



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

ESTUDIO DEL TRANSPORTE DE NI (II) UTILIZANDO MEMBRANAS
POLIMÉRICAS DE INCLUSIÓN

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRA EN CIENCIAS

PRESENTA

Lic. MARIANA MACÍAS MENDOZA

TUTOR: DR. EDUARDO RODRIGUEZ DE SAN MIGUEL GUERRERO
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA, FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM

CIUDAD DE MÉXICO JUNIO 2018



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE: Dr. Joaquín Palacios Alquisira.

VOCAL: Dra. María el Pilar Cañizares Macías.

VOCAL: Dra. Rosa María Gómez Espinosa.

VOCAL: Dra. María de Lourdes Ballinas Casarrubias.

SECRETARIO: Dra. Patricia Guadarrama Acosta.

LUGAR DONDE SE DESARROLLÓ EL TRABAJO:

Laboratorio 113, Departamento de Química Analítica, Coordinación de posgrados de la facultad de Química, Edificio B, Facultad e Química, UNAM. C.U.

TUTOR: DR. EDUARDO RODRIGUEZ DE SAN MIGUEL GUERRERO

SUSTENTANTE: LIC. MARIANA MACIAS MENDOZA

“Es necesario aprender a apartar la mirada de sí para ver muchas cosas:-esa dureza la necesita todo aquel que escala montañas”

Friedrich Nietzsche

(1884-1900)

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México por ser mi casa de estudios.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo económico brindado durante los estudios de Maestría, con el número de becario 606123.

A cada uno de mis sinodales por su valioso tiempo y aportaciones a este trabajo.

A mi madre que a lo largo de toda mi vida ha sido la fortaleza, el ejemplo y el más grande apoyo que he tenido para continuar con mis sueños. Gracias madre por un logro más en mi vida, por permanecer día con día a mi lado buscando siempre mi bienestar.

A mi padre que con su completo apoyo me ha permitido cumplir mis metas. Gracias papá por tu muestra de honestidad, amor y fortaleza.

A mi hermano, por su amor incondicional, por su alegría y fortaleza para afrontar la vida. Eres mi ejemplo de deseo de vivir, de amor puro. Éste logro también es tuyo por estar día a día a mi lado, siempre con un abrazo, siempre con un beso y esa sonrisa que nunca se rinde.

Al Dr. Eduardo Rodríguez de San Miguel, por su confianza y apoyo para la elaboración del trabajo. Gracias por su comprensión, tiempo, apoyo y todo el conocimiento que me compartió durante este proyecto.

A la Dra. Josefina de Gyves por brindarme un lugar de trabajo, por sus palabras y regaños, así como las sonrisas brindadas día con día.

A Brenda Berenice Rocha porque me ha acompañado durante todo este tiempo, teniendo apoyo incondicional. Gracias por permanecer en mi vida, por apoyarme en los momentos más difíciles, por escucharme, comprenderme y seguir conmigo este camino.

A Jorge Ortiz por ser siempre mi amigo incondicional, por tener siempre las palabras correctas para ayudarme a continuar con este y todos mis proyectos de vida. Eres el mejor amigo que podría tener, eres también como mi hermano.

A Lili Pelayo, por tantas palabras de aliento y por ayudarme a luchar por lo que quiero. Eres un ejemplo de valentía y decisión, siempre estás presente para recordarme el valor de la vida. Te quiero y extraño mucho.

A Alfonso Rito, simplemente por tanta complicidad, amistad y cariño sincero. Gracias amigo, por tantas cosas juntos.

A Alejandra Soto, Mara Paulina Silva, Ángeles Ríos por ser parte tan importante de mi vida, por su presencia, palabras y cariño.

A mis compañeros y amigos del laboratorio 113 y 109 del Departamento de Química Analítica. Gracias por compartir cada experiencia conmigo, por su apoyo total en todo momento y por las palabras que me hacen crecer día con día.

A la Técnico Académico Ma. Guadalupe Espejel por el apoyo brindado. Gracias por su apoyo y tiempo en los momentos críticos de mi trabajo; así como, sus palabras de aliento y alegría.

A la Técnico Académico Nadia Munguía por el apoyo y atención brindados en la elaboración de este trabajo.

CONTENIDO

RESUMEN	12
OBJETIVOS	13
HIPÓTESIS	13
1 INTRODUCCIÓN	14
2 ANTECEDENTES	15
2.1 Níquel	16
2.2 Transporte de especies a través de membranas	17
2.2.1 Difusión facilitada. Tipos de acarreadores	18
2.3 Membranas líquidas	20
2.3.1 Membranas líquidas soportadas para Ni (II)	21
2.4 Membranas poliméricas de inclusión	22
2.4.1 Base polimérica para la preparación de la membrana	23
2.4.1.1 Temperatura de transición vítrea (T _g) y temperatura de fusión (T _m)	24
2.4.2 Plastificantes	24
2.4.3 Transportadores (agentes extractantes)	26
2.4.3.1 Kelex 100	28
2.4.4 Permeabilidad	28
2.4.5 Membranas poliméricas de inclusión y Ni (II)	29
2.5 Diseño de experimentos	31
3. DESARROLLO EXPERIMENTAL	35
3.1 Reactivos	35
3.2 Instrumentación	36
3.3 Software	36
4 METODOLOGÍA	37
4.1 Experimentos de transporte	37

4.2 Cuantificación del metal	37
4.3 Determinación de la eficiencia de la extracción	38
4.4 Desarrollo de membranas poliméricas de inclusión para el transporte de Ni(II)	38
4.4.1 Preparación de las membranas poliméricas de inclusión	38
4.4.2 Pruebas preliminares	39
4.4.2.1 Evaluación de la influencia de la cantidad de extractante y tipo de plastificante	39
4.4.2.1.1 Efecto del cambio de la fase receptora	40
4.4.2.2 Evaluación del intervalo de concentraciones aceptables para la preparación de membranas y su eficiencia de transporte	40
4.5 Diseño de experimentos	40
4.6 Influencia del pH en ambas fase	41
4.6.1 Influencia del pH de la fase donadora	41
4.6.2 Influencia del pH en la fase receptora	42
4.7 Influencia de la concentración inicial del analito	42
4.8 Experimentos de extracción líquido-sólido	42
4.9 Espectroscopia de UV/Visible	42
4.9.1 Caracterización de las fases donadora y receptora	42
4.9.2 Solubilización de Kelex 100 en medio ácido	43
4.9.3 Síntesis del complejo de Kelex 100 con Ni (II) en medio ácido	43
4.10 Evaluación de la presencia de iones concomitantes en la fase donadora	43
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	44
5.1 Pruebas preliminares	44
5.1.1 Evaluación de la influencia de la cantidad de extractante y tipo de plastificante.	44
5.1.1.1 Efecto del cambio de la fase receptora	46
5.1.2 Evaluación del intervalo de concentraciones aceptables para la preparación de membranas y su eficiencia de transporte	47

5.2 Diseño de experimentos para el sistema de trabajo	49
5.2.1 Análisis del Diseño de Experimentos	55
5.2.1.1 Fase receptora	55
5.2.1.2 Fase Donadora	56
5.2.2 Modelo reducido	57
5.2.2.1 Modelo reducido para la fase receptora	57
5.2.2.2 Modelo reducido para la fase donadora	60
5.2.3 Optimización de múltiples respuestas. Función deseabilidad	62
5.3 Descripción de la membrana óptima del DDE	65
5.4 Estudio del efecto de la concentración inicial de Ni (II) en la fase donadora	67
5.5 Estudio del efecto de pH	68
5.5.1 Efecto del cambio de pH en la fase donadora	68
5.5.2 Efecto del cambio de pH en la fase receptora	69
5.6 Mecanismo de transporte de Ni (II) a través de la PIM	73
5.6.1 Extracción líquido-sólido	73
5.6.2 Caracterización de las fases donadora y receptora por UV-VIS	75
5.6.3 Propuesta de mecanismo de transporte	81
5.7 Estudios de estabilidad de la membrana	83
5.8 Estudios de selectividad	84
6 CONCLUSIONES	87
7 PERSPECTIVAS	89
8 REFERENCIAS	89
9 ANEXOS	94
9.1 ANEXO 1. Diagramas logarítmico y de fracción de especies de iones metálicos en diferentes condiciones de experimentación	94
9.2 ANEXO 2. Resumen de las condiciones utilizadas para los distintos experimentos de transporte	101

LISTA DE TABLAS

TABLA 1. Condiciones óptimas para la extracción de Ni (II) en medios acuosos	22
TABLA 2. Clasificación y uso de diferentes acarreadores	27
TABLA 3. Diseños de experimentos multivariable más comunes y sus condiciones de aplicación	33
TABLA 4. Condiciones de para la cuantificación de diferentes iones por FAAS	37
TABLA 5. Variables de estudio y sus niveles utilizados para el diseño de experimentos central compuesto	41
TABLA 6. Resultados de los experimentos preliminares para la creación de membranas en la evaluación y transporte de Ni (II).	47
TABLA 7. Diseño de experimentos en variables codificadas y sus resultados para el transporte de Ni (II)	50
TABLA 8. Codificación de variables reales para el diseño de experimentos	50
TABLA 9. Diseño de experimentos y los valores de las funciones de ajuste G_{FEED} Y	55
TABLA 10. Análisis de Varianza para G_{STRIP}	58
TABLA 11. Análisis de Varianza para G_{FEED}	61
TABLA 12. Función deseabilidad: optimización de G_{FEED} Y G_{STRIP} como variables de respuesta simultánea	64
TABLA 13. Resumen de las condiciones utilizadas para los distintos experimentos de transporte	107

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Acarreador móvil (A) que difunde libremente dentro de la membrana y acarreador encadenado (B) que tiene difusión limitada debido a que se encuentra covalentemente enlazado al polímero de la membrana	19
Figura 2. Difusión del soluto debido a acarreadores encadenados, cuando la distancia $l < l_0$ puede ocurrir una transferencia del soluto entre acarreadores encadenados	20
Figura 3. Cadena polimérica de CTA	24
Figura 4. Estructura de algunos plastificantes más usados en PIMs	26
Figura 5. Estructura del Kelex 100	28
Figura 6. Cinética de transporte para Zn (II) , Cu (II), Co (II), Cd (II) y Ni (II) a través de PIMs que contienen [DEHPA]= 1.5M.. Fase de alimentación: [Metal]= 1×10^{-2} M pH=3.0, fase receptora: 1M de HCl.	30
Figura 7. Modelo general de un proceso o sistema	32
Figura 8. DDC para K=3	35
Figura 9. Diagrama general de la celda utilizada para los experimentos de transporte	37
Figura 10. Perfil de transporte en fase donadora (cuadros) y fase receptora (círculos) para el para la composición 1 utilizando TEHP como plastificante. Fase receptora HCl pH=1, fase donadora [Ni]= 1×10^{-4} M en [MES]= 1×10^{-2} M pH=6.5. Experimento realizado temperatura ambiente	44
Figura 11. Perfil de transporte en fase donadora (cuadros) y fase receptora (círculos) para para la composición 1 utilizando NPOE como plastificante. Fase aceptora HCl pH=1, solución donadora [Ni]= 1×10^{-4} M en [MES]= 1×10^{-2} M pH=6.5. Experimento realizado temperatura ambiente en 24 horas de extracción	45
Figura 12. Perfil de transporte en fase donadora (cuadros) y fase receptora (círculos) para para la composición 1 (a) utilizando TEHP (b) NPOE como plastificantes. Fase aceptora HCl pH=1, solución donadora [Ni]= 1×10^{-4} M en [MES]= 1×10^{-2} M pH=6.5. Experimento realizado temperatura ambiente en 24 horas de extracción	45
Figura 13. Perfiles de transporte en fase donadora (cuadros) y fase receptora (círculos) para experimentos preliminares [Ni]= 1×10^{-4} M, fase aceptora HCl pH=1, solución donadora [MES]= 1×10^{-2} M. Tiempo de extracción de 48 horas a temperatura ambiente	48

Figura 14. Perfiles de transporte en fase donadora (cuadros) y fase receptora (círculos) para los experimentos contenidos en el DCC. Fase receptora HCl pH=1, fase donadora [Ni]=1x10 ⁻⁴ M en [MES]=1X10 ⁻² M en un tiempo de extracción de 48 horas a temperatura ambiente	52
Figura 15. Perfiles de transporte que muestran la variación de la fracción de un ion metálico retenido en la fase donadora o extraído en la fase receptora en función de los diferentes parámetros de la función de ajuste exponencial G para ambas fases. Los valores de los parámetros constantes son: (A) d=0.035, y ₀ =0.5, (B) d=1.7, y ₀ =0.8, (C) d=0.5, y ₀ =0.5, (D) d=-0.8, y ₀ =0.8, (E) d=0.5, y ₀ =0.35, (F) d=-0.8, y ₀ =1.7	53
Figura 16. Gráfico de probabilidad normal para la función de ajuste G _{STRIP}	56
Figura 17. Gráfico de probabilidad normal para la función de ajuste G _{FEED}	56
Figura 18. Diagrama de Pareto estandarizado para la función de ajuste G _{STRIP} después de la reducción del modelo	57
Figura 19. Gráfica de interacciones significativas para la función de ajuste G _{STRIP} después de la reducción del modelo	58
Figura 20. Superficie de respuesta para la función de ajuste G _{STRIP} después de la reducción del modelo, en función de la variación de CTA y KELEX 100 a TEHP constante=0	59
Figura 21. Diagrama de Pareto para la función de ajuste G _{FEED} después de la reducción del modelo	61
Figura 22. Gráfica de interacciones significativas para la función de ajuste G _{FEED} después de la reducción del modelo	62
Figura 23. Superficie de respuesta para la función de ajuste G _{FEED} después de la reducción del modelo, en función de la variación de KELEX 100 y TEHP a CTA constante=0	62
Figura 24. Gráfica de contornos de superficie de respuesta estimada para la función deseabilidad a valor constante de CTA (0) en valores codificados y la ubicación de cada una de las membranas del diseño de experimentos en la zona de deseabilidad correspondiente	63
Figura 25. Gráfica de Cubo para la función deseabilidad	64
Figura 26. Aspecto de la membrana optimizada durante los experimentos de transporte para Ni(II) 1x10 ⁻⁴ M, fase donadora [MES]=1x10 ⁻² M pH= 6.5, fase receptora HCl pH=1	65
Figuras 27. Aspecto de la membrana optimizada después de desmontar los experimentos de transporte (1 minuto después) para Ni(II) 1x10 ⁻⁴ M, fase donadora [MES]=1x10 ⁻² M pH= 6.5, fase receptora HCl pH=1	66

Figura 28. Perfiles de transporte de Ni (II) en fase donadora (cuadros) y fase receptora (círculos) utilizando como fase receptora [HCl]= 0.1M, pH=1.0, como fase donadora [MES]= 10^{-2} M, pH= 6.5 con diferentes concentraciones iniciales de Ni (II) en la fase donadora. Experimentos realizados a temperatura ambiente	68
Figura 29. Perfiles de transporte de Ni (II) en fase donadora (cuadros) y fase receptora (círculos) utilizando la membrana de composición óptima utilizando como fase receptora [HCl]= 0.1M, pH=1.0 y como fase donadora [HCOOH/HCOO]= 10^{-2} M, pH= 5 (a) y [TRIS]= 10^{-2} M, pH= 8. Experimentos realizados a temperatura ambiente	69
Figura 30. Perfiles de transporte en fase donadora (cuadros) y fase receptora (círculos) para la extracción de Ni (II) utilizando la membrana de composición óptima utilizando como fase receptora (a) [HCl] pH=2.0 (b) [HCl], pH=0, como fase donadora [MES]= 10^{-2} M, pH= 6.5. Experimentos realizados a temperatura ambiente	70
Figura 31. DZP para el Kelex 100	71
Figura 32. Aspecto de la membrana durante el experimento de transporte de Ni (II) utilizando la membrana de composición óptima, como fase receptora HCl pH=0, como fase donadora [MES]= 10^{-2} M, pH= 6.5	72
Figura 33. Membranas de composición óptima en contacto con una disolución (a) HNO ₃ 1M, (b) HCl 1M, (c) NaCl 1M	72
Figura 34. Gráfico del modelo ajustado para la extracción líquido sólido usando la composición de membrana óptima	75
Figura 35. (a) Espectro de UV-Vis para la fase receptora del experimento de transporte utilizando la composición de membrana óptima (disolución acuosa de [HCl]= 0.1M, pH=1.0), (b) Espectro de UV-Vis para la fase donadora de la membrana optimizada (disolución acuosa de [MES]= 10^{-2} M, pH= 6.5). Espectros obtenidos a temperatura ambiente	77
Imagen 36. (A) Espectro de UV/Vis a T=25°C de (1,2) 8-hidroxiquinolina en (1) CHCl ₃ y (2) CH ₃ CN y de (3,4) compuesto de coordinación [Ni(qol) ₂] en (3) CHCl ₃ y (4) CH ₃ CH: Compuesto= 1×10^{-4} M T=293K, (B) Estructura del compuesto de coordinación [Ni(qol) ₂].	78
Figura 37. (a) Espectro de UV-Vis para el compuesto de coordinación sintetizado utilizando Kelex 100 como ligante y Ni (II) como centro metálico en medio ácido. (b) Espectro de UV-Vis para Kelex 100 solubilizado en medio ácido. Espectros obtenidos a temperatura ambiente	79
Figura 38. (a) Espectro de UV-Vis para la fase receptora de una membrana con 35% de recobro ([HCl]= 0.1M, pH=1.0), (b) Espectro de UV-Vis para la fase donadora de una membrana con 35% de recobro ([MES]= 10^{-2} M, pH= 6.5).	80

Espectros obtenidos a temperatura ambiente

Imagen 39. Mecanismo de transporte propuesto para Ni (II) mediante el empleo de la PIM, las moléculas de agua en este caso son representadas simbólicamente mediante un círculo azul	82
Figura 40. (a) Complejo transportado en el interior de la membrana, (b) complejo solubilizado en la fase receptora HCl pH=1	83
Figura 41. Perfiles transporte en fase donadora (cuadros) y fase receptora (círculos) para extracciones sucesivas utilizando una membrana de composición óptima. Como fase receptora HCl pH=1, como fase donadora [MES]= 10^{-2} M, pH= 6.5 [Ni (II)]= 1×10^{-4} M. Experimentos realizados a temperatura ambiente	84
Figura 42. Perfiles de transporte en presencia de 1×10^{-4} M de iones concomitantes (Cu(II), Pb(II) y Zn (II)) en fase donadora (cuadros) y fase receptora (círculos) utilizando la composición de membrana óptima, fase receptora HCl pH=1, fase donadora [MES]= 10^{-2} M, pH= 6.5 y [Ni(II)]= 1×10^{-4} M. Experimentos realizados a temperatura ambiente	85
Figura 43. Extracción selectiva de iones metálicos por Kelex 100 como función de pH desde 0.5 hasta 6.0. Relación de fases 3:1 (acuosa: [M]=5g/L, orgánica Kelex 100=0.5M, tiempo=5 minutos	86
Figura 44. Diagrama logarítmico $[Zn(II)]=f(pH)$, I=5M en presencia de $[Cl^-]= 5M$	94
Figura 45. Diagrama de fracción de especie para Zn(II), I=5M en presencia de $[Cl^-]=5.M$	95
Figura 46. Diagrama logarítmico $[Zn(II)]=f(pH)$, I=0 M en presencia de $[Cl^-]=5M$	95
Figura 47. Diagrama de fracción de especie para Zn(II), I=0 M, en presencia de $[Cl^-]= 5M$	96
Figura 48. Diagrama logarítmico $[Ni(II)]=f(pH)$, I=0 M en presencia de $[Cl^-]=1M$	96
Figura 49. Diagrama de fracción de especie para Ni(II), I=0M en presencia de $[Cl^-]= 1M$	97
Figura 50. Diagrama logarítmico $[Ni(II)]=f(pH)$, I=1 M en presencia de $[Cl^-]=1 M$	97
Figura 51. Diagrama de fracción de especie para Ni(II), I=1M en presencia de $[Cl^-]= 1 M$	98
Figura 52. Diagrama logarítmico $[Ni(II)]=f(pH)$, I=0.1 M en presencia de $[Cl^-]=100 \text{ mM}$	98

Figura 53. Diagrama de fracción de especie para Ni (II), I=0.1M, en presencia de [Cl ⁻]=100mM	99
Figura 54. Diagrama logarítmico [Ni(II)]=f(pH), I=0 M en presencia de [CH ₃ COO ⁻]=10mM	99
Figura 55. Diagrama de fracción de especie para Ni (II), I=0M, en presencia de [CH ₃ COO ⁻]=10mM.	100

ABREVIATURAS

CTA	Triacetato de Celulosa
PVC	Policloruro de Vinilo
KELEX 100	7-(4-Etil-1-Metiloctil)-8-Hidroxiquinolina
TEHP	Tris (2-etilhexil) fosfato
2-NPOE	2-nitrofenil octil éter
2-NPPE	2-nitrofenil pentil éter
EPA	Agencia de Protección ambiental
ML	Membranas Líquidas
PIMs	Membranas Poliméricas de Inclusión
SMLs	Membranas Líquidas Soportadas
BMLs	Membranas Líquidas en Bulto
MLSFH	Membranas líquidas soportadas de Fibra Hueca
ANOVA	Análisis de Varianza
DDE	Diseño de Experimentos
DCC	Diseño Central Compuesto
CMC	Criterio máximo de concentración
FAAS	Espectroscopia de Absorción Atómica en Flama
DHEPA	Bis-2-etilhexilfosfórico

RESUMEN

Con el objetivo de contribuir a elucidar el comportamiento del transporte de Ni (II) a través de una membrana polimérica de inclusión (PIM), considerada como un tipo de membrana líquida; se desarrolló y optimizó una membrana de este tipo, utilizando como agente extractante 7-(4-Etil-1-Metiloctil)-8-Hidroxiquinolina (KELEX 100). La identificación de la composición de membrana óptima para el transporte del ion metálico se realizó mediante la creación y análisis de un diseño de experimentos central compuesto. Las variables del diseño fueron: concentración del agente extractante, concentración de la base polimérica y la concentración del agente plastificante.

La composición de membrana óptima fue: 41.88% de Tris (2-etilhexil) fosfato (TEHP) como agente plastificante, 14.63% de Triacetato de Celulosa (CTA) como base polimérica y 43.49% de Kelex-100 como agente extractante; la eficiencia del transporte de Ni (II) fue de (96 ± 1.5) % después 28 horas de extracción. La composición de la fase donadora fue $[\text{Ni (II)}]=1 \times 10^{-4} \text{ M}$ en $[\text{MES}]=10^{-2} \text{ M}$ a $\text{pH}=6.5$ y la fase receptora fue $[\text{HCl}]=1 \text{ M}$.

Se realizaron estudios de estabilidad y selectividad de la membrana optimizada realizando ciclos de extracción continua y probando la influencia de diferentes iones concomitantes (Cu (II), Zn (II) y Pb (II)). Se encontró que la membrana óptima es estable hasta 4 ciclos de extracción y que la eficiencia del transporte de Ni (II) disminuye en presencia de Cu (II) obteniéndose un recobro de (53 ± 2.81) % en 48 horas de extracción, en presencia de Pb (II) no hay extracción de Ni (II) y en presencia de Zn(II) se obtiene un (81 ± 1.82) % de recobro de Ni (II) en 48 horas de extracción.

Se estudio la influencia de la concentración inicial de metal presente en la fase donadora, encontrándose que el incremento de la concentración de Ni (II) por encima de $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ disminuye la eficiencia del transporte.

La influencia del pH de la fase receptora fue estudiada en un intervalo de 0 a 2 a $\text{pH}=6.5$ en la fase donadora. Como resultados se encontró que a $\text{pH}=0$, no se detecta la presencia de Ni (II) en la fase receptora; mientras que a $\text{pH}=2$ la eficiencia del transporte fue (72.7 ± 1.9) % después de 4 horas de extracción.

La influencia del pH de la fase donadora fue estudiada en un intervalo de 5 a 8 a $\text{pH}=1.0$ en la fase receptora, encontrándose que a $\text{pH}=5$ la eficiencia del transporte fue de (28 ± 1.83) % en 48 horas de extracción, mientras que a $\text{pH}=8$ la eficiencia de transporte fue (95.5 ± 0.8) % después de 26 horas de extracción.

Se realizaron extracciones líquido-sólido para elucidar la estequiometría del complejo formado entre el ion metálico y el agente extractante; encontrándose que la estequiometria del compuesto de coordinación es 1:2. Mediante la caracterización de las fases donadora y receptora por espectroscopia de UV-

Visible se logró realizar una propuesta del mecanismo de transporte mediante el cual se lleva a cabo el transporte de Ni(II) en el sistema de estudio.

Palabras Clave: Membranas Poliméricas de Inclusión, Kelex 100, Ni (II), transporte de iones metálicos, CTA, TEHP.

OBJETIVOS

Objetivo General

Evaluar y maximizar la eficiencia del transporte de Ni (II), a través de una membrana polimérica de inclusión (PIM), utilizando como agente extractante KELEX 100.

Objetivos particulares

- Preparar membranas poliméricas de inclusión (PIMs) que permitan el transporte de Ni (II).
- Encontrar de las mejores condiciones de trabajo para la extracción de Ni (II) en medio acuoso a través de una membrana polimérica de inclusión (PIM), manteniendo el pH de la fase donadora constante a 6.5.
- Evaluar la funcionalidad analítica del dispositivo (estabilidad, selectividad e influencia de la concentración del metal).
- Evaluar el efecto de las condiciones fisicoquímicas de la matriz (pH de las fases donadora y receptora y el efecto de la presencia de cationes metálicos concomitantes) en el transporte de Ni (II) a través de la membrana (PIM).
- Proponer el mecanismo de transporte de Ni (II) a través de la PIM optimizada.

HIPÓTESIS

La identificación de la composición de membrana óptima, mediante el diseño de experimentos de superficie de respuesta central compuesto, y el control adecuado de la composición de las fases donadora y receptora; permitirán lograr el transporte de Ni (II) en medio acuoso a través de procesos de extracción mediante el uso de membranas poliméricas de inclusión (PIMs) que contengan al extractante comercial KELEX 100. La eficiencia del transporte de Ni (II) dependerá de la funcionalidad analítica de la membrana; la cual podrá ser evaluada mediante estudios de estabilidad y selectividad, la concentración inicial del ion objetivo y la presencia de iones concomitantes en la fase donadora, y de la concentración de protones en ambas fases.

1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad, la creciente actividad industrial química y metalúrgica principalmente, ha generado una alta preocupación por el alto impacto ambiental que ha tenido la descarga de efluentes hacia medios naturales. Pese a la actual regulación de manejo y uso adecuado de residuos industriales, es palpable la existencia de medios contaminados por metales pesados que generan efectos adversos sobre el medio ambiente.

Diversos estudios han centrado su atención en la cuantificación de las cantidades de metal total disponibles en distintos medios ambientales incluyendo suelos y medios acuosos. Sin embargo, se ha demostrado que la especiación de dichos metales, tiene un papel principal en su biodisponibilidad y toxicidad para diversos seres vivos debido a que ambos factores depende de la capacidad de las diversas formas químicas del metal para atravesar la membrana biológica y tener un impacto negativo en diversos organismos biológicos. Es por ello que los estudios de especiación de los iones metálicos es altamente importante para entender su impacto ecotoxicológico¹.

Las tecnologías convencionales de extracción, procesamiento y análisis de metales pesados, generan gran cantidad de sustancias químicas tóxicas, lo que conduce a la contaminación secundaria del medio ambiente; por ejemplo, los métodos de separación basados en extracción de solventes usualmente consumen grandes cantidades de reactivos y energía necesaria para la separación.

En busca de reducir esta gran cantidad de reactivos y minimizar el impacto económico y al medio ambiente, varias técnicas de separación basadas en tecnología de membranas han sido propuestas en los últimos años. Entre ellas, las membranas líquidas soportadas (SLM) han sido ampliamente estudiadas debido a que ofrecen altos rendimientos de transporte y buena selectividad. Adicional a esto, Rodríguez Morales et al² demostró que los dispositivos basados en un tipo de membrana líquida soportada (Membrana líquida soportada de fibra hueca), pueden emular la internalización de Cu (II) en sistemas biológicos; por lo cual, este tipo de dispositivos pueden ser útiles en estudios de biodisponibilidad de metales en medios acuosos.

Debido a que las SLM muestran una falta de estabilidad inherente a su naturaleza, lo cual, dificulta su uso en aplicaciones prácticas³ y a la necesidad esencial de la recuperación de iones metálicos o compuestos orgánicos pequeños; se han realizado grandes esfuerzos científicos en busca de entender y mejorar la estabilidad de las membranas líquidas. Como resultado de un gran número de trabajos, se han generado un nuevo tipo de membranas líquidas llamadas membranas poliméricas de inclusión (PIMs, por sus siglas en inglés), en las cuales, un acarreador es atrapado en una matriz polimérica en presencia de un agente plastificante. Muchas son las ventajas relacionadas con este nuevo tipo de

membranas, entre ellas, la inmovilización efectiva del agente extractante, fácil síntesis, buenas propiedades mecánicas y estabilidades a largo plazo⁴.

Los sistemas basados en PIMs han sido diseñados con éxito para la extracción de metales utilizando diversos tipos de agentes extractantes como ácidos alquilditiofosfórico, ácidos, sales de alquilamonio e ionóforos naturales, éteres corona, etc⁵.

Aguilar Cordero³, utilizó un agente quelante comercial (Kelex 100) como agente extractante de iones metálicos en las PIMs reportando su alta efectividad en la realización de separaciones altamente selectivas. Esta selectividad, se puede lograr mediante la modificación de la composición de la membrana, la composición de las fases donadora y receptora; así como, la modificación y control de su valor de pH.

A pesar de que el Níquel es un metal esencial para plantas y algunos animales se han observado efectos toxicológicos asociados a la presencia de Ni (II) sobre la salud humana; ya que puede ser considerado como cancerígeno en ciertos tejidos metabólicamente activos de humanos y animales⁶.

En busca de contribuir al entendimiento del proceso de transporte de Ni (II) en un sistema basado en el uso de membranas poliméricas de inclusión, lo cual podría ser base para proyectos de estudio de la biodisponibilidad de éste y otros metales en medios acuosos, en este trabajo se realizó el estudio del transporte de Ni (II) mediante la optimización de una PIM utilizando un agente extractante comercial: KELEX 100, posteriormente se evaluó el efecto de diversos factores en la eficiencia del transporte de Ni (II).

2. ANTECEDENTES

El análisis de metales pesados en aguas naturales es importante dada su alta toxicidad para organismos acuáticos. La presencia de metales pesados en el medio ambiente ha crecido debido a su gran empleo en algunas actividades industriales y agrícolas. Aunque estos metales son productos terrestres, desembocan en diferentes cuerpos de agua a través de efluentes y aguas residuales o por su descarga directa por industrias ubicadas frente a ellos^{7, 47}.

La toxicidad y biodisponibilidad de cada metal depende de su especiación química. No todas las especies del metal presentes en los distintos medios naturales son biodisponibles para diferentes organismos biológicos⁷. La biodisponibilidad se puede definir como la capacidad que tiene una sustancia para ser tomada por un organismo y atravesar su membrana biológica incrementando su actividad toxica⁴⁸.

La evaluación de la concentración total de metales pesados en medios acuosos, actualmente puede ser medida en niveles de trazas o ultra trazas en muestras de

agua natural; sin embargo, los métodos desarrollados para estudios de su biodisponibilidad son pocos. En este sentido, se reconoce la necesidad de desarrollar métodos que permitan la cuantificación y evaluación de la biodisponibilidad de las diferentes especies metálicas presentes en diferentes medios ambientales.

El Níquel es considerado como un contaminante químico en diversos sistemas acuáticos¹⁰; por lo cual, este elemento es el objeto de estudio en esta investigación.

2.1 Níquel

El níquel es un metal esencial para plantas y algunos animales, se encuentra ampliamente distribuido en el ambiente; además de ello, es un metal estratégico de vital importancia en la industria moderna y sus aplicaciones, es ampliamente utilizado en galvanoplastia aleaciones, baterías y dispositivos industrias manufactureras. Se produce de forma natural en dos formas, sulfuros y lateritas⁹. Sin embargo, la exposición prolongada de seres humanos a altas concentraciones de níquel puede ocasionar diversas complicaciones cardiovasculares e incluso se relaciona con actividad cancerígena en ciertos tejidos metabólicamente activos de humanos y animales⁶.

Este elemento es encontrado a nivel de trazas en sistemas naturales; pero las actividades antropogénicas han contribuido a la liberación de una gran cantidad de especies metálicas de éste y otros elementos que pueden ser tóxicos para los seres humanos y para muchos organismos biológicos susceptibles a su exposición. Actualmente, existen organismos reguladores del medio ambiente; entre ellos, se encuentra la Agencia de Protección Ambiental (EPA, por sus siglas en inglés) la cual ha publicado criterios de concentraciones máximas permitidas; es decir, el valor de concentración máxima para un elemento químico en agua, a la cual, la mayoría de los organismos acuáticos pueden ser expuestos sin sufrir daños parciales o permanentes¹⁰. Los límites establecidos por este organismo regulador para Ni (II) en agua salada es de 1.3×10^{-6} M y en agua dulce 8×10^{-6} M.

Dada la importancia de este metal, en la actualidad existen técnicas de extracción de níquel de diversos minerales de laterita como la lixiviación o la biolixiviación¹¹. Sin embargo, en busca de reducir la contaminación en el medio ambiente por metales y la acumulación de lodos provenientes de estos procesos, se han desarrollado varios métodos biológicos como biosorción, mecanismos de bioprecipitación, transporte y/o quelación para la extracción de níquel y otros metales¹².

Particularmente, con el fin de reducir la toxicidad del níquel expuesto al medio ambiente, se han estudiado bacterias resistentes al metal aislado de efluentes industriales para su biorremediación^{11,13}; así como la reducción de la toxicidad y biodisponibilidad de nanopartículas de NiO para las algas marinas por la

agregación y reducción de NiO como nano-bio-remediación en sistemas acuáticos¹⁴.

La acidez (pH) y otros factores modulan la biodisponibilidad de Ni (II) porque afecta tanto a su especiación química como a la unión a los sitios activos del metal sobre la biota. La actividad de las especies químicas es clave, ya que, la proporción de ion metálico libre depende de su distribución sobre las diversas formas químicas posibles (especiación química), la concentración total de él y las características del medio.

Debido al riesgo ecotoxicológico de la presencia de Ni (II) en el medio, es importante el estudio de su biodisponibilidad¹ y la evaluación de diversos factores en la matriz que la afectan. Para ello, diversas técnicas han sido desarrolladas para los estudios de especiación de Ni (II) en medios acuosos; métodos de intercambio iónico, gradientes de difusión, electroforesis capilar, métodos electroquímicos, así como, diversos métodos y alternativas basados en tecnología de polímeros, entre las cuales se encuentran, las membranas líquidas (LM) y membranas líquidas soportadas (SLM's). Las tecnologías basadas en SLM's han generado buenos resultados para la remoción de metales, sin embargo; una de sus principales desventajas es su falta de estabilidad debida, especialmente, a la pérdida del solvente orgánico. Una nueva propuesta para evitar este problema, es el uso de las membranas poliméricas de inclusión (PIMs), dado que la fase orgánica se incluye dentro de la membrana durante su elaboración.

