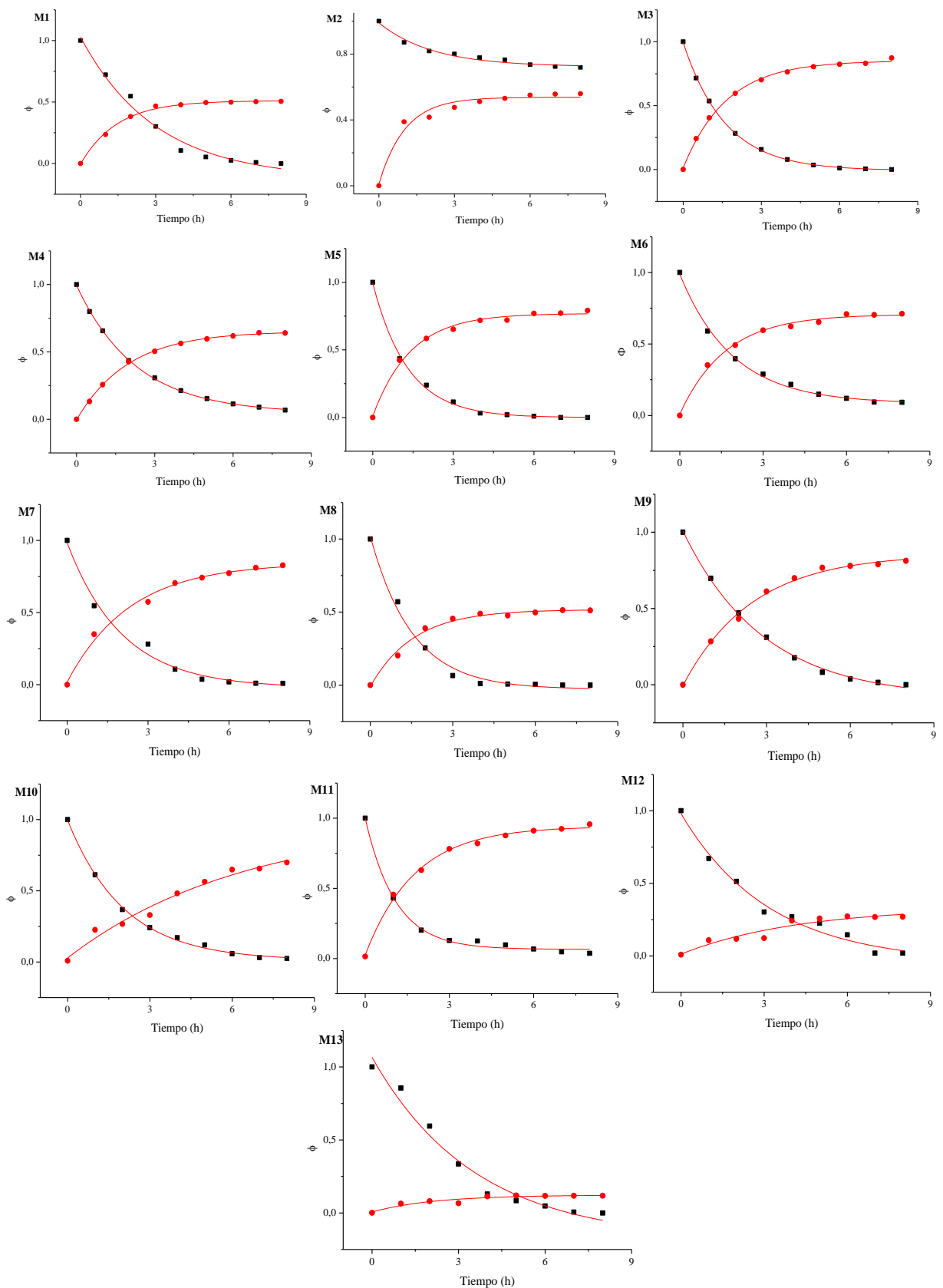


Figura 3.2. Perfil de concentración en función del tiempo para las fracciones de Cr(III) en las fases de alimentación (círculos): Cr(III) 6 mg/L, Buffer $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$ pH 4, y recuperación (cuadrados): HCl, 0,1M.

3.1.1 Análisis del experimento para *Gfeed*

Como ya se mencionó, es necesario realizar una reducción del modelo, para esto se requiere encontrar las variables que tienen algún efecto en la función que se está analizando, esto se realiza a través del análisis de las gráficas de probabilidad normal o el diagrama de Pareto.

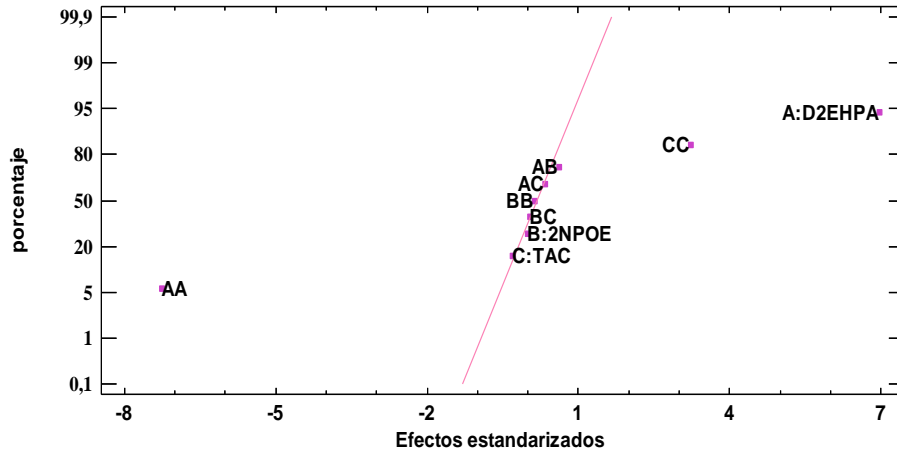


Figura 3.4. Gráfico de probabilidad normal para la función *Gfeed*

Al analizar tanto el gráfico de probabilidad normal, Figura 3.4, como el diagrama de Pareto, Figura 3.5, se encuentra que el efecto del D2EHPA y la interacción TAC: TAC tienen un efecto positivo en el comportamiento de la función, mientras que la interacción D2EHPA:D2EHPA tiene un efecto negativo. Este hecho se debe tener en cuenta al momento de reducir el modelo, en el que solo se debe incluir las variables estadísticamente significativas, es decir aquellas cuya influencia no puede ser explicada debido al error aleatorio.

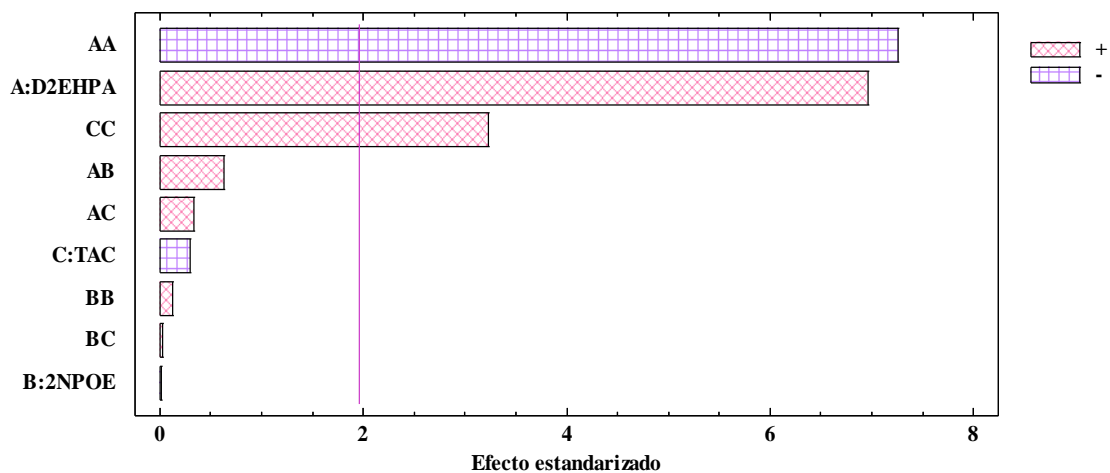


Figura 3.5. Diagrama de Pareto para la función *Gfeed*.

Es necesario entonces explicar el hecho de la influencia que tiene el D2EHPA, y para esto se debe tener en cuenta que se está analizando la función debida a la alimentación, por ello es preciso indicar que lo relevante en esta fase es la rapidez a la que la concentración de los iones Cr(III) disminuye, y la capacidad del sistema de llevar dicha concentración de iones a un valor máximo en el eje de las ordenadas. Y es precisamente debido al D2EHPA, ligado a otros factores que se mencionarán más adelante, que se puede explicar este hecho ya que es el encargado del transporte de los iones a través de la membrana gracias a que forma un complejo con el ion metálico⁸, por tal motivo se considera el factor más importante para describir el comportamiento del sistema en la fase de alimentación, lo cual está de acuerdo con lo que se observa en ambas figuras 3.4 – 35. Al considerar el efecto negativo de la interacción del D2EHPA:D2EHPA, se puede decir que un aumento de la cantidad de este acarreador en la membrana significaría una disminución en su capacidad de transporte debido a que la superficie de la membrana cambia su morfología en el proceso, esto se traduce en un aumento de la viscosidad, lo cual limita la difusividad a través de la membrana del complejo ion metálico – acarreador⁶⁷.

Hasta ahora es importante mencionar que, para efectos de la función *Gfeed*, las variables estadísticamente significativas, con un 95% de confianza, son el D2EHPA, la interacción D2EHPA:D2EHPA y la interacción TAC:TAC. Por lo tanto, serán estas variables las que permanecerán al momento de realizar el análisis de los datos experimentales.

3.1.2 Análisis del experimento para *Gstrip*

Ahora se mostrarán la gráfica de probabilidad normal y el diagrama de Pareto para la función *Gstrip*.

Como ya se mencionó, tanto el gráfico de probabilidad normal como el diagrama de Pareto, proporcionan la misma información, en este caso ambas figuras permiten mostrar que las variables que no se explican debido al error aleatorio son el plastificante, 2NPOE, y el polímero base, TAC.