Las ventajas del uso de éstas últimas radican en su gran estabilidad, baja producción de residuos tóxicos, su versatilidad y alta selectividad, la inmovilización efectiva del agente extractante, su fácil síntesis y sus buenas propiedades mecánicas^{5,15}.

El uso de membranas líquidas como técnica de pretratamiento está relacionado con su habilidad para mejorar el factor de enriquecimiento, así como la separación del analito de la matriz.

2.2 Transporte de especies a través de membranas

Las membranas se pueden definir como barreras selectivas entre dos fases; una donadora y una aceptora. Para las membranas líquidas, esta barrera comprende la fase que separa las dos soluciones inmiscibles.

En general, el transporte de especies químicas a través de las membranas se debe a diferencias de solubilidad y difusividad entre las fases acuosas y la membrana. Es posible hacer uso de un transportador que actúa como un agente extractante mejorando el flujo del soluto a través de la membrana debido a su habilidad para complejarse con el analito; este tipo de transporte es llamado transporte facilitado y puede seguir dos vías⁵:

- **Transporte facilitado acoplado a un contra-transporte mediante un acarreador móvil:** Esta basado en la extracción selectiva de especies cargadas de la fuente de alimentación hacia la interfase de la membrana. Las especies se mueven a través de la membrana como un complejo sin carga para que la especie de interés sea extraída al otro lado de la membrana. Esto puede ilustrarse por el intercambio del catión metálico por iones H^+ facilitados por un acarreador ácido como KELEX 100 ó el ácido bis-2-etilhexilfosfórico (DHEPA). La mayoría de los extractantes ácidos conduce a un decremento en el pH de la solución donadora, lo cual, puede afectar la distribución de especies del analito.
- **Transporte tipo “jumping”, mediante un acarreador encadenado:** Este tipo de transporte se distingue del anterior en que el soluto se transporta a través de la membrana “brincando” de una molécula de acarreador a otra, las cuales se encuentran encadenadas en la membrana.

Los estudios de diferentes estados de oxidación de un metal involucran el uso de acarreadores selectivos en la membrana. Es importante resaltar que, si existe la formación de complejos orgánicos e inorgánicos del metal en la fase donadora, se asumen que sólo el metal libre se transporta a través de la membrana y que los complejos reducen este transporte; esta reducción puede ser cuantificable (esto no incluye a complejos neutros ya que algunos de estos pueden cruzar la mayoría de las veces por la membrana e incrementar el factor de enriquecimiento en el análisis). En general los complejos lábiles y neutros resultan en un pequeño pero efectivo transporte de iones mientras que los complejos inertes (usualmente cargados) son insolubles en la membrana y no pueden cruzarla.

2.2.1 Difusión facilitada. Tipos de acarreadores

La difusión facilitada involucra normalmente acarreadores móviles que son compuestos con grupos reactivos, los cuales, reaccionan con solutos específicos y difunden con ellos a través de una membrana líquida en forma de complejos o pares iónicos y liberan al ion del otro lado de la membrana. Este proceso también puede producirse a través de acarreadores que están unidos covalentemente a una membrana sólida, si los acarreadores todavía tienen cierta movilidad limitada. El flujo del soluto a través de membranas con acarreadores encadenados y acarreadores móviles, varía con la concentración del soluto ⁸.

Una forma de mejorar la estabilidad de la membrana es unir químicamente el extractante dentro de la membrana; tales "transportadores encadenados" deberían presentar tanto la selectividad de las membranas líquidas como la estabilidad de las membranas sólidas.

Los dos tipos de acarreadores se describen a continuación:

- **Acarreadores móviles:** El acarreador es insoluble en las soluciones adyacentes a la membrana (fase donadora y receptora) y el soluto es insoluble en la membrana; sin embargo, puede reaccionar reversiblemente con el acarreador en la interfase, que se asume con cinética rápida, para producir un complejo soluble sólo en la membrana y que es transportado mediante difusión facilitada, como función del grosor de la membrana, a través de ella (figura 1).
- **Acarreadores encadenados:** El acarreador es insoluble en las soluciones adyacentes a la membrana (fase donadora y receptora) y el soluto es insoluble en la membrana, sin embargo; reacciona rápida y selectivamente con el acarreador en la interfase de la membrana para producir un complejo, el cual, no puede difundir de un sitio a otro debido a que el acarreador está químicamente enlazado a la cadena polimérica de la membrana. En cambio, la cadena que tiene el complejo muestra un tipo de difusión intramolecular “balanceándose” alrededor de su posición de equilibrio, una distancia ℓ_0 , hasta encontrar un segundo acarreador no complejado. Se pueden considerar al acarreador encadenado como una estructura laminar, de grosor ℓ , donde el acarreador se localiza en capas que pueden traslaparse con capas adyacentes dependiendo de la concentración del acarreador. La difusión de la especie de interés suele ser más rápida que en la difusión por acarreadores móviles; sin embargo, la especie transportada puede pasar por zonas de no traslape entre acarreadores las cuales tendrán una alta resistencia a su paso, a diferencia de las zonas de traslape (Figura 2).

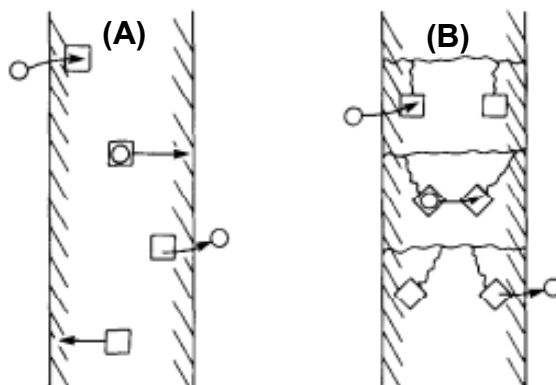
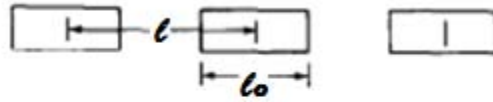


Figura 1. Acarreador móvil (A) que difunde libremente dentro de la membrana y acarreador encadenado (B) que tiene difusión limitada debido a que se encuentra covalentemente enlazado al polímero de la membrana.

(a) Baja concentración de acarreador



(a) Alta concentración de acarreador

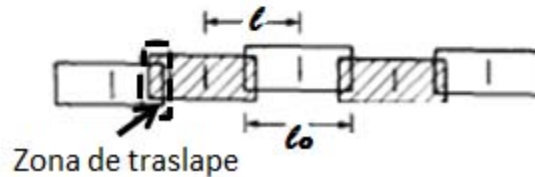


Figura 2. Difusión del soluto debido a acarreadores encadenados, cuando la distancia $l < l_0$ puede ocurrir una transferencia del soluto entre acarreadores encadenados.

La diferencia entre ambos tipos de transporte es que el flujo en el transporte mediante acarreadores móviles, es proporcional a la concentración del acarreador incluso a concentraciones bajas de éste. Mientras que, en acarreadores encadenados el flujo es cero hasta que la concentración del acarreador alcanza un valor crítico; un tipo de umbral de percolación (Figura 5).

2.3 Membranas líquidas

Debido a que se encontraron antecedentes sobre el uso de membranas líquidas soportadas (SLM's) para el transporte y análisis de especiación de Ni (II), es necesario entender el funcionamiento y clasificación de las SLM's.

La clasificación de las membranas líquidas (LMs) comprende tres tipos¹⁶:

- a) Membranas líquidas en bulto (BLMs): requieren una gran cantidad de fase orgánica que separe las fases donadora y receptora para permitir el transporte del analito de una fase a otra.
- b) Membranas líquidas de emulsión (ELMs): requieren de una emulsión de agua en aceite y por lo tanto, un surfactante para estabilizarla, lo cual representa una de sus principales desventajas.
- c) Membranas líquidas soportadas SLMs: La fase orgánica se usa para impregnar los poros de una membrana polimérica hidrofóbica separando las fases donadoras y receptoras. Este tipo de membranas permiten obtener un alto factor de enriquecimiento con un bajo consumo de reactivos y diversos diseños.

2.3.1 Membranas líquidas soportadas para Ni (II)

Los estudios referentes a SLMs para el transporte, extracción y especiación de Ni(II), en general, muestran grandes ventajas principalmente en su manipulación, corto tiempo de análisis y menor gasto de reactivo⁵.

Granado-Castro, et al.⁴⁹, reportó el transporte de Cu (II), Cd (II) y Ni (II) a través de una membrana líquida en bulto que contenía piridina-2-acetaldehído benzoilhidrazona (2APBH) disuelto en tolueno como acarreador de disoluciones buffer que contenían sólo a uno de los iones metálicos (buffer a pH 5.3 para Ni(II) pH=7.8 para Cd(II) y pH=8 Cu (II)). El rendimiento del transporte a través de la membrana decreció siguiente orden: Cd (II)> Cu (II)> Ni (II). El comportamiento del transporte de Ni(II) en este sistema fue atribuido a la diferente estequiometría del complejo de níquel en comparación a los de los otros iones metálicos con el extractante.

Dominguez-Lledo, et al.⁵⁰, reportó el uso de un sistema de SLM usando piridina-2-acetaldehído benzoilhidrazona como acarreador para el transporte de Ni(II). La eficiencia del transporte fue de $(99.7 \pm 4.2)\%$ utilizando como fase receptora una disolución de $[\text{HNO}_3]= 0.31 \text{ M}$ después de 9 a 13 horas de extracción. Este resultado fue obtenido mediante el control de pH en las fases donadora y receptora.

Vergel C., et al.⁵¹ reportó un sistema basado en una BML utilizando como agente extractante: 1,2-ciclohexanodiona bis-benzoil-hidrazona (1,2-CHBBH) disuelto en tolueno / dimetil formamida, para la separación y preconcentración de Ni (II). Se evaluó el efecto del pH de la fase de recuperación utilizando disoluciones a diferentes concentraciones de HCl y se mostró que a pH menores a 1.5 la eficiencia del transporte disminuía, lo cual, fue atribuido a la inestabilidad del acarreador en medios ácidos. La eficiencia del transporte de Ni (II) fue de $(55\% \pm 3.2)\%$ después de 24 horas de extracción.

Un trabajo importante y antecedente para este proyecto es el llevado a cabo por Bautista-Flores, et al.¹⁷, titulado “Preconcentración y análisis de especiación de níquel durante el transporte de soluciones acuosas usando un dispositivo de membrana líquida de permeación de fibra hueca”; donde se utilizó un contraflujo de protones acoplado como fuerza conductora del proceso de transporte del ión metálico utilizando KELEX 100 como agente extractante. Este ligante fue elegido dado su excelente rendimiento reportado en la extracción de Ni (II) realizada con cartuchos de extracción en fase sólida⁴⁶, además de su habilidad de intercambiar protones. En este estudio la fuerza conductora para la permeación y el transporte del ion está relacionada con el gradiente de pH entre la fase donadora y la aceptora.

El dispositivo fue operado en condiciones donde la fase donadora no está bajo control experimental, dado que se esperaba utilizar el dispositivo en ambientes

naturales; por lo cual, las condiciones que podían variarse fueron sólo las relacionadas con la solución aceptora y la composición de la membrana.

Pese a que el pH de la fase donadora está impuesto por el medio, se tiene que tomar en cuenta un rango de pH en el que este parámetro puede variar en medios naturales. Particularmente, en dicho estudio el pH para esta fase fue variado de 5.6 a 7.4. El pH de la fase aceptora fue variada entre 1 y 5 y la concentración de KELEX 100 entre 12 y 47 mmol/L. La optimización de los parámetros fue realizada mediante un diseño de superficie de respuesta utilizando la matriz Doehlert.

Como resultados del análisis de ANOVA se observó que los principales efectos en el factor de enriquecimiento (E) fueron: el pH de la fase receptora, la interacción cuadrática concentración de acarreador y una interacción cuadrática para el pH de la solución donadora.

Las condiciones óptimas reportadas en este estudio se resumen en la tabla 1.

TABLA 1. Condiciones óptimas para la extracción de Ni (II) en medios acuosos.

Contenido de extractante en la membrana	[KELEX 100]=0.012 M,
Solución donadora	[Ni (II)] 6.6×10^{-5} M, [MES], pH= 6.6
Solución receptora	[HCOOH]=0.01M, pH=2
Tiempo de experimentación	300 min

Se encontró que no hay influencia en la eficiencia de extracción del Ni (II) de la presencia de ácidos húmicos, como materia orgánica, presentes en la fase donadora (resultado que es congruente con su baja fuerza de enlace con la materia orgánica en comparación con otros iones metálicos). Ni de la presencia, en la misma fase, de 50 mg L^{-1} de los siguientes iones inorgánicos: NO_2^- , SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- , CO_3^{2-} . Sin embargo, hay una caída del factor de enriquecimiento frente a la presencia de 5 mg L^{-1} del ion CN^- , dado que una vez alcanzado el equilibrio la constante global de formación entre el ion metálico y el ligante es muy grande $\log \beta_4 = 30.22$. También se encontró un incremento en el factor de enriquecimiento al incrementar la temperatura.

2.4 Membranas poliméricas de inclusión

Las Membranas líquidas anteriormente mencionadas tienen desventajas experimentales que provocan que su uso sea restringido: las BLMs, tienen bajas áreas de superficie interfaciales y también bajas tasas de transferencia de masa; las ELMs, tienen su principal debilidad en su inestabilidad al igual que las SLMs; de estas últimas, el proceso de preparación es tardado y prácticamente artesanal y su tiempo de vida es bajo.

Las PIMs, son también un tipo de membranas líquidas generadas por la mezcla de extractante o transportador con un plastificante que se utiliza para aumentar el flujo, la suavidad y flexibilidad de la membrana y una base de polímero que provee de estabilidad mecánica a las membranas⁵. Algunos plastificantes encontrados en la literatura y de uso común son 2-nitrofenil octil éter (2-NPOE) y 2-nitrofenil pentil éter (2-NPPE). Un ejemplo de un polímero muy utilizado es el triacetato celulosa (CTA) que genera una película flexible y estable.

Varios estudios han revelado que no hay señales de la formación de enlaces covalentes entre el acarreador, el plastificante y la base polimérica de la membrana; es más probable que se encuentre estabilizada por interacciones secundarias como enlaces de hidrógeno o fuerzas de Van der Waals. Estas interacciones son mucho más fuertes que las fuerzas capilares o de tensión interfacial, lo cual hace que las PIMs sean más estables que las SLMs⁵.

Cada uno de los componentes de las PIMs tiene un papel importante en el transporte y extracción del metal objetivo:

2.4.1 Base polimérica para la preparación de la membrana

Los polímeros más utilizados para la síntesis de este tipo de membranas son: el Policloruro de Vinilo (PVC) y el Triacetato de Celulosa (CTA) o algunos de sus derivados.

El CTA es un polímero polar con un gran número de grupos hidroxilo y acetilo que son capaces de formar enlaces de hidrógeno orientados; mientras que, el grupo funcional C-Cl en el PVC es relativamente polar y las interacciones intermoleculares están dominadas por fuerzas de dispersión en direcciones no específicas; por lo tanto, el polímero resultante es un polímero de poco grado de cristalinidad comparado con la alta cristalinidad de los polímeros basados en CTA.

La polaridad y cristalinidad del CTA lo pueden hacer incompatible con altas concentraciones de acarreadores no polares, lo que puede causar que el transporte del ion metálico sea ineficiente; sin embargo, la excelente fuerza mecánica de las membranas con CTA es atribuible a su alta cristalinidad.

La estructura del polímero de CTA, se muestra en la figura 1.

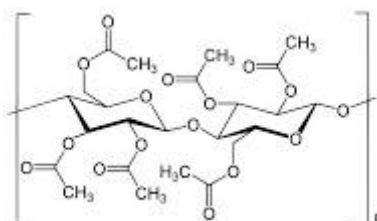


Figura 3. Cadena polimérica de CTA

Se debe tener en cuenta que; las propiedades del polímero en bulto son importantes para el transporte del ion metálico a través de la membrana. Estudios previamente realizados muestran mejores capacidades de transporte de sistemas de membrana con CTA, comparados con los basados en PVC; así se demuestra en el estudio realizado por Bacynska M., et al ¹⁸ donde las membranas basadas en CTA muestran factores de recuperación de Zn (II) que superan el 80% en comparación con las del PVC, esto es atribuido a que las diferencias estructurales entre dos polímeros juegan un papel crucial para la permeabilidad de la membrana.

2.4.1.1 Temperatura de transición Vítrea (T_g) y temperatura de fusión (T_m)

A pesar de no ser posible la determinación precisa de las propiedades en bulto del polímero, la temperatura de transición vítrea (T_g) para un polímero amorfo o la temperatura de fusión (T_m) en el caso de un polímero cristalino, pueden ser usadas para caracterizar de la flexibilidad y la microestructura del polímero.

Debajo de los valores de T_g o T_m el polímero es rígido y vidrioso y las cadenas poliméricas individuales son incapaces de cambiar su conformación. Un polímero sin plastificante, presenta un valor de T_g o T_m mucho mayor a la temperatura ambiente; por lo cual, un agente plastificante es adicionado en busca de minimizar este valor y en el caso de las PIMs, crear una membrana flexible y menos frágil.

2.4.2 Plastificantes

Son a menudo usados para incrementar el flujo de la especie metálica, así como la blandura y flexibilidad de la membrana. El plastificante penetra entre las moléculas de polímero y “neutraliza” los grupos polares con sus propios grupos polares e incrementa la distancia entre las moléculas de polímero y por tanto, reduce la fuerza de las interacciones intermoleculares dentro de la membrana ¹⁸.

En general, una baja concentración de plastificante es indeseable dado que causa una membrana más rígida y frágil. La cantidad mínima de plastificante varía dependiendo del tipo de plastificante y la base polimérica; así como, de su compatibilidad. Un exceso de concentración de plastificante es problemático dado que causa migración o su exudación de la interfase de la membrana provocando una barrera más para el transporte del ion metálico.

El contenido de plastificante puede estar relacionado con cambios en las características de la matriz de la membrana (por ejemplo, constante dieléctrica) que reduce la movilidad de las especies extraídas o provoca la exudación del plastificante de la membrana a la superficie acuosa.

Los plastificantes con mayor longitud de las cadenas alquiladas son mucho más hidrofóbicos y viscosos. Si los grupos polares incrementan, la viscosidad es menor e incrementa su hidrofiliidad; lo que incrementa la posibilidad de ser solubilizado en las fases acuosas, provocando cambios estructurales en la membrana que podrían dificultar el transporte de ion objetivo.

La acción suavizante de los plastificantes se conoce como plastificación; ésta, suele ser atribuida a su capacidad de reducir las fuerzas atractivas intermoleculares entre cadenas en los sistemas de polímeros. Por lo cual, se anticipa que en las PIMs, la presencia de estos compuestos puede influir en la movilidad del analito dependiendo de la grado de interacción entre los diferentes componentes de la membrana y las características del medio polimérico¹⁹.

Por otro lado, también se ha reportado el fenómeno antiplastificante que acontece a ciertas composiciones de membrana; este consiste en que cantidades suficientemente pequeñas de plastificante movilizan las cadenas del polímero, de tal forma, que son capaces de organizarse en una estructura ordenada que requiere menos espacio dificultando la movilidad del extractante y el analito dentro de la membrana^{5, 20}.

La baja volatilidad, alta constante dieléctrica, buena resistencia, la hidrofobicidad, bajo costo y toxicidad son las características deseables de un buen plastificante. Algunos ejemplos de plastificantes comúnmente usados se muestran en la figura 2.

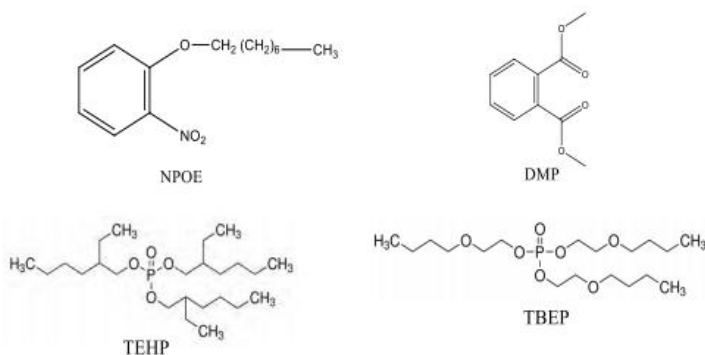


Figura 4. Estructura de algunos plastificantes más usados en PIMs.

En general, los experimentos de transporte a través de las PIMs involucran el intercambio de especies iónicas entre ambos compartimentos (donador y receptor) vía una fase de membrana que los separa. Una menor cantidad de plastificante conlleva a una movilidad limitada de los sitios conductores presentes en el sistema; lo cual provoca que exista un mecanismo de transporte del tipo acarreador encadenado de movilidad reducida (2.2.1). Al incrementar la cantidad de plastificante la movilidad de los sitios incrementa y los perfiles de transporte pueden seguir un mecanismo del tipo acarreador móvil. Se ha mostrado que en un sistema ambos tipos de mecanismos pueden estar presentes provocando un mecanismo de transporte complejo que depende completamente de la distribución de los componentes y la movilidad de los sitios activos en la membrana¹⁵.

2.4.3 Transportadores (agentes extractantes)

El transporte de iones en las PIMs está acompañado por un acarreador que es, esencialmente, un agente complejante o un intercambiador de iones. El complejo o el par iónico formado entre el ion metálico y el acarreador es solubilizado en la membrana y movilizado a través de ella.

Se ha demostrado que el fenómeno de transporte en las PIMs y en las SLMs es fuertemente influenciado por las propiedades fisicoquímicas del extractante; dado que existe una influencia intrínseca de sus propiedades en la permeabilidad y la selectividad de la membrana⁵. La selectividad y la eficiencia del transporte son dependientes de la estructura molecular del extractante; esto último es de esperarse dado que los diferentes tipos de acarreadores exhiben diferentes mecanismos de complejación. Por lo tanto, la composición de la membrana es esencial en el proceso de transporte, así como la composición de las fases donadora y receptora.

Es importante destacar que a pesar de que las PIMs son típicamente películas delgadas sólidas, los acarreadores permanecen en un estado cuasi líquido y están en contacto con una fase acuosa en ambos lados de la membrana. Consecuentemente, si el extractante es poco hidrofóbico, pueden existir pérdidas

de éste de la membrana hacia las fases acuosas; es por ello que su hidrofobicidad y su baja solubilidad en agua es vital para la estabilidad y funcionamiento de la membrana en los experimentos de transporte.

Se encontraron reportados algunos ejemplos de extractantes usados en el desarrollo de PIMs para diversos iones metálicos. Su clasificación, al igual que en la extracción por disolventes, es acorde con su mecanismo de transporte. En la tabla 2 se resume el tipo y uso de cada acarreador:

TABLA 2. Clasificación y uso de diferentes acarreadores. Adaptado de: Nghiem, L.; Mornane, P.; et al., (2006) Journal of Membrane Science, 281, 7 – 41.

Tipo	Ejemplo	Iones objetivo
Básicos		
Aminas cuaternarias	Aliquat 336	Au(III), Cd(II), Cr(VI), Cu (II), Pd(II), Pt(IV).
Aminas terciarias	TOA, otras tri-alquilaminas	Pb(II), Cd(II), Cr(VI), Zn (II).
Piridina y derivados	TDPNO	Pb(II), Cd(II), Ag(I), Zn (II).
Ácidos y quelantes		
Hidroxioximas	LIX 84 I	Cu(II)
Hidroquinolina	Kelex 100	Pb(II), Cd(II), Ni(II)
B-dicetonas	Benzoilacetona, dibenzoilacetona.	Sc(III), Y(III), La(III) Pr(III)
Ácidos alquilfosforicos	D2EHPA, D2EHDTPA	Pb(II), Cd(II), Ag(I), Zn (II), Hg(II), Ni(II), Fe(III) Cu(II)
Ácidos carboxílicos		Pb(II), Cd(II), Cu(II)
Neutros o solvatados		
Éteres de ácidos fosfóricos	TBP	U(IV)
Éteres de ácidos fosfónicos	DBBP	As(V)
Otros	CMPO, TODGA, TOPO, polyethylenglicol	Pb(IV), Ce(III), Sr(II)
Macrociclos y macromoleculares		
Éteres corona	DC18C6	Pb(II), Cd(II), Ag(I), Zn (II), Co(II), Ni(II), Au(III) Cu(II), Sr(II)

El mecanismo de transporte para los 4 tipos de acarreadores (descritos en la tabla 2) es muy similar. Debido a la naturaleza del acarreador de interés para este trabajo (acarreadores del tipo ácidos y quelantes) es importante señalar que el mecanismo para la extracción y el transporte de cationes es gobernado por el intercambio del ion metálico por los protones del acarreador. Consecuentemente, un contra-transporte de protones es la fuerza motriz generada mediante una

diferencia de pH adecuada entre la fase donadora y la receptora. Adicionalmente un control cuidadoso de pH en la solución donadora puede resultar en una buena selectividad de la extracción.

2.4.3.1 Kelex 100

Kelex-100 es un agente extractante comercial cuyo principal componente es 7-(4-Etil-1-metiloctil)-8-hidroxiquinolina, es un líquido viscoso y amarillento a temperatura ambiente y prácticamente insoluble en agua.

Este extractante forma complejos estables con una gran variedad de cationes metálicos; por lo cual, por si mismo no es selectivo. En muchos estudios se ha demostrado que es posible realizar una extracción selectiva de algunos metales bajo determinadas condiciones de extracción, las cuales incluyen: la elección cuidadosa de la composición de las fases donadora y receptora, el manejo adecuado de valores de pH en ambas fases y el uso de agentes enmascarantes²². Aunado a ello, se conocen factores de pre concentración de altos órdenes de magnitud en dispositivos de membranas líquidas que contienen a este extractante; siendo un excelente auxiliar en la determinación del metal en concentraciones bajas (ppb). En la figura 3 se presenta su estructura:

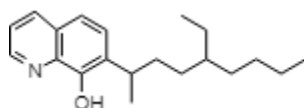


Figura 5. Estructura del Kelex 100.

2.4.4 Permeabilidad

En la mayoría de los casos la permeabilidad de las PIMs es marginalmente baja comparado con las SLM's pese a que el transporte en ambas depende de la composición y la morfología de la membrana (microestructura de los materiales en la membrana, la cual determina la distribución del acarreador dentro de ella y afecta en el mecanismo de transporte), y de la elección de la composición de las fases aceptora y donadora. Para las PIMs los coeficientes de difusión son generalmente una o dos órdenes de magnitud más bajos para un ion metálico comparado con las SLMs.

Un ejemplo de la influencia de la morfología de (PIMs), es su diferencia de rugosidad; en varios estudios se muestra una correlación positiva entre la rugosidad y el factor de enriquecimiento del experimento de transporte. Esta rugosidad está relacionada con el plastificante y por lo tanto, con la composición de la membrana¹⁵. En este sentido, existe un óptimo de concentración de plastificante y acarreador que maximiza el transporte del ion objetivo.

Otro factor importante asociado con la permeabilidad de las membranas es su grosor. Como lo indica Bacynska M., et al.¹⁸, la disminución del grosor de la PIM incrementa su permeabilidad favoreciendo la difusión del complejo dentro de la membrana.

La permeabilidad puede ser evaluada en función del flujo (J) mediante la ecuación número 1:

$$P = \frac{J}{[Ni(II)]_{total}} \quad \text{Ec (1)}$$

El flujo del ion metálico puede ser evaluado mediante la ecuación número 2:

$$J = \frac{d[Ni(II)]}{dt} \frac{V}{A}; \quad \text{Ec (2)}$$

Donde V es el volumen del compartimento de la celda y A el área de la membrana.

El flujo de los iones a través de la membrana también depende de la naturaleza química del plastificante; su polaridad y viscosidad afectan el transporte de las especies de interés a través de la membrana. Los plastificantes se utilizan en función de su polaridad puesto que esta magnitud modifica la constante dieléctrica de las membranas, que a su vez, está relacionada con la asociación y disociación de especies en el transporte de iones por parte del acarreador hacia la fase de recuperación. Por lo general, se prefieren plastificantes con una alta polaridad que mejorarán el flujo del analito en la membrana²³.

2.4.5 Membranas poliméricas de inclusión y Ni (II)

En esta sección se describen los trabajos reportados en la literatura relacionados con el uso de las PIMs para la separación de diferentes iones metálicos y Ni (II).

En el estudio de Radzaminska-Lenarcik, et al.²⁴ se propone el aprovechamiento de efectos estéricos de los transportadores para lograr separaciones selectivas de cobalto (II), níquel (II), cobre (II) y zinc (II), todos en concentración inicial de 1×10^{-3} M. Los transportadores utilizados fueron 1-heptilimidazol, o 1-heptil-2-metilimidazol, o 1-heptil-4-metilimidazol, el pH inicial de la fase donadora fue de 6.8. Los flujos iniciales a través de las membranas decrece en el siguiente orden: Cu (II) > Zn (II) > Ni (II). Después de 24 horas de extracción, se obtuvo que el Ni (II), usando los 3 transportadores propuestos, permanece prácticamente en la fase

de alimentación y que el complejo formado entre los extractantes y el Ni (II) presentan un número de coordinación 6.

El estudio de Shaaban, et al.²⁵ reporta el transporte selectivo de Cu (II), Co (II), Cd (II) y Ni (II) a través de PIMs basadas en algunos derivados de 4-amino-1,5-dimetil-2 fenilpirazolidina como agentes extractantes, CTA como base polimérica y ftalato de dioctilo como plastificante. Como fase receptora se utilizó una disolución 3M de HCl. En este artículo se reporta que la cinética transporte para Ni(II) en las PIMs sintetizadas es la más lenta respecto a los otros iones: los valores de las constantes de velocidad para Cu (II) son los más altos en todos los casos y los de Ni(II) los más bajos en todos los casos. Por ejemplo, para la PIM que fue sintetizada utilizando N-(1,5-dimetil-3-oxo-2-fenilpirazolidin-4-il) palmitamida (N-PYPA) como agente extractante, los valores de las constantes de velocidad de los experimentos de transporte fueron $K_{Cu(II)} = 2.7 \pm 0.178 \text{ s}^{-1}$ y $K_{Ni(II)} = 0.6 \pm 0.071 \text{ s}^{-1}$ y la eficiencia de extracción para Ni(II) fue menor al 20% después de 24 horas de extracción en todos los experimentos.

En el estudio de Malgorzata²⁶, et al., reporta una extracción cuantitativa del Zn (II) sobre los iones Cu (II), Co (II), Cd (II) y Ni (II) mediante una PIM con DEHPA como agente extractante, CTA como base polimérica y nitrofenil pentil éter como plastificante. La fase receptora fue una disolución 1M de HCl y la fase receptora una disolución buffer a pH=3.0.

La cinética de transporte en las PIMs fue descrito por la siguiente ecuación: $\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -kt$; donde C representa la concentración del ion metálico en la fase de donadora a un tiempo dado y C_0 la concentración inicial del ion en la misma fase. Los resultados se muestran en la figura 6.

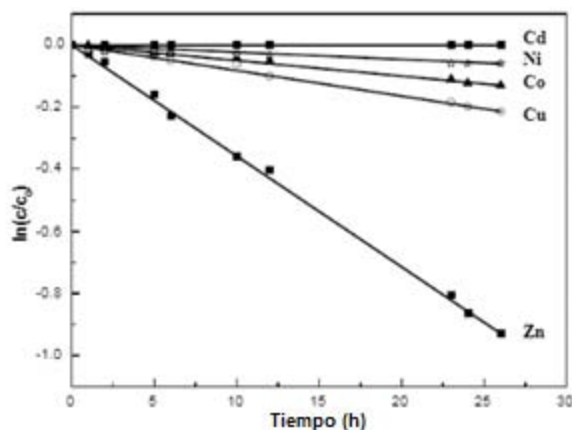


Figura 6. Cinética de transporte para Zn (II) , Cu (II), Co (II), Cd (II) y Ni (II) a través de PIMs que contienen [DEHPA]= 1.5M. Fase de alimentación: [Metal]= 1×10^{-2} M pH=3.0, fase receptora: 1M de HCl. Tomado de: Shaaban et al. (2017)²⁵.

El valor de la constante de velocidad reportado en las condiciones de la figura 6, para $K_{Zn(II)} = 9.57 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ y para $K_{Ni(II)} = 0.72 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$. Como se muestra en la figura 6 y considerando el valor de las constantes de velocidad se muestra que la cinética de transporte en este caso es muy lenta respecto a los otros iones como Zn (II) o Cu (II). Se reportó, también, un porcentaje de extracción para el Ni (II) del 2% después de 24 horas de extracción.

En el estudio de Póspiech²⁸, et al. presenta la separación de Cu(II), Co (II) y Ni(II) mediante el uso de PIMs utilizando ti-n-octilamina y triisooctilamina como extractantes, CTA como base polimérica y o-nitrofenil pentil éter como plastificante. Como fase se utilizaron disoluciones de diferentes concentraciones de HCl y como fase receptora NaOH 0.1M después de los experimentos de transporte se reportó que el Ni (II) no fue detectado en la fase receptora.

En el estudio de Blitz-Raith²⁷, et al. se reportó la separación de Cobalto (II) de Ni(II) por extracción en fase sólida dentro de Aliquat 36 inmovilizado en PVC. La separación fue eficiente, dado que no se observa la extracción del ion Ni (II).

De estos estudios se concluye que existen pocos trabajos relacionados con el uso de PIMs para el transporte y extracción de Ni (II), mientras que los existentes muestran bajos rendimientos y cinéticas lentas. En este contexto, es necesaria la optimización de una membrana con características mecánicas adecuadas para un transporte eficiente de Ni (II) de tal forma que puedan aprovecharse los beneficios del uso de las PIMs en este proceso, así como contribuir al conocimiento del comportamiento de este sistema.

2.5 Diseño de experimentos²⁹

Un experimento puede definirse como una prueba o serie de pruebas en las que se hacen cambios deliberados en las variables de entrada de un proceso o sistema para observar e identificar las razones de los cambios que pudieran observarse en la respuesta de salida. La figura 6, muestra un diagrama general asociado a un proceso que presenta estímulos como entradas y respuestas como salidas.

De acuerdo a la figura 7, el experimento puede incluir muchos factores, de los cuales, el experimentador desearía conocer su influencia sobre la respuesta. Lo cual que puede lograrse mediante la planeación y ejecución de una estrategia de experimentación adecuada.

Una de las estrategias anteriormente utilizadas es la llamada “enfoque de un factor a la vez”, donde cada uno de los factores es variado en un rango elegido, manteniendo los otros constantes. Sin embargo, esta estrategia suele conducir a conclusiones que pueden ser erróneas, dado que, la suposición implícita de esta estrategia es que todos los factores ejercen un efecto independiente uno de otro sobre la respuesta.

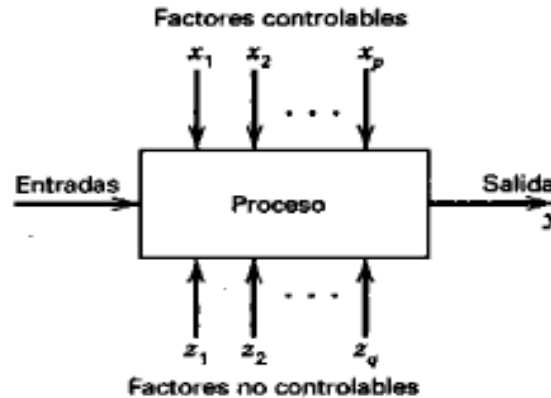


Figura 7. Modelo general de un proceso o sistema. Tomado de Montgomery D. (2006)²⁹.

En cambio, un experimento factorial donde todos los factores son variados en conjunto, permite evaluar de forma adecuada la interacción y el efecto (como el cambio en la respuesta producido por un cambio en el nivel del factor) de todos los factores en sus diversos niveles. Los niveles son los posibles valores que puede tomar cada factor y que son propuestos mediante experimentos exploratorios o por la experiencia del investigador en el sistema de estudio. El número de experimentos requeridos en este tipo de diseño, sin replicas, es X^n donde X representa el número de niveles y n los factores estudiados, de tal forma que se estudian todas las combinaciones posibles de cada factor y sus niveles de forma aleatoria. Cuando el número de factores incrementa, no es necesaria la realización de todos los experimentos requeridos y puede realizarse un diseño de factorial fraccionado.

Los diseños factoriales y factoriales fraccionados son llamados diseños de primer orden y su funcionalidad principal se encuentra en determinar aquellos factores que influyen de forma significativa en la respuesta del sistema.

Los diseños de segundo orden además de dar a conocer la influencia de cada uno de los factores en la respuesta y sus interacciones, son adecuados para la optimización de un proceso. Este tipo de diseños, son también llamados diseños multivariable de superficie de respuesta; los cuales son una colección de técnicas matemáticas y estadísticas útiles en el modelado y el análisis de problemas en los que una respuesta de interés recibe la influencia de diversas variables y donde el objetivo es optimizar esa respuesta mediante un procedimiento secuencial, llevando al experimentador de manera rápida y eficiente por la mejor trayectoria

para encontrar la respuesta óptima; es decir, las condiciones o la región del espacio donde los factores satisfagan los requerimientos de operación.

Por lo general, la superficie de respuesta se representa gráficamente (la respuesta contra los niveles de los factores) para ayudar a su visualización, es posible graficar los contornos de la superficie de respuesta: donde se trazan las líneas de respuesta constante en un plano de 2 factores x_1 y x_2 .

En la mayoría de los problemas de metodología de superficie de respuesta la relación entre la respuesta y las variables es desconocida, por lo tanto, el primer paso es encontrar una aproximación adecuada de la verdadera relación entre la respuesta y el conjunto de variables. Para dicha finalidad, por lo general, es posible aplicar un modelo de primer orden.

Dentro de la metodología de superficie de respuesta se encuentran diversos diseños multivariable, los cuales poseen características particulares y que deben ser elegidos de acuerdo a las necesidades de la investigación. A continuación se presenta la tabla 3, que resume algunos tipos de diseños de experimentos y sus condiciones de aplicación:

TABLA 3. Diseños de experimentos multivariable más comunes y sus condiciones de aplicación

Tipo de diseño	Nombre	Condiciones de aplicación
Primer orden	Factorial completo	<ul style="list-style-type: none"> • Todos los niveles de los factores son variados en conjunto. • Permite identificar las variables significativas en un experimento y conocer su influencia e interacción. • La interpretación de los resultados es fácil.
	Factorial fraccionado	<ul style="list-style-type: none"> • Presenta las mismas condiciones de aplicación que un diseño factorial completo pero permite disminuir la cantidad de experimentos requeridos. • Son útiles en las primeras etapas de la investigación que permite explorar el efecto de un gran mayor número de variables y niveles realizando la menor cantidad de experimentos posibles.

Segundo orden	Diseño Central Compuesto	<ul style="list-style-type: none"> • Es un diseño factorial completo a dos niveles que agrega puntos adicionales para cada factor. • El número de niveles es el mismo para cada factor. • Permite optimizar la o las respuestas del sistema y son los más adecuados para ajustar modelos de respuesta cuadrática. • Se utiliza cuando se requiere un experimento secuencial y permiten ampliar el diseño mediante la adición de puntos axiales. • Permite estimar eficientemente las interacciones de primer y segundo orden (cuadráticas)
	Diseño Box-Behnken	<ul style="list-style-type: none"> • No está basado en diseños factoriales o factoriales fraccionados por lo cual no son adecuados para experimentos secuenciales. • Requiere menos experimentos que los diseños centrales compuestos con el mismo número de factores. • Permite estimar las interacciones de primer y segundo orden (cuadráticas) pero requiere de una definición exacta de los límites de operación del sistema.
	Diseño Doehlert	<ul style="list-style-type: none"> • Es un modelo más eficiente que el diseño Box Behken debido al menor número de experimentos requeridos para la optimización de las variables del sistema. • Es un diseño que puede ser utilizado cuando el número de niveles de las variables son distintos.

En el presente estudio, para la optimización de la membrana se utilizó un diseño de segundo orden llamado diseño central compuesto (DCC). Éste consiste en un diseño factorial completo 2^2 con puntos al centro usado para modelar la curvatura con respecto a cada factor. Posee nF corridas, $2k$ corridas axiales o estrella y nc corridas centrales llamados puntos estrella (localizados en distancias pequeñas abajo del nivel bajo de un factor y a la misma distancia arriba del nivel alto) que permite la estimación de la curvatura con respecto a ese factor. Mientras cada factor empieza variándose, los otros factores son fijados en sus valores centrales, este modelo resulta muy eficaz para el ajuste de un modelo de segundo orden.

Es importante que el modelo proporcione buenas predicciones en toda la región de interés. Esto es, que el modelo tenga una varianza razonablemente consistente y estable de la respuesta predicha en los puntos de interés. Por lo tanto el diseño debe ser rotatable, lo que significa, que la varianza es la misma en todos los puntos x que están a la misma distancia del centro del diseño (la varianza de la respuesta predicha es constante en esferas).

En la figura 8 se muestra de forma gráfica el DCC:

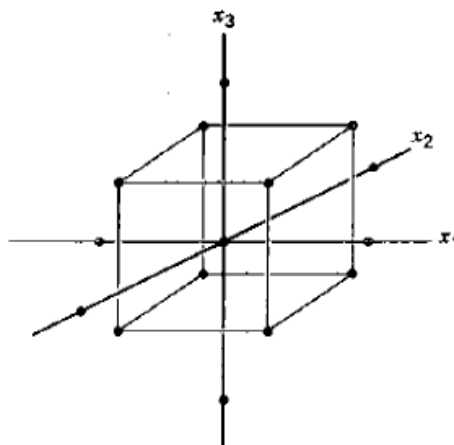


Figura 8. DDC para K=3. Tomado de Montgomery D. (2006) ²⁹.

Cuando el problema incluye el análisis de varias respuestas se requiere de la construcción de un modelo de superficie de respuesta apropiado para cada variable y posteriormente encontrar un conjunto de condiciones de operación que optimice todas las respuestas o las mantenga en los rangos deseados.

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 Reactivos

Las soluciones acuosas de Ni (II) y de iones metálicos concomitantes (Zn(II), Pb(II) y Cu (II)) fueron preparadas por dilución de soluciones estándar para espectroscopia de absorción atómica (1000mg/L Sigma Aldrich Corporation, St. Louis, MO, USA).

Ácido nítrico (J.T Baker, R. A, Center Valley, USA), hidróxido de sodio (Sigma Aldrich, R.A), ácido 4-morfolina etensulfónico (MES, Sigma Aldrich, R.A.), ácido clorhídrico (Sigma Aldrich, R.A), Tris (hidroximetil)aminometano (TRIS, Sigma Aldrich, R.A.) y acetato de sodio (Sigma Aldrich, R.A.) fueron utilizados para ajustar y amortiguar el pH de la solución donadora y receptora.

Disoluciones de ácido clorhídrico (Sigma Aldrich, R.A), a diferentes concentraciones fueron utilizadas como fase receptora en todos los experimentos de transporte.

Para la preparación de las membranas se utilizó 7-(4-Etil-1-Metiloctil)-8-Hidroxiquinolina (KELEX 100, Sherex Chemical Co. Inc. Dublin, OH, USA) como agente extractante, Triacetato de Celulosa (CTA, Sigma Aldrich, R.A.), como base polimérica; 2 Nitrofenil octil éter (NPOE, Aldrich R.A.), Tris (2-etilhexil) fosfato

(TEHP, Aldrich R.A.) como agentes plastificantes y diclorometano (ELVI) como disolvente.

3.2 Instrumentación

Para la cuantificación de Ni (II) y los cationes concomitantes se utilizó un espectrómetro de absorción atómica en flama Perkin Elmer 3100 (Waltham, MA, USA).

El ajuste y medición del pH de la fase aceptora y donadora se realizó mediante el uso de un electrodo combinado de vidrio InLab Expert Pro-ISM (Mettler Toledo).

Todos los experimentos de transporte fueron realizados en celdas de acrílico fabricadas por diseño. Un esquema de las celdas se muestra más adelante (página 37, figura 9), el diámetro de la superficie de la membrana expuesta fue de 2.4 cm.

Para la realización de los experimentos de extracción líquido-sólido se utilizó un equipo Shaker marca Burrell modelo 75.

La caracterización por UV/visible de las fases donadora y receptora de los experimentos de transporte se llevo a cabo mediante el uso de un equipo de espectroscopia de UV/visible marca Termo Scientific modelo Evolution 2001, utilizando una celda de cuarzo Hellma Analytics, controlado por el software Termo Insinght2.

3.3 Software

Para la creación y el análisis de los diseños de experimentos, así como la optimización de los diversos parámetros de influencia sobre el transporte de Ni (II), se utilizó Statgraphics Centurion XVI Software (Statistical Graphics, Rockville, MD, USA). La evaluación de la función G_{strip} y G_{feed} se realizó con ayuda del programa Origin Pro 8.0 Graphing and Analysis (OriginLab Corp., Northampton, Massachusetts, USA).

La concentración de las especies químicas del análisis en el medio experimental de trabajo, se evaluó mediante el software MEDUSA³⁰ utilizando los valores de las constantes requeridas que se encuentran en la base de datos HYDRA, contenida dentro del software.

La obtención y el tratamiento de los espectros de IR se llevo a cabo mediante el programa Spectrum v.5.0.2. y los espectros de UV-visible fueron obtenidos mediante el programa Termo Insinght2 y graficados en el programa Excell 2010.

4. METODOLOGÍA

4.1 Experimentos de transporte

Todos los experimentos de transporte fueron realizados en celdas como las mostradas en la figura 9, las cuales están constituidas por dos compartimentos en los que se encuentra la fase donadora (feed) que contiene al ion metálico de estudio y la fase receptora (strip) donde es recuperado ion metálico (la composición específica de ambas fases para cada experimento se resume en la tabla 13). En cada compartimento de la celda se encuentran espas controladas por motores que permiten la agitación continua de ambas fases.

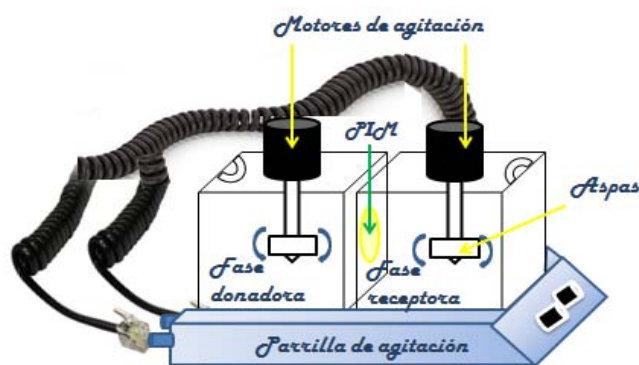


Figura 9. Diagrama general de la celda utilizada para los experimentos de transporte

En todos los experimentos de transporte se tomaron muestras de 2.0 mL de ambas fases en diferentes tiempos de extracción, las cuales fueron utilizadas para la cuantificación del metal mediante Espectroscopia de Absorción Atómica (FAAS).

4.2 Cuantificación del metal

La cuantificación de la cantidad de Ni (II) y de los iones concomitantes en cada fase se llevo a cabo mediante Espectroscopia de Absorción Atómica en Flama (Pekin Elmer 3100) utilizando una lámpara de cátodo hueco marca Perkin Elmer con número de serie 326781F para níquel, 3394E3A para cobre, 4DE85DB para Plomo y una lámpara de cátodo hueco multielemental (Buck Scientific) con número de serie 67213. Las condiciones específicas de análisis para cada metal se muestran en la tabla 4.

TABLA 4. Condiciones de para la cuantificación de diferentes iones por FAAS

Elemento*	Longitud de onda (nm)	Dispositivo de impacto	Sensibilidad	Rango lineal	Rendija (nm)
Níquel	341.5	Bola de impacto	0.17mg/L	10 mg/L	0.2
Cobre	324.8	Flow spoiler	0.077mg/L	5 mg/L	0.7
Plomo	217	Flow spoiler	0.19 mg/L	20 mg/L	0.7
Zinc	213.9	Flow spoiler	0.018 mg/L	1mg/L	0.7

*La flama ocupada para todos los iones fue de aire-acetileno.

4.3 Determinación de la eficiencia de la extracción

La cantidad de metal recuperado en la fase receptora mediante los sistemas de extracción por PIMs, se llevó a cabo mediante la evaluación de su eficiencia de extracción (E) cuya expresión es la siguiente:

$$E = \frac{n_s}{n^{\circ}_f} \quad \text{Ec (3)}$$

Donde n_s representa el número de moles de metal acumulados en la fase de recuperación (strip) y n°_f el número de moles iniciales presentes en la fase donadora (feed). Si los experimentos se llevaron a cabo en una celda en la cual ambos compartimentos presentan volúmenes iguales; la eficiencia de extracción puede ser escrita en términos de concentraciones o actividades en el caso en que la fuerza iónica de las fases tenga un gran impacto sobre el proceso de extracción.

$$E = \frac{[M_s]}{[M^{\circ}_f]} \quad \text{Ec (4)}$$

Donde M_s representa la concentración de metal acumulada en la fase de recuperación y M°_f la concentración inicial de metal en la fase donadora.

Para la evaluación del porcentaje de análito perdido durante el proceso de extracción o debido a su retención dentro de la matriz polimérica, es posible evaluar el recobro (R):

$$R = \frac{E}{E'}; \quad \text{Ec (5); donde } E' = \frac{n^{\circ}_f - n_l}{n^{\circ}_f} \quad \text{Ec (6)}$$

Mientras que n°_f representa el número de moles iniciales presentes en la fase donadora. Y n_l el número de moles perdidos en la fase donadora.

Los perfiles de transporte representan gráficamente la fracción de especie del metal presente en la fase receptora (ϕ_s) o donadora (ϕ_F) a diferentes tiempos de extracción (i). La fracción de especies es definida como:

$$\phi_i^S = \frac{[M_s]}{[M^{\circ}_f]} \quad \text{Ec (7)} \quad \phi_i^F = \frac{[M_F]}{[M^{\circ}_f]} \quad \text{Ec (8)}$$

Donde M_s representa la concentración de metal acumulado en la fase receptora y M_F la concentración de metal acumulado en la fase donadora, ambos en diferentes tiempos de experimentación y M°_f la concentración inicial de metal en la fase donadora.

Los perfiles de transporte son una forma de observar gráficamente la depleción del ion metálico en la fase donadora y su recuperación en la fase receptora.

4.4 Desarrollo de membranas poliméricas de inclusión para el transporte de Ni (II)

4.4.1 Preparación de las membranas poliméricas de inclusión

El procedimiento para la preparación de todas las membranas en este estudio fue: los componentes fueron disueltos en 10 mL de diclorometano (CH_2Cl_2) mantenidos bajo agitación constante durante 2 horas a temperatura ambiente. Después de obtener una mezcla homogénea, las disoluciones se transfirieron a cajas Petri de vidrio (PYREX) con diámetro aproximado de 4.7 cm, hasta la polimerización del CTA. Las membranas se dejaron secar durante 48 horas a temperatura ambiente y una vez evaporado el disolvente se retiró la membrana y se realizaron los experimentos de extracción con agitación constante durante 24 horas.

4.4.2 Pruebas preliminares

4.4.2.1 Evaluación de la influencia de la cantidad de extractante y tipo de plastificante.

Las primeras membranas utilizadas en este estudio se obtuvieron siguiendo 3 métodos de preparación, con la finalidad de monitorear el comportamiento del sistema respecto a la cantidad de extractante contenido en las membranas. Así mismo, los 3 métodos se probaron utilizando dos tipos de plastificante: NPOE y TEHP, debido a que se ha demostrado que las características y propiedades del plastificante juegan un rol importante en el transporte de diversos iones metálicos dados los cambios estructurales que producen en la membrana⁵.

- 1) Composición con alta concentración de extractante: empleada por Aguilar-Cordero, et al³., para la extracción y transporte de Pb (II) y Cd (II) en la cual se emplea una composición de 23% (w/w) de CTA mezclados con 22% (w/w) de plastificante NPOE y con 55% (w/w) de KELEX 100.
- 2) Composición a baja concentración de extractante: Empleada por Rodríguez Morales et al³¹., para la extracción y transporte de Cu (II): 39.5% CTA, 58.5 % de TEHP y 2.5% KELEX 100.
- 3) Composición de concentración intermedia de extractante: 30% CTA, 30 % de TEHP/ NPOE y 30% KELEX 100.

En todos los casos las condiciones de trabajo fueron: $[\text{Ni (II)}]_{\text{T}}=1 \times 10^{-4}$ M, 100 mL de una disolución de $[\text{MES}]=10^{-2}$ M a pH=6.5 ajustado previamente con NaOH 3 M como fase donadora y 100 mL de una disolución de HCl=0.1M pH=1.0 como fase receptora.

4.4.2.1.1 Efecto del cambio de la fase receptora

Las composiciones de membrana 1 a 3 de la sección 4.4.2.1 fueron preparadas utilizando TEHP como agente plastificante, Kelex 100 como agente extractante y CTA como base polimérica y montadas en un experimento de transporte utilizando como fase receptora una disolución de HCOOH pH= 2.8 y como fase donadora una disolución de $[\text{Ni (II)}]=1 \times 10^{-4}$ M en $[\text{MES}]=10^{-2}$ M y pH= 6.5 durante un tiempo de extracción de 24 horas.

4.4.2.2 Evaluación del intervalo de concentraciones aceptables para la preparación de membranas y su eficiencia de transporte

Con base en los resultados de los experimentos de la sección 4.4.2.1, se prepararon membranas de diferentes composiciones; solo utilizando TEHP como agente plastificante y variando las cantidades de los componentes en un intervalo de (22- 48) % m/m de CTA, (19-46) % m/m de TEHP, (26-54) % m/m de Kelex 100. Se evaluaron algunas características físicas que las membranas preparadas deberían cumplir: ser extraídas completamente de la caja Petri con facilidad, no exudar ninguno de sus componentes (plastificante o extractante), capacidad de ser manipuladas sin causarles daños físicos (poseen un grosor adecuado para ser manipuladas sin romperse) y que los componentes se disolvieran adecuadamente en la membrana.

Aquellas membranas que cumplieron con las características físicas mencionadas, fueron montadas en un experimento de transporte para evaluar su eficiencia en la extracción de Ni (II). El tiempo de extracción fue de 48 horas, la fase donadora fue de $[\text{Ni (II)}]_{\text{T}}=1 \times 10^{-4}$ en $[\text{MES}]=10^{-2}$ M a pH=6.5 ajustado previamente con NaOH 3 M, fase receptora: una disolución de HCl=0.1M.

4.5 Diseño de experimentos

Una vez identificada la influencia de cada uno de los componentes (4.4.2.1), y definidos los intervalos de concentraciones aceptables para la preparación de membranas (4.4.2.2). Se tomó como punto de partida (coordenada 0,0,0 para el diseño de experimentos) la composición de membrana que mostró buenas características físicas y la mejor eficiencia de transporte del Ni (II) de las pruebas preliminares, para la creación del diseño de experimentos de segundo orden llamado central compuesto. Las variables y sus niveles se muestran en la tabla 5.

TABLA 5. Variables de estudio y sus niveles utilizados para el el diseño de experimentos central compuesto

Variables	Concentración CTA (g)	Concentración THEP (g)	Concentración Kelex 100 (g)
Niveles	0.0428 (1.68)	0.0752 (1.68)	0.076 (1.68)
	0.0377 (1)	0.065 (1)	0.0675 (1)
	0.0302 (0)	0.05 (0)	0.055 (0)
	0.0227 (-1)	0.035 (-1)	0.0425 (-1)
	0.0176 (-1.68)	0.0248 (-1.68)	0.034 (-1.68)

En todos los casos las condiciones de transporte fueron: $[\text{Ni (II)}]_{\text{T}}=1 \times 10^{-4}$ M, 100 mL de una disolución de $[\text{MES}]=10^{-2}$ M a pH=6.5 ajustado previamente con NaOH 3 M como fase donadora y 100 mL de una disolución de HCl=0.1M pH=1.0 como fase receptora.

A partir del DCC se obtuvo la mejor composición de membrana que maximiza la eficiencia de transporte de Ni (II) en las condiciones de transporte previamente descritas. Esta composición de membrana fue utilizada en todos los experimentos posteriores (4.6 a 4.10) a fin de evaluar su funcionalidad analítica (estabilidad e influencia de la concentración del metal), el efecto de las condiciones fisicoquímicas de la matriz (el pH de ambas fases y la presencia de cationes metálicos concomitantes) sobre el transporte de Ni (II) y proponer un mecanismo para el transporte de Ni (II) a través de dicha membrana.

4.6 Influencia del pH en ambas fase

El estudio de pH se realizó con la finalidad de evaluar la influencia de la concentración de protones en la composición de ambas fases sobre la eficiencia del transporte de Ni (II) usando la composición de membrana con mayor eficiencia obtenida del DDE.

4.6.1 Influencia del pH de la fase donadora

El estudio de la influencia del pH inicial de la fase donadora se realizó a 2 valores de pH: ajustando el pH de la fase donadora en un valor de pH inicial de 5.0 utilizando una disolución buffer de ácido acético/acetato de sodio de concentración 10^{-2} M y a un valor de pH inicial igual a 8.0 utilizando una disolución buffer de tris(hidroximetil) aminometano (TRIS) de concentración 10^{-2} M. En ambos casos la fase receptora fue una disolución de $[\text{HCl}]=0.1$ M y la concentración inicial de metal en la fase donadora fue de 1×10^{-4} M.

4.6.2 Influencia del pH en la fase receptora

La influencia del pH inicial de la fase receptora se realizó a 2 valores de pH: ajustando el pH de la disolución donadora en un valor inicial de 0 utilizando una disolución de HCl de concentración 1 M y a un valor de pH inicial igual a 2.0 utilizando una disolución de HCl de concentración 10^{-2} M. En ambos casos la fase donadora fue una disolución de $[MES]=10^{-2}$ M, pH=6.5 y la concentración inicial de metal en la fase esta fase fue de 1×10^{-4} M.

4.7 Influencia de la concentración inicial del analito

El efecto de la concentración inicial de Ni (II) presente en la fase donadora sobre la eficiencia de extracción del metal fue estudiada mediante la variación de la concentración inicial de Ni(II) en los siguientes valores: 5.1×10^{-5} M, 1.2×10^{-4} M, 1.53×10^{-4} M y 3×10^{-4} M, en todos los casos la fase donadora fue una disolución de $[MES]=10^{-2}$ M, pH=6.5 y la fase receptora fue una disolución $[HCl]=0.1$ M .

4.8 Experimentos de extracción líquido-sólido

Para la determinación de la estequiometría del complejo formado entre el agente extractante Kelex 100 y el ion metálico Ni (II) en la interfase fase donadora-membrana, se realizaron experimentos de extracción líquido-sólido mediante la preparación de diferentes membranas que contenían cantidades constantes de CTA (0.0227 g) y TEHP (0.065 g) y diferentes cantidades de KELEX 100 (0.00506 g, 0.0085 g, 0.0169 g, 0.0591g y 0.0337 g). Las membranas preparadas fueron sumergidas en tubos de centrifuga que contenían 30 mL de la disolución donadora (Ni (II) de concentración 1×10^{-4} M en una disolución de $[MES]=10^{-2}$ M a pH de 6.5, previamente ajustado con hidróxido de sodio 3M). Los tubos fueron mantenidos en agitación durante 5 horas en el equipo Shaker marca BURREL; después de este tiempo de extracción se tomaron 2mL de muestra para ser cuantificados mediante FAAS.

4.9 Espectroscopia de UV/Visible

4.9.1 Caracterización de las fases donadora y receptora

Después de la realización de los experimentos de transporte correspondientes al DDE, muestras de 2 mL de las fase donadoras y 2 mL de la fase receptora fueron caracterizadas por espectroscopia de UV-Vis haciendo un barrido desde 750 nm hasta 190 nm, con una velocidad de barrido de 1200 nm/ min, tiempo de integración de 0.5 segundos y una resolución de 1nm.

4.9.2 Solubilización de Kelex 100 en medio ácido

Para la solubilización del extractante en medio ácido se hicieron reaccionar 0.1 g aproximadamente del agente extractante, 15 mL de una solución acuosa de HCl pH=1 y 2 mL de CH₂Cl₂ en un vaso de 25 mL agitándose vigorosamente durante 4 horas. La mezcla fue cubierta con la tapa de una caja Petri para evitar la rápida pérdida del diclorometano.

Posteriormente, fue adicionado 1 mL de HCl concentrado para facilitar la protonación del átomo de nitrógeno de la molécula de Kelex 100, esperando que parte de la cantidad inicialmente tomada del extractante fuera solubilizada, se continuó la agitación por 6 horas más hasta que el CH₂Cl₂ se evaporó de la disolución. Al finalizar el experimento la fase acuosa tenía una coloración ligeramente amarilla, una muestra de la disolución fue caracterizada por espectroscopia de UV/visible bajo las mismas condiciones de operación mencionadas en 4.6.1.

4.9.3 Síntesis del complejo de Kelex 100 con Ni (II) en medio ácido

Para la formación del complejo de Kelex 100 con Ni (II) en medio ácido se hicieron reaccionar 0.06 g aproximadamente de el agente extractante ,15 mL de una solución acuosa de HCl pH=1 y 2 mL de CH₂Cl₂ en un vaso de 50 mL agitándose vigorosamente durante 6 horas. La mezcla fue cubierta utilizando la tapa de una caja Petri para evitar la rápida pérdida del diclorometano.

Posteriormente, fueron adicionados 5ml de H₂O destilada, 200 μL de HCl concentrado y 15mL de una disolución de 1000 ppm de Ni en HNO₃ al 2% para mantener las condición ácida del medio esperando que la cantidad de Kelex 100 solubilizado reaccionara para formar el complejo con el ion metálico en exceso, se continuó la agitación por 3 horas más hasta que el CH₂Cl₂ se evaporó de la disolución. Al finalizar el experimento la fase acuosa tenía una coloración ligeramente amarilla-verdosa; una muestra de la disolución fue caracterizada por espectroscopia de UV/visible bajo las mismas condiciones de operación mencionadas en 4.6.1.

4.10 Evaluación de la presencia de iones concomitantes en la fase donadora

La selectividad de la membrana fue evaluada mediante la presencia de tres iones concomitantes: Cu (II), Zn (II) y Pb (II). La selectividad fue evaluada por pares mediante la adición de cada ion concomitante a la disolución de la fase donadora.

La elección de los cationes concomitantes fue basada en la información disponible reportada por Ritcey, G.M. & Ashbrook⁴³ que muestra la selectividad del agente extractante por algunos cationes metálicos como función del valor de pH en un procedimiento de extracción líquido-líquido. Se eligió evaluar la influencia de la presencia de Cu (II) y Zn (II) por la alta selectividad del agente extractante respecto

a Ni (II) a pH=6.0 cercano al pH de la fase donadora y Pb (II) por la alta eficiencia y selectividad mostrada en el estudio de extracción de Pb (II) y Cd (II) utilizando Kelex 100 como agente extractante, realizado por Aguilar Cordero³. Otra razón para su elección es que estos tres iones concomitantes son iones metálicos cuya concentración en ambientes acuáticos ha incrementado por actividades antropogénicas y que en niveles superiores a los límites permisibles⁴⁸ representan un riesgo tóxico significativo para animales y seres vivos. A menudo uno o los tres iones concomitantes y el ion de interés pueden ser encontrados en ambientes naturales resultado de diversos procesos industriales¹⁶.

La fase donadora fue una disolución de [MES]= 10^{-2} M a pH=6.5 que contenía una concentración de 1×10^{-4} M de uno de los 3 iones concomitantes seleccionados y [Ni (II)]= 1×10^{-4} M. La disolución de la fase receptora fue HCl=1M. El tiempo de extracción fue de 48 horas. La cuantificación de ambos iones en las ambas fases se llevo a cabo según lo mencionado en la sección 4.2.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Pruebas preliminares

5.1.1 Evaluación de la influencia de la cantidad de extractante y tipo de plastificante.

Los resultados de los experimentos de transporte realizados según lo explicado en la sección 4.4.2.1, se muestran a continuación:

1) Composición con alta concentración de extractante

Los resultados obtenidos utilizando como plastificante THEP se muestran en la figura 10. Se observa que existe un porcentaje de extracción cercano al 60% con un punto de cruce entre los perfiles de transporte al 50% después de 12 horas de tiempo de extracción.

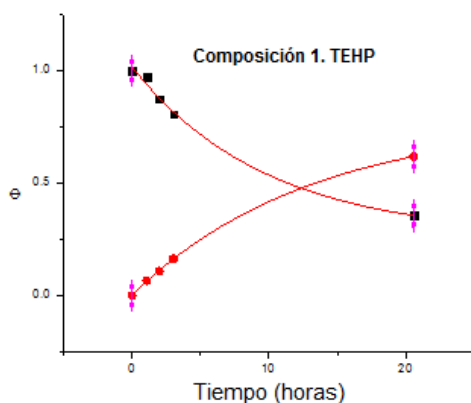


Figura 10. Perfil de transporte en fase donadora (cuadros) y fase receptora (círculos) para el para la composición 1 utilizando TEHP como plastificante. Fase receptora HCl pH=1, fase donadora [Ni]= 1×10^{-4} M en [MES]= 1×10^{-2} M pH=6.5. Experimento realizado temperatura ambiente.

Los resultados obtenidos utilizando como plastificante NPOE se muestran en la figura 11, en la cual se observa un porcentaje de extracción en la fase receptora menor al 40%, también se notó que el sistema aún no alcanzó el punto de cruce durante las 24 horas de extracción.

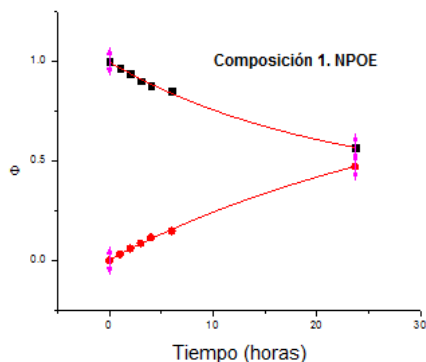


Figura 11. Perfil de transporte en fase donadora (cuadros) y fase receptora (círculos) para para la composición 1 utilizando NPOE como plastificante. Fase receptora HCl pH=1, fase donadora [Ni]= 1×10^{-4} M en [MES]= 1×10^{-2} M pH=6.5. Experimento realizado temperatura ambiente en 24 horas de extracción.

2) Composición a baja concentración de extractante: Con esta composición para ambos plastificantes no se logró observar extracción mayor al 1% del ion metálico en la fase receptora.

3) Composición de concentración intermedia de extractante

La figura 11 muestra los perfiles de transporte obtenidos con esta composición para ambos plastificantes. Se puede observar la caída del porcentaje de extracción en ambos experimentos (respecto a los obtenidos con la composición 1) con la disminución del porcentaje de Kelex 100 en la composición de la membrana.

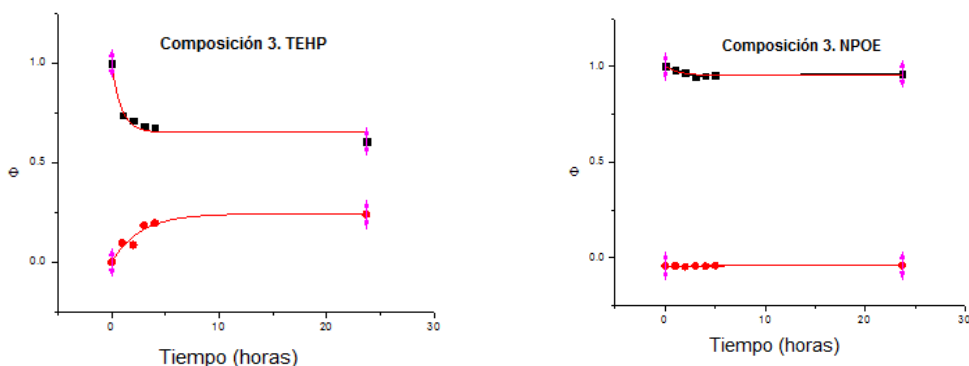


Figura 12. Perfil de transporte en fase donadora (cuadros) y fase receptora (círculos) para para la composición 1 (a) utilizando TEHP (b) NPOE como plastificantes. Fase receptora HCl pH=1, fase donadora [Ni]= 1×10^{-4} M en [MES]= 1×10^{-2} M pH=6.5. Experimento realizado temperatura ambiente en 24 horas de extracción.

Del análisis de todos los resultados se concluyó que:

La cantidad de extractante contenido en la membrana es crucial en el transporte del ion metálico de la fase donadora hacia la fase receptora. La eficiencia de la extracción incrementó con el aumento del porcentaje de Kelex 100 en la composición de la membrana.

Los mejores resultados obtenidos con altas concentraciones de extractante (55 % m/m para la composición 1 y 30% m/m para la composición 3) fueron obtenidos utilizando TEHP como plastificante. Por lo tanto, se decidió utilizar este plastificante para todos los experimentos posteriores.

En los perfiles de transporte se observa que a un tiempo de extracción de 24 horas, no se logró alcanzar una alta eficiencia de transporte. Con el fin de maximizar la cantidad de metal extraído y tomando en cuenta los antecedentes de cinéticas de transporte lentas de Ni (II) utilizando PIMs, reportadas en los artículos mencionados en la sección 2.4.5, todos los experimentos posteriores fueron realizados con un tiempo de extracción de 48 horas.