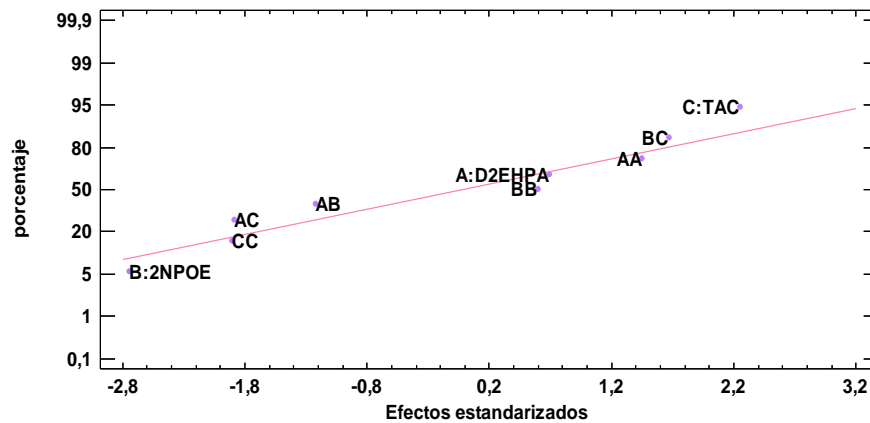


Figura 3.6. Gráfico de probabilidad normal para la función *Gstrip*.

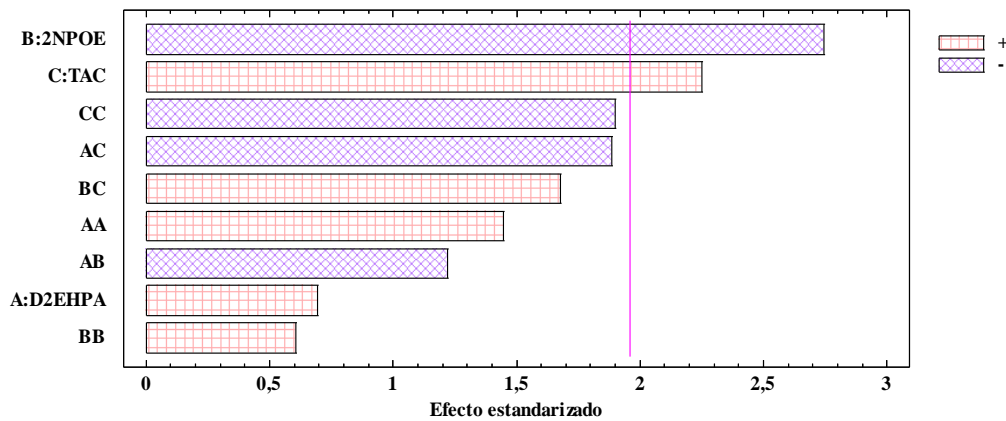


Figura 3.7. Diagrama de Pareto para la función *Gstrip*.

No obstante, es preciso mencionar que el gráfico de probabilidad normal presenta algunas variables levemente desviadas de la línea de normalidad, lo cual se puede explicar debido a la forma que también presenta el diagrama de Pareto, en este último esas variables se encuentran relativamente cerca de la línea que marca el error, por ello se muestran como si tuvieran algún efecto significativo en el gráfico de probabilidad normal, sin embargo, esto no significa que en realidad lo tengan, teniendo en cuenta además que estos efectos corresponden a interacciones y para efectos de este estudio estas no se consideran demasiado importantes, puesto que en el mismo diagrama de Pareto (Figura 3.7) los efectos de estas interacciones aparecen por debajo de la línea del error. Además, se debe tener en cuenta la finalidad del estudio a realizar, en este caso se requiere saber la influencia de los componentes de la membrana sin prestar mucha atención a las interacciones entre ellos, a menos que en los diagramas generados, como ocurrió en el caso de la función *Gfeed*, se mostrara una influencia significativa más allá del error

aleatorio. Por otro lado, y debido a que no se ha realizado un estudio de esta naturaleza, el efecto de las interacciones será interesante involucrarlo en la medida en que se tenga mayor información del comportamiento del sistema a estudiar.

Teniendo en cuenta la información recogida de ambos gráficos, el efecto negativo del 2NPOE significa que una disminución en los niveles de plastificante significará un aumento del valor de la función *Gstrip*. Este efecto se puede explicar debido al papel que juega el plastificante en la membrana, ya que es este componente el que le provee movilidad a los iones a través de la membrana, sin embargo esto, para efectos de la fase de alimentación, se considera positivo debido a que a mayor movilidad de los iones, más rápida será la extracción, no obstante en este caso se está considerando la función debida a la recuperación, fase en la cual se lleva a cabo la re-extracción, lo que significa que al haber mayor movilidad de los iones dentro de la membrana el proceso de re-extracción se volverá más lento en términos de recuperación de la actividad del extractante.

El efecto positivo de la variable TAC muy seguramente deberá analizarse en cuanto a la capacidad del polímero base de absorber al plastificante, lo cual impacta en la permeabilidad de la membrana puesto que para la re-extracción se requiere que la membrana sea permeable ya que dentro de ella se está llevando a cabo el movimiento de los iones, es decir se requerirá que un mayor nivel, traducido a una mayor cantidad de TAC, sea conveniente para tales fines. El efecto de esta variable con respecto a la función *Gstrip* será entonces similar al efecto que tiene su interacción en la función *Gfeed*, como se mostró en el apartado anterior.

De aquí en adelante es importante resaltar que, para efectos de la función *Gstrip*, las variables estadísticamente significativas, con un 95% de confianza, son el 2NPOE y el TAC. Por lo tanto, serán estas variables las que permanecerán al momento de realizar la reducción del modelo.

Cabe recordar que en esta sección se está analizando el efecto de cada variable con respecto a una u otra función, al considerar esto es pertinente mencionar que, en cada fase, alimentación o recuperación, las variables que afectan al sistema son diferentes y van a depender del fenómeno que esté ocurriendo en la fase que se está analizando. Como ya se mencionó, para efectos de la extracción de iones Cr(III), fenómeno que se lleva a cabo en la interfaz fase de alimentación – membrana, es importante considerar el D2EHPA, y es precisamente debido a que este componente es el que forma el complejo con los iones metálicos y los transporta a través de la membrana. Mientras que al

momento de la re-extracción, ya hablando en términos de la función de recuperación, el D2EHPA no influye de manera significativa.

Sin embargo, el hecho de analizar cada función por separado no provee una información completa del sistema, y se realiza únicamente con la finalidad de reducir el modelo en términos de las variables que lo afecten de manera significativa, para así determinar los cambios en la composición que se deben realizar con el fin de encontrar las coordenadas que permitan una descripción completa del sistema y por lo tanto la optimización del mismo.

3.1.3 Reducción del modelo

Una vez definidas las variables estadísticamente significativas para cada función respuesta, es importante reducir el modelo, ya que así la optimización solo incluirá los parámetros que afectan de una u otra manera la respuesta. Esto significa que para la *Gfeed* se encontró que los factores significativos son: D2EHPA, TAC:TAC, y D2EHPA:D2EHPA. Para la *Gstrip* los factores significativos son: 2NPOE y TAC. Hasta ahora no es importante entender de qué manera estos factores afectan cada respuesta, debido a que solo se están considerando las variables individuales.

3.1.4 Optimización de la función deseabilidad

Teniendo en cuenta que se quiere determinar la configuración de los factores experimentales que cumpla las características deseadas para las funciones *Gfeed* y *Gstrip* de manera simultánea, se realiza, como ya se mencionó, una optimización a través de la construcción de la llamada *Función de Deseabilidad*, la cual reúne a las funciones individuales analizadas en los anteriores apartados. En este caso lo que se requiere es maximizar la función deseabilidad, esto debido a que ambas funciones: *Gfeed* y *Gstrip* se requiere que alcancen valores altos.

La información generada por el programa al realizar una optimización de múltiples respuestas es recogida en gráficos llamados gráficos de superficie de respuesta y gráficos de contorno. En el caso de este estudio, se presenta el gráfico de superficie de respuesta en la figura 3.8, donde se observa la función deseabilidad con respecto a los niveles de D2EHPA, 2NPOE y TAC. Este gráfico permite visualizar el punto óptimo, es decir el punto en el que la función deseabilidad alcanza un valor máximo.

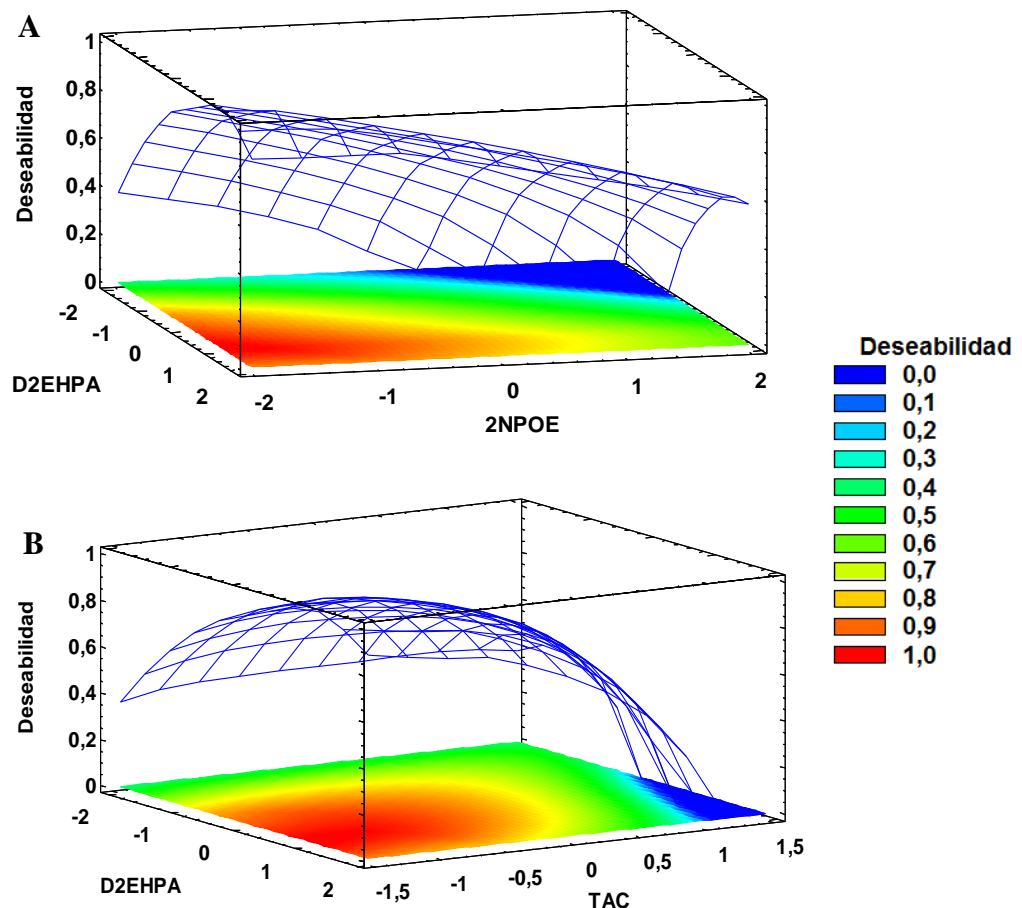


Figura 3.8. Gráfico de superficie de respuesta a un nivel de **A:** triacetato de celulosa de 1,414. **B:** 2NPOE -2,0.

Ese punto óptimo se refleja en niveles bajos de 2NPOE y niveles altos de D2EHPA, a un nivel bajo de TAC. Para tener un mejor panorama de lo que sucede de manera global, no solo a ese nivel de TAC, y además para poder ubicar las coordenadas en las que se encuentran las composiciones de membrana utilizadas para llevar a cabo el diseño experimental, se presentan los gráficos de contorno en la figura 3.9.

En cada gráfico de la figura 3.9 se presenta la función deseabilidad con respecto al D2EHPA y 2NPOE, manteniendo fijo el TAC en niveles **A=** Bajo (-1,414), **B =** Medio (0,0) y **C =** Alto (1,414). La manera como están presentadas las gráficas permitió ubicar en su superficie las coordenadas de cada conjunto de ejecuciones, es decir cada combinación de factores en sus diferentes niveles, esta información se encuentra recogida en la tabla 3.3.

Sabiendo que la función deseabilidad está definida en una escala de valores que va de 0 a 1 y analizando la ubicación de las coordenadas de cada combinación de factores, es preciso notar que la combinación que más se acerca al nivel óptimo, es decir el valor

donde la función deseabilidad se acerca a la unidad, es el correspondiente a la membrana etiquetada como M11, las características de esta membrana se presentan en la tabla 3.4, indicando además las desviaciones estándar de cada medida, con $n = 3$.

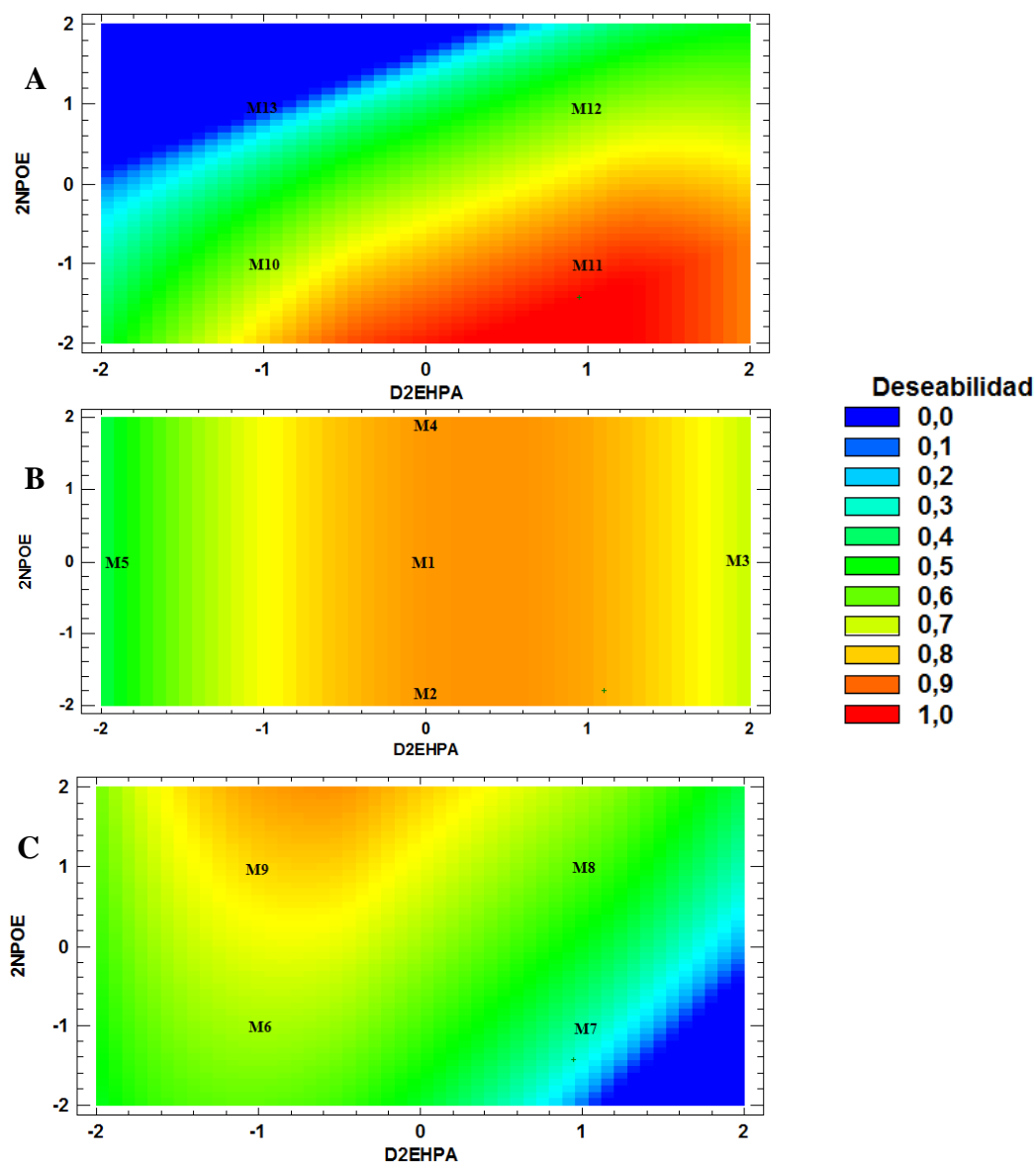


Figura 3.9. Gráficos de contorno de respuesta estimada a diferentes niveles de triacetato de celulosa. **A:** TAC= -1,414; **B:** TAC= 0,0; **C:** TAC= 1,414.

Tabla 3.5. Composición y características de la membrana M11.

D2EHPA % p/p	2NPOE % p/p	TAC % p/p	Peso (g)	Grosor mm
$35,57 \pm 0,04$	$30,84 \pm 0,04$	$15,61 \pm 0,04$	$0,1532 \pm 0,0053$	$0,0154 \pm 0,003$

A través de un diseño de superficie de respuesta se logró encontrar la composición de la membrana que contribuye a un comportamiento óptimo del sistema. La cantidad de acarreador, como sabemos es importante debido a que lleva a cabo el transporte de los iones metálicos, sin embargo, se debe considerar la naturaleza del D2EHPA, que como se mencionó es un extractante ácido, por lo tanto la afinidad de este por el ion metálico, en este caso Cr(III), está ligada directamente al pH, esto significa que con la información proporcionada por el diseño de superficie de respuesta no es conveniente aventurarse a realizar una explicación más allá de sus características como extractante, al ser el responsable del transporte de los iones metálicos. Es precisamente este hecho el que permite comparar las cantidades utilizadas en la membrana preliminar, que fueron de 20% p/p y significaron un transporte no mayor al 50 % de Cr(III), contra la cantidad encontrada como óptima al realizar el diseño experimental, la cual generó un $96,05 \pm 0,57$ % de metal extraído. Una explicación más detallada con respecto al papel del extractante se muestra en la sección 3.4.

Al considerar el plastificante, se puede decir que la membrana no debe tener un exceso de este, esto conllevaría a una disminución de la fuerza mecánica de la membrana, lo cual la volvería inservible, además de ello, al haber un exceso de plastificante, este podría migrar a las fases de recuperación o alimentación lo que se convertiría en un obstáculo para el transporte de la especie metálica a través de la membrana ⁶⁸. De tal manera que debe haber una cantidad de 2NPOE tal que se permita el transporte de los iones a través de la membrana cuidando que no se vea afectada la estabilidad de la misma. En el caso del presente estudio, al variar la cantidad de plastificante entre el 20% p/p a 60% p/p se permitió ampliar el intervalo de concentración del mismo, verificando que más allá de su cantidad óptima y por debajo de la misma, el transporte no será efectivo, viéndose afectado posiblemente por la exudación del plastificante al utilizar una mayor cantidad o por la estabilidad, traducido a una membrana rígida y quebradiza ⁸, al emplear una menor cantidad.

El efecto triacetato de celulosa puede ser explicado considerando que este es el encargado de darle soporte mecánico a la membrana⁸, además de contener la mezcla extractante/plastificante, si bien es cierto que se requiere que la membrana sea rígida para efectos de estabilidad, es necesario que a su vez mantenga cierta flexibilidad para que se pueda llevar a cabo el transporte de los iones, ya que como se mencionó una membrana

demasiado rígida evitaría que, bajo ciertas condiciones, los iones metálicos se transporten a través de ella.

Dicho esto, y regresando al resultado generado por el diseño experimental, la composición de membrana utilizada en los estudios que se discutirán de aquí en adelante, corresponde a la *MII*, ver tabla 3.4.