Durante esta etapa de experimentación, se observó una fuerte dependencia de la eficiencia del transporte del ion metálico respecto a la forma de colocar la membrana en la celda de extracción. Esto significa que, si la cara de la membrana expuesta al vidrio de la caja Petri durante su proceso de secado (sección 4.3.1) era colocada en contacto con la disolución de la fase donadora en la celda de transporte (sección 4.1) el experimento presentaba un menor porcentaje de extracción. Consecuentemente, todos los experimentos de transporte posteriores se realizaron con la cara de la membrana que era expuesta al vidrio de la caja Petri durante su proceso de secado, en contacto de la disolución de la fase receptora. Este hecho se corroboró en algunos experimentos posteriores.

5.1.1.1 Efecto del cambio de la fase receptora

Los experimentos de transporte realizados como se describe en la sección 4.4.2.1.1, no presentaron resultados favorables. En todos los casos se observó la coloración de la membrana (amarillo intenso) y la retención de un porcentaje entre el 5% y 10% de la concentración inicial del metal dentro de la membrana, mientras que del 90 al 95% de dicha concentración permanece en la fase donadora.

La coloración amarilla puede ser explicada por la retención del metal dentro de la membrana formando un complejo con el agente extractante.

5.1.2 Evaluación del intervalo de concentraciones aceptables para la preparación de membranas y su eficiencia de transporte.

Los resultados de los experimentos de transporte utilizando las membranas preparadas de acuerdo a la sección 4.4.2.2, se muestran en tabla 6. Se incluye la composición porcentual de cada membrana utilizada en los diferentes experimentos y los porcentajes de metal presentes en ambas fases; donadora y receptora, y el porcentaje retenido dentro de la membrana al finalizar los experimentos de transporte con un tiempo de 48 horas de extracción.

Tabla 6. Resultados de los experimentos preliminares para la creación de membranas en la evaluación y transporte de Ni (II).

Experimento	%CTA	%THEP	%KELEX 100	% de metal en fase de recuperación	% de metal en fase de alimentación	% de metal retenido en la membrana	pH inicial fase de recuperación
A	28.5	19.1	52.3	63.27	20.46	16.25	1
B	22.3	37	40.7	71.94	13.6	14.6	1
C	40	30	29.9	43.47	36.7	19.76	1
D	47.8	26.1	26.1	20.42	68.09	11.47	1
E	39.3	21.4	39.3	61.24	18.48	20.26	1
F	32	24	44	68.3	7.08	24.65	1
G	27.3	45.5	27.3	57.47	21.09	21.42	1
H	37.3	25	37.6	35.64	45.23	19.12	1
I	23.4	23.4	53.1	0	99	0.5	0.5
J	33.30	33.40	33.30	22.84	59.79	17.36	1 con HCl y HCOOH
K	23.05	21.96	54.99	46.05	41.27	12.67	1 con HCl y HCOOH
L	25	33.33	41.66	64.44	14.35	21.2	1

Los perfiles de transporte obtenidos para cada experimento se muestran en la figura 13.

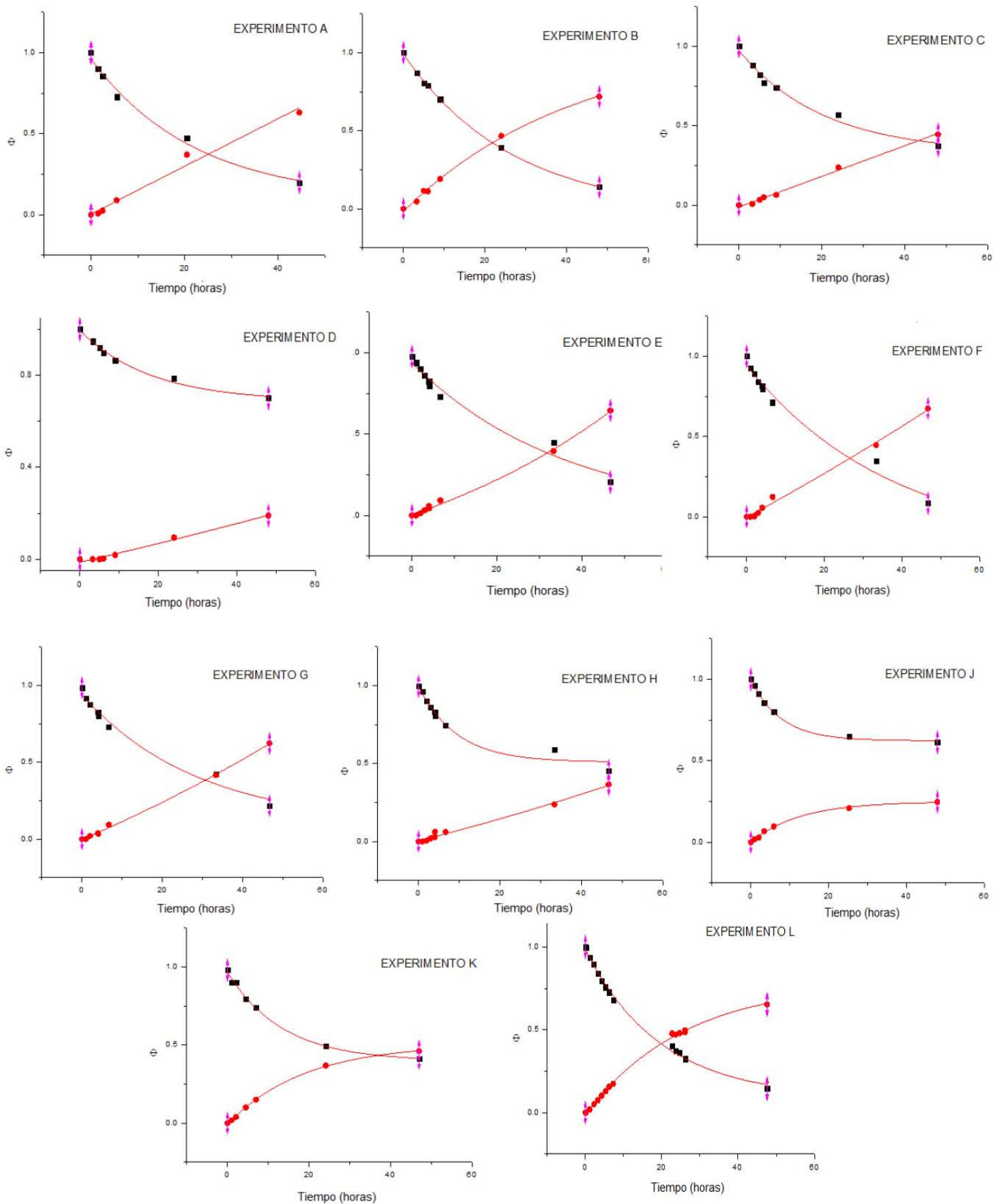


Figura 13. Perfiles de transporte en fase donadora (cuadros) y fase receptora (círculos) para experimentos preliminares $[Ni]=1 \times 10^{-4}$ M, fase aceptora HCl pH=1, solución donadora $[MES]=1 \times 10^{-2}$ M. Tiempo de extracción de 48 horas a temperatura ambiente.

De los resultados de estos experimentos se encontró que respecto a la composición uno de la sección anterior:

- El incremento de la cantidad de plastificante en la composición de la membrana (37% m/m), manteniendo un alto porcentaje de Kelex 100 (40.7% m/m), incrementó la eficiencia del transporte.
- El incremento de la cantidad de CTA en altos porcentajes (mayores al 30%) disminuía el porcentaje de extracción del ion metálico. Sin embargo, la presencia de poco CTA (menor al 10% m/m) dio como resultado membranas frágiles y/o muy delgadas, las cuales no fueron útiles para los fines del estudio.
- Una membrana de composición similar a la composición 1 de la sección anterior (experimento I), presenta un fuerte efecto negativo respecto al incremento de la concentración de protones en la fase receptora; disminuyendo de forma drástica la eficiencia del transporte del ion metálico.

Respecto a la presencia de ácido fórmico en la fase receptora (experimentos J,K), se encontró que no existe una variación significativa respecto los resultados obtenidos en los experimentos 1 y 3 de la sección anterior dado que las membranas K y J presentan composiciones similares al experimento 1 y 3 respectivamente. La adición de ácido fórmico en la fase receptora se realizó en busca de lograr la complejación del Ni (II) en dicha fase, esperando que esta complejación incrementara la eficiencia de transporte. Sin embargo, no se obtuvo un efecto favorable dado que, como se muestra en las figuras 55 y 56 del Anexo 1, en las condiciones de la fase receptora (pH=1 y fuerza iónica 0.1), el predominio del complejo $\text{Ni}(\text{HCOO})^+$ es prácticamente nulo como consecuencia de la protonación del ligante (HCOOH).

A partir de estos resultados se decidió que las fases receptoras en todos los experimentos posteriores serían disoluciones de HCl a diferentes concentraciones.

El experimento B cuya composición de membrana es 22.3% m/m CTA, 37% m/m THEP, 40.7% m/m Kelex 100, permite obtener un porcentaje de recuperación del 72% del metal en 48 horas de experimentación.

5.2 Diseño de experimentos para el sistema de trabajo

En la tabla 7 se presenta el diseño de experimentos central compuesto en variables codificadas y los porcentajes de metal presentes en ambas fases (donadora y receptora) y el retenido dentro de la membrana al término de los experimentos de transporte con un tiempo de 48 horas de extracción.

TABLA 7. Diseño de experimentos en variables codificadas y sus resultados para el transporte de Ni(II)

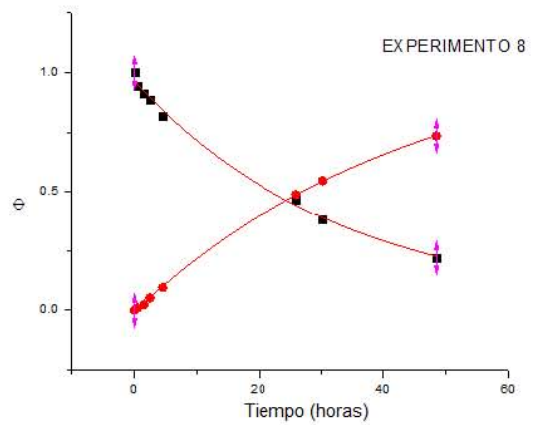
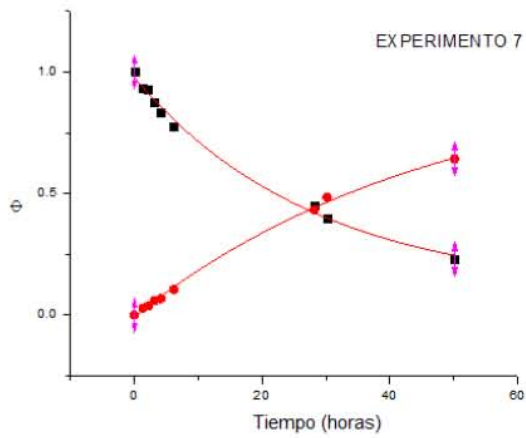
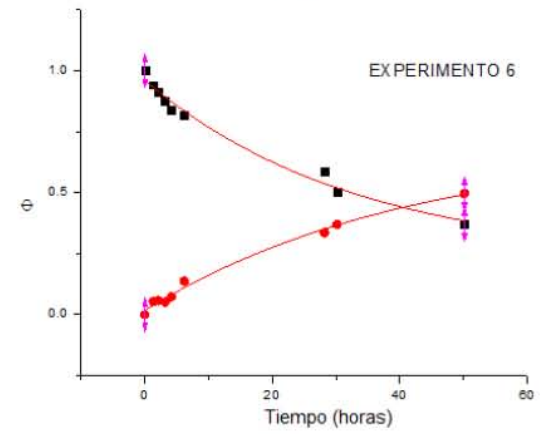
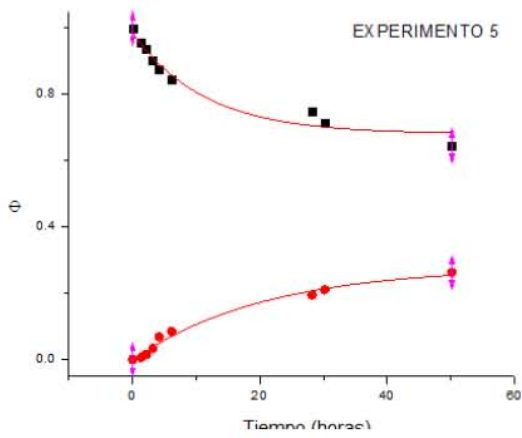
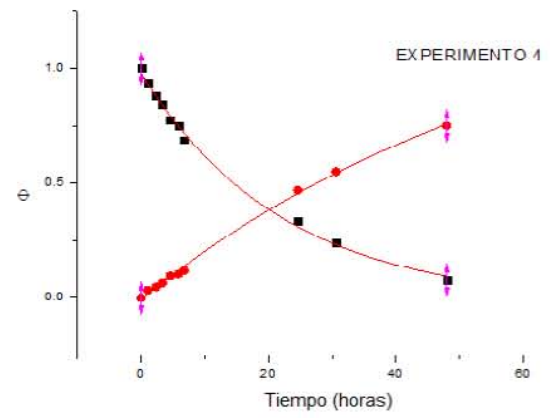
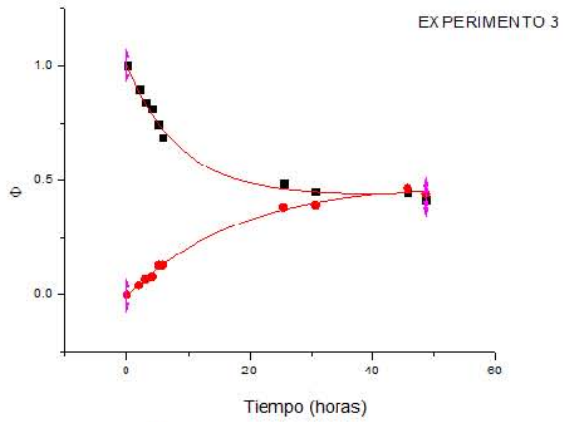
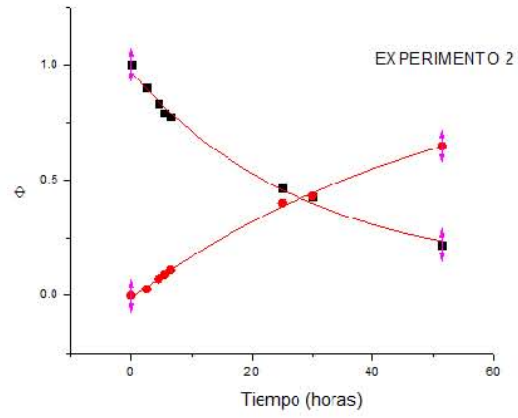
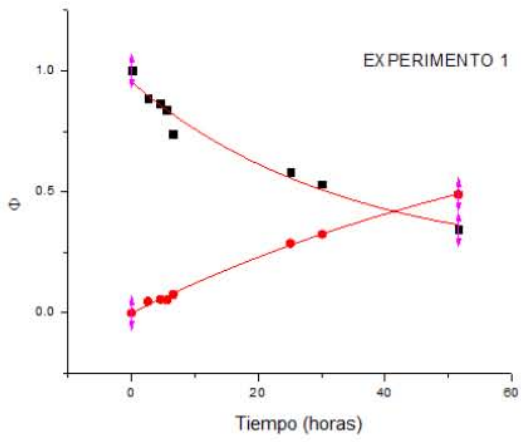
Experimento	CTA	THEP	KELEX 100	% de metal en fase de alimentación	% de metal en fase de recuperación	% de metal retenido en la membrana
1	0	0	-1.68179	34.2	49.18	16.62
2	1	1	-1	21.42	63.3	15.3
3	-1.68179	0	0	40	46	14
4	0	0	0	30.49	50.25	19.25
5	1	-1	-1	63.3	26.4	10.3
6	-1	-1	-1	37.02	49.6	13.38
7	0	-1.68179	0	22.97	68.56	8.48
8	1	1	1	20.7	78.25	1.05
9	-1	1	-1	63.3	13.42	26.46
10	0	1.68179	0	30.59	55.6	13.9
11	-1	1	1	0	98.8	2.2
12	1	-1	1	51.6	38.33	10.06
13	0	0	1.68179	47.2	36.43	16.38
14	0	0	0	18.8	79.46	1.75
15	-1	-1	1	0	93	7
16	1.68179	0	0	49.84	40.17	10

La codificación de variables para cada factor es se muestra en la tabla 8:

TABLA 8. Codificación de variables reales para el diseño de experimentos

Valor codificado	Valor real para CTA (g)	Valor real para THEP (g)	Valor real para KELEX 100 (g)
1.68	0.0428	0.0752	0.076
1	0.0377	0.065	0.0675
0	0.0302	0.05	0.055
-1	0.0227	0.035	0.0425
-1.68	0.0176	0.0248	0.034

Los 16 perfiles de transporte resultado del diseño de experimentos (tabla 4) se muestran en la figura 14:



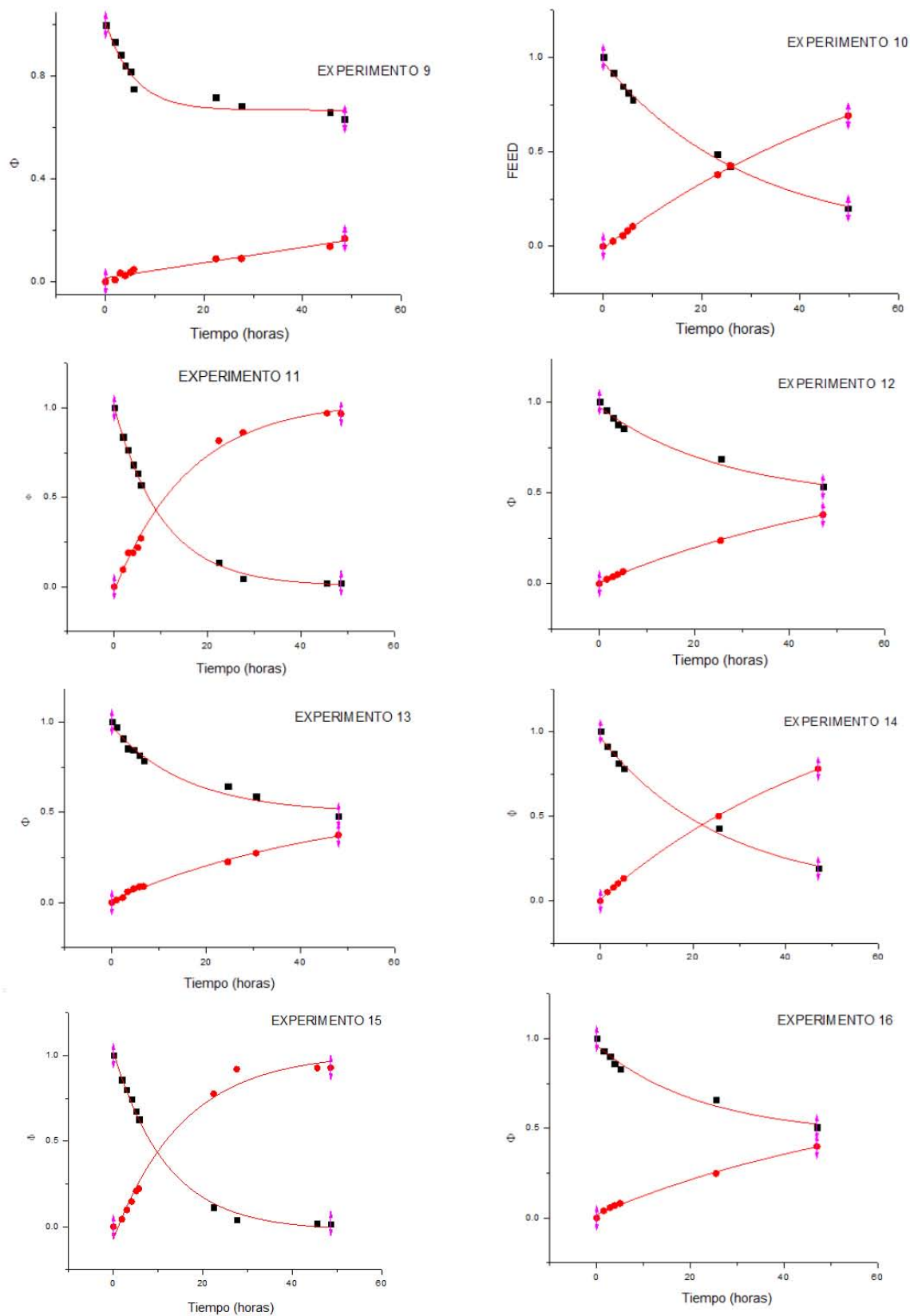


Figura 14. Perfiles de transporte en fase donadora (cuadros) y fase receptora (círculos) para los experimentos contenidos en el DCC. Fase receptora HCl pH=1, fase donadora $[\text{Ni}] = 1 \times 10^{-4}$ M en $[\text{MES}] = 1 \times 10^{-2}$ M en un tiempo de extracción de 48 horas a temperatura ambiente.

Los perfiles de transporte muestran una fuerte dependencia del tiempo de extracción; la fracción ϕ de la fase donadora o receptora puede ser ajustada mediante un análisis de regresión no lineal, que permite incluir el tiempo como parámetro significativo de la función; este ajuste lo cual puede ser realizado mediante la siguiente ecuación empírica³²:

$$\phi_i = Ae^{-t/d} + y_0 \quad \text{Ec. (9)}$$

Donde ϕ representa la fracción del ion metálico en la fase donadora o receptora, A, d y y_0 son parámetros constantes resultado de la regresión no lineal y t es el tiempo de extracción. El efecto de cada parámetro puede observarse en la figura 14:

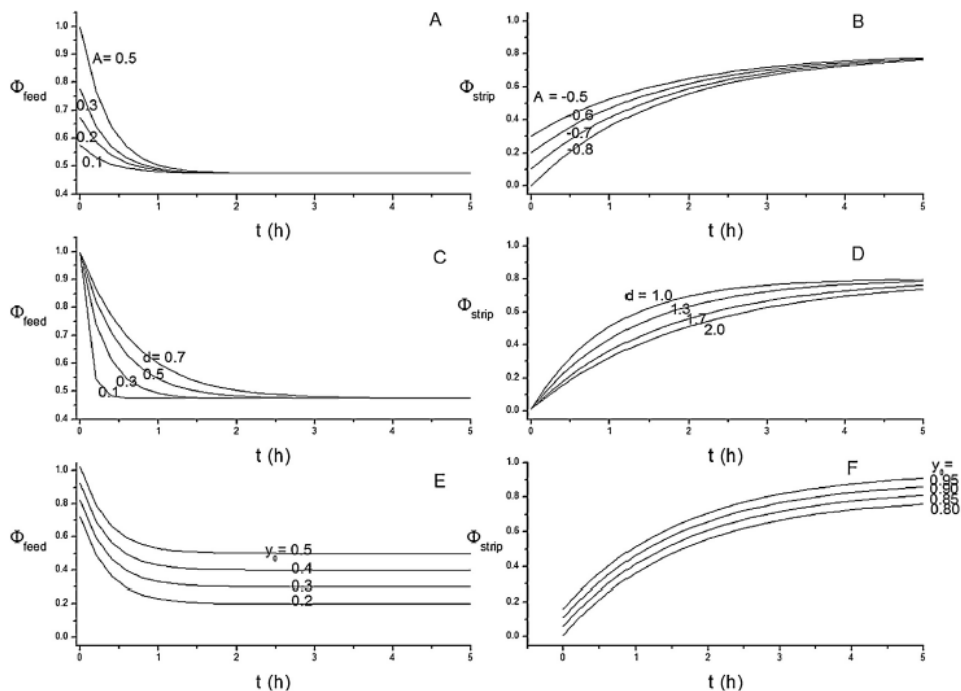


Figura 15. Perfiles de transporte que muestran la variación de la fracción de un ion metálico retenido en la fase donadora o extraído en la fase receptora en función de los diferentes parámetros de la función de ajuste exponencial G para ambas fases. Los valores de los parámetros constantes son: (A) $d=0.035$, $y_0=0.5$, (B) $d=1.7$, $y_0=0.8$, (C) $d=0.5$, $y_0=0.5$, (D) $d=-0.8$, $y_0=0.8$, (E) $d=0.5$, $y_0=0.35$, (F) $d=-0.8$, $y_0=1.7$. Rodríguez de San Miguel E. et al ³².

Debido a que todos los perfiles de transporte fueron normalizados al contenido inicial de metal representando concentraciones relativas en lugar de concentraciones absolutas; la variación de A no representa un parámetro importante en el análisis ya que esta relacionado con la intersección de los perfiles de transporte con el eje Y ya sea en la fase donadora o la fase receptora.

El parámetro d , determina la pendiente de la variación de cada perfil de transporte, mientras mayor sea su valor la pendiente es menos pronunciada; este efecto es para ambas fases. Se puede observar que mientras más pronunciada sea la

pendiente mucho más rápido el sistema llegará al equilibrio, por lo cual, es deseable que existan valores bajos de d en el caso del perfil en ambas fases.

La constante y_o , refleja el valor límite al que los perfiles de transporte tienden después de largos tiempos de extracción; de tal forma que, para la solución donadora su valor debería ser más pequeño como consecuencia del agotamiento del metal en dicha fase, contrario a su valor en la fase receptora que debería ser mayor cuando hay una gran cantidad de metal extraído.

Con lo anterior, es posible predecir que los dos parámetros importantes obtenidos del ajuste no lineal de ϕ son y_o y d , con los cuales es posible definir 2 funciones que pueden ser usadas como variables de respuesta cuantitativas para la elección de la mejor composición de membrana que permite maximizar el transporte del metal, estas funciones son:

$$G_{\text{Feed}} = \frac{1}{y_o d} \quad \text{Ec. (10)} \quad G_{\text{Strip}} = \frac{y_o}{d} \quad \text{Ec. (11)}$$

Un valor alto de la función G_{Feed} será obtenido cuando los valores de y_o sean bajos y los valores de d también sean bajos, es decir, que la concentración del metal se agota de forma rápida y en mayor proporción en la fase donadora.

De igual forma un valor alto de G_{Strip} será obtenido cuando los valores de y_o sean más bajos de forma que haya una alta recuperación del metal en la fase y a valores bajos de d que implica que esta recuperación sea más rápida.

Los gráficos de la figura 14 y los resultados de la tabla 7, muestran la existencia de 2 composiciones de membrana (experimentos 11 y 15) que permiten obtener altos porcentajes de extracción en tiempos de experimentación menores (28 horas) a los requeridos en el resto de los experimentos (más de 48 horas).

La elección de la composición de membrana óptima que maximiza la eficiencia del transporte de Ni(II) en el menor tiempo de extracción, se realizó mediante la obtención de la fracción de metal extraído (ϕ_i^S) en la fase receptora y la fracción de metal acumulado en la fase donadora (ϕ_i^F) que se presentan en los perfiles de transporte de cada experimento (Figura 14).

Una vez obtenidas las fracciones de metal de ambas fases, los perfiles de transporte obtenidos en cada uno de los experimentos (Figura 14) fueron ajustados a una función exponencial (Ec 9), cuyos parámetros permitieron el cálculo de las variables de respuesta cuantitativas: G_{Feed} (Ec 10) y G_{Strip} (Ec 11) utilizadas para el análisis del diseño de experimentos en cada una de las fases.

A continuación (tabla 9), se muestra el diseño de experimentos en variables codificadas, el porcentaje de cada componente en la membrana y los valores de las funciones G_{Feed} y G_{Strip} calculadas:

TABLA 9. Diseño de experimentos y los valores de las funciones de ajuste G_{FEED} Y G_{STRIP}

Experimento	CTA	THEP	KELEX 100	%CTA	%THEP	%KELEX 100	G_{FEED}	G_{STRIP}
1	0	0	-1.68179	26.44	43.78	29.77	0.147	0.0132
2	1	1	-1	25.96	44.77	29.27	0.399	0.0195
3	-1.68179	0	0	18.07	25.46	56.47	0.272	0.027
4	0	0	0	22.34	36.98	40.68	-2.178	0.023
5	1	-1	-1	32.73	30.38	36.89	0.130	0.013
6	-1	-1	-1	22.65	34.93	42.42	0.136	0.017
7	0	-1.68179	0	27.45	22.55	50.00	0.369	0.021
8	1	1	1	22.15	38.19	39.66	9.295	0.025
9	-1	1	-1	17.43	49.92	32.64	0.260	0.004
10	0	1.68179	0	18.83	46.88	34.29	0.845	0.020
11	-1	1	1	14.63	41.88	43.49	37.067	0.065
12	1	-1	1	26.89	24.96	48.15	0.0820	0.011
13	0	0	1.68179	19.33	32.01	48.66	0.127	0.012
14	0	0	0	22.34	36.98	40.68	0.713	0.024
15	-1	-1	1	18.13	27.96	53.91	-3.658	0.065
16	1.68179	0	0	28.96	33.83	37.21	0.096	0.012

El análisis independiente de G_{FEED} permite identificar cuales son los factores cuyos efectos son significativos para lograr la máxima depleción del metal en la fase donadora; mientras que el análisis independiente G_{STRIP} permite identificar cuales son los factores cuyos efectos son significativos para lograr maximizar la recuperación del metal en la fase receptora.

Ambas respuestas fueron analizadas de forma simultánea para obtener una función llamada deseabilidad (5.2.3) con la cual se pueden conocer las condiciones que producen el mejor balance entre el agotamiento de la muestra y la recuperación del metal.

5.2.1 Análisis del Diseño de Experimentos

5.2.1.1 Fase receptora

En busca de maximizar la fracción de metal recuperado en la fase receptora se analizaron, en conjunto, las variables de respuestas para cada composición perteneciente al diseño de experimentos que describen el comportamiento del sistema en la fase receptora (G_{Strip}).

La gráfica de distribución normal para la respuesta G_{Strip} (figura 16) permite observar aquellos factores que pueden tener un efecto significativo en el comportamiento de la variable de respuesta. Estos factores serán aquellos que se encuentren lejos de la línea de normalidad; para este caso esos factores son: [CTA] [Kelex 100] y la interacción entre [CTA] con [Kelex 100]

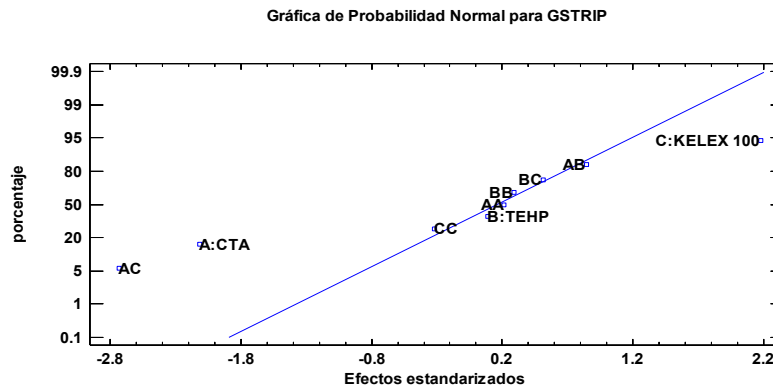


Figura 16. Gráfico de probabilidad normal para la función de ajuste G_{STRIP}

5.2.1.2 Fase Donadora

En busca de minimizar la fracción de metal presente en la fase donadora al término de los experimentos de transporte se analizaron, en conjunto, las variables de respuestas para cada composición perteneciente al diseño de experimentos que describe el comportamiento del sistema en la fase donadora (G_{Feed}).

La gráfica de distribución normal para la respuesta G_{Feed} (figura 17) permite observar que aquellos factores que pueden tener un efecto significativo en el comportamiento de la variable de respuesta para este caso son: [TEHP], la interacción cuadrática [TEHP] con [Kelex 100] y la interacción cuadrática [CTA] con [TEHP]. Sin embargo; su efecto pareciera ser apenas ligeramente importante (el efecto de los factores se encuentra muy cerca de la línea de normalidad), pudiendo quizá desprejarse el efecto de alguno de estos factores. para efectos prácticos.

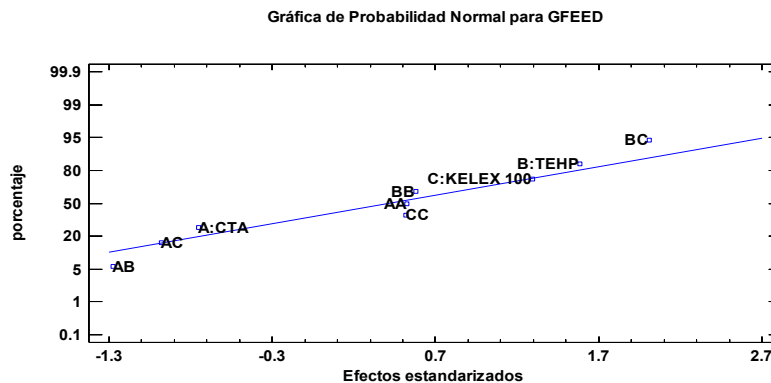


Figura 17. Gráfico de probabilidad normal para la función de ajuste G_{FEED}

5.2.2 Modelo reducido²⁹

La reducción del modelo significa omitir aquellos factores que no presenten un efecto significativo sobre el comportamiento de la variable de respuesta y mantener aquellos cuyo efecto no pueda ser explicado por la presencia del error aleatorio. Esta omisión está basada principalmente en la gráfica de probabilidad normal (figuras 16 y 17) donde se identifican aquellos factores cuyo efecto cae dentro de la línea de normalidad. Esto significa que, su efecto puede ser explicado sólo por la presencia del error aleatorio; en esta circunstancia es posible omitir el efecto de esos factores y de esta forma obtener un estimado del error aleatorio y/o minimizar su dispersión.

5.2.2.1 Modelo reducido para la fase receptora

En la figura 18 se presenta el diagrama de Pareto para la respuesta G_{Strip} una vez reducido el modelo. Los factores cuyo efecto no es significativo identificados en el análisis anterior (5.2.1.1), son usados como estimadores del error aleatorio. En la figura 18 se puede observar que el incremento de la concentración de CTA en la composición de la membrana disminuye la eficiencia del transporte. Por el contrario, el incremento de concentración de Kelex 100 favorece la eficiencia del transporte; mientras que una mayor interacción entre el Kelex 100 y el CTA dentro de la membrana, provoca la disminución de la eficiencia del transporte de Ni(II), siendo este último efecto el más significativo en el comportamiento de la respuesta.

Esta misma información se puede confirmar mediante el análisis de varianza (ANOVA) presentado en la tabla 10, en la cual se compara el cuadrado medio de cada efecto contra un estimado del error experimental, los efectos que presentan un valor de P menor a 0.05 serán, con un 95% de confianza, significativos en el comportamiento de la respuesta.