3.2 Estudio de pH en la fase de alimentación

Con el fin de estudiar el papel del pH de la fase de alimentación en el transporte de los iones Cr(III), se empleó un intervalo de pH entre 3.0 y 7.5. El porcentaje de Cr(III) transportado de la fase de alimentación a la fase de recuperación se presenta en la figura 3.10. El transporte de Cr(III) inició a un pH de 3 y por encima de pH 4 no se observó extracción.

Con el fin de ahondar en la explicación de la variación del porcentaje transportado de Cr(III) en función del pH, se trazaron los diagramas de fracción de especie teniendo en cuenta las condiciones en las que se llevó a cabo cada experimentación.

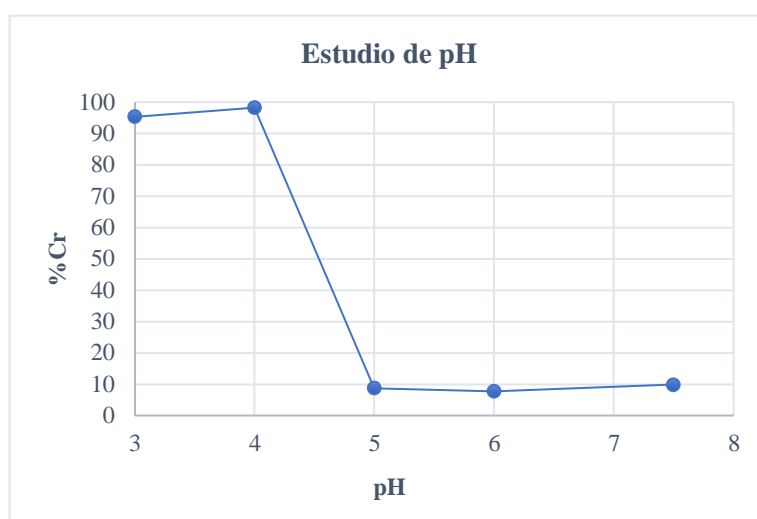


Figura 3.10. Gráfica del porcentaje de Cr(III) extraído en función del pH de la fase de alimentación. Disolución de alimentación: Cr(III) 6 mg/L, disolución recuperación: HCl, 0,1M.

Para el caso de la evaluación del transporte a pH 3, se empleó un amortiguador de ácido fórmico/formiato de sodio, el diagrama de fracción de especie bajo estas condiciones se muestra en la figura 3.11. Al observar la gráfica, la especie predominante al valor de pH que se está estudiando es el cromo libre (Cr^{3+}), este hecho explica que a este valor de pH

se encuentre una extracción de ion metálico igual a $(92, 7 \pm 2,2)$ %. Al realizar la estimación del transporte a pH 4, empleando ácido acético/acetato de sodio como amortiguador, se trazó el diagrama de fracción de especie, figura 3.12, y se encontró que a dicho pH la especie predominante resulta ser el complejo $Cr(CH_3COO)_2^+$, la cual al ser una especie positiva se considera transportable debido a la naturaleza catiónica del extractante. Probablemente lo que esté ocurriendo es la formación de un complejo entre el D2EHPA y la especie $Cr(CH_3COO)_2^+$, sin embargo, este hecho se guardará para ser analizado más adelante.

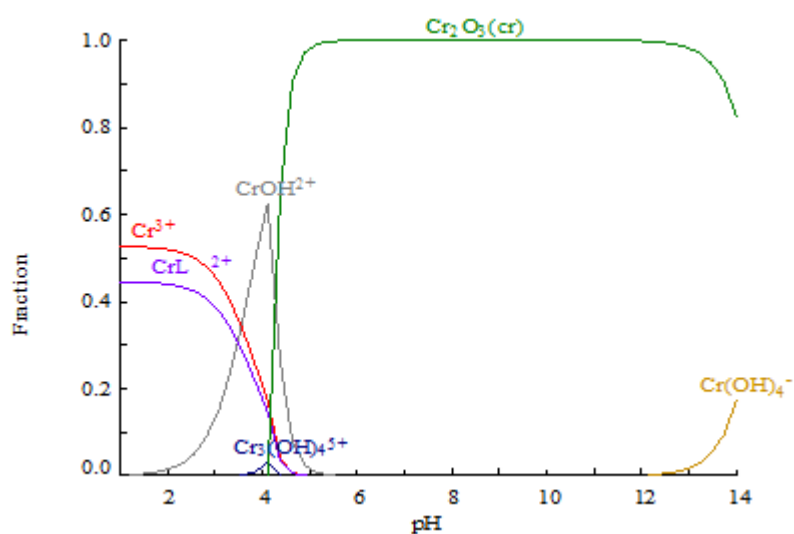


Figura 3.11. Diagrama de fracción de especie del Cr(III) en solución acuosa en función del pH. $[Cr^{3+}] = 1.15 \times 10^{-4} M$. $[L] = [HCOOH/HCOONa] = 0,01 M$. Fuerza iónica = 0.0.

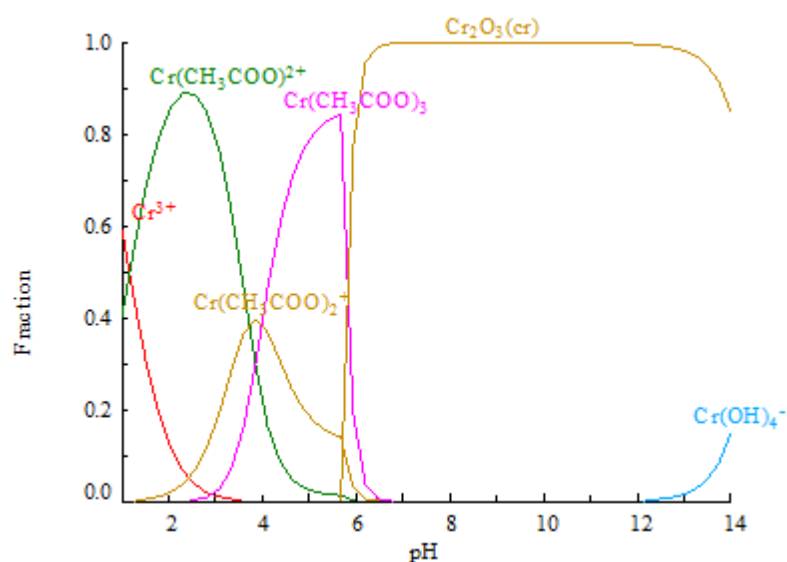


Figura 3.12. Diagrama de fracción de especie del Cr(III) en solución acuosa en función del pH. $[Cr^{3+}] = 1.15 \times 10^{-4} M$. $[L] = [CH_3CO_2H/CH_3CO_2Na] = 0,01 M$. Fuerza iónica = 0.0.

Ahora bien, a valores de pH por encima de 4 no hubo extracción significativa de los iones Cr(III), este hecho también se puede explicar por medio de los diagramas de fracción de especie. Según la figura 3.12, a un valor de pH 5, bajo las condiciones experimentales empleadas, predomina la especie $Cr(CH_3COO)_3$, esta especie neutra no es transportada a través de la membrana debido a que se requiere la presencia de una especie catiónica para que se pueda formar el complejo por el extractante. Además, la constante de formación de esta especie es muy grande (ver tabla 3.5), lo que significa que el complejo formado es muy estable.

Por lo tanto, es posible que debido a esto el porcentaje transportado de los iones metálicos en estas condiciones sea $(8,6 \pm 0,2) \%$, además que, bajo esas condiciones, se encuentra presente la especie $Cr(CH_3COO)^{2+}$ con una menor predominancia, siendo posible que su presencia explique el porcentaje de iones Cr(III) transportado.

El diagrama de especiación del Cr(III) a pH 6, figura 3.13, muestra que la especie abundante en ese valor de pH es el óxido de cromo (III), esta especie es insoluble en disolución acuosa, además y como ya se mencionó, al ser neutra no se transportará a través de la membrana. Una situación similar ocurre al analizar el transporte a un valor de pH de 7.5, figura 3.14, en este caso también se está formando Cr_2O_3 , que como ya se mencionó, puede no ser transportado a través de la membrana. Sin embargo, el fenómeno de transporte a través de la membrana está ligado a la naturaleza del extractante y por supuesto a la química en disolución involucrada. Es por ello que lo que se propone en esta sección está restringido a los valores de las constantes de formación de los complejos metal/buffer – metal/extractante. Una explicación más detallada se presenta en la sección 3.4.

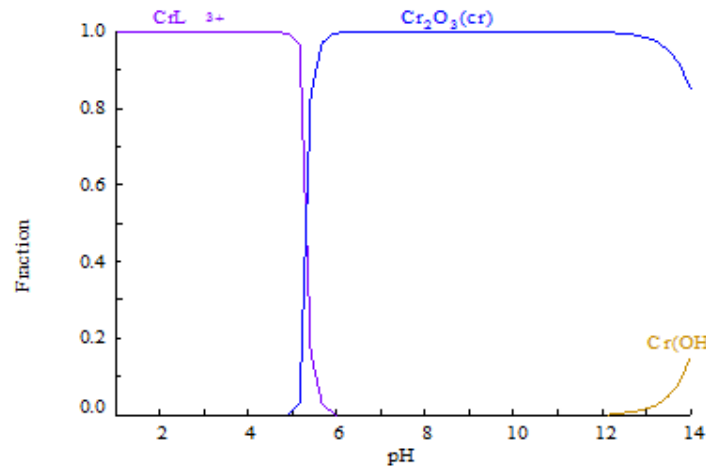


Figura 3.13. Diagrama de fracción de especie del Cr(III) en solución acuosa en función del pH.

$[Cr^{3+}] = 1.15 \times 10^{-4} M$. $[L] = [MES] = 0,01 M$. Fuerza iónica = 0.0.

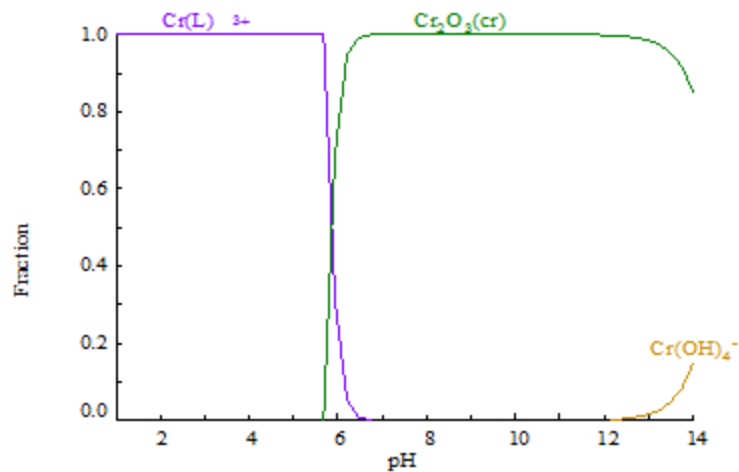


Figura 3.14. Diagrama de fracción de especie del Cr(III) en solución acuosa en función del

pH. $[Cr^{3+}] = 1.15 \times 10^{-4} M$. $[L] = [TRIS] = 0,01 M$. Fuerza iónica = 0.0.

3.3. Estudio de selectividad

La elección de los iones concomitantes que pueden interferir en el transporte de los iones Cr(III), así como la concentración en la que se encuentran, se realiza con base en estudios realizados de caracterización de aguas de curtiduría⁶⁵.

El perfil de concentración de la especie Cr(III) en presencia de los iones SO_4^{-2} , Cl^- , Na^+ , K^+ y Ca^{+2} , figura 3.15, muestra que hay una inhibición del transporte, a partir de esto se pueden hacer algunas suposiciones, una de ellas es que probablemente el cromo que no está siendo transportado se esté quedando en la membrana y la siguiente suposición es que la inhibición del transporte es debido a la presencia de los iones Na^+ , K^+ y Ca^{+2} , que pueden entrar a competir por los sitios activos de la membrana

regidos por la formación del par iónico metal/acarreador, lo cual se puede explicar debido a que se observó el transporte de iones como K^+ y Ca^{+2} a través de la membrana en un 45% y 32% respectivamente. Con respecto al ion Na^+ , no se logró detectar su concentración a través del método empleado. Sin embargo, se necesitan otro tipo de estudios para dar una explicación acertada de lo que está ocurriendo, entre ellos puede ser la caracterización de la membrana a través de infrarrojo.

No obstante, es posible explicar el comportamiento del sistema al realizar un análisis de los diagramas de especiación de los iones concomitantes Na^+ , K^+ y Ca^{+2} , (ver diagramas en anexos), allí se muestra que sus especies libres, bajo las condiciones experimentales indicadas en la tabla 3.5, se encuentran en todo el rango de pH, lo que da cuenta de la disminución del transporte, puesto que dichos iones están disponibles para ser transportados a través de la membrana.

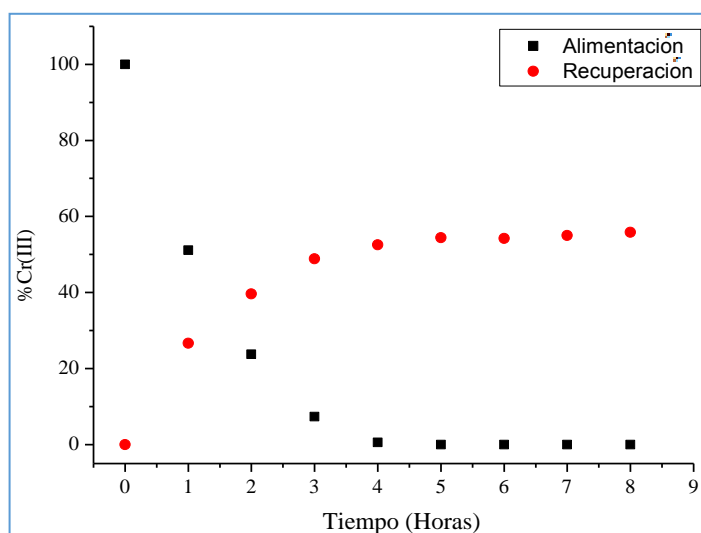


Figura 3.15. Perfil de transporte en función del tiempo para los iones Cr(III) en presencia de iones concomitantes. Disolución de alimentación: $[SO_4^{-2}] = 1,15 \times 10^{-5} M$, $[Cl^-] = 0,00283 M$, $[Na^+] = 0,00283 M$, $[K^+] = 7,75 \times 10^{-6}$, $[Ca^{+2}] = 4,5 \times 10^{-4} M$, $[Cr^{+3}] = 1,15 \times 10^{-4} M$, Buffer CH_3COOH/CH_3COONa , pH 4. Disolución recuperación: HCl, 0,1mol/L.

Un análisis de los diagramas de especiación de los iones concomitantes Na^+ , K^+ y Ca^{+2} , (ver diagramas en anexos), muestra que sus especies libres, bajo las condiciones experimentales indicadas en la tabla 3.5, se encuentran en todo el intervalo de pH, lo que da cuenta de la disminución del transporte, puesto que dichos iones están disponibles para

ser transportados a través de la membrana. En la misma tabla se presentan las constantes de formación de los complejos de cada ion concomitante con el ion acetato, que al ser comparadas con las constantes de formación de los complejos de Cr(III), son más pequeñas, indicando que será más fuerte la interacción de este último con el ion acetato, lo que permitirá su extracción. Esa puede ser la razón por la que aún en presencia de otros iones se consigue un transporte del $(55,8 \pm 4,3) \%$.

Ahora bien, con respecto a los aniones SO_4^{-2} y Cl^- , se encuentra que las constantes de formación de los complejos que se pueden encontrar de estos iones con el cromo tampoco representan valores que puedan competir con los complejos formados con el ion acetato. A demás, al ser especies aniónicas no serán transportadas a través de la membrana debido a la naturaleza del extractante utilizado.

Tabla 3.5. Condiciones experimentales utilizadas en el transporte de los iones Cr(III) en presencia de iones concomitantes y sus constantes de formación.

Ion concomitante	Concentración (M)	Especie Formada	Log K_f^*
Na^+	0,00283	$Na(CH_3COO)$	-0,186
K^+	$7,75 \times 10^{-6}$	$K(CH_3COO)$	-0,18
Ca^{+2}	$4,5 \times 10^{-4}$	$Ca(CH_3COO)^+$	1,27
Cr^{+3}	$1,15 \times 10^{-4}$	$Cr(CH_3COO)^{2+}$	5,59
		$Cr(CH_3COO)_2^+$	8,68
		$Cr(CH_3COO)_3$	11,52
Cl^-	0,00283	$CrCl^{+2}$	-0,252
		$CrCl_2^+$	-0,962
		$CrCl_2OH$	-6,657
SO_4^{-2}	$1,15 \times 10^{-5}$	$Cr_2(OH)_2(SO_4)_2$	-4,712
		$Cr_2(OH)_2SO_4^{2+}$	-3,085
		$CrOHSO_4$	-1,345
		$CrSO_4^+$	1,345

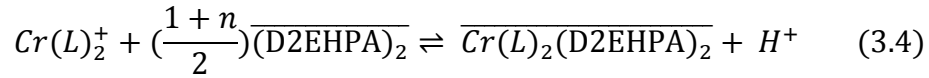
*Constantes tomadas del programa MEDUSA⁶⁹ al momento de simular los diagramas de especiación.

3.4. Mecanismo de extracción del Cr(III) propuesto.

Para proponer el mecanismo de extracción del Cr(III) se requiere conocer el número de moléculas de extractante unidas al metal, para esto se hizo necesario llevar a cabo una

extracción sólido – líquido, variando la concentración del D2EHPA en la membrana y manteniendo constantes las cantidades de 2NPOE y TAC.

Al observar el diagrama de fracción de especie se considera que alrededor de pH 4 la especie más abundante es el $Cr(CH_3COO)_2^+$, por lo tanto, se propone el siguiente esquema de reacción para describir la formación del complejo $Cr(L)_2^+/D2EHPA$, L representa al ion CH_3COO^- .



Donde $\overline{(D2EHPA)}_2$ representa al extractante en fase orgánica y $\overline{Cr(L)_2(D2EHPA)}_2$ representa a la especie extraída en fase orgánica y $\left(\frac{1+n}{2}\right)$ representa el número de moléculas de extractante. La constante de extracción, K_E , para la reacción 3.4, está dada por la siguiente expresión:

$$K_E = \frac{[\overline{Cr(L)_2(D2EHPA)}_2][H^+]}{[Cr(L)_2^+][\overline{(D2EHPA)}_2]^{\frac{1+n}{2}}} \quad (3.5)$$

Hemos visto que el D2EHPA se encuentra principalmente como dímero en la fase de membrana^{70,71}, la ecuación de la dimerización puede ser escrita de la siguiente manera:



Y su K_d estará dada por:

$$K_d = \frac{|\overline{(D2EHPA)}_2|}{|D2EHPA|^2} \quad (3.7)$$

Por lo tanto, el balance de masa para el extractante corresponderá a:

$$C_{D2EHPA} = [D2EHPA] + 2[(D2EHPA)_2] \quad (3.8)$$

Sin embargo, es preciso considerar que, debido al medio aquí trabajado, la concentración total de D2EHPA estará dada principalmente por su forma dimerizada. Encontrándose entonces que:

$$[(D2EHPA)_2] = \frac{C_{D2EHPA}}{2} \quad (3.9)$$

Ahora bien, teniendo que el cociente de distribución, D, definido en términos de la concentración del metal, se puede expresar de la siguiente manera:

$$D = \frac{[Cr(L)_2(D2EHPA)_2]}{[Cr(L)_2^+]} \quad (3.10)$$

Entonces la ecuación 3.5, se puede expresar así:

$$K_E = \frac{D[H^+]}{[(D2EHPA)_2]^{\frac{1+n}{2}}} \quad (3.11)$$

Al despejar D de 3.11, se tendrá:

$$D = \frac{K_E [(D2EHPA)_2]^{\frac{1+n}{2}}}{[H^+]} \quad (3.12)$$

Y aplicando logaritmos a ambos lados de la ecuación 3.12, se llega a la siguiente expresión:

$$\log D = \log K_E + \left(\frac{1+n}{2} \right) \log [(D2EHPA)_2] + pH \quad (3.13)$$

Al graficar $\log D$ en función del $\log [(D2EHPA)_2]$, que recordemos que es igual a la concentración total de D2EHPA dividida entre 2, se obtiene una línea recta mostrada en la figura 3.16.