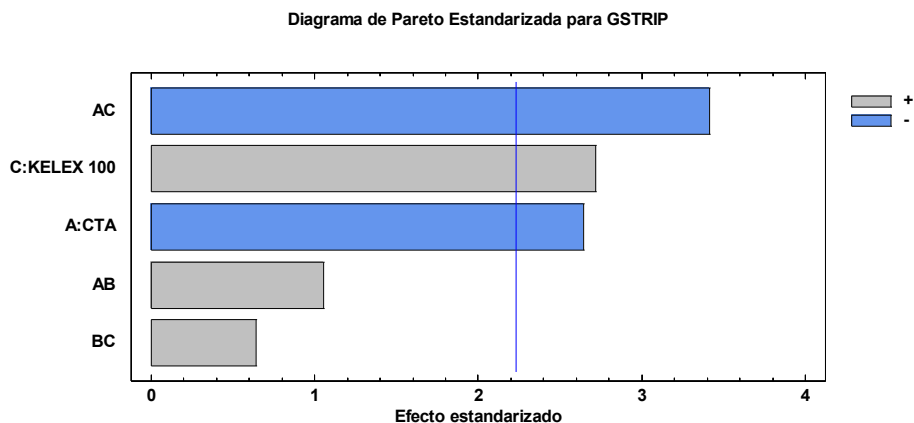


Figura 18. Diagrama de Pareto estandarizado para la función de ajuste G_{STRIP} después de la reducción del modelo.

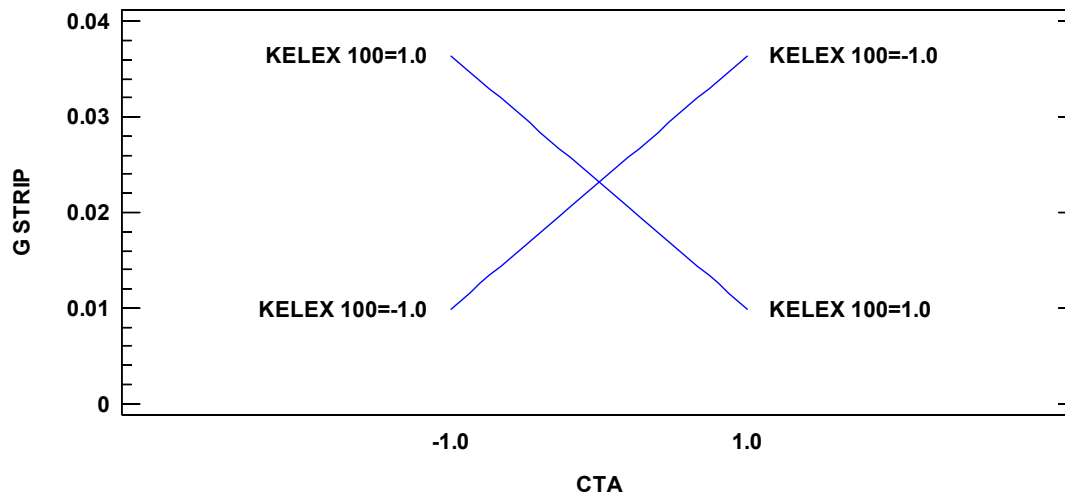
TABLA 10. Análisis de Varianza para G_{STRIP}

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:CTA	0.000845589	1	0.000845589	6.98	0.0247
C:KELEX 100	0.000894338	1	0.000894338	7.38	0.0217
AB	0.000134248	1	0.000134248	1.11	0.3174
AC	0.00141355	1	0.00141355	11.66	0.0066
BC	0.0000502786	1	0.0000502786	0.41	0.5340
Error total	0.00121204	10	0.000121204		
Total (corr.)	0.00455004	15			

R-cuadrada = 73.3621 por ciento
R-cuadrada (ajustada por g.l.) = 60.0431 por ciento
Error estándar del est. = 0.0110093
Error absoluto medio = 0.00603408
Estadístico Durbin-Watson = 2.19454 (P=0.7271)
Autocorrelación residual de Lag 1 = -0.103704

En la figura 19 se muestra la gráficamente el efecto de la interacción significativa entre [Kelex 100] y [CTA] en el comportamiento de la variable de respuesta G_{Strip} . En la figura 20 se muestra la gráfica de superficie de respuesta de para la variable G_{Strip} en función de los niveles de CTA y Kelex 100, se observa que la mejor respuesta (mayor valor de G_{Strip}) se alcanza cuando la composición de la membrana tiene bajas concentraciones de CTA y altas concentraciones de Kelex 100.

Gráfica de Interacción para G STRIP



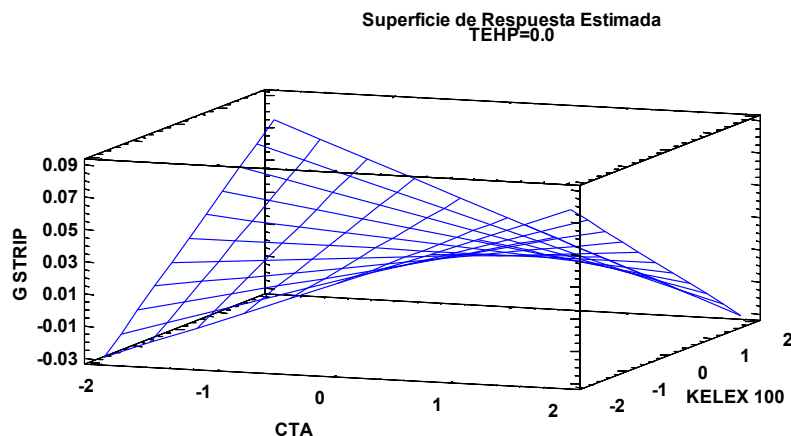


Figura 20. Superficie de respuesta para la función de ajuste G_{STRIP} después de la reducción del modelo, en función de la variación de CTA y Kelex 100 a TEHP constante=0.

Teniendo en cuenta que este análisis está directamente relacionado con los factores que afectan la recuperación del ion metálico en la fase receptora; es posible asociar estos resultados a las observaciones obtenidas respecto a la posición en la que se colocaba la membrana en la celda de transporte (5.1.1). La distribución de los componentes en la membrana es influenciada por las interacciones que se presentan en la interfase formada entre el vidrio de la caja Petri y la membrana o la interfase formada entre la membrana y el aire, durante su proceso de secado.

La composición aproximada del vidrio de una caja Petri marca PYREX es³³:

- Sílice80,6%
- Oxido de Sodio 4,2 %
- Oxido Bórico 12,6 %
- Alúmina 2,2 %

No contiene elementos del grupo alcalinotérreo, ni zinc, ni metales pesados.

Es probable que existan interacciones entre el CTA y la sílice de la caja Petri debido a la polaridad de ambos compuestos, determinada por el número y naturaleza de los grupos funcionales presentes en los mismos, y las interacciones intermoleculares que pueden presentarse entre los átomos del polímero y los átomos de la red cristalina de la sílice. Resultado de estas interacciones, permitirán la mejor distribución de la cantidad de CTA en la cara de la membrana expuesta al vidrio durante su proceso de secado. Estas interacciones explican el hecho de que las membranas debían ser previamente hidratadas para poder ser extraídas de la caja, dado que se encontraban fuertemente adheridas al vidrio lo cual provocaba que se rompieran.

El efecto en la distribución del CTA en esta cara de la membrana es, además, probablemente debido a la dirección y la velocidad de evaporación del disolvente durante el proceso de secado de la misma; es posible que la evaporación del disolvente sea más lenta y más homogénea en la interfase membrana-caja Petri, lo cual también provocaría una mejor distribución del CTA en esta cara de la membrana.

El diseño de experimentos muestra un efecto negativo mientras mayor sea la cantidad de CTA que se encuentre en la interfase de la membrana y la fase receptora; por lo tanto, su mejor distribución en esta cara (la expuesta directamente al vidrio de la caja Petri) permite minimizar el efecto asociado con su concentración (evitando la acumulación de mayor cantidad de CTA sólo en algunas partes de la membrana).

El efecto significativo de la interacción entre el CTA y el agente extractante Kelex 100 sobre la variable de respuesta G_{STRIP} , puede ser relacionado con la movilidad del complejo formado con el ion metálico y el Kelex 100 dentro de la membrana; el cual, como se muestra en un apartado posterior, puede salir de la membrana por efecto del pH en la fase receptora. Mientras mayor sea la interacción entre el Kelex 100 con el CTA, la movilidad del complejo dentro de la membrana se ve reducida y la extracción del analito en la fase receptora es mucho más lenta e incluso ineficiente. Este mismo efecto es provocado por la concentración de CTA en la membrana, además de favorecer su interacción con el agente extractante, la presencia de una gran cantidad de CTA o su acumulación en una parte de la membrana representa una zona de alta resistencia para la difusión complejo metálico a través de ella, provocando que la extracción de la especie de interés en la fase receptora sea mucho más lenta.

5.2.2.2 Modelo reducido para la fase donadora

El diagrama de Pareto del modelo reducido para la fase donadora se muestra en la figura 21. Se observa que sólo la interacción entre la concentración de Kelex 100 y la concentración del THEP tienen un efecto significativo sobre el comportamiento de la variable de respuesta. Mientras mayor sea su interacción se obtiene una mejor respuesta (valor de G_{FEED} mayor). Este efecto también se muestra en la figura 22 y se corrobora mediante el análisis de varianza presentado en la tabla 11, donde se observa que sólo el efecto provocado por la interacción [KELEX 100]-[TEHP] presenta un valor de P menor a 0.05, con lo cual se concluye que con un 95% de confianza el efecto es significativo en el comportamiento de la respuesta.

En la figura 23 se muestra la gráfica de superficie de respuesta para la variable G_{Feed} en función de los niveles de TEHP y Kelex 100, se observa que la mejor respuesta (mayor valor de G_{FEED}) se alcanza cuando la composición de la membrana tiene altas concentraciones de TEHP y altas concentraciones de Kelex 100.

Una de las principales explicaciones a este resultado es la movilidad del complejo formado en la interfase fase donadora-membrana, la cual como ya se mencionó anteriormente, se ve incrementada por la presencia de mayor cantidad de plastificante dentro de la membrana. Una mayor cantidad de plastificante permite una mejor movilidad del complejo a través de la membrana gracias a su habilidad para reducir las fuerzas intermoleculares atractivas entre las cadenas del sistema polimérico incrementando el flujo de la especie a través de la membrana debido a su efecto plastificante que convierte a la membrana en un mejor medio para el movimiento del acarreador¹⁹. Consecuencia de la mejor movilidad del complejo, la saturación de la interfase fase donadora-membrana disminuye permitiendo la complejación de los iones Ni (II) con las moléculas del acarreador, mientras el complejo formado difunde a través de la membrana hasta llegar a la interfase membrana | fase receptora para liberar al analito. Adicional a esto, un aumento de la cantidad de plastificante favorece la solvatación del complejo dentro de la membrana debido a que favorece una disminución de la constante dieléctrica del medio¹⁵.

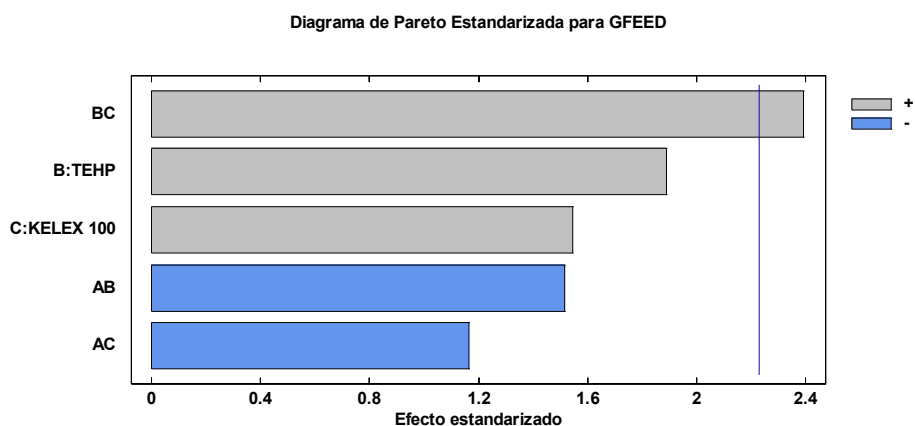


Figura 21. Diagrama de Pareto para la función de ajuste GF_{FEED} después de la reducción del modelo.

TABLA 11. Análisis de Varianza para GF_{FEED}

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
B:TEHP	191.443	1	191.443	3.57	0.0882
C:KELEX 100	128.098	1	128.098	2.39	0.1533
AB	122.988	1	122.988	2.29	0.1609
AC	72.9951	1	72.9951	1.36	0.2704
BC	306.835	1	306.835	5.72	0.0378
Error total	536.321	10	53.6321		
Total (corr.)	1358.68	15			

R-cuadrada = 60.5263 por ciento
R-cuadrada (ajustada por g.l.) = 40.7895 por ciento
Error estándar del est. = 7.32339
Error absoluto medio = 4.6332
Estadístico Durbin-Watson = 2.23351 (P=0.6387)
Autocorrelación residual de Lag 1 = -0.129372

Gráfica de Interacción para G FEED

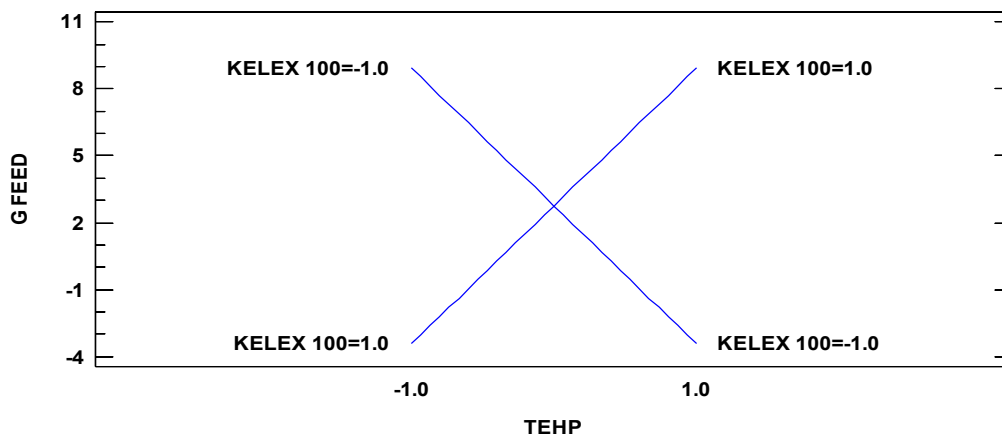


Figura 22. Gráfica de interacciones significativas para la función de ajuste G_{FEED} después de la reducción del modelo.

Superficie de Respuesta Estimada
CTA=0.0

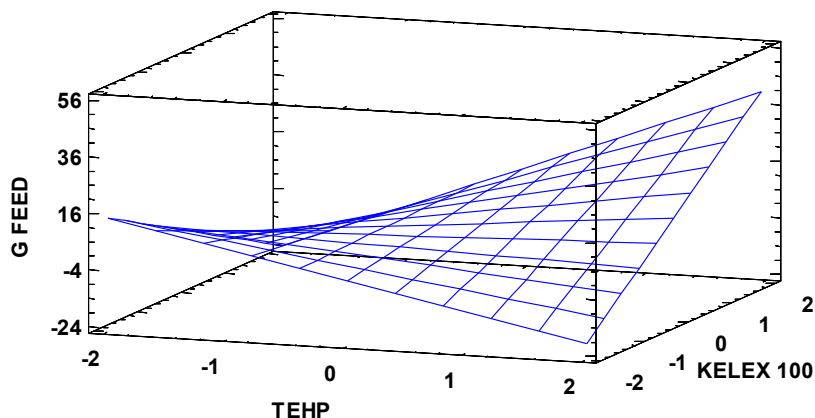


Figura 23. Superficie de respuesta para la función de ajuste G_{FEED} después de la reducción del modelo, en función de la variación de KELEX 100 y TEHP a CTA constante=0

5.2.3 Optimización de múltiples respuestas. Función deseabilidad

Posteriormente al análisis independiente de las dos variables de respuesta del diseño de experimentos, se realizó la optimización simultánea de ambas respuestas para encontrar la composición de membrana que permita maximizar el agotamiento de Ni (II) en la fase donadora y maximizar su extracción en la fase receptora, minimizando su retención dentro de la membrana en el menor tiempo de extracción. Este resultado se obtuvo maximizando la función deseabilidad normalizada para la cual el valor máximo es 1.

La figura 24, muestra la gráfica de contornos de superficie estimada a un valor constante de CTA (0) y con los diferentes niveles de Kelex 100 y THEP en valores codificados. Se incluyó la ubicación de cada una de las membranas utilizada en los experimentos del diseño para facilitar su ubicación dentro de la gráfica. Como se observa la membrana 11 se encuentra en la zona de mayor deseabilidad, tal como se resumen en la tabla 12, con una deseabilidad prevista de 0.705 y una observada de 0.998. En la gráfica de cubo para deseabilidad (Figura 25), se observa que dicho valor de deseabilidad se alcanza al valor más bajo en las coordenadas codificadas (-1,1,1) que corresponden al nivel de CTA, THEP y Kelex 100 respectivamente. Las variables reales son (0.0227g, 0.065g, 0.0675g) y corresponden a la composición de la membrana del experimento 11.

Se concluye que la composición de membrana óptima para el transporte de Ni(II) es la usada en el experimento 11.

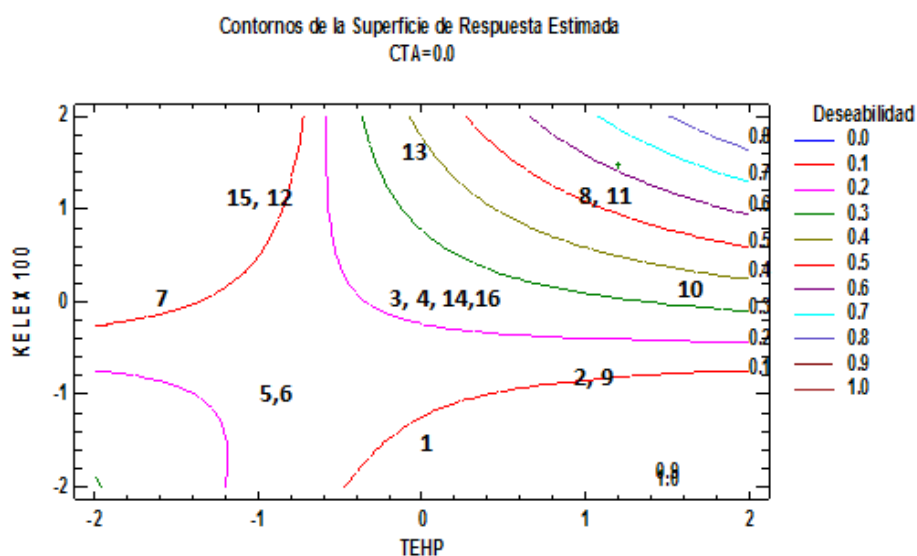
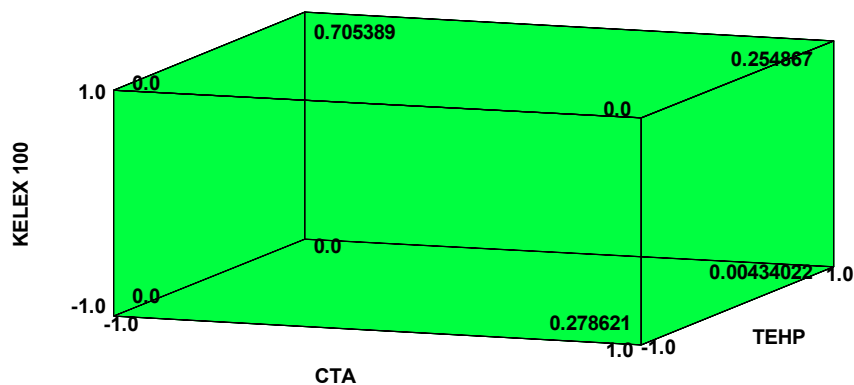


Figura 24. Gráfica de contornos de superficie de respuesta estimada para la función deseabilidad a valor constante de CTA (0) en valores codificados y la ubicación de cada una de las membranas del diseño de experimentos en la zona de deseabilidad correspondiente.

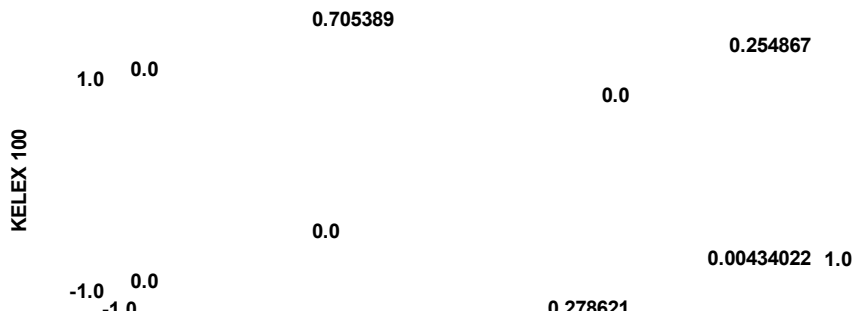
TABLA 12. Función deseabilidad: optimización de G_{FEED} Y G_{STRIP} como variables de respuesta simultánea.

Experimento	G_{FEED}	G_{STRIP}	Deseabilidad	Deseabilidad
			Prevista	Observada
1	0.147	0.0132	0.055	0.120
2	0.399	0.0195	0.004	0.160
3	0.272	0.027	0.290	0.192
4	-2.178	0.023	0.224	0.106
5	0.130	0.013	0.279	0.121
6	0.136	0.017	0.0	0.140
7	0.369	0.021	0.0303	0.167
8	9.295	0.025	0.255	0.330
9	0.260	0.004	0.0	0.0
10	0.845	0.020	0.315	0.170
11	37.067	0.065	0.705	0.998
12	0.0820	0.011	0.0	0.107
13	0.127	0.012	0.392	0.112
14	0.713	0.024	0.224	0.190
15	-3.658	0.065	0.0	0.00022
16	0.096	0.012	0.127	0.109

Gráfica de Cubo para Deseabilidad



Gráfica de Cubo para Deseabilidad



permitir una mejor distribución de los sitios activos de la membrana y una mejor movilidad de la especie dentro de ella debido a la reducción de la temperatura de transición vítrea y la resistencia de la PIM^{15,19}.

Se observó que el grosor de la membrana decrece con el incremento de plastificante y la disminución de CTA. La disminución del grosor de la membrana permitió obtener mayores porcentajes de extracción de Ni (II) debido al incremento de su permeabilidad.

5.3 Descripción de la membrana óptima del DDE

La composición de la membrana utilizada en el experimento 11 es 0.0227g CTA, 0.065g TEHP, 0.0675g KELEX 100, su grosor promedio es de (0.042 ± 0.0028) μm obtenido partir de 10 medidas alrededor del centro de la membrana. Sus características físicas permiten utilizarla en una celda de transporte y soportar medios ácidos (1M) sin romperse; así como, permanecer en buenas condiciones para extracciones sucesivas. Sin embargo; posiblemente que debido a la gran cantidad de plastificante contenido en la membrana se queda adherida al acrílico de la celda una vez que se desmonta el experimento de transporte, haciendo imposible su recuperación como una membrana completa.

Tres replicas de dicha membrana fueron preparadas y utilizadas en un experimento de transporte cuya eficiencia de extracción fue del $96 \pm 1.5\%$. El tiempo de extracción óptimo en los experimentos de transporte fue de 28 horas.

Una observación importante es que la membrana durante los experimentos de transporte toma una coloración blanquecina mostrada en la figura 26:

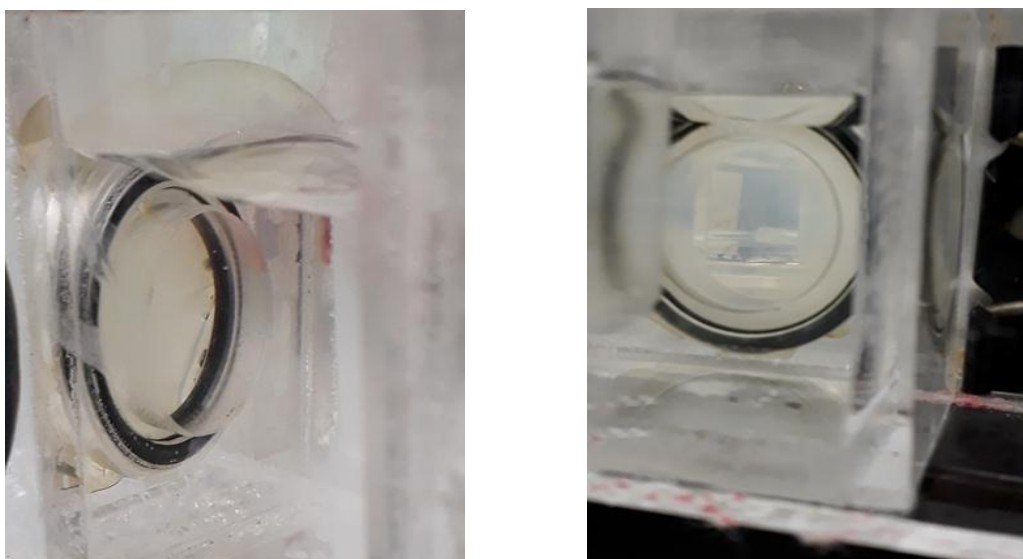
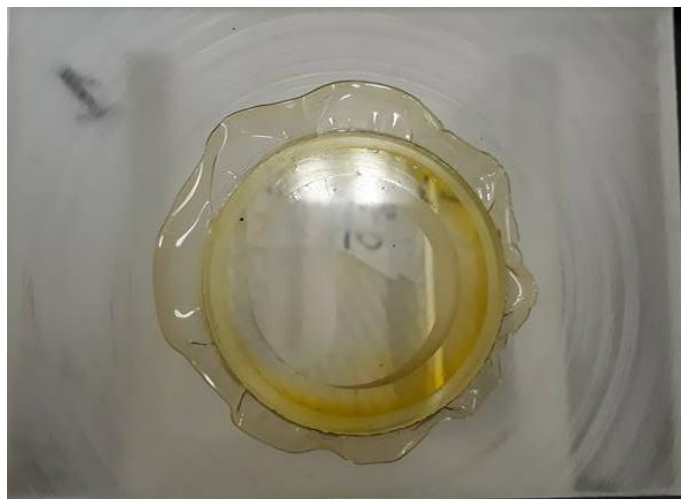


Figura 26. Aspecto de la membrana optimizada durante los experimentos de transporte para Ni(II) $1 \times 10^{-4} \text{M}$, fase donadora $[\text{MES}] = 1 \times 10^{-2} \text{M}$ pH= 6.5, fase receptora HCl pH=1.

Únicamente cuando la membrana toma dicha coloración el transporte es efectivo (esto sólo sucedió con las membranas 11 y 15 las cuales presentaron un alto rendimiento de extracción). Este hecho se corroboró con los experimentos de efecto de concentración inicial de Ni (II) en la fase donadora presentados en la sección 5.4; en donde se observó que, si la eficiencia de transporte era menor el color blanquecino era menos abundante y con los estudios de selectividad presentados en la 5.8 y llevados a cabo según lo descrito en 4.10: ya que en presencia de los iones concomitantes Cu (II) y Zn (II) la membrana tomaba una coloración blanquecina indicando el transporte de Ni (II) a través de ella, mientras que en presencia de Pb (II) apenas se distinguía un pequeño punto de estas características. Es importante destacar que este aspecto de la membrana desaparece unos segundos después de desmontar el experimento de extracción retomando su aspecto transparente inicial (figura 27); por lo cual, se puede decir que la coloración blanquecina no esta asociada a la precipitación de alguno de los componentes de la membrana.



Figuras 27. Aspecto de la membrana optimizada después de desmontar los experimentos de transporte (1 minuto después) para Ni (II) $1 \times 10^{-4} \text{M}$, fase donadora [MES] = $1 \times 10^{-2} \text{M}$ pH= 6.5, fase receptora HCl pH=1.

Es posible asociar el color blanquecino a la presencia de agua en la membrana³⁴, la cual puede actuar también como plastificante facilitando la difusión del complejo formado entre el extractante y el Ni (II) dentro de la membrana; incluso se propone que es parte de la esfera de solvatación del complejo dado que cuando el recobro del metal en la fase receptora es muy bajo o nulo, este aspecto no se presenta, esto es discutido con mayor detalle en la siguiente sección.

Una vez desmontando el experimento de transporte el agua sale de la membrana, regenerando la apariencia inicial de ésta. Debido a la rápida desaparición de este

aspecto fue imposible determinar una diferencia de peso significativa de la membrana antes y después del transporte, pero se puede suponer que la cantidad que permanece dentro de la membrana es baja y permanece constante durante todo el experimento; esto podría tomarse como un acondicionamiento de la membrana llevado a cabo después de aproximadamente 2 horas de extracción para los experimentos 11 (incluyendo sus replicas) y 15 (en este tiempo fue visible el aspecto blanquecino en los experimentos de transporte). Este tiempo de acondicionamiento se ve modificado en los experimentos de selectividad y efecto de la concentración inicial de Ni (II) en la fase donadora.

5.4 Estudio del efecto de la concentración inicial de Ni (II) en la fase donadora

Se evaluó el efecto de la concentración inicial de metal en la fase donadora, sobre la eficiencia de extracción obtenida en los experimentos de transporte utilizando la composición de membrana del experimento 11 (composición óptima del DDE).

Durante la realización de los experimentos preliminares (5.1) se notó que había una fuerte influencia de la concentración inicial de Ni (II) presente en la fase donadora, sobre la eficiencia de la extracción del metal en los experimentos de transporte. Dicha influencia era notable incluso con un ligero incremento sobre fijada 1×10^{-4} M. En este experimento la concentración inicial del ion metálico en la fase donadora fue variado en los siguientes valores: 5.1×10^{-5} M, 1.2×10^{-4} M, 1.53×10^{-4} M, 3×10^{-4} M, bajo las condiciones de experimentación descritas en 4.6. Cada experimento fue realizado por duplicado, encontrando una desviación estándar menor al 5% en cada punto de los perfiles de transporte.

La figura 28 muestra los perfiles de transporte de estos experimentos. Se puede notar que el incremento de la concentración inicial de Ni (II) provoca una caída del rendimiento de la extracción del metal en la fase receptora dado que el ion permanece mayoritariamente en la fase donadora. Este efecto puede ser explicado por la disminución del flujo del analito a través de la membrana con el incremento de su concentración en la fase donadora; así como, la saturación de la capa de difusión en la fase donadora por la mayor presencia de iones y contraiones en la disolución dificultando la movilidad del Ni (II) hasta la interfase formada con la membrana.

También es posible asociar este efecto a la saturación de los sitios activos del agente extractante dentro de la membrana y debido a que la difusión del complejo a través de la membrana es lento, esta saturación del agente extractante, induce una cinética más lenta de transporte a través de la membrana

La disminución de la concentración inicial del metal (5.1×10^{-5} M) favorece la eficiencia del transporte, obteniendo una eficiencia del (97 ± 0.7) % en 26 horas de extracción. En este caso, la disminución de la cantidad de metal inicial en la fase donadora disminuye la saturación de la capa de difusión de dicha fase y de los sitios activos de la membrana e incrementa el flujo del analito a través de la misma.

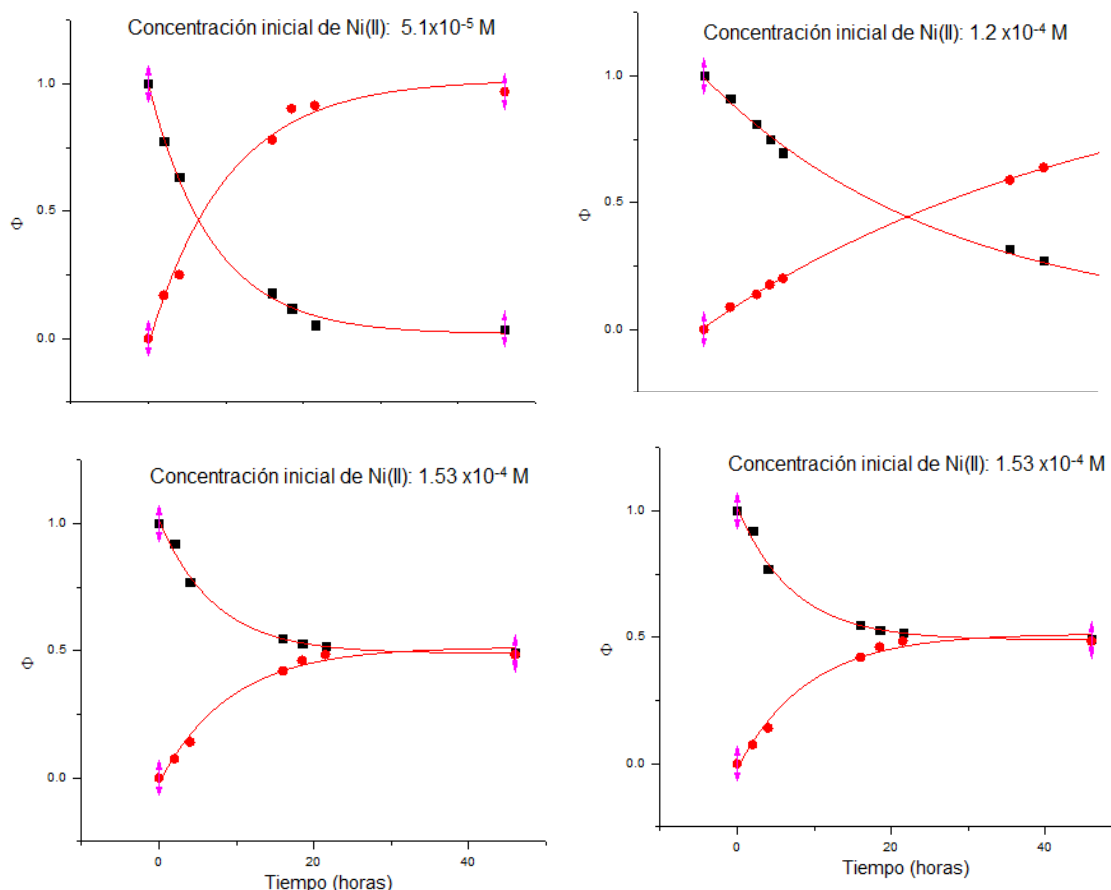


Figura 28. Perfiles de transporte de Ni(II) en fase donadora (cuadros) y fase receptora (círculos) utilizando como fase receptora $[\text{HCl}] = 0.1\text{M}$, $\text{pH} = 1.0$, como fase donadora $[\text{MES}] = 10^{-2}$ M, $\text{pH} = 6.5$ con diferentes concentraciones iniciales de Ni (II). Experimentos realizados a temperatura ambiente.

5.5 Estudio del efecto de pH

5.5.1 Efecto del cambio de pH en la fase donadora

Debido a que este estudio busca ser base de trabajos posteriores para la evaluación de la biodisponibilidad del Ni (II) en medios acuosos, es necesario considerar la variación de la concentración de protones que puede existir dependiendo de los diferentes cuerpos de agua. La variación del pH varía desde

5.0 hasta 8.0 dependiendo del lugar de muestreo⁴¹. La variación del pH inicial de la fase donadora fue realizada bajo las condiciones descritas en 4.6 .

Los resultados se muestran en la figura 29. Las figuras 54 y 55 del Anexo 1 se presentan el diagrama logarítmico y el diagrama de fracción de especie en medio de ácido acético/ acetato de sodio 10^{-2} M; se observa que la especiación del Ni (II) a pH=5 es prácticamente como ion libre Ni^{2+} . Así, la reducción sustancial del rendimiento de transporte a un valor de $(28 \pm 1.83) \%$ mostrado en la figura 29, es debido principalmente a la disminución del gradiente de protones entre la fase donadora y la fase receptora cuya importancia radica en que, dicho gradiente, representa la fuerza motriz del sistema. Este hecho explica también el perfil de transporte a pH=8 en el cual se obtiene un rendimiento del $(95.5 \pm 0.8) \%$ en 26 horas de extracción, este resultado esta principalmente asociado a la gran diferencia del gradiente de pH entre ambas fases.

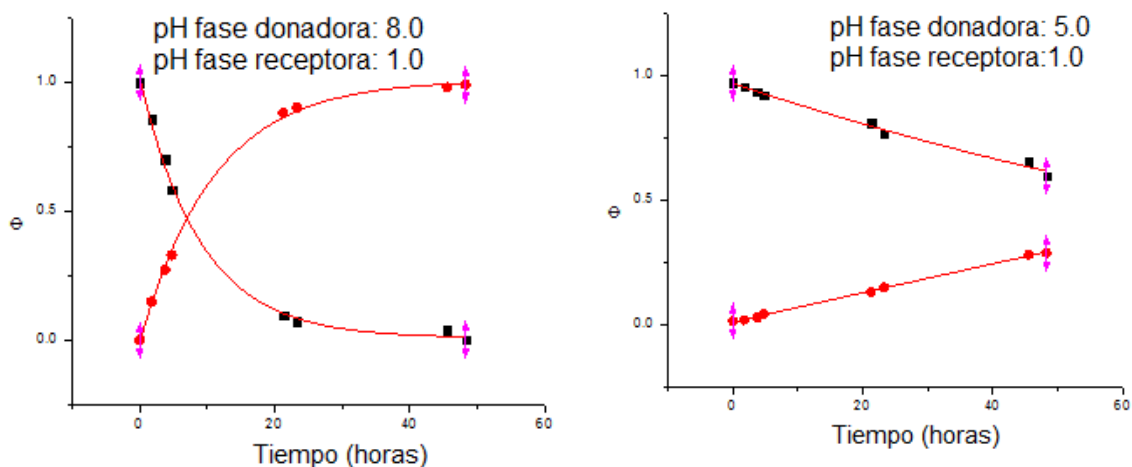


Figura 29. Perfiles de transporte de Ni (II) en fase donadora (cuadros) y fase receptora (círculos) utilizando la membrana de composición óptima utilizando como fase receptora $[HCl]= 0.1M$, $pH=1.0$, como fase donadora $[HCOOH/HCOO]= 10^{-2}$ M, $pH= 5$ (a) y $[TRIS]= 10^{-2}$ M, $pH= 8$. Experimentos realizados a temperatura ambiente.

5.5.2 Efecto del cambio de pH en la fase receptora

El efecto del pH de la fase receptora se evaluó en busca de conocer cuál es el pH adecuado para maximizar el transporte de ion metálico a través de la membrana. La figura 30 muestra los perfiles de transporte obtenidos a pH de 0 y 2 en la fase receptora:

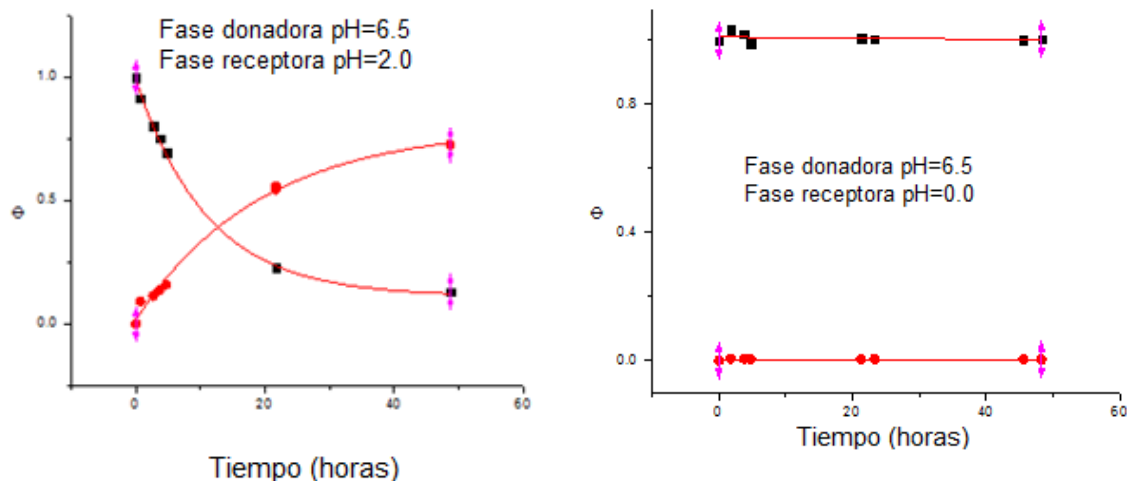


Figura 30. Perfiles de transporte en fase donadora (cuadros) y fase receptora (círculos) para la extracción de Ni (II) utilizando la membrana de composición óptima utilizando como fase receptora (a) [HCl] pH=2.0 (b) [HCl], pH=0, como fase donadora [MES]= 10^{-2} M, pH= 6.5. Experimentos realizados a temperatura ambiente.

De acuerdo con Bacynska M., et al¹⁸, es posible comprobar la hidrofiliicidad de las PIMs mediante la evaluación de los valores de ángulos de contacto. En su estudio los ángulos fueron medidos para PIMs compuestas de CTA y PVC como base polimérica, NPOE como plastificante y un liquido iónico Cyphos IL 167 como acarreador. En dichos experimentos, la fase donadora contenía [Zn (II)]= 1.5×10^{-3} M, 0.58 M HCl y una concentración de Cl^- constante e igual a 5 M ajustado con NaCl. Como fases receptoras fueron usadas disoluciones de NaCl, Na_2SO_4 y H_2SO_4 ; esta última presentó la mejor eficiencia en la extracción de Zn (II).

Una superficie es definida como hidrofóbica cuando los valores de ángulo de contacto son mayores a 90° , como resultado de sus experimentos Bacynska M., et al¹⁸ reportan que las membranas basadas en CTA y PVC son hidrofílicas dado que el valor de sus ángulos es menor a 90° y en efectos comparativos las membranas con CTA son más hidrofílicas que las de PVC.

Los altos porcentajes de extracción del metal usando membranas que contenían CTA, son atribuidos a su hidrofiliicidad ya que los cloro complejos de Zn (II) tienen un fácil acceso a la superficie de dichas membrana, lo cual facilita su extracción. En el ANEXO 1 en las figuras 43 y 44 se puede observar la especiación de Zn (II) para este sistema cuyo pH de la fase donadora es aproximadamente 0.24 (de acuerdo con la concentración de HCl reportada), en este caso la especie predominante es ZnCl_4^{2-} seguido del complejo ZnCl_3^- , los cuales pueden ser transportados través de la membrana al ser complejos aniónicos.

Esta afirmación de la hidrofiliicidad de las membranas también es propuesta y corroborada mediante la medición de ángulos de contacto por Upitis A. et al.³⁴ en membranas utilizando PVC como base polimérica.

El agente extractante Kelex 100 posee grupos funcionales ácidos y básicos cuyos valores de pKa han sido reportados en la literatura³ 7.34; $4.4 < pka_1 < 4.9$, $9.8 < pka_2 < 11.9$ de tal forma que la especiación del extractante en la interfase donadora y receptora depende de las condiciones experimentales usadas.

Utilizando un diagrama de zonas de predominio con base en los valores de pKa reportados (figura 31); se puede decir que, el extractante en las condiciones de pH existentes en la interfase fase donadora | membrana (pH= 6.5) se encuentra como una molécula neutra, mientras que en la interfase fase receptora | membrana (pH=1.0) el agente extractante se encuentra como una molécula con carga positiva.

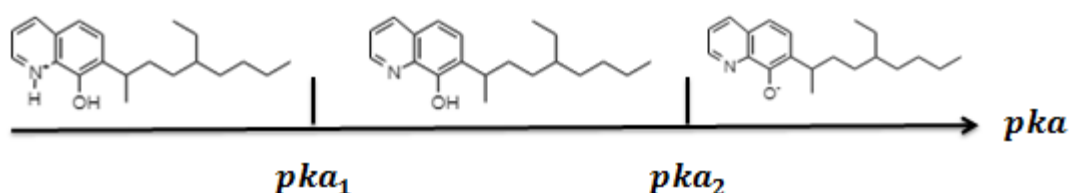


Figura 31. DZP para el Kelex 100.

Es posible que el comportamiento observado para el cambio de pH de la fase receptora de pH=1 a pH=0, sea debido a la protonación del extractante en la interfase membrana-fase receptora y a que, como consecuencia de la posible hidrofiliicidad de la membrana basada en CTA, una alta concentración de H^+ puede ingresar a la membrana y protonar al nitrógeno del ligante dentro de la misma, favoreciendo la pérdida del ligante protonado de la membrana hacia la fase receptora. Es posible que parte del ligante protonado pueda permanecer dentro de la membrana provocando cambios estructurales de la misma que podrían ser la causa de la coloración amarilla (figura 32) que toman las membranas en este experimento. Como consecuencia de esto último, la formación del complejo de Ni(II), su internalización y transporte a través de la membrana es imposible.

La cantidad de iones Cl^- y H^+ que posiblemente ingresen a la membrana cuando la concentración de ambos iones es 10 veces menor (pH=1), es más baja que a pH=0; de tal forma que las moléculas de extractante protonadas pueden estar sólo en la interfase membrana-fase receptora. Y de ser el caso, la cantidad de extractante solubilizado por la protonación de la molécula en la interfase, es prácticamente despreciable y por tanto, no llega a afectar la movilidad y actividad del extractante en la membrana, teniendo buenos rendimientos en el transporte.

Estas hipótesis pueden ser apoyadas por observaciones cualitativas realizadas en el laboratorio y mostradas a continuación:

Durante la experimentación en la celda de transporte la membrana se torna de color muy amarillento al contacto inmediato con HCl 1M (figura 32):

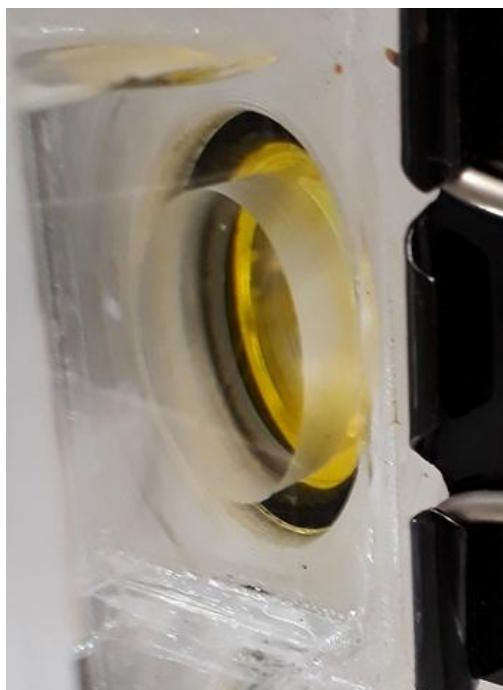


Figura 32. Aspecto de la membrana durante el experimento de transporte de Ni (II) utilizando la membrana de composición óptima, como fase receptora HCl pH=0, como fase donadora [MES]= 10^{-2} M, pH= 6.5.

Con el fin de observar la influencia de Cl^- y H^+ se tomaron 3 membranas preparadas con la composición óptima y se sumergieron dentro de una disolución de HCl 1M, NaCl 1M y HNO_3 1M, los resultados se muestran en la figura 33.

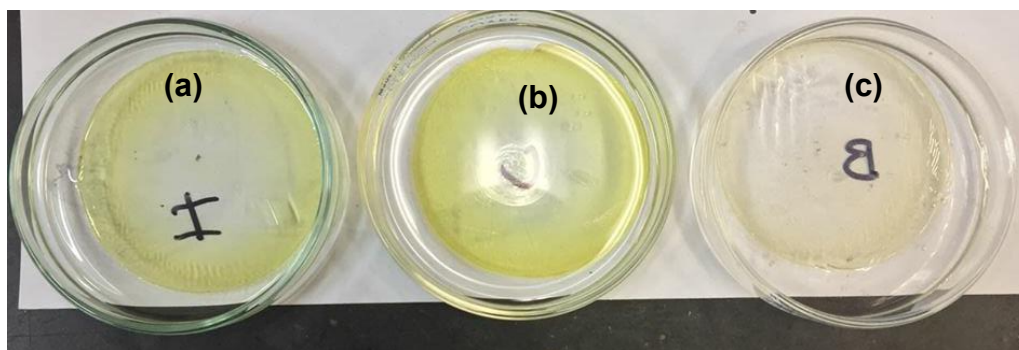


Figura 33. Membranas de composición óptima en contacto con una disolución (a) HNO_3 1M, (b) HCl 1M, (c) NaCl 1M.

Se puede observar que las membranas en presencia de ácido (HCl o HNO_3), toman una coloración amarilla que llega al tono y apariencia de la membrana mostrada en la figura 32. En cambio para la membrana con NaCl no se observa un

cambio de coloración; lo cual, es indicio de que el fenómeno que sucede en la membrana involucra necesariamente la presencia de una alta concentración de protones ya que sólo la presencia del ion Cl^- , probablemente, no genera algún cambio significativo en la membrana.

Un efecto adicional a lo anteriormente propuesto, es que los enlaces éster en la columna vertebral de la celulosa del polímero son susceptibles de hidrólisis en condiciones de pH extremos, por ejemplo medios muy ácidos^{5,42}, lo cual puede alterar la estructura, distribución y permeabilidad de la membrana afectando la eficiencia de transporte.

Por otro lado, la disminución de la cantidad de protones en el medio $\text{pH}=2$ (10 veces menor, al pH óptimo de la fase receptora) provoca una disminución en el gradiente de protones asociado directamente con la fuerza motriz del transporte; como consecuencia el rendimiento fue de $(72.7 \pm 1.9) \%$ como se observa en la figura 30.

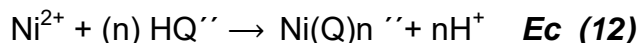
5.6 Mecanismo de transporte de Ni (II) a través de la PIM

5.6.1 Extracción líquido-sólido

Con el objetivo de elucidar el mecanismo por el cual el ion metálico es extraído a través de la PIM utilizando el agente extractante Kelex 100, se realizaron experimentos de extracción líquido-sólido, según lo descrito en la sección 4.8, mediante los cuales es posible determinar la estequiometría del compuesto de coordinación formado entre el ion metálico y el agente extractante.

Como primer paso se debe saber que en las condiciones de la fase líquida ($[\text{MES}] = 10^{-2}$ a $\text{pH}=6.5$), el ion metálico Ni^{2+} representa la especie más abundante en el diagrama de fracción de especie presentado en el Anexo 1. Es importante mencionar que en este tipo de extracciones el acarreador funciona como agente complejante de la especie metálica formando un compuesto de coordinación estable dentro de la membrana.

La extracción de Ni (II) es llevada a cabo de acuerdo con la ecuación 12, considerando que sólo una especie predominante del metal esta presente en la fase de la membrana:



Donde HQ'' representa al KELEX 100 y $\text{Ni}(\text{Q})_n''$ al compuesto de coordinación ambos dentro de la membrana; bajo este esquema la constante de extracción esta dada por la siguiente expresión:

$$K_E = \frac{[Ni(Q)n'] [H^+]^n}{[HQ']^n [Ni^{2+}]} \quad \text{Ec (13)}$$

Mientras que el coeficiente de distribución D se define como:

$$D = \frac{[Ni(Q)n']}{[Ni^{2+}]} \quad \text{Ec (14)}$$

La sustitución de la ecuación 14 (Ec 14) en la ecuación 13 (Ec 13), resulta en:

$$K_E = \frac{D[H^+]^n}{[HQ']^n} \quad \text{Ec (15)}$$

Despejando D de la ecuación anterior se obtiene que:

$$D = \frac{[HQ']^n K_E}{[H^+]^n} \quad \text{Ec (16)}$$

La expresión logarítmica del coeficiente de distribución es:

$$\text{Log } D = n \text{ Log } [HQ'] + \text{log } K_E - \text{log } n + \text{pH} \quad \text{Ec (17)}$$

Esta expresión puede ser ajustada a una línea recta de la forma $Y=mX+b$, se puede observar que un gráfico de $\log D$ contra $\log [HQ']$ dará como resultado una línea recta donde la pendiente m representa el coeficiente estequiométrico del esquema de distribución planteado.

La figura 34 presenta el gráfico $\log D=f(\log [Kelex 100])$, se incluye la ecuación del modelo de ajuste así como los límites de confianza al 95%. Cada punto de la recta representa el promedio de cada medición por duplicado, encontrándose una desviación estándar menor al 5% de cada uno de ellos.

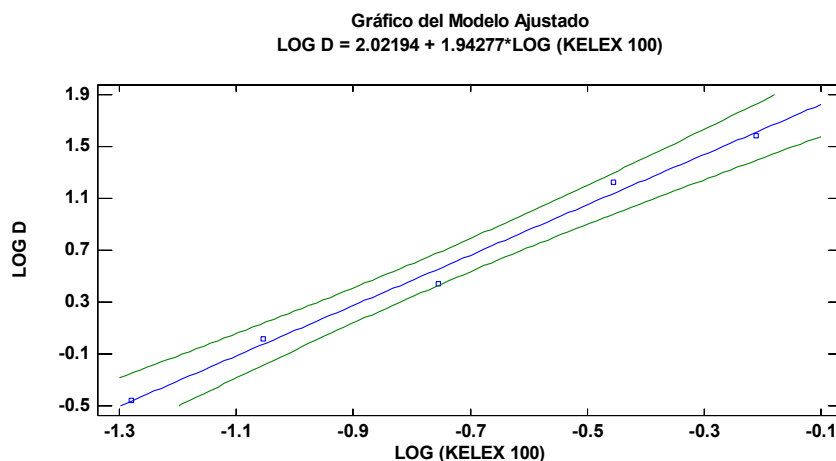
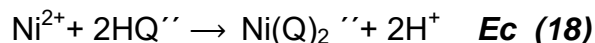


Figura 34. Gráfico del modelo ajustado para la extracción líquido sólido usando la composición de membrana óptima.

La pendiente obtenida de este gráfico indica que la relación estequiometría del compuesto de coordinación formado en la membrana es 1:2. Por lo tanto la reacción de extracción es:



5.6.2 Caracterización de las fases donadora y receptora por UV-VIS

Para poder proponer un mecanismo de transporte para el Ni (II) a través de la PIM es necesario tener en cuenta sus propiedades químicas: el Ni^{2+} es un ion con configuración electrónica $[\text{Ar}] 3d^8$ que de acuerdo con la teoría de campo de los ligandos, los orbitales d pueden romper su degeneración por el campo electrostático creado en presencia de diferentes ligantes. La repulsión originada por ellos hace incrementar la energía de los orbitales provocando un mayor desdoblamiento de los niveles de energía.

El Ni^{2+} es capaz de formar un compuesto de coordinación cuyo desdoblamiento de los orbitales d depende de las distorsiones provocadas por la presencia del ligante; puede formar compuestos de geometría molecular octaédrica, tetraédrica o de plano cuadrado en busca de minimizar la repulsión entre los ligantes y maximizar su estabilidad.

Diferentes colores característicos asociados a las geometrías de los compuestos de coordinación de Ni^{2+} se presentan dependiendo de la diferencia energética ΔE entre los orbitales d del metal una vez que perdieron su degeneración. Los complejos de color amarillo son asociados a geometrías plano cuadrado mientras que los complejos azul-verde son relacionados con geometrías octaédricas³⁵.

Una forma de caracterizar un compuesto de coordinación puede ser mediante la medición de susceptibilidad magnética, cuyo valor dependerá de si el complejo es paramagnético (con electrones desapareados) o diamagnético (electrones apareados). Para ello la muestra debe ser un polvo suficientemente fino para ser compactado en el tubo propio de la balanza de susceptibilidad magnética. Para el caso de las PIMs, este último requerimiento no es posible de cumplir debido a sus propias características (son un tipo de membranas líquidas) que al tratar de pulverizarlas toman un aspecto líquido.

Otra técnica de caracterización es la espectroscopia de UV-VIS, mediante el análisis de espectros electrónicos que son resultado de transiciones electrónicas entre diferentes niveles energéticos.

En los espectros de UV-Visible de un compuesto de coordinación es posible identificar las bandas asociadas a las transiciones electrónicas permitidas por reglas de espín entre los diferentes niveles de energía resultado del desdoblamiento de los orbitales *d* a causa del campo impuesto por los ligantes. También es posible observar bandas asociadas a transiciones prohibidas entre los niveles energéticos del metal, aunque generalmente su intensidad es baja.

Dentro de la región ultravioleta se observan las transiciones $\pi-\pi^*$ y $n-\sigma^*$ debidas a los anillos aromáticos y del par electrónico de átomos donadores como lo son O y N. En la región visible e infrarrojo próximo se observan las bandas atribuidas a las transiciones d-d del metal.

Durante el desarrollo experimental se notó que algunos de los tubos de centrifuga en donde se tomaban las muestras del experimento de transporte (4.1), después de unos días comenzaban a pintarse de color amarillo; al tener mayor cuidado en la observación, se pudo identificar que sólo los tubos que contenían las muestras de la fase receptora tomaban dicha coloración; la cual incremento una vez que se logró recuperar más del 90% del ion en dicha fase.

La primer suposición fue que había una perdida del agente extractante de la membrana debido a su alta concentración en la misma; sin embargo, una vez sintetizadas las membranas se dejaron varios días sobre papel para observar si realmente el KELEX 100 era exudado de la membrana, lo cual, no se observó.

Debido a la coloración de los tubos, se concluyó que las muestras se podían caracterizar mediante espectroscopia de UV-Visible, dado que el Kelex 100 presenta bandas características asociadas a transiciones del tipo $\pi-\pi^*$ debido a los enlaces conjugados presentes en su estructura.

La caracterización de las muestras de ambas fases por UV-visible se llevo a cabo según lo descrito en la sección 4.9.1. Se debe mencionar que debido a que estas mediciones no se hicieron con fines cuantitativos; no fue necesario hacer diluciones de la muestra para lograr trabajar en absorbancias menores a 1, donde

se asegura la linealidad de la ley de Lambert-Beer y por lo tanto, es posible cuantificar al analito en la muestra. Únicamente se buscó identificar las bandas características de cada espectro y observar los posibles cambios debido a la formación del compuesto de coordinación.

En la figura 35, se presenta el espectro de UV-Visible para las fases donadora y receptora del experimento de transporte número 11, en el cual se obtuvo una eficiencia de transporte del 96%. Como puede observarse en el espectro de la fase receptora (figura 35 a), existe la presencia de una especie que presenta una transiciones del tipo $\pi-\pi^*$ ($\lambda=204$ nm y 257 nm) y que pueden ser asociadas a los enlaces conjugados de los anillos del ligante. En el espectro de la fase receptora se observa la ausencia de dicha especie y al comparar estas figuras es posible pensar que la diferencia puede deberse a la presencia del ligante o la existencia de un complejo formado entre el Kelex 100 y el metal, en la fase receptora (pH=1).

La variable que distingue la composición de ambas fases es la concentración de protones en el medio; la fase donadora presento un valor de pH=5.5 al final del experimento de transporte y la fase receptora un valor de pH \approx 1.0. Se puede notar claramente que el pH es el factor clave involucrado en la diferencia de ambos espectros.

En este sentido, si la especie que se encuentra en la fase receptora es un compuesto de coordinación; éste debe ser un complejo cargado de tal forma que pueda solubilizarse en la fase receptora, si la especie es sólo el ligante (Kelex 100) de igual forma debería estar protonado para poder ser solubilizado en la fase receptora.

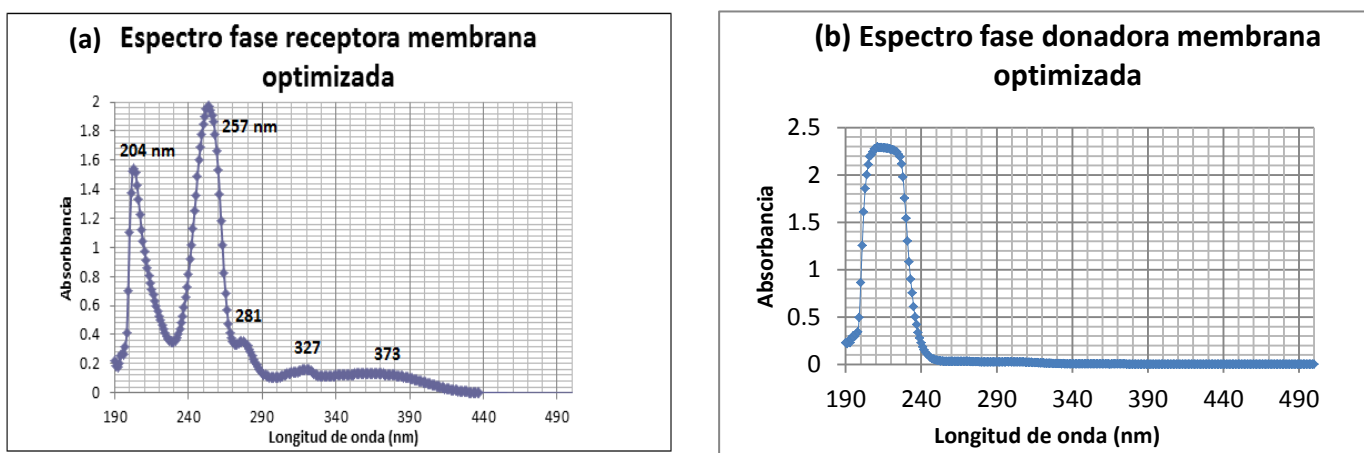


Figura 35. (a) Espectro de UV-Vis para la fase receptora del experimento de transporte utilizando la composición de membrana óptima (disolución acuosa de [HCl]= 0.1M, pH=1.0), (b) Espectro de UV-Vis para la fase donadora de la membrana optimizada (disolución acuosa de [MES]= 10^{-2} M, pH= 6.5). Espectros obtenidos a temperatura ambiente.

Masalovich M et al.³⁶, reportan la caracterización del compuesto de coordinación de Ni (II) con 8 hidroxiquinolina mediante la caracterización del ligante por espectroscopia de UV-Visible. En la figura 36, se pueden observar los espectros para el ligante y el complejo: El espectro del ligante libre (Hqol) presenta una banda intensa en $\lambda=310$ con $E=4300$ L/mol cm en cloroformo (1) y con $E=4800$ L/mol cm en acetronitrilo (2), la cual corresponde a una transición tipo $\pi-\pi^*$ dentro del ligante. En este estudio se mostró que la formación del complejo provoca cambios en el espectro UV/Vis del ligante: la banda de alta intensidad $\pi-\pi^*$ presenta un desplazamiento en el espectro del complejo a $\lambda= 340$ nm en ambos disolventes (con $E=4560$ L/(mol cm) en cloroformo (3) y $E=4060$ L/(mol cm) en acetronitrilo (4)). Adicionalmente cada espectro del complejo presenta una nueva banda en $\lambda=390$ con $E=3470$ L/(mol cm) en acetronitrilo y $\lambda=455$ nm $E= 2130$ L/(mol cm), que es explicada por la complejación del ligante con el metal.

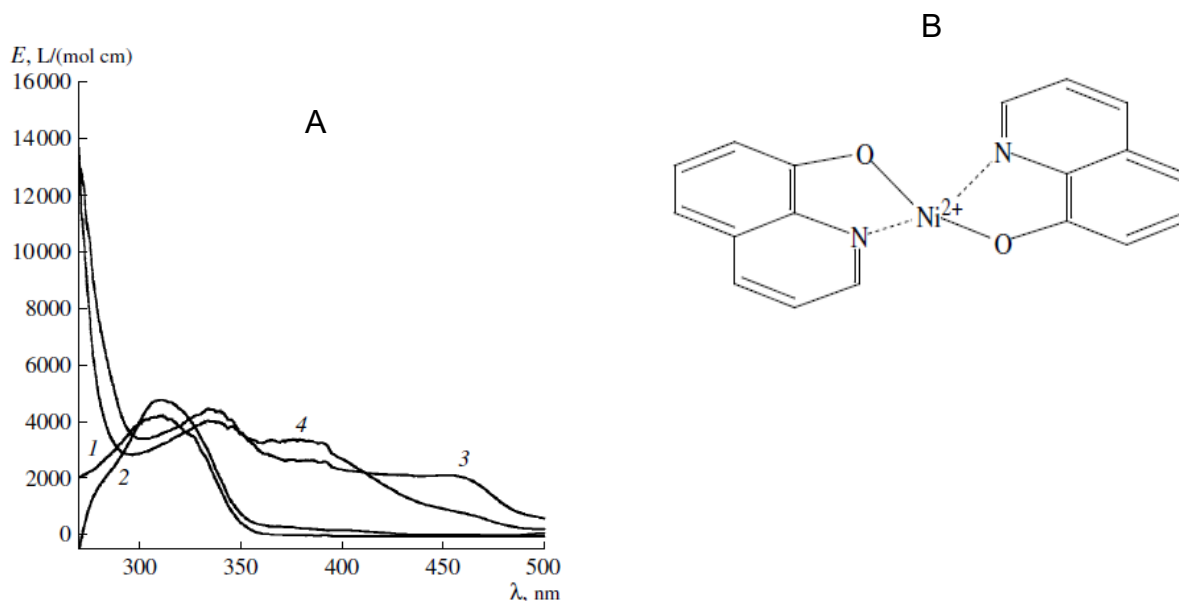


Imagen 36. (A) Espectro de UV/Vis a $T=25^{\circ}\text{C}$ de (1,2) 8-hidroxiquinolina en (1) CHCl_3 y (2) CH_3CN y de (3,4) compuesto de coordinación $[\text{Ni}(\text{qol})_2]$ en (3) CHCl_3 y (4) CH_3CH : Compuesto= $1 \times 10^{-4}\text{M}$ $T=293\text{K}$, (B) Estructura del compuesto de coordinación $[\text{Ni}(\text{qol})_2]$. Tomado de Masalovich M et al.³⁶

Tal como se realizó en el estudio anteriormente mencionado³⁶, es posible obtener el espectro de UV-Visible para el ligante Kelex 100, bajo las condiciones de en las que fue obtenido el espectro de la fase receptora mostrado en la figura 35 ($\text{HCl}=0.1\text{M}$). Ambos espectros pueden ser comparados para corroborar su similitud o diferencia, si ambos espectros presentan las mismas bandas se puede asegurar que la especie que se encuentra solubilizada en la fase receptora es el ligante.

En busca de elucidar qué especie existe en la fase receptora de los experimento de transporte, se realizó la solubilización del ligante Kelex 100 en medio ácido (4.9.2) y la síntesis del compuesto de coordinación (4.9.3) y una muestra de ambas disoluciones fue caracterizada por UV-Visible en las mismas condiciones descritas en 4.9.1. Los espectros obtenidos se muestran en la figura 37.

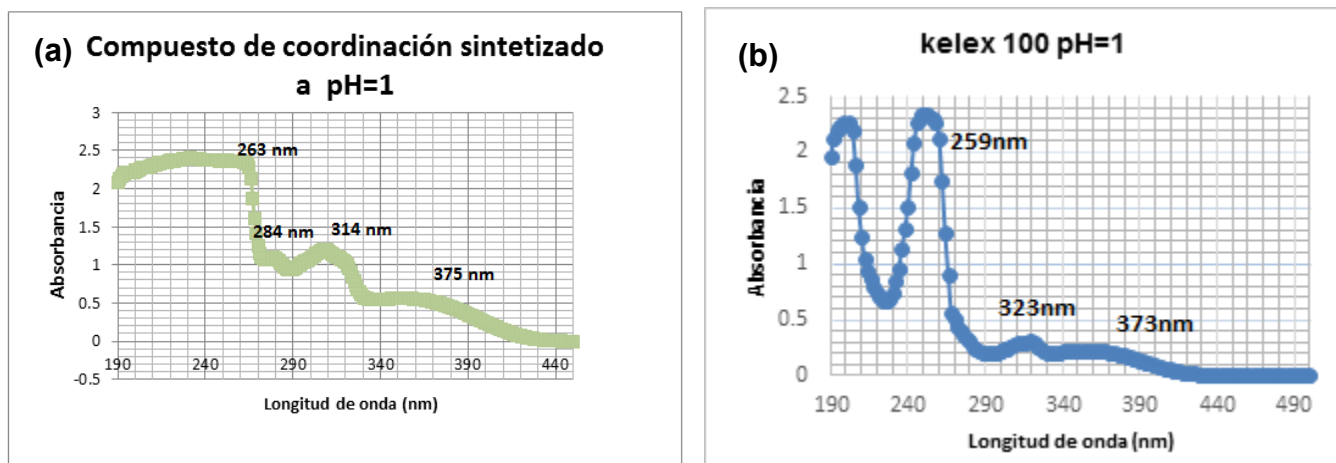


Figura 37. (a) Espectro de UV-Vis para el compuesto de coordinación sintetizado utilizando Kelex 100 como ligante y Ni (II) como centro metálico en medio ácido. (b) Espectro de UV-Vis para Kelex 100 solubilizado en medio ácido. Espectros obtenidos a temperatura ambiente.

En el espectro del ligante en medio ácido (figura 37 b) se observan nuevamente dos bandas en la región de 190-260 nm, estas bandas son atribuibles a las transiciones electrónicas del tipo $\pi-\pi^*$ y un máximo en $\lambda=323$ nm que es consecuencia de la conjugación de la molécula. Sin embargo, no se encuentra ninguna banda en $\lambda\approx 280$ nm como aparece en los espectros de la fase receptora (figura 35 a) y de compuesto de coordinación sintetizado (figura 27 a). Esta nueva banda puede ser atribuida a una transferencia de carga del metal al ligante como consecuencia de la formación de un compuesto de coordinación. La ausencia de bandas por encima de 400 nm, que podrían ser asociadas a las transiciones d-d del metal, puede ser explicada a un bajo coeficiente de absorción molar en el medio, por lo cual son necesarias concentraciones muy altas para ser observadas.