En la tabla 3.6 se presentan los valores de pendiente, intercepto y la constante de extracción para la reacción 3.13, Debido a que la pendiente tiene un valor $\frac{1+n}{2} = 1$, la reacción de extracción propuesta es:

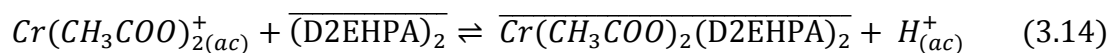


Tabla 3.6. Valor de la constante de extracción, con su desviación estándar, obtenida del análisis de la pendiente de la figura 3.16

Pendiente	Intercepto	Log K_E
1,02±0,02	5,80±0,07	1,80±0,07

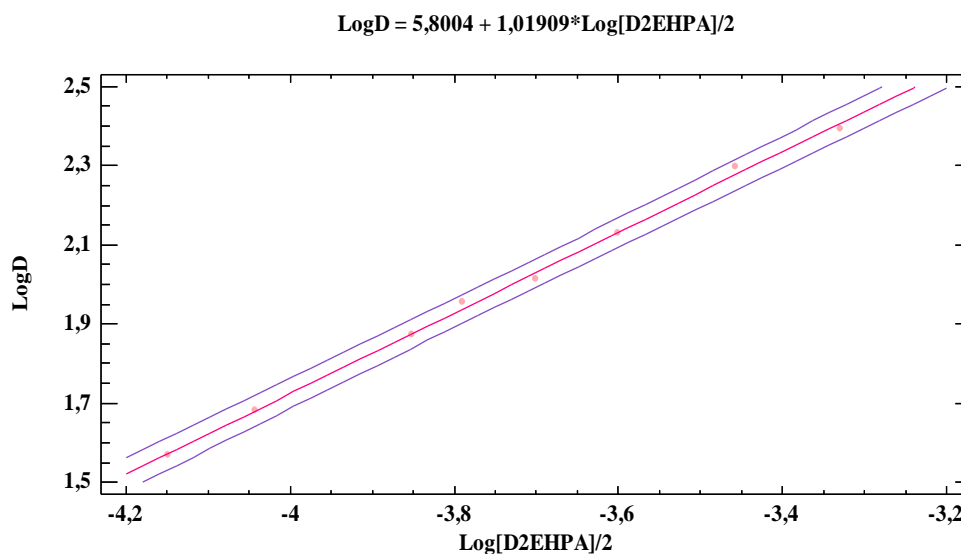


Figura 3.16. Variación del log del coeficiente de distribución, D , del Cr(III) en función del log de la concentración total del extractante. $\text{pH} = 4$, $[\text{Cr}^{3+}] = 6 \text{ mg/L}$, en medio $[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}] = 0,01 \text{ M}$.

Con base en lo anterior, se propone el siguiente mecanismo de transporte, figura 3.17 el cual consiste en tres etapas⁴⁷:

- Etapa 1: Formación del complejo entre la especie de Cr(III), complejada con 2 aniones acetatos, y el extractante, en la interfaz membrana/fase de alimentación.
- Etapa 2: Difusión del complejo formado a través de la membrana.
- Etapa 3: Liberación de la especie de cromo complejada con los aniones acetatos, por medio de la descomposición del complejo en la interfaz de la membrana y la fase aceptora, regenerándose el extractante.

El mecanismo propuesto permite sugerir que el transporte de los iones puede llevarse a cabo a bajas concentraciones del ion metálico, e incluso contra su gradiente de concentración, este proceso ha sido estudiado por otros autores y se conoce como transporte facilitado^{35,72}, que para el caso del presente estudio la fuerza impulsora es la diferencia de concentración de H^+ entre la fase de alimentación y recuperación. El hecho de tener una mayor concentración de iones H^+ facilita la regeneración del extractante, lo que conlleva a mantener el transporte dentro del sistema.

Debido a que, hasta donde se realizó la revisión bibliográfica, no se encontraron reportados estudios de extracción de Cr(III) con D2EHPA en medio de acetatos, no es posible comparar el modelo bajo las mismas condiciones aquí estudiadas, por lo tanto, se

requiere de otros estudios para establecer verazmente que la extracción de iones Cr(III) con D2EHPA en medio acuoso se lleva a cabo a través del mecanismo propuesto.

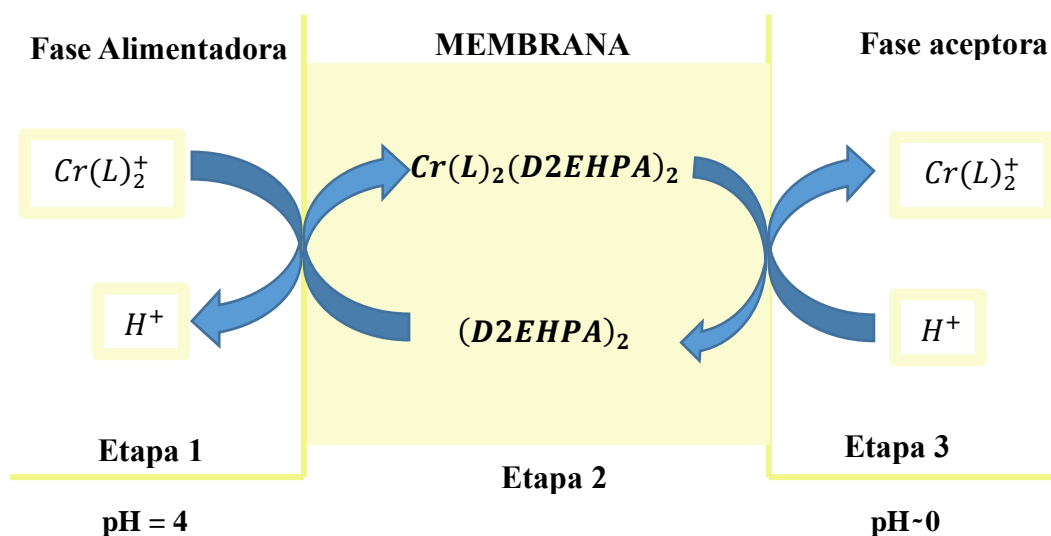


Figura 3.17. Mecanismo de transporte propuesto para la especie $Cr(L)_2^+$, L representa el anión CH_3COO^- .

Sin embargo existen estudios en los cuales se presentan fenómenos de extracción de otros metales en medio de acetatos, y para algunos casos los iones acetatos no forman parte del complejo metal/extractante formado⁷³, mientras que otras investigaciones indican que existe formación de especies complejas entre el metal y los iones acetatos⁷⁴. Lo anterior lleva a pensar que se deben abordar los mecanismos de transporte de iones metálicos a través de membranas poliméricas de inclusión desde el punto de vista de la estabilidad de los complejos formados en disolución y por supuesto del complejo ion metálico/extractante.

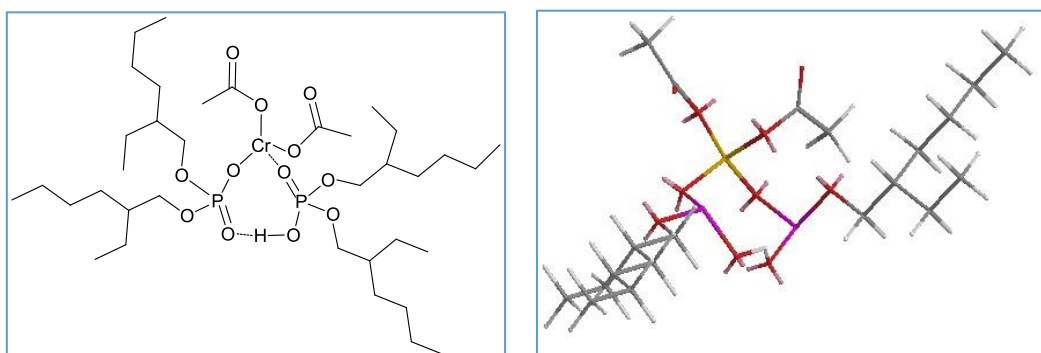


Figura 3.18 Estructura propuesta del complejo ion metálico – Extractante.

Conclusiones y perspectivas

- Se logró la optimización de la composición de la membrana a través del uso de un diseño de superficie de respuestas, encontrándose que la mejor composición es aquella en la que se tiene $35,54 \pm 0,04$ % p/p, $30,84 \pm 0,04$ % p/p y $15,61 \pm 0,04$ % p/p de D2EHPA, NPOE y CTA, respectivamente.
- Se encontró que a valores de pH mayores a 4 la extracción de los iones Cr(III) disminuye, lo que puede ser atribuido a la formación de especies no extraíbles por el ácido di-etilhexil fosfórico, además de la formación de especies de cromo insolubles.
- En presencia de otros iones concomitantes, el transporte iones Cr(III) disminuye hasta un $55,83 \pm 4,27$ %, hecho que se atribuye a la competencia por los sitios activos del acarreador en la membrana por parte de los cationes allí presentes como Na^+ , K^+ y Ca^{+2} . Como consecuencia, en presencia de estos iones, la membrana es parcialmente selectiva, puesto que el porcentaje de iones Cr(III) transportado, bajo esas condiciones, no se considera demasiado bajo.
- Se propone que el mecanismo de transporte por medio del cual los iones Cr(III) pasan de la fase de alimentación a la fase de recuperación está dado por la formación del complejo $\overline{Cr(CH_3COO)_2(D2EHPA)_2}$ en la interfaz fase de alimentación/membrana, difunde a través de la membrana y posteriormente, en la interfaz membrana/fase de recuperación, ocurre la liberación del complejo de cromo con los iones acetatos y la regeneración del acarreador por efecto de los iones H^+ .
- Para efectos de una mejor descripción del transporte de Cr(III) bajo medio de acetatos, se propone caracterizar la membrana antes y después de realizarse el experimento de transporte. Por ejemplo, a través de espectroscopía infrarroja, puesto que con esta información se logrará proponer, con mayor criterio, el mecanismo de transporte de los iones cromo.
- Se propone, para fines de mejoramiento de la selectividad de la membrana, realizar nuevamente un diseño de superficie de respuesta, variando, nuevamente las cantidades de los componentes de la membrana, pero ahora teniendo en cuenta la presencia de los iones concomitantes y la concentración de cada uno. Se podrían realizar estudios individuales para identificar las interacciones más fuertes y

posteriormente concluir con un estudio donde se incluyan todos los iones concomitantes.

- Además, sería interesante evaluar el efecto de la concentración de las fases de recuperación y de alimentación, así como también el efecto de la concentración del buffer empleado, sobre el porcentaje de ion metálico transportado.

Anexos

Capítulo 3.

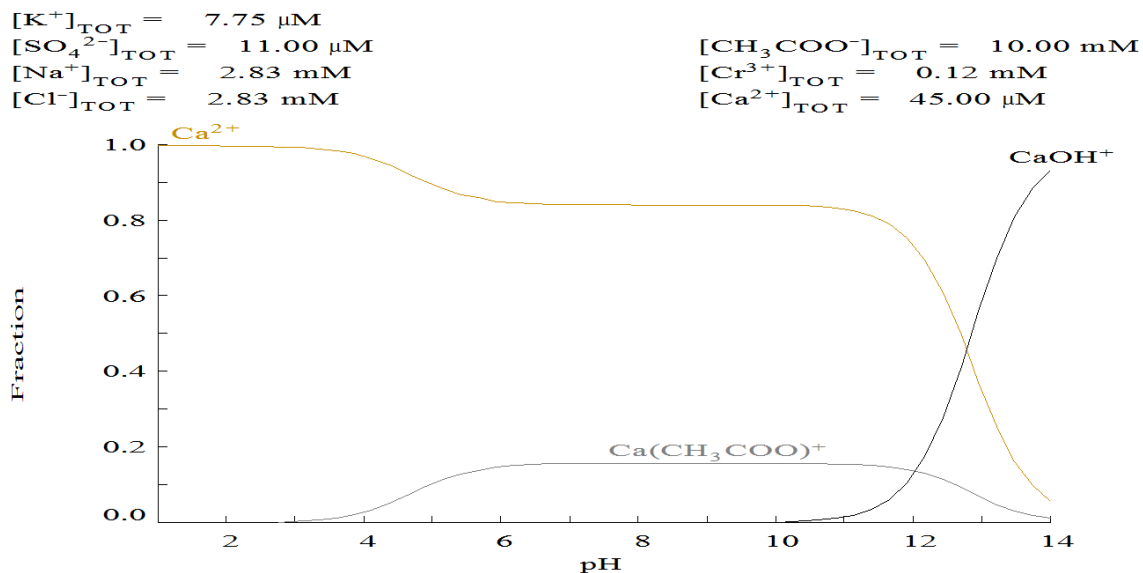


Figura A1. Diagrama de fracción de especie del Ca^{2+} en solución acuosa en función del pH.

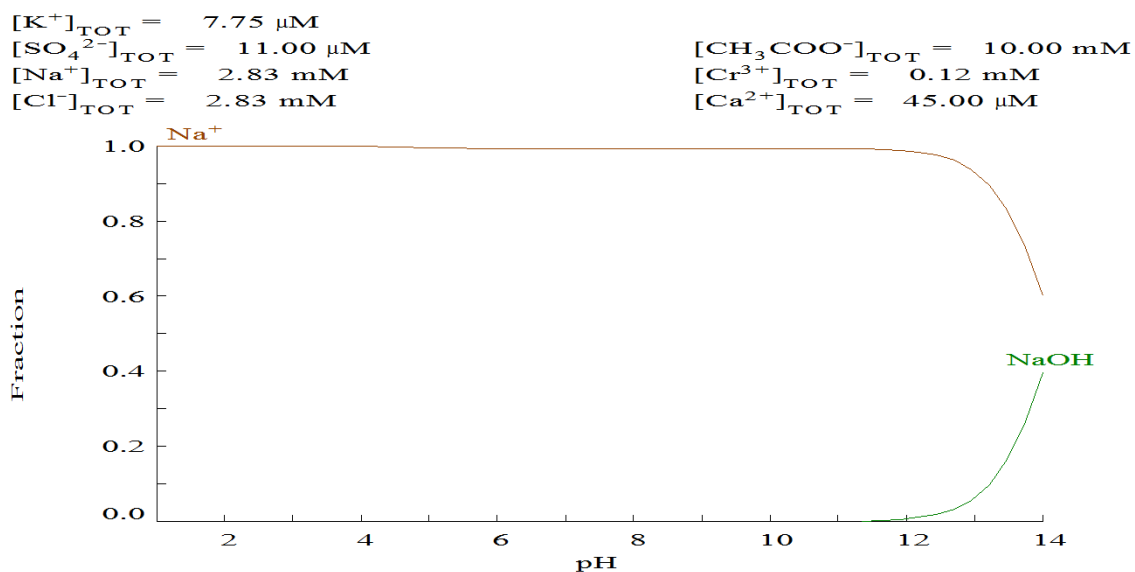


Figura A2. Diagrama de fracción de especie del Na^+ en solución acuosa en función del pH.

$[K^+]_{TOT} = 7.75 \mu M$
 $[SO_4^{2-}]_{TOT} = 11.00 \mu M$
 $[Na^+]_{TOT} = 2.83 mM$
 $[Cl^-]_{TOT} = 2.83 mM$

$[CH_3COO^-]_{TOT} = 10.00 mM$
 $[Cr^{3+}]_{TOT} = 0.12 mM$
 $[Ca^{2+}]_{TOT} = 45.00 \mu M$

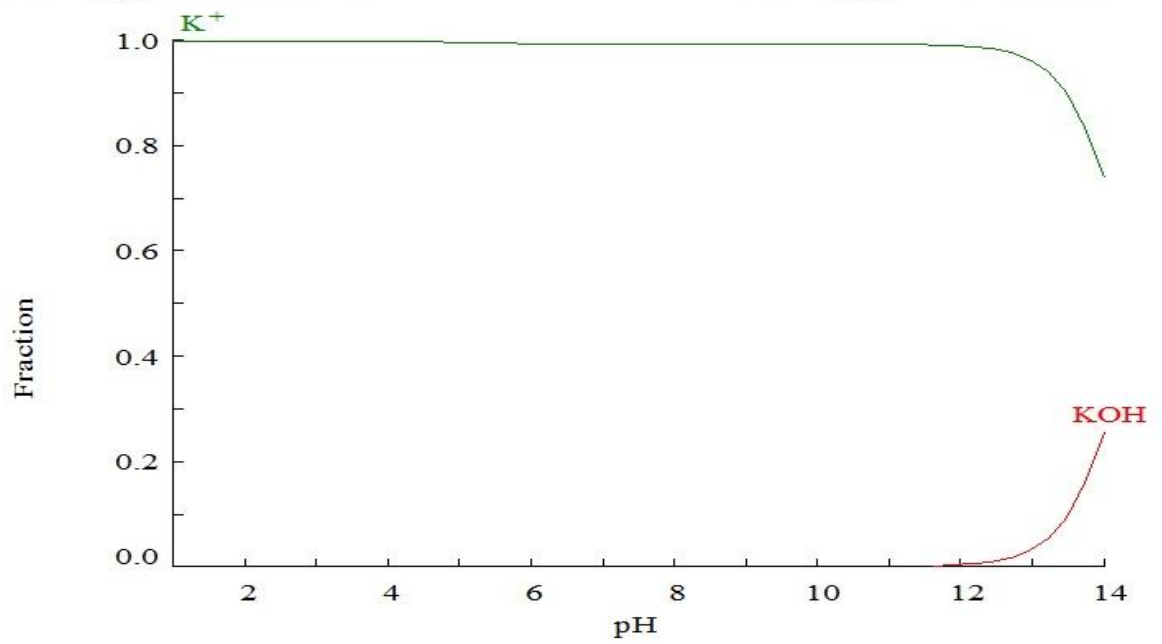


Figura A3. Diagrama de fracción de especie del K^+ en solución acuosa en función del pH.

Referencias

- (1) Kratochvil, D.; Pimentel, P.; Volesky, B. *Environ. Sci. Technol.* **1998**, *32* (18), 2693–2698.
- (2) James, B. R.; Petura, J. C.; Vitale, R. J.; Mussoline, G. R. *Soil Sediment Contam.* **1997**, *6* (6), 569–580.
- (3) Puzon, G. J.; Roberts, A. G.; Kramer, D. M.; Xun, L. *Environ. Sci. Technol.* **2005**, *39* (8), 2811–2817.
- (4) Cheng, Y.; Yan, F. **2010**, *44* (16), 6357–6363.
- (5) Han, S.; Zhang, Y.; Masunaga, S.; Zhou, S.; Naito, W. *Environ. Pollut.* **2014**, *189*, 215–222.
- (6) Brumbaugh, W. G.; Petty, J. D.; Huckins, J. N.; Manahan, S. E. *Water. Air. Soil Pollut.* **2002**, *133* (1–4), 109–119.
- (7) Parthasarathy, N.; Pelletier, M.; Buffle, J. *Anal. Chim. Acta* **1997**, *350* (1–2), 183–195.
- (8) Nghiem, L. D.; Mornane, P.; Potter, I. D.; Perera, J. M.; Cattrall, R. W.; Kolev, S. *D. J. Memb. Sci.* **2006**, *281* (1–2), 7–41.
- (9) Suvorova, A. I.; Demchik, L. Y.; Peshekhonova, A. L.; Sdobnikova, O. A. **1993**, *1321*, 1315–1321.
- (10) OMS. *Atención Primaria* **2006**, *23* (Vdv), 7.
- (11) Bezerra, M. A.; Santelli, R. E.; Oliveira, E. P.; Villar, L. S.; Escaleira, L. A. *Talanta* **2008**, *76* (5), 965–977.
- (12) García Campaña, A. M.; Cuadros Rodríguez, L.; Lupiañez González, A.; Alés Barrero, F.; Román Ceba, M. *Anal. Chim. Acta* **1997**, *348* (1–3), 237–246.
- (13) Barnhart, J. *Soil Sediment Contam.* **1997**, *6* (6), 561–568.
- (14) Rakhunde, R.; Deshpande, L.; Juneja, H. D. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* **2012**, *42* (7), 776–810.
- (15) Kotaś, J.; Stasicka, Z. *Environ. Pollut.* **2000**, *107* (3), 263–283.
- (16) Pawel Religa, Jakub Rajewski, P. G. *Pol. J. Environ. Stud.* **2015**, *24* (3), 1283–1290.
- (17) Arslan, P.; Beltrame, M.; Tomasi, A. *BBA - Mol. Cell Res.* **1987**, *931* (1), 10–15.
- (18) Marqués, M. J.; Salvador, A.; Morales-Rubio, A.; de la Guardia, M. *Fresenius. J. Anal. Chem.* **2000**, *367* (7), 601–613.