En los de la figura 37 se pueden observar un comportamiento similar al reportado por Masalovich M. et al.³⁶, respecto al espectro de Kelex 100 en medio ácido, se observa que existe un desplazamiento de la banda con $\lambda=323$ nm hacia $\lambda=314$ nm y aparece una nueva banda a $\lambda=284$ nm en el espectro de la figura 37 (a) debido a la formación del complejo.

Se observa que las bandas del complejo sintetizado y las presentes en la fase receptora se encuentran en las mismas longitudes de onda y presentan formas similares, por tanto, se puede decir que la especie presente en ambas disoluciones es la misma. En el espectro del complejo sintetizado se observa una zona de la saturación del equipo desde $\lambda= 190$ nm hasta $\lambda= 263$ nm, se tomó la decisión de no diluir ésta disolución dado que la banda de $\lambda= 284$ nm podría perder intensidad de tal forma que parezca imperceptible.

Con esta información es posible suponer que el complejo formado dentro de la membrana es protonado en la interfase membrana-fase receptora en lugar de intercambiar al catión metálico por un protón y es solubilizado en la fase receptora.

Adicionalmente, se notó que existe una relación proporcional entre la absorbancia de las bandas del espectro obtenido de la muestra de la fase receptora después de los experimentos de transporte y la cantidad de Ni (II) recuperado en dicha fase. Esto fue concluido mediante la caracterización de muestras de diferentes fases receptoras obtenidas mediante experimentos de transporte con membranas de distintas composiciones y se comprobó que la intensidad de las bandas depende completamente del recobro del metal en la fase receptora. Este efecto se puede observar en la figura 38 que muestra el espectro de ambas fases (donadora y receptora) de un experimento de transporte con un 35% de recobro, se nota que la absorbancia de todas las bandas del espectro es mucho menor respecto a las bandas presentes en la figura 35 donde el porcentaje de recobro fue del 96%. Este hecho podría utilizarse para cuantificar la cantidad de Ni (II) en la fase receptora mediante espectroscopia de UV-Vis, sólo si es posible contar con un estándar del complejo que permita generar curvas de calibración.

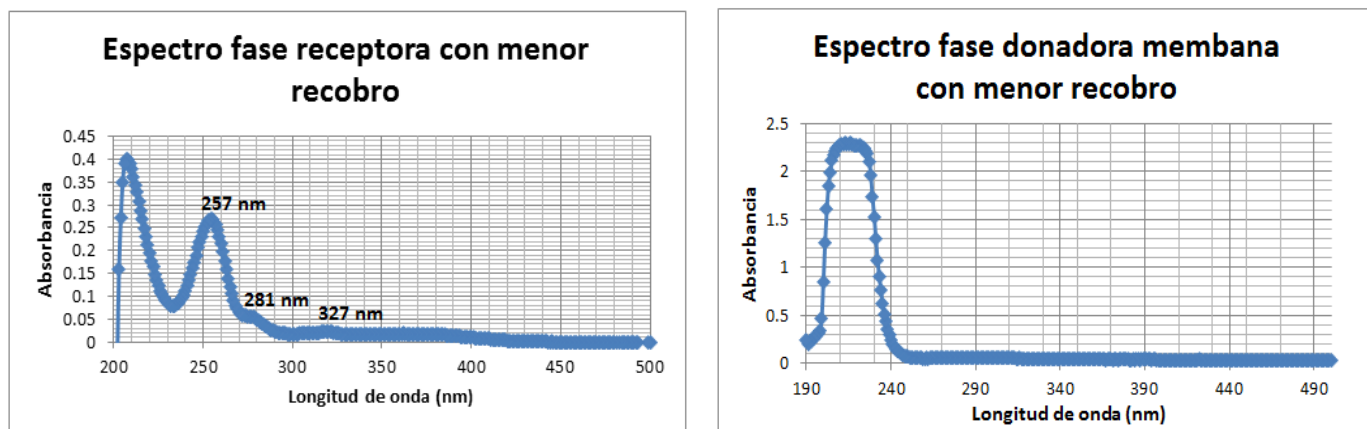


Figura 38. (a) Espectro de UV-Vis para la fase receptora de una membrana con 35% de recobro ($[HCl]= 0.1M$, $pH=1.0$), (b) Espectro de UV-Vis para la fase donadora de una membrana con 35% de recobro ($[MES]= 10^{-2} M$, $pH= 6.5$). Espectros obtenidos a temperatura ambiente.

Es importante mencionar que se intentó caracterizar una membrana de composición óptima antes de ser usada en experimentos de transporte como blanco y una membrana de la misma composición después del experimento de transporte. Así como, la membrana utilizada en el experimento con un recobro del 35% y su blanco correspondiente por espectroscopia de infrarrojo, en busca de encontrar diferencias en la intensidad de las bandas asociadas al extractante debido a su pérdida después de los experimentos de transporte por la razón anteriormente discutida. Sin embargo; debido probablemente a que la cantidad de extractante perdido en el experimento es muy poca no se lograron notar diferencias significativas en los espectros

5.6.3 Propuesta de mecanismo de transporte

Con la información obtenida (5.6.1 y 5.6.2) y su análisis, es posible realizar una propuesta de mecanismo de transporte para Ni (II) mediante el uso de una PIM de composición porcentual: 14.63% CTA, 41.88% TEHP, 43.49% Kelex 100, utilizando como fases donadora 100 mL de una disolución 1×10^{-4} M Ni (II) en $[\text{MES}] = 1 \times 10^{-2}$ M pH=6.5 y 100 mL de una disolución de HCl pH=1 como fase receptora.

El mecanismo de transporte propuesto se muestra en la figura 39. A continuación se explica cada uno de los pasos implicados en él.

- El catión metálico difunde a través del bulto de la fase donadora hacia la capa de difusión y hasta llegar a la interfase fase donadora-membrana.
- El catión metálico es complejado por el ligante (Kelex 100) en la interfase de fase donadora-membrana, en este paso se encuentra involucrada una constante de formación para el complejo cuyo valor debe ser suficientemente grande de tal forma que el complejo formado es altamente estable incluso en medios ácidos. Gareil et al.⁴⁰ reporta la constante de estabilidad (formación) de los complejos de Ni (II) con 8 hidroxiquinolona $\log K_{f1} = 11$ $\log K_{f2} = 10.5$, las cuales deberían ser mayores para el complejo formado entre el Ni (II) y la 7-(4-Etil-1-Metiloctil)-8-Hidroxiquinolona para permitir su estabilidad a pH=1.0.

Es posible suponer que en la interfase fase donadora-membrana existe un intercambio de un protón de cada ligante por un átomo de Ni (II) debido a que en todos los experimentos se encontró una disminución del valor de pH en la fase donadora menor a la unidad.

- El complejo metal-acarreador formado en la interfase es transportado a través de la membrana (NiQ_2''). Debido a la coloración blanquecina que toma la membrana sólo si existe un transporte eficiente del metal, es posible proponer que el complejo formado es estabilizado mediante moléculas de agua, ya sea unidas mediante un enlace covalente coordinado formando un complejo con estructura geométrica que podría ser octaédrica u octaédrica deformada (el octaedro es alargado en el eje z aumentando las distancias metal ligando en ese eje y disminuyendo la repulsión metal ligante) ó como una esfera de solvatación externa del complejo facilitando su difusión a través de la membrana (en la figura 39, la presencia de moléculas de agua se simboliza como un círculo azul). Se sugiere que este es el paso determinante del proceso de transporte de Ni (II) en el sistema de estudio; ya que al ser un catión de tamaño pequeño complejado con un

ligante muy grande que presenta efectos estéricos y su movilidad será reducida.

Se propone que el mecanismo de transporte del complejo dentro de la membrana es del tipo: acarreador móvil debido a la ausencia del umbral de percolación característico del mecanismo de transporte del tipo acarreador encadenado.

- Debido a la estabilidad del complejo formado metal-ligante, su constante de disociación es muy pequeña de tal forma que no es posible disociarlo por el intercambio del centro metálico a cambio de un protón de la fase receptora por cada ligante y el complejo es protonado. En este paso esta involucrada una constante de acidez para el sistema que probablemente será pequeña, dado que el complejo es estable en su forma protonada.
- Finalmente el complejo protonado $[Ni(HQ)_2]^{2+}$ es solubilizado en la interfase membrana | fase receptora y difunde desde la interfase hasta el bulto de la fase receptora.

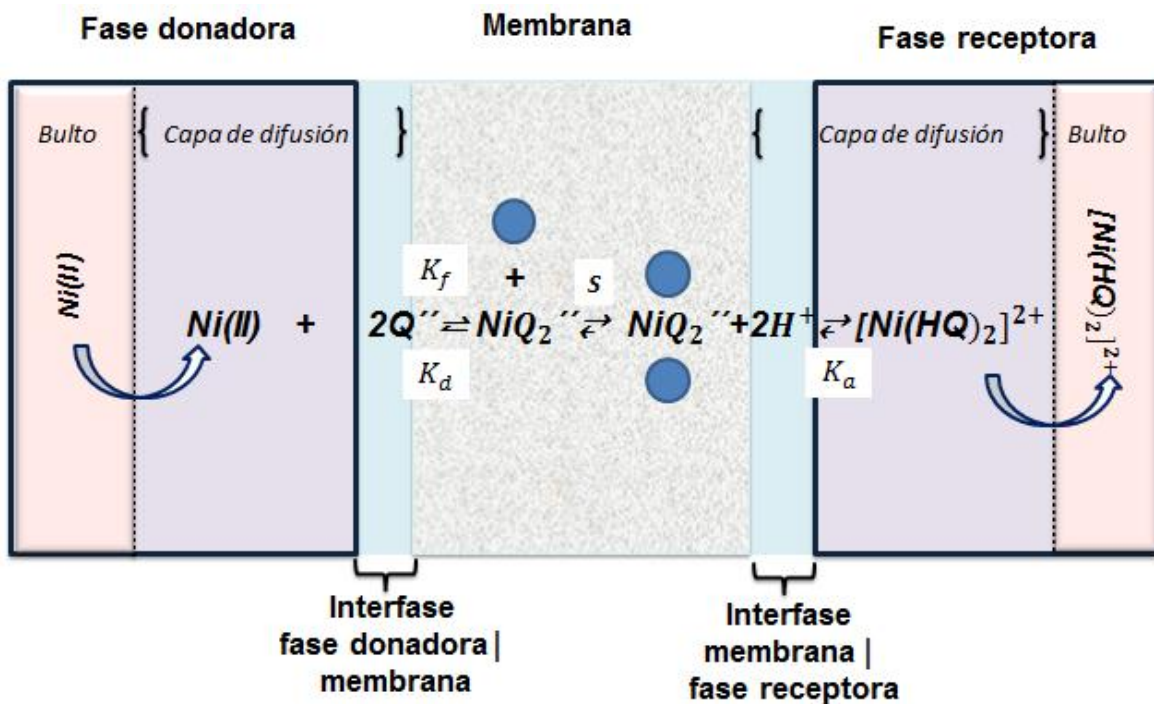


Imagen 39. Mecanismo de transporte propuesto para Ni (II) mediante el empleo de la PIM, las moléculas de agua en este caso son representadas simbólicamente mediante un círculo azul.

La figura 40 presenta (a) la estructura propuesta de los complejos formados en el interior de la membrana (NiQ_2) y (b) el complejo protonado y solubilizado en la fase receptora $[\text{Ni}(\text{HQ})_2]^{2+}$.

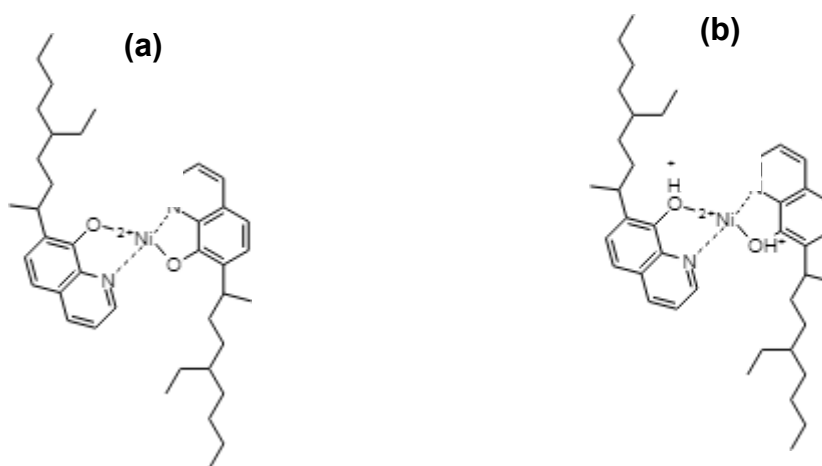


Figura 40. (a) Complejo transportado en el interior de la membrana, (b) complejo solubilizado en la fase receptora HCl pH=1.

5.7 Estudios de estabilidad de la membrana

Para comprobar la estabilidad de la membrana optimizada se realizaron extracciones sucesivas con la misma membrana renovando ambas fases; donadora y receptora, los resultados se muestran en la figura 41.

La principal explicación a este resultado esta asociada a la pérdida de extractante durante cada ciclo de extracción. Como se mencionó anteriormente, el complejo de NiQ_2 que difunde a través de la membrana, es probablemente protonado en la interfase formada entre la membrana y la fase receptora a pH=1, formando un complejo cargado que es solubilizado en dicha fase y estabilizado por la presencia de aniones cloruro que forman parte de la esfera de coordinación externa del complejo. Como es de esperarse y se muestra en el análisis del diseño experimental (5.2), la cantidad de Kelex 100 presente en la membrana es fundamental para lograr un porcentaje de extracción alto; en este sentido la pérdida continua de extractante durante cada ciclo de extracción disminuye la eficiencia del transporte en el cuarto ciclo de extracción.

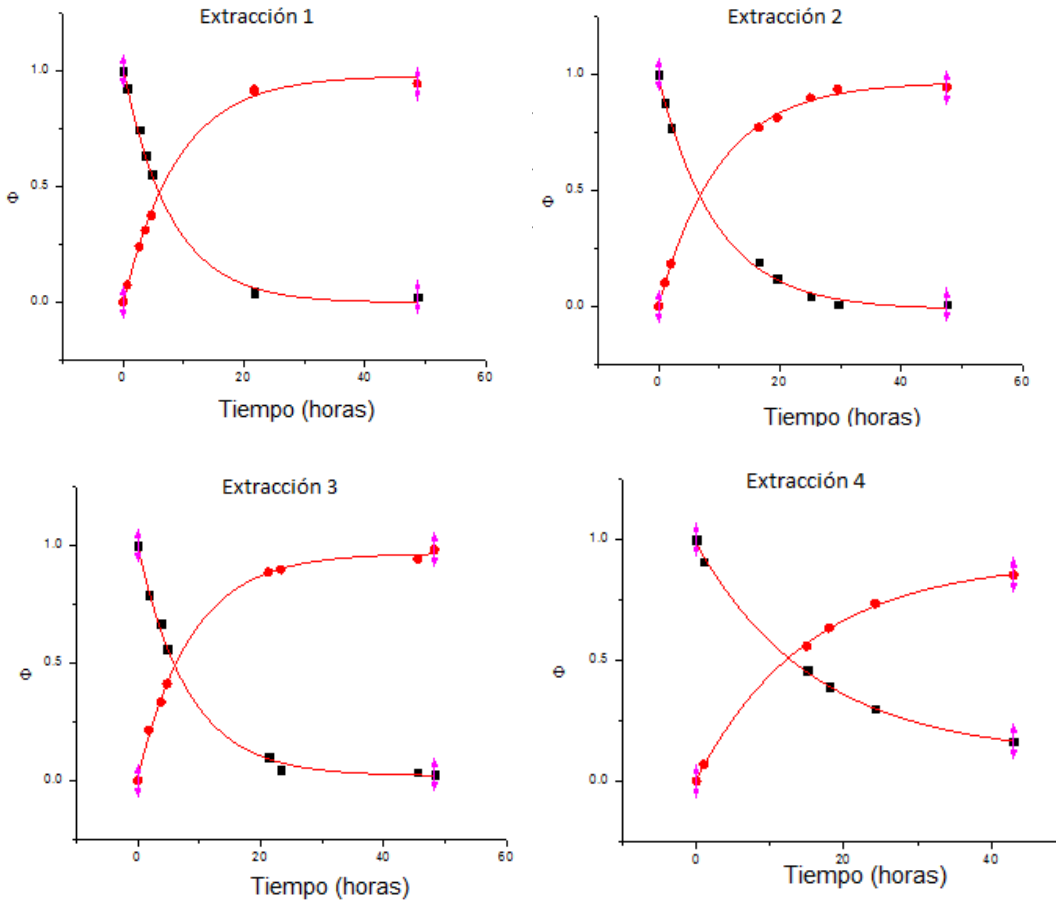


Figura 41. Perfiles transporte en fase donadora (cuadros) y fase receptora (círculos) para extracciones sucesivas utilizando una membrana de composición óptima. Como fase receptora HCl pH=1, como fase donadora [MES]= 10^{-2} M, pH= 6.5 [Ni(II)]= 1×10^{-4} M. Experimentos realizados a temperatura ambiente.

5.8 Estudios de selectividad

El estudio de selectividad se realizó con el objetivo de evaluar el efecto algunos cationes concomitantes presentes en la fase donadora sobre el transporte de Ni (II) utilizando la composición de membrana del experimento 11 (membrana óptima del DDE), la elección de los cationes y las condiciones de transporte se describen en 4.10.

Los perfiles de transporte obtenidos de estos experimentos se presentan en la figura 42. Se puede observar que la presencia de los iones seleccionados representa un efecto fuerte en la eficiencia del transporte de Ni (II) en las condiciones de estudio.

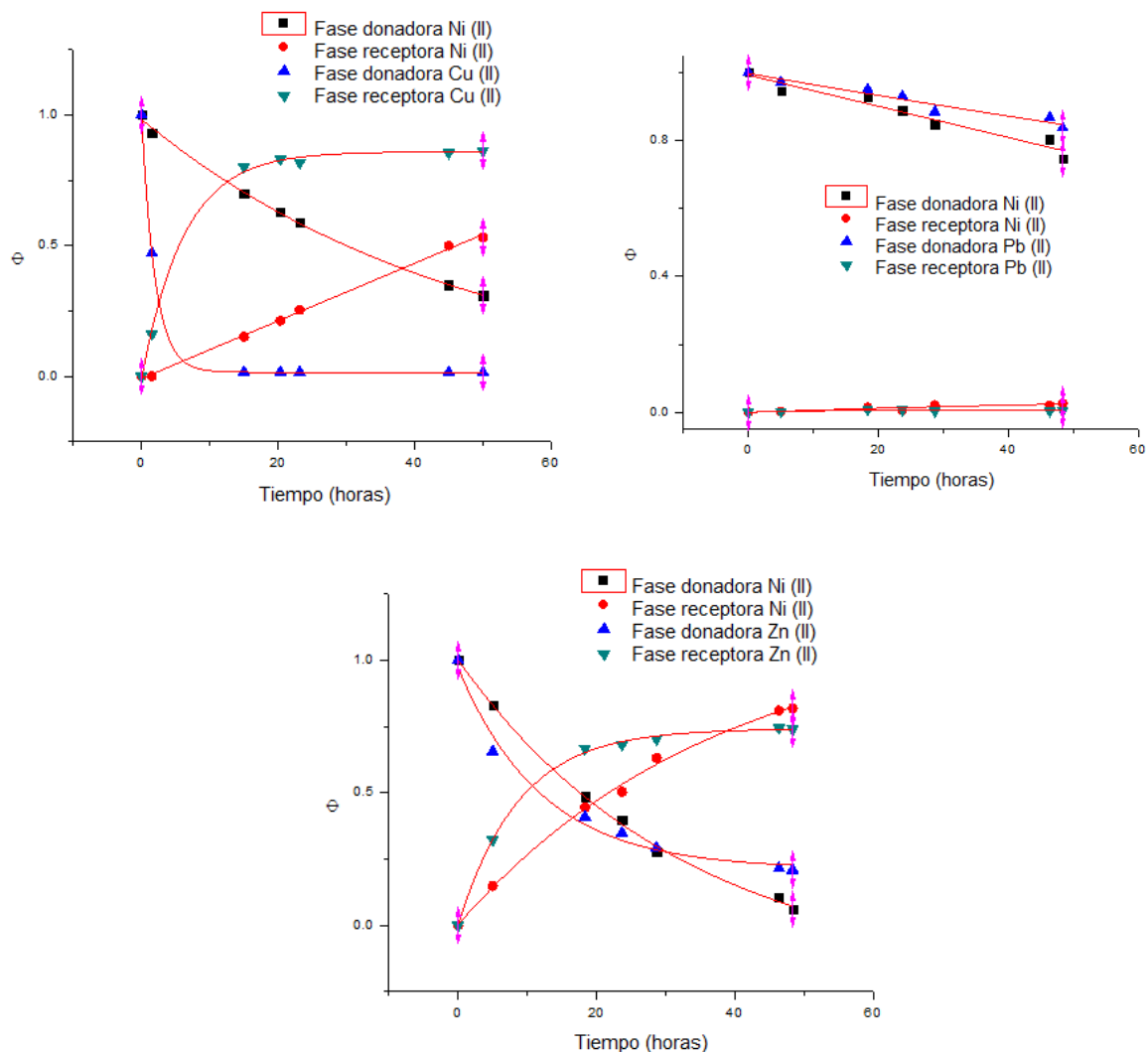


Figura 42. Perfiles de transporte en presencia de 1×10^{-4} M de iones concomitantes (Cu(II), Pb(II) y Zn (II)) en fase donadora (cuadros) y fase receptora (círculos) utilizando la composición de membrana óptima, fase receptora HCl pH=1, fase donadora [MES]= 10^{-2} M, pH= 6.5 y [Ni(II)]= 1×10^{-4} M. Experimentos realizados a temperatura ambiente.

La eficiencia del transporte de Ni (II) disminuye en presencia de cada uno de los tres cationes después de 48 horas de extracción. En presencia de Cu (II) se obtiene un recobro del (53 ± 2.81) % para Ni (II) y (80.2 ± 2.41) % para Cu (II). En presencia de Pb (II) no hay extracción de Ni (II), ambos iones son retenidos dentro de la membrana en los siguientes porcentajes: (24.1 ± 1.87) % para Ni (II) y un (14.2 ± 2.4) % para Pb (II). Y en presencia de Zn (II), se obtiene un (81 ± 1.82) % de recobro para Ni (II) y un (72.7 ± 2.6) % de recobro para Zn (II).

Debido a la presencia de átomos de oxígeno en el agente extractante Kelex 100 y a su gran tamaño; la afinidad de éste por cationes metálicos pesados y de transición aumenta, por lo cual, se espera un fuerte competencia entre los iones concomitantes y el Ni (II) por los sitios activos del extractante en la membrana, lo que explica su baja selectividad en las condiciones de extracción utilizadas (4.10).

Sin embargo, por la misma razón mencionada, la interacción del Kelex 100 con cationes alcalinos y alcalinotérreos disminuye, esperando que la membrana óptima presente una alta selectividad con este tipo de cationes concomitantes en esas mismas condiciones.

En la figura 43, se puede observar que la selectividad de Kelex 100 por diversos cationes metálicos en este estudio de extracción líquido-líquido, además del pH, también es función del tamaño de los iones. Los cationes mucho más pequeños presentan las más bajas selectividades, tal es el caso de los iones más pequeños mostrados en la figura 40, Mg y Mn. Este comportamiento es debido principalmente a la inestabilidad de los complejos formados entre iones pequeños y ligantes grandes que presentan, en consecuencia, constantes de formación mucho más bajas. En este sentido es posible comprender la fuerte competencia mostrada en los perfiles de transporte para la extracción de Ni (II) en presencia de los iones concomitantes seleccionados debido a la similitud en los radios iónicos de cada uno: Cu^{2+} : 87 pm, Ni^{2+} 83 pm, Zn^{2+} 88 pm y a su gran diferencia de tamaño respecto a Pb^{2+} 119 pm³⁸.

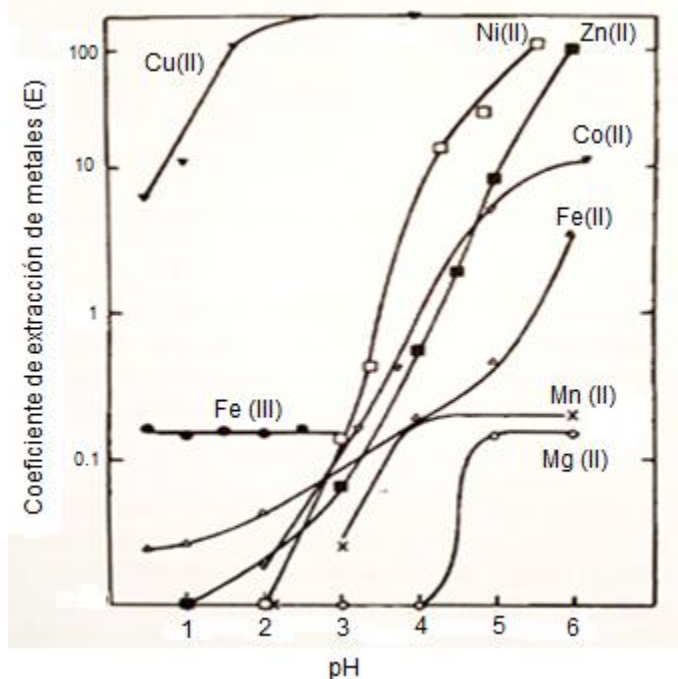


Figura 43. Extracción selectiva de iones metálicos por Kelex 100 como función de pH desde 0.5 hasta 6.0. Relación de fases 3:1 (acuosa: $[M]=5\text{g/L}$, orgánica Kelex 100=0.5M, tiempo=5 minutos. Tomado de Ritcey, G.M. and Ashbrook, A. W. (1984). Solvent extraction. Principles and applications to process metallurgy Part I. Elsevier⁴³.

La geometría del complejo es consecuencia del desdoblamiento de los orbitales *d* de cada uno de los iones en presencia de diversos ligandos, del número de electrones en la capa de valencia de cada ion, su tamaño y el tipo de ligante (entre

otros factores). Es posible que la cinética lenta de transporte del Ni (II) se deba a un coeficiente de difusión bajo del complejo que se forma y difunde en la membrana, debido a la geometría adopta en este medio. Como se mostró en el mecanismo de transporte, la presencia de agua en la membrana es necesaria para lograr el transporte eficiente de níquel posiblemente debido a que las moléculas de agua mejoran la estabilidad del complejo dentro de la membrana pero incrementan su volumen haciendo más lenta su movilidad, caso contrario al perfil de transporte del cobre, por ejemplo.

Los resultados de los perfiles de transporte para la membrana optimizada coinciden con los mostrados en la extracción líquido-líquido a un valor de pH=6.0 (aproximado al usado en la fase donadora), considerando la gran cantidad de Kelex 100 que fue necesaria para mejorar la eficiencia del transporte de Ni (II), es posible pensar que el comportamiento de ambos sistemas no sea distante y se presente una mayor preferencia por el transporte de Cu (II) en lugar de Ni(II) y una preferencia mayor de Ni (II) en presencia de Zn (II).

Por otro lado, en presencia de Pb (II), ambos iones permanecen prácticamente en la fase donadora. Es posible atribuir este resultado a la presencia de los iones plomo en la disolución; dado que su tamaño relativo es mucho mayor al níquel (radio iónicos: $Ni^{2+} = 83 \text{ pm}$, $Pb^{2+} = 119 \text{ pm}$), provoca una saturación de la capa límite de difusión formada entre el seno de la solución donadora y la membrana, dificultando completamente la movilidad del níquel hacia la interfase fase donadora-membrana. Además de ello, en el perfil de transporte se observa que existe una retención de ambos iones dentro de la membrana, lo cual puede ser explicado por la saturación de los sitios activos de la misma por los complejos de los iones Ni(II) y Pb (II). En este sentido, es posible suponer que el complejo formado entre el Pb (II) y el Kelex 100 presenta un coeficiente de difusión muy bajo dentro de la membrana y en consecuencia, la saturación de los sitios activos presentes en la interfase de la fase donadora-membrana permanece prácticamente constante durante todo el transporte y la movilidad del complejo de Ni (II) con Kelex 100 se ve completamente reducida debido a la presencia del complejo de plomo.

6. CONCLUSIONES

Mediante el Diseño Central compuesto $2^2 +$ estrella se logró preparar una membrana polimérica de inclusión para la extracción de Ni (II) en medios acuosos a una concentración inicial del ion metálico de $1 \times 10^{-4} \text{ M}$, utilizando como agente extractante un producto comercial (Kelex 100). La composición de la membrana fue: 41.88% de Tris (2-etilhexil) fosfato (TEHP) como agente plastificante, 14.63% de Triacetato de Celulosa (CTA) como base polimérica y 43.49% de Kelex-100. La una eficiencia del transporte fue del $(96 \pm 1.5) \%$ en 28 horas de extracción.

La interacción entre el agente extractante y el plastificante representa el único factor de efecto significativo sobre la variable de respuesta G_{FEED} para la fase donadora una mayor interacción entre ambos factores presenta un efecto positivo

sobre la variable de respuesta. Para la fase receptora se presentaron 3 factores cuyos efectos son estadísticamente significativos en el comportamiento de la variable de respuesta G_{STRIP} : una mayor interacción entre el CTA y el Kelex 100 representa un efecto negativo para la respuesta, el incremento de la concentración de Kelex 100 provoca un efecto positivo y el incremento de la concentración de CTA un efecto negativo.

Se pudo verificar la estabilidad de la membrana durante 3 ciclos de extracción continua sin modificaciones significativas sobre la eficiencia de extracción. Se mostró que después del tercer ciclo de extracción hay una caída en la eficiencia del transporte, obteniéndose un 85% de recobro del metal después de 48 horas de extracción. Este hecho es debido a la pérdida de extractante de la membrana; a consecuencia, de la posible solubilización en la fase receptora del complejo formado en la membrana.

Se comprobó la influencia de la concentración inicial del ion metálico en la fase donadora. Un ligero incremento en la concentración inicial sobre 1×10^{-4} M del ion metálico en dicha fase reduce la eficiencia de su extracción; este efecto es proporcional ya que mientras más alta era concentración de Ni (II) más bajo era el porcentaje de extracción.

Se mostró que no hay transporte de Ni (II) cuando el pH de la fase receptora es cero; mientras que la eficiencia de transporte cuando la fase receptora tiene un pH=2 es de (72.7 ± 1.9) %. Ambos resultados fueron obtenidos después de 48 horas de extracción.

Respecto a el efecto de pH de la fase donadora se mostró que a pH=8 se obtiene un (95.5 ± 0.8) % de recobro después de 26 horas de experimentación, mientras que a pH=5 la eficiencia de extracción es del (28 ± 1.83) % después de 48 horas de extracción.

Se corroboró que la estequiometria del complejo formado en la interfase fase donadora-membrana y transportado dentro de la membrana es 1:2 y que es necesaria la presencia de moléculas de agua dentro de la membrana para lograr el transporte eficiente del ion metálico. Con esto se corrobora, al mismo tiempo, la hidrofiliidad de la membrana.

La caracterización de las fases donadora y receptora muestra que posiblemente el complejo formado en la membrana para la extracción de Ni (II) es solubilizado en la fase receptora debido a un efecto de pH. Esto permite concluir que la constante de global de formación del complejo es suficientemente alta para permitir la estabilidad del complejo mixto en medio ácido.

Ante la presencia de iones concomitantes Cu (II), Zn (II) y Pb (II) en la matriz de la fase donadora la membrana mostró una baja selectividad por el ion objetivo; la eficiencia del transporte de Ni (II) disminuye en presencia de cada uno de los tres

cationes metálicos después de 48 horas de extracción. En presencia de Cu (II) se obtiene un recobro del (53 ± 2.81) % para Ni (II) y (80.2 ± 2.41) % para Cu (II). En presencia de Pb (II) no hay extracción de Ni (II), ambos iones son retenidos dentro de la membrana en los siguientes porcentajes: (24.1 ± 1.87) % para Ni (II) y un (14.2 ± 2.4) % para Pb (II). En presencia de Zn (II), se obtiene un (81 ± 1.82) % de recobro para Ni (II) y un (72.7 ± 2.6) % de recobro para Zn (II).

Finalmente, se puede decir que la lenta cinética de extracción es una de las principales dificultades del sistema de estudio, donde el paso determinante esta asociado al transporte del complejo a través de la membrana donde se supone que existe un coeficiente de difusión relativamente bajo para el complejo.

7. PERSPECTIVAS

- Evaluar el efecto de la fuerza iónica de las disoluciones de ambas fases en el transporte de Ni (II) utilizando la membrana composición de membrana óptima, en busca de corroborar si la adición de un electrolito soporte permite mejorar el flujo y la cinética de transporte del ion objetivo.
- Evaluar la selectividad de la membrana en presencia de metales alcalinos y alcalinotérreos; así como, en presencia de metales de transición de menor tamaño que el ion objetivo.
- Obtener experimentalmente las constantes de formación del compuesto de coordinación NiQ_2 en busca de corroborar si es posible la estabilidad del complejo formado en pH ácidos (pH=1).
- Sintetizar el complejo de $[Ni(HQ)_2]^{2+}$ y construir curvas de calibración que hagan posible la cuantificación de Ni (II) mediante espectroscopia de UV-Visible.
- Realizar estudios de variación de pH en la fase receptora para mejorar la selectividad de la membrana en presencia de Cu (II) y Zn (II).

8. REFERENCIAS

1. Echevarria Guillaume, Massoura S., et al., (2006) Assessment and control of the bioavailability of nickel in soils. *Environmental Toxicology and Chemistry*. 25 (3). Pp. 643-651.
2. Rodriguez Morales E. et al. (2015). Evaluation of measurements of Cu(II) Bioavailability in complex aqueous media using a hollow-fiber supported

- liquid membrane device (HFSLM) and two microalgae species (*Pseudokirchneriella subcapitata* and *Scenedesmus acutus*). *Environmental Pollution*. 206. Pp. 712-719.
3. Aguilar J.C., et al (2001). Cd(II) and Pb(II) extraction and transport modeling in SLM and PIM systems using Kelex 100 as carrier. *Journal of Membrane Science*. 190. Pp. 107-118.
 4. Danesi, (1984–1985). Separation of metal species by supported liquid Membranes. *Sep. Sci. Technol.* 19. Pp. 857–893.
 5. Nghiem, L.; Mornane, P.; et al., (2006) *Journal of Membrane Science*, 281. Pp 7 – 41.
 6. Das, K.K., Das, S.N., Dhundasi, S.A., (2008). Nickel, its adverse health effects & oxidative stress. *Indian J. Med. Res.* 128, 412.
 7. Haferburg, G., Kothe, E., (2007). Microbes and metals: interactions in the environment. *J. Basic Microbiol.* 47. Pp. 453–467.
 8. Cussler E.L., et al. (1988). On the limits of facilitated diffusion. *Journal of Membrane Science*. 43. Pp. 149-164.
 9. Kursunoglu. S., & ,. Muammer K. (2016). Extration of Solvents of Nickel and Cobalt from Caldag Laterite Leach Solutions Using Versatic10 and Cyanex 272. 15.th International Mineral Processing Symposium (IMPS), Istanbul-Turkey. Pp. 658-672
 10. www.epa.org. Consultado el 20/03/2018.
 11. Sathyavathi S, Manjula A, et al. (2014). Extracellular synthesis and characterization of nickel oxide nanoparticles from *Microbacterium* sp. MRS-1 towards bioremediation of nickel electroplating industrial effluent. *Bioresour Technol.*
 12. Haferburg, G. & Kothe E. (2007). Microbes and metals: interactions in the environment. *J. Basic Microbiol.* 47. Pp. 453-467.
 13. Ahluwalia, S.S., Goyal, D., (2007). Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater. *Bioresour. Technol.* 98. Pp 2243–2257.