- (19) Intakes, D. R.; Vanadium, U.; Levels, Z. R.; Intakes, D. R.; Committee, S.; Evaluation, S.; Reference, D.; Isbn, I.; Pdf, T.; Press, N. A.; Press, N. A.; Academy, N.; Academy, N.; Press, N. A. *DIETARY REFERENCE INTAKES*; 2000.
- (20) Nieuwenhuls, G. J. *Process for Treating Water Contaminated With Hexavalent Chromium*, 1972.
- (21) III, C. H. E.; Haskett, P. R.; Bauer, D. J. *Recovery of Metal Values From Chrome Etching Solutions*, 1974.
- (22) Ma, H.; Wang, X.; Zhang, C. *Chem. Speciat. Bioavailab.* **2003**, *15* (1), 15–22.
- (23) Gatti, M. (Institute of A. and E. C.; Baffi, C.; Silva, S. *Geophys. Res. Abstr.* **2007**, *9*.
- (24) Lopez-Gonzalez, H.; Peralta-Videa, J. R.; Romero-Guzman, E. T.; Rojas-Hernandez, A.; Gardea-Torresdey, J. L. *J. Solution Chem.* **2010**, *39* (4), 522–532.
- (25) Hill, S. J.; Fisher, A. S. In *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*; 1999; Vol. 1^a ed., pp 24–32.
- (26) Elemental, T. ICP or ICP-MS ? Which technique should I use? An elementary overview of elemental analysis.
- (27) Djane, N. K.; Ndung'u, K.; Johnsson, C.; Sartz, H.; Tornstrom, T.; Mathiasson, L. *Talanta* **1999**, *48* (5), 1121–1132.
- (28) Rai, D.; Sass, B. M.; Moore, D. A. *Inorg. Chem.* **1987**, *26* (3), 345–349.
- (29) Avena, M. J.; Giacomelli, C. E.; De Pauli, C. P. *J. Colloid Interface Sci.* **1996**, *180* (2), 428–435.
- (30) Esmaeili, A.; Mesdaghi, A.; Vazirinejad, R. *Am. J. Appl. Sci.* **2005**, *2* (10), 1471–1473.
- (31) Li, Q.; Zhai, J.; Zhang, W.; Wang, M.; Zhou, J. *J. Hazard. Mater.* **2007**, *141*, 163–167.
- (32) Hintermeyer, B. H.; Lacour, N. A.; Padilla, A. P.; Tavani, E. L. *Lat. Am. Appl. Res.* **2008**, *38*, 63–71.
- (33) Agrawal, Y. K.; Sharma, K. R. *Talanta* **2005**, *67* (1), 112–120.
- (34) Jimenez, A. V. P. *Transporte y Preconcentración de Cr(III) usando un sistema de membrana líquida*, Universidad Nacional Autónoma de México, 2013.
- (35) Arslan, G.; Tor, A.; Cengelglu, Y.; Ersoz, M. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *165* (1–3), 729–735.

- (36) Fu, F.; Wang, Q. *J. Environ. Manage.* **2011**, *92* (3), 407–418.
- (37) Chen, Q.; Luo, Z.; Hills, C.; Xue, G.; Tyrer, M. *Water Res.* **2009**, *43*, 2605–2614.
- (38) Marsh, H.; Rodríguez-Reinoso, F. *Activated Carbon*; 2006.
- (39) Ihsanullah; Abbas, A.; Al-Amer, A. M.; Laoui, T.; Al-Marri, M. J.; Nasser, M. S.; Khraisheh, M.; Atieh, M. A. *Sep. Purif. Technol.* **2016**, *157*, 141–161.
- (40) Vargas Nieto, C.; Garriazo, J. G.; Castillo, E. *Ing. e Investig.* **2011**, *31* (1), 154–162.
- (41) Nwoeie, F. S.; Nwabue, F. I. *Nat. Sci.* **2014**, *12* (5), 87–96.
- (42) Rydberg, J.; Cox, M.; Musikas, C.; Choppin, G. R. *Solvent Extraction Principles and Practice*; 2004.
- (43) Kislik, V. S. *Solvent Extraction Classical and Novel Approaches*; 2012.
- (44) ROUSSEAU, R. V. *Handbook of separation process technology.*; 1987.
- (45) Juan, D. de; Lozano, L. J.; Meseguer, V. *Rev. Metal. Madrid* **1998**, *34* (5).
- (46) Mendoza, R. N.; Medina, T. I. S.; Vera, A.; Rodríguez, M. A.; Guibal, E. *Solvent Extr. Ion Exch.* **2000**, *18* (2), 319–343.
- (47) Mulder, M. *Zeitschrift für Physikalische Chemie.* 1998, p 564.
- (48) Parhi, P. K. *J. Chem. J. Chem.* **2012**, *2013*, *2013*, e618236.
- (49) Guerrero, E. R. de S. M. Extracción de Cationes Metálicos de Medios Concentrados en Ácido con Membranas Líquidas Soportadas, Universidad Nacional Autónoma de México, 1998.
- (50) Kavitha, N.; Palanivelu, K. *J. Memb. Sci.* **2012**, *415–416*, 663–669.
- (51) Almeida, M. I. G. S.; Cattrall, R. W.; Kolev, S. D. *J. Memb. Sci.* **2012**, *415–416*, 9–23.
- (52) Almeida, M. I. G. S.; Chan, C.; Pettigrove, V. J.; Cattrall, R. W.; Kolev, S. D. *Environ. Pollut.* **2014**, *193*, 233–239.
- (53) Rodríguez de San Miguel, E.; Aguilar, J. C.; de Gyves, J. *J. Memb. Sci.* **2008**, *307* (1), 105–116.
- (54) Scindia, Y. M.; Pandey, A. K.; Reddy, A. V. R. *J. Memb. Sci.* **2005**, *249* (1–2), 143–152.
- (55) Kolev, S. D.; Baba, Y.; Cattrall, R. W.; Tasaki, T.; Pereira, N.; Perera, J. M.; Stevens, G. W. *Talanta* **2009**, *78* (3), 795–799.
- (56) Sarangi, K.; Das, R. P. *Hydrometallurgy* **2004**, *71* (3–4), 335–342.
- (57) Miller, J. N.; Miller, J. M. *Editorial Prentice Hall.*, 2002, p 296.

- (58) Montgomery, D. C. *Design and Analysis of Experiments*, 8th Edition.; Wiley, L., Ed.; 2012.
- (59) Box, G. E. P.; Hunter, J. S.; Hunter, W. G. *Statistics for Experimenters. Design, Innovation, and Discovery*, Second Edition.; WILEY, Ed.; 2005.
- (60) Massart, D. L.; Vandeginste, B. G. M.; Buydens, L. M. C.; Jong, S. de; Lewi, P. J.; Smeyers-Verbeke, J. In *Handbook of Chemometrics and Qualimetrics, Part A*.; Elsevier, Ed.; Amsterdam, 2003; Vol. 20, pp 701–738.
- (61) Ferreira, S. L. C.; Dos Santos, W. N. L.; Quintella, C. M.; Neto, B. B.; Bosques-Sendra, J. M. *Talanta* **2004**, *63* (4), 1061–1067.
- (62) Rodríguez de San Miguel, E.; Liu*, J.; Mayer, P.; Jönsson, J. Å. *Solvent Extr. Ion Exch.* **2008**, *26* (5), 602–623.
- (63) Yetilmezsoy, K.; Demirel, S.; Vanderbei, R. J. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *171* (1–3), 551–562.
- (64) Technologies, S. 2009. STATGRAPHICS Centurion XVI
- (65) Namasivayam, C.; Yamuna, R. T. *Water. Air. Soil Pollut.* **1999**, *113*, 371–384.
- (66) Rodríguez de San Miguel, E.; Vital, X.; de Gyves, J. *J. Hazard. Mater.* **2014**, *273*, 253–262.
- (67) Kebiche-Senhadji, O.; Mansouri, L.; Tingry, S.; Seta, P.; Benamor, M. *J. Memb. Sci.* **2008**, *310* (1–2), 438–445.
- (68) Sugiura, M. *Sep. Sci. Technol.* **1992**, *27* (2), 269–276.
- (69) Puigdomenech, I. Estocolmo, Suecia: Departamento de Química Inorgánica, Instituto Real de Tecnología (KTH) 2010.
- (70) Z. KOLARIK. *Pure Appl. Chem.* **1982**, *54* (12), 2593–2674.
- (71) Venkateswaran, P. *J. Environ. ...* **2007**, *19*, 1446–1453.
- (72) Gherrou, A.; Akretche, D. E.; Kerdjoudj, H.; Molinari, R.; Drioli, E. *Sep. Sci. Technol.* **2002**, *37* (8), 1833–1849.
- (73) Bidari, E.; Irannajad, M.; Gharabaghi, M. *Hydrometallurgy* **2014**, *144–145*, 129–132.
- (74) Juang, R.; Lo, R. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* **1993**, *57*, 265–271.