14. Gong N., Kuishuang S., et al., (2001). Biototoxicity of nickel oxide nanoparticles and bio-remediation by microalgae *Chlorella vulgaris*. *Chemosphere*. 83. Pp. 510-516.
15. Rodriguez de San Miguel E., et al. (2011). Structural effects on metal ion migration across polymer inclusion Membranes: Dependence of membrane properties and transport profiles on the weight and volumen fractions of the components. *Journal of Membrane Science* 379. Pp. 416-425.
16. López-López J. A. et al. (2010). Liquid membranes for quantification and speciation of trace metals in natural waters. *Trends in Analytical Chemistry*. 29(7). Pp. 645-653.
17. Bautista Flores N.A. (2011). Nickel (II) Preconcentration and Speciation Analysis During Transport from Aqueous Solutions Using a Hollow-fiber Permeation Liquid Membrane (HFPLM) Device. *Membranes*. 1. Pp. 217-231.
18. Bacynska M., et al (2015). Effect of the structure of polymer inclusion Membranes on Zn (II) transport from choride aqueous solutions. *Journal of Applied Polymer Science*. 42319. Pp. 1-11.
19. Rodriguez de San Miguel E., Aguilar J. C. & Gyves J. (2008). Structural effects on metal ion migration across polymer inclusion Membranes: Dependence of transport profiles on nature of active plastizer. *Journal of Membrane Science*. 307. Pp. 105-116.
20. G. Gruenwald, *Plastics. How Structure Determines Properties*, Hanser Publishers, Berlin, 1993.
21. Coté G. D. Bauer. (1981). Some typical behaviors of the B-dodecenyyl 8 Hydroxyquinoline.II. Its distribution between aqueous and organic phases. *J Inorg Nucl. Chem*. 43. Pp.1023-1030.
22. Sugiuea M. (1990). Transport of lanthanide ions thorough cellulose triacetate membranes containing hinokitol and flavonol as carriers. *Sep. Sci. Thecnol*. 25(11/12). Pp. 1189-1199.
23. Kebiche-Senhadji, O., Mansouri, L., Tingry, S., Seta, P. and Benamor, M. (2008), "Facilitated Cd (II) transport across CTA polymer inclusion membrane using anion (Aliquat 336) and cation (D2EHPA) metal carriers", *J. Membr. Sci.*, 310(1-2). Pp. 438-445.

24. Radzimska-Lenarcik E., & Ulewicz M. (2015). The use of the steric effect of the carrier molecule in the polymer inclusion Membranes for Separation of cobalt(II), nickel(II), copper(II) and zinc(II) ions. Polish Journal of Chemical Technology. 17(2). Pp 51-56.

25. Shaaban A.F. et al. (2017). Selective transport of Cu(II), Co(II) and Ni (II) ions through polymer inclusion Membranes (PIMs) base on some amie derivates of 4-amino-1,5-dimethyl-2-phenylpyrazolidin-3-one. Desalination and Water treatment. Pp. 1-11.

26. Malgorzata U., et al. (2003). Zinc (II) seective removal from other transition metal ions by solvent extraction and transport through polymer inclusion membranes with DE2EHPA.

27. Blitz-Raith A. H. et. Al. (2006). Separation of cobalt(II) from nickel(II) by solid-phase extraction into Aliquat 335 chloride immobilized in poly(vinyl chloride). Talanta. 71. Pp. 419-423.

28. Póspiech B., Walkowiak W. (2007). Separation of copper(II), cobalt(II) and nickel(II) from chloride solutions by polymer inclusion Membranes. Separation and Purification Technology. 57. Pp. 461-465.

29. Montgomery D. (2006). Diseño y análisis de experimentos. Segunda edición. Limusa Wiley.

30. Ignasi Puigdomenech. (2013) Application of Chemical Equilibrium Diagrams Software HYDRA/ MEDUSA. KTH ROYAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY.

31. Rodriguez Morales E. A. (2017). Estudio de preconcentración y biodisponibilidad de Zinc (II) y cobre (II) en medios acuosos utilizando membranas liquidas soportadas y dos especies de microalgas(S. actatus y P. Subcapiatata). Programa de Maestría y Ciencias Químicas. F.Q. UNAM.

32. Rodriguez de San Miguel E., Vital X. & Gyves J. (2014). Cr (VI) transport via a supported ionic liquid membrane containing CYPHOS IL 101 as carrier: System analysis and optimization through experimental design strategies. Journal of Hazardous Materials. 273. Pp. 253-262

33. IT SL., Instrumentación científico Técnica
<http://www.ictsl.net/productos/propiedadestecnicas/vidriopyrex/index.html>

34. Uptis A., Peterson J., Lukey C., & Ngheim D. (2009). Metallic ion extraction using polymer inclusion Membranes (PIMs): Optimising physical strength and extraction rate. *Desalination and Water Treatment*. 6. Pp. 41-47.
35. Cartmell F. (1979). *Valencia y estructura molecular*. 3 ed. Reverté.
36. Masalovich M. S. et al. (2006). Nickel(II) Complex with 8-Hydroxyquinoline as a New structural Unit for Electrochemical Synthesis of Photo- and Electroactive Polymers. *Physical Methods of Investigation*. 51(9). Pp. 1591-1596.
37. Erez Y., et al. (2014). Effect of Acido on the Ultraviolet-Visible Absorption and Emission Properties of Curcumin. *Journal of Physical Chemistry A*. 118. Pp 872-884.
38. Huheey, J. E. (1999). *Química Inorgánica. Principios de estructura y reactividad*, 4a ed, New York, Harper / Row.
39. Douglas B.E., McDaniel D.H. & Alexander J.J. *Conceptos y modelos de Química Inorgánica. Segunda edición*. Reverté.
40. Gareil P., De Beler S., & BAUER D. (1989). Composition Analysis of Kelex 100, and Industrial Chelating Extractant, by Liquid Chromatography and Mass Spectrometry. *Hydrometallurgy*. 22. Pp. 239-248.
41. Fundamentals of Environmental Measurements. Parameters <http://www.fondriest.com/environmental-measurements/parameters/water-quality/ph/>. Consultado el 18/03/2018.
42. Gardner S. J., Walker J., & Lamb D. (2003). Permeability and durability effects of cellulose polymer variation in polymer inclusion Membranes. *Journal of Membrane Science*. 229. Pp 87-93.
43. Ritcey, G.M. and Ashbrook, A. W. (1984). *Solvent extraction. Principles and applications to process metallurgy Part I*. Elsevier.
44. Baldwin R., Christensen J. & Kryger Lars., (1986) Voltamperometric Determination of traces of Nickel (II) at a Chemically Modified Electrode Based on Dimethylglyoxime-Containing Carbon Paste.
45. Kursunoglu. S., & Muammer K., (2016). Atmospheric pressure acid leaching of Caldag lateritic nickel ore. *International Journal of Mineral Processing*.
46. Matsumiya H., Ohkouchi R. & Hiraide M. (2006). A water-in-oil emulsion containing Kelex 100 for the speciation analysis of trace heavy metals in water. *Analytical Chemistry*. 556. Pp. 438-443.

47. Tang A., et al. (2010). Distribution Characteristics and Controlling Factors of Soluble Heavy Metals in the Yellow River Estuary and Adjacent Sea. International Society for Environmental Information Science 2010 Annual Conference ISEIS. Ocean University of China.

48. IUPAC

49. Granado-Castro M. & Galindo-Riaño M. (2008). Study of the kinetics of the transport of Cu (II), Cd (II) and Ni (II) ions through a liquid membrane. Anal. Bioanal. Chem. 391. Pp. 779-788.

50. Dominguez- Lledó M. et al. (2007). Applicability of a liquid membrane in enrichment and determination of nickel traces from natural waters. Anal. Bioanal. Chem. 389. Pp. 653-659.

51. Vergel C., et al. (2018). Liquid membranes as a Tool for Chemical Speciation of Metals in Natural Waters: Organica and Inorganic Complex of Nickel. MDPI. 8(19).

9. ANEXOS

9.1 ANEXO 1. Diagramas logarítmico y de fracción de especies de iones metálicos en diferentes condiciones de experimentación

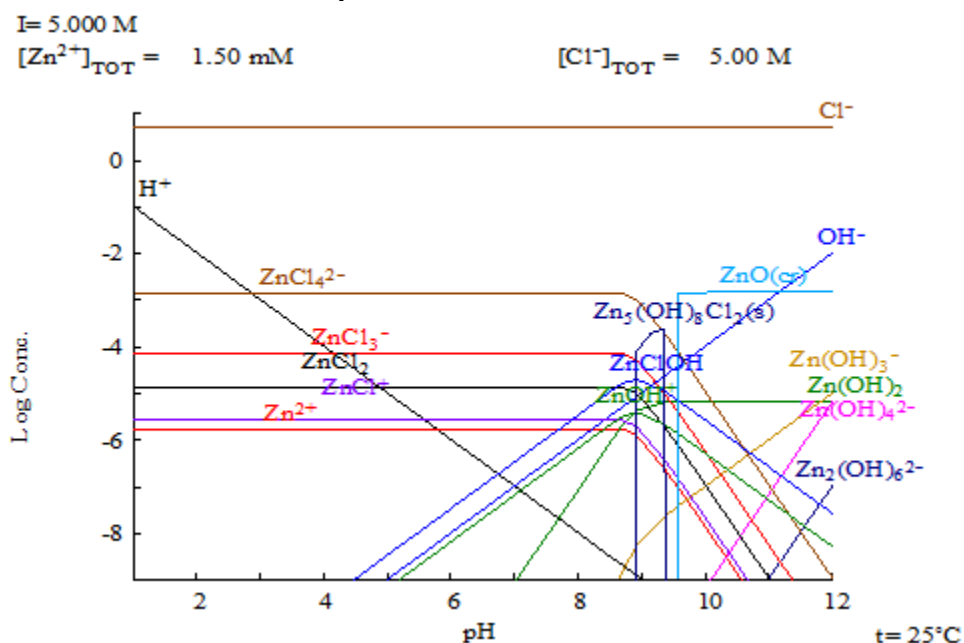


Figura 44. Diagrama logarítmico $[\text{Zn(II)}]=f(\text{pH})$, $I=5\text{M}$ en presencia de $[\text{Cl}^-]=5\text{M}$

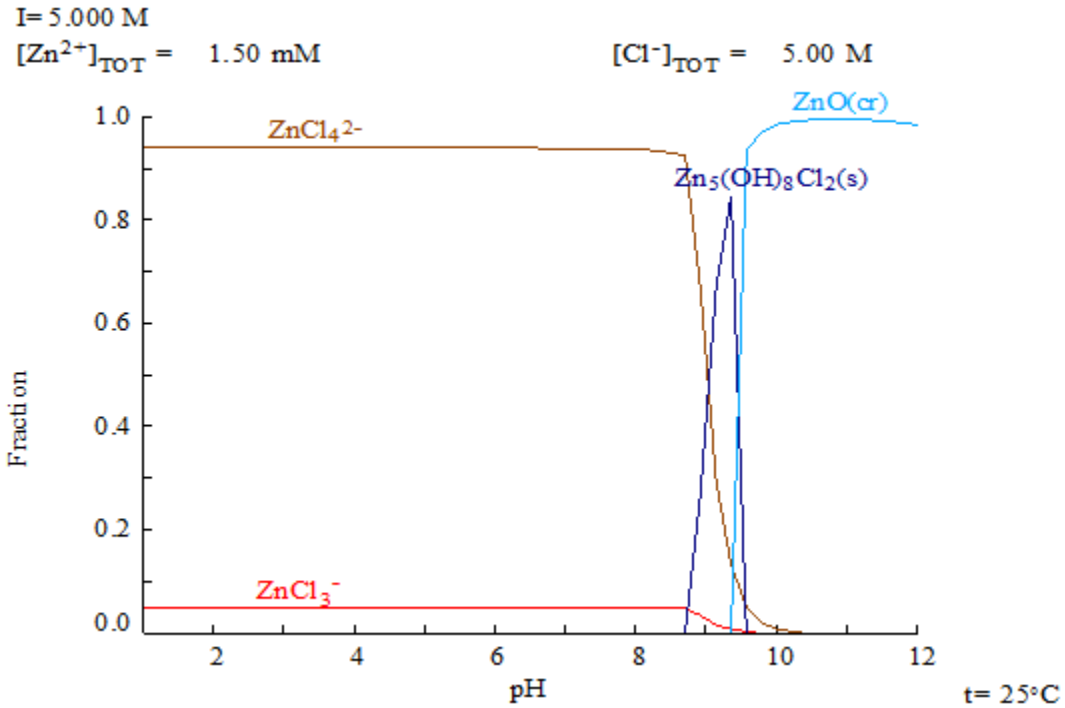


Figura 45. Diagrama de fracción de especie para Zn(II), $I=5\text{M}$ en presencia de $[\text{Cl}^-]=5\text{M}$

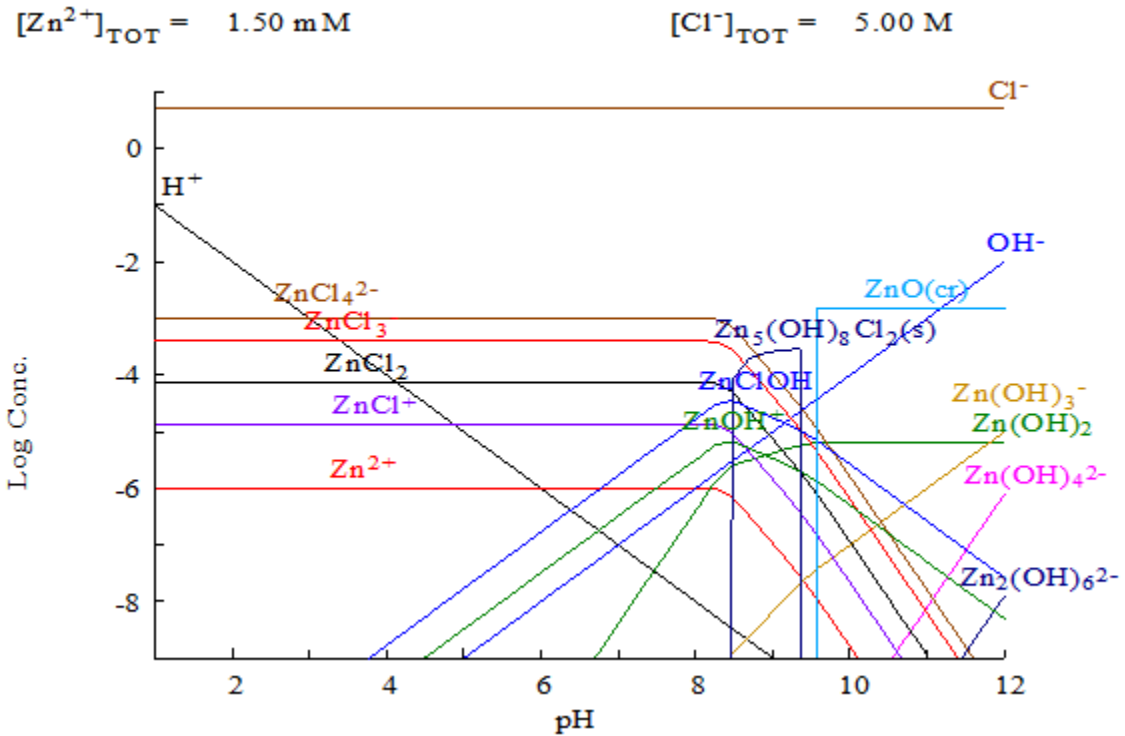


Figura 46. Diagrama logarítmico $[\text{Zn}(\text{II})]=f(\text{pH})$, $I=0 \text{ M}$ en presencia de $[\text{Cl}^-]=5\text{M}$

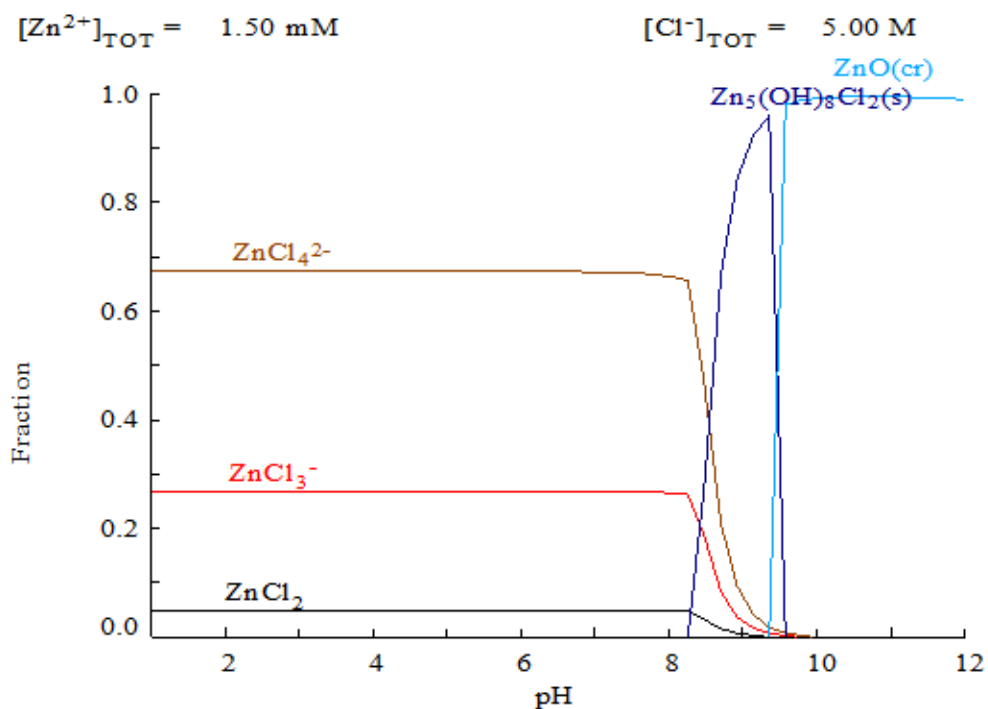


Figura 47. Diagrama de fracción de especie para Zn(II), $I=0 \text{ M}$, en presencia de $[\text{Cl}^-]=5 \text{ M}$

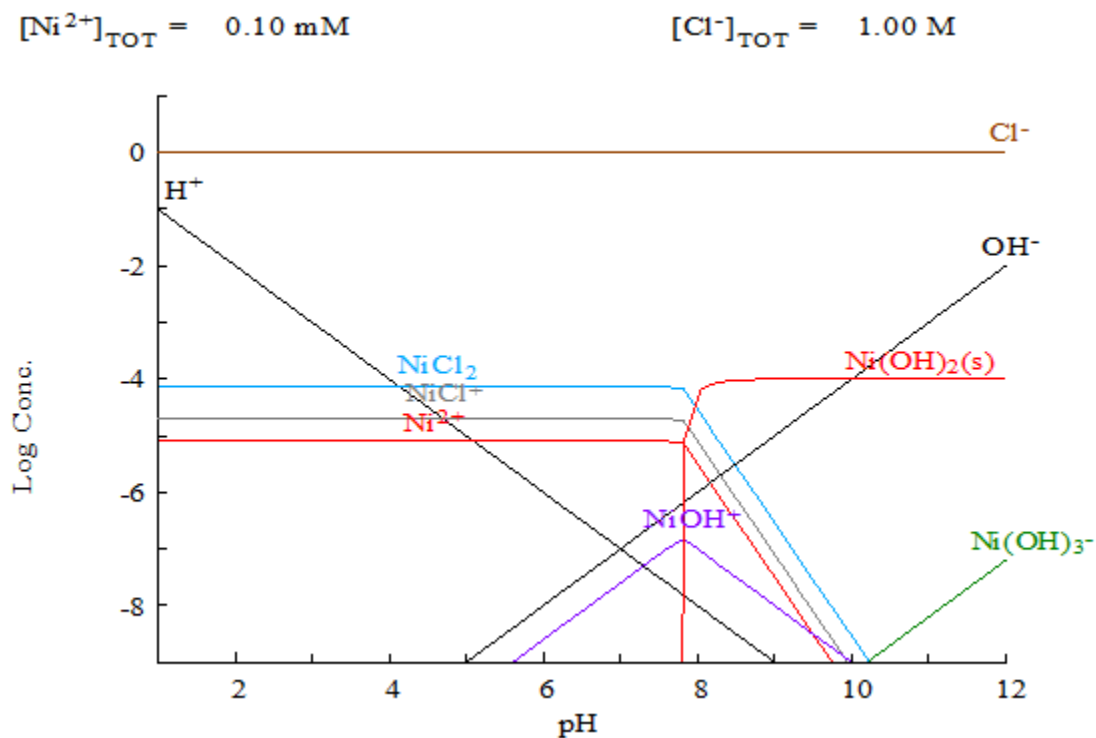


Figura 48. Diagrama logarítmico $[\text{Ni}(\text{II})]=f(\text{pH})$, $I=0 \text{ M}$ en presencia de $[\text{Cl}^-]=1 \text{ M}$

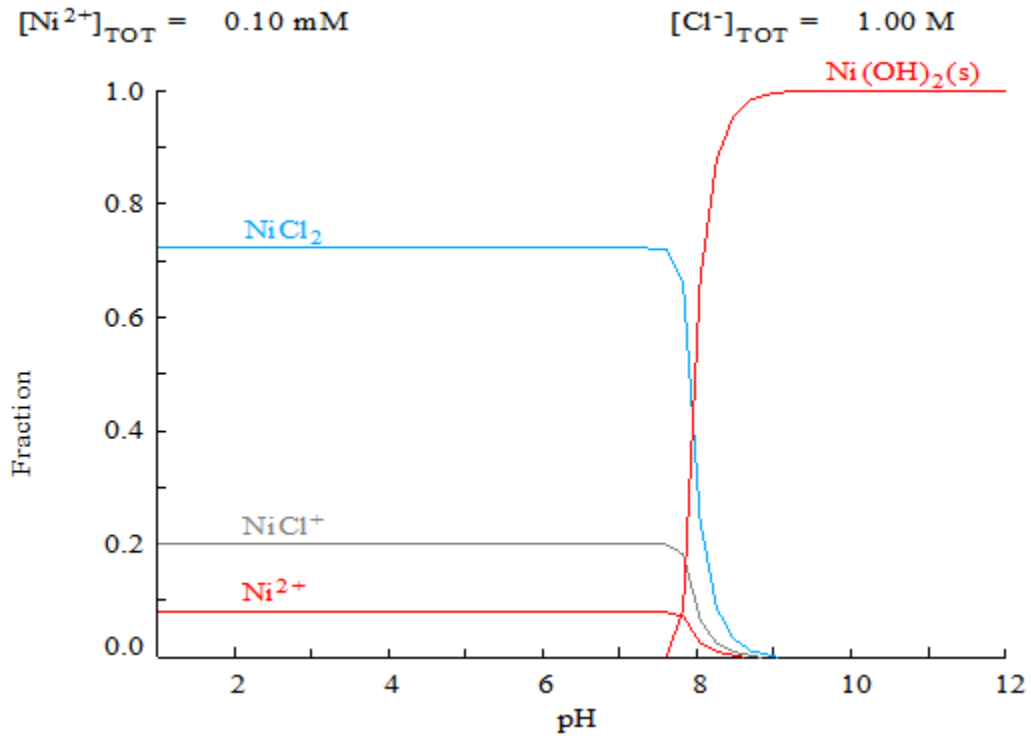


Figura 49. Diagrama de fracción de especie para Ni(II), $I=0\text{M}$ en presencia de $[\text{Cl}^-]=1\text{M}$

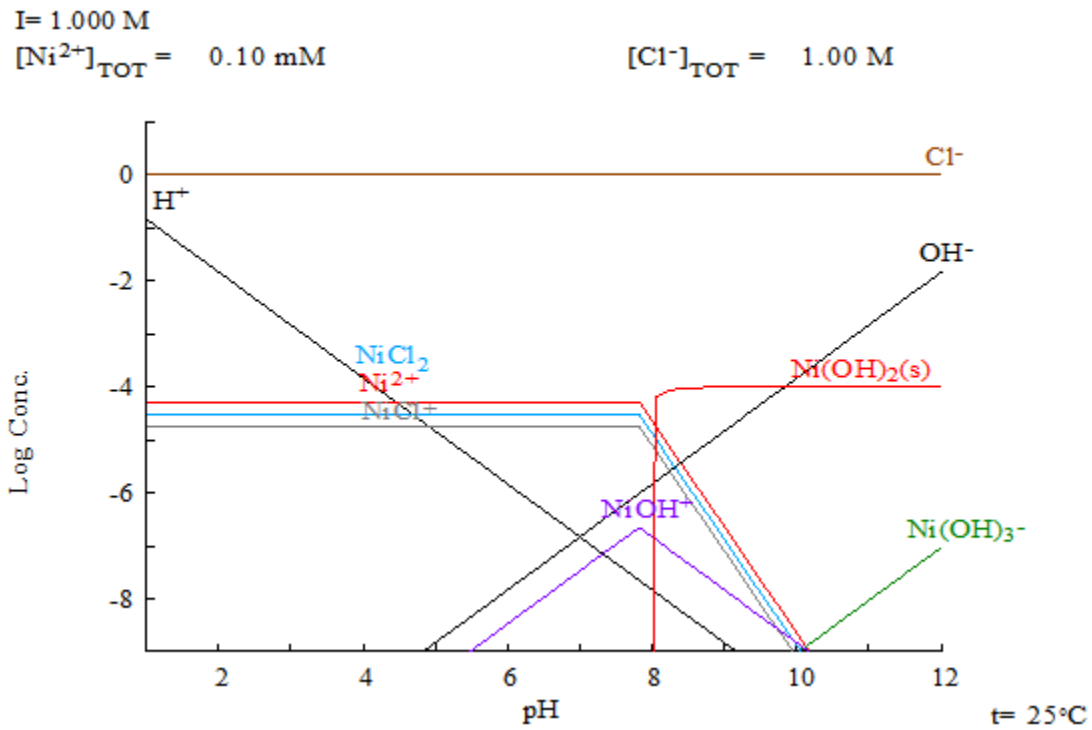


Figura 50. Diagrama logarítmico $[\text{Ni(II)}]=f(\text{pH})$, $I=1 \text{ M}$ en presencia de $[\text{Cl}^-]=1 \text{ M}$

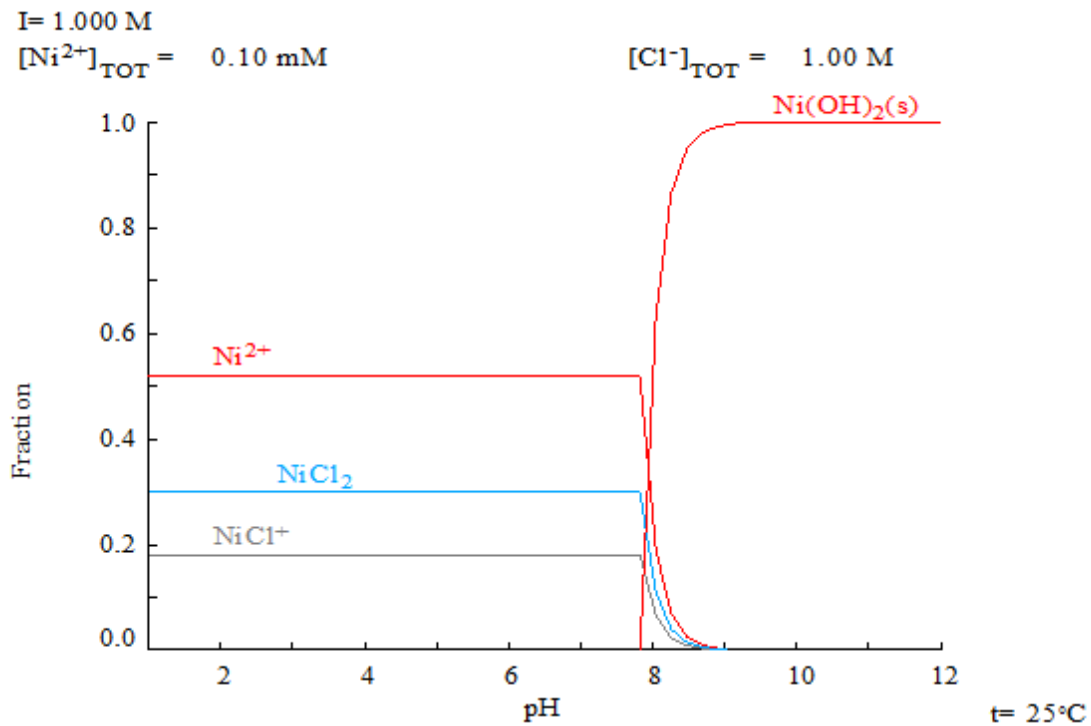


Figura 51. Diagrama de fracción de especie para Ni(II), $I=1\text{M}$ en presencia de $[\text{Cl}^-]=1 \text{ M}$

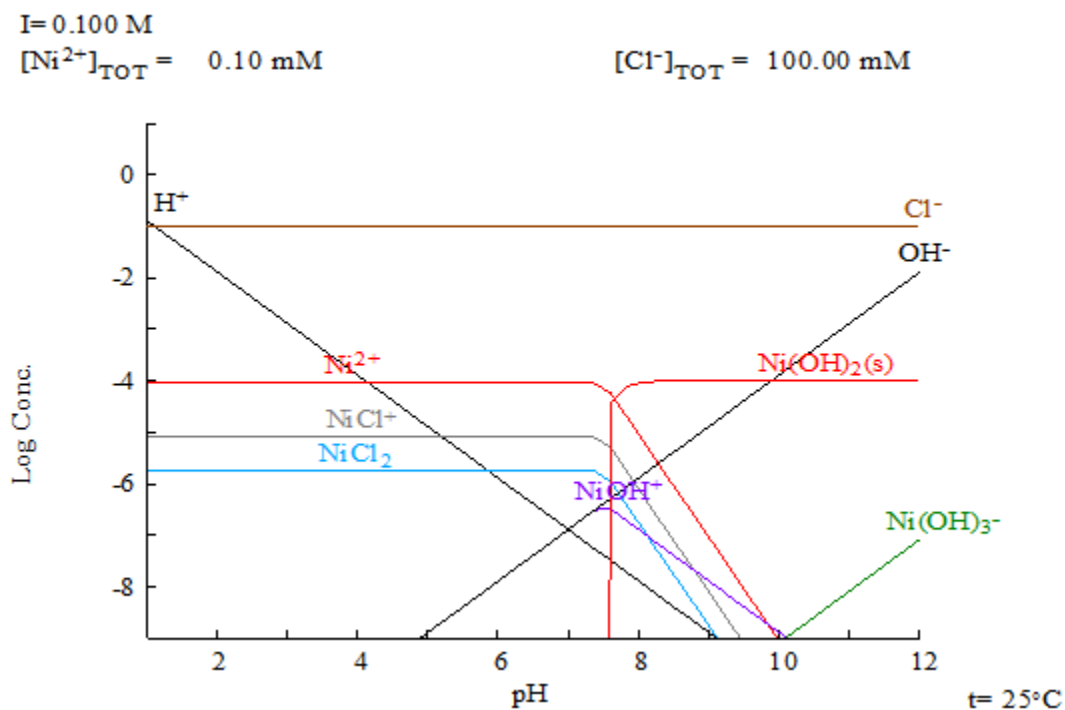


Figura 52. Diagrama logarítmico $[\text{Ni(II)}]=f(\text{pH})$, $I=0.1 \text{ M}$ en presencia de $[\text{Cl}^-]=100 \text{ mM}$

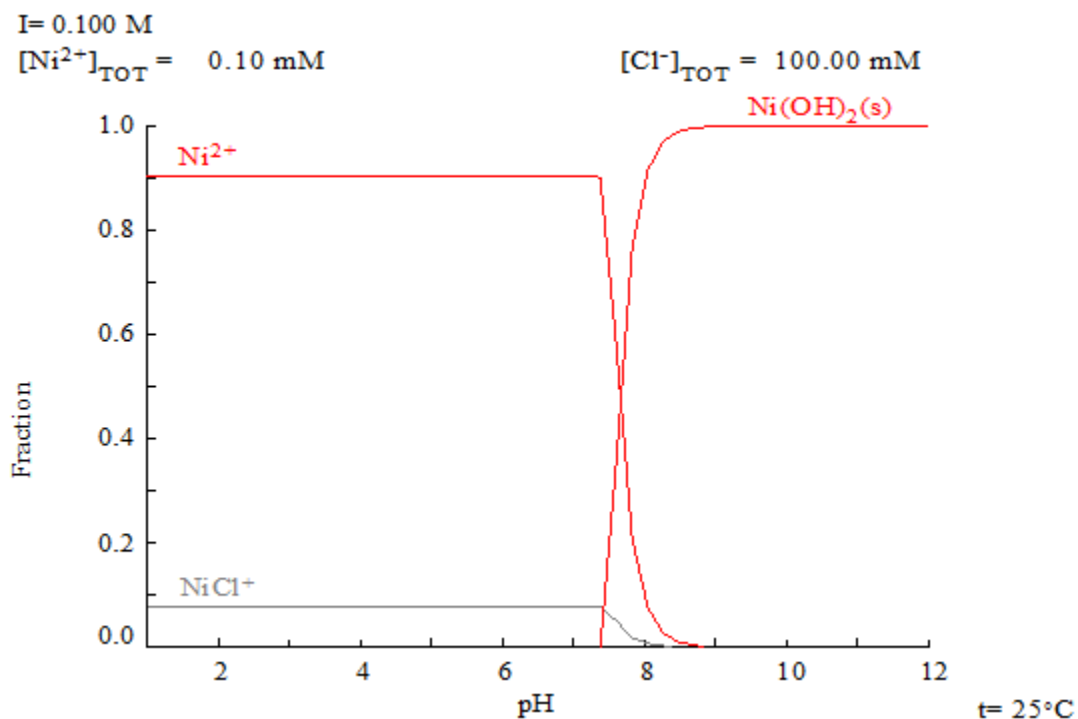


Figura 53. Diagrama de fracción de especie para Ni (II), $I=0.1\text{M}$, en presencia de $[\text{Cl}^-]=100\text{mM}$.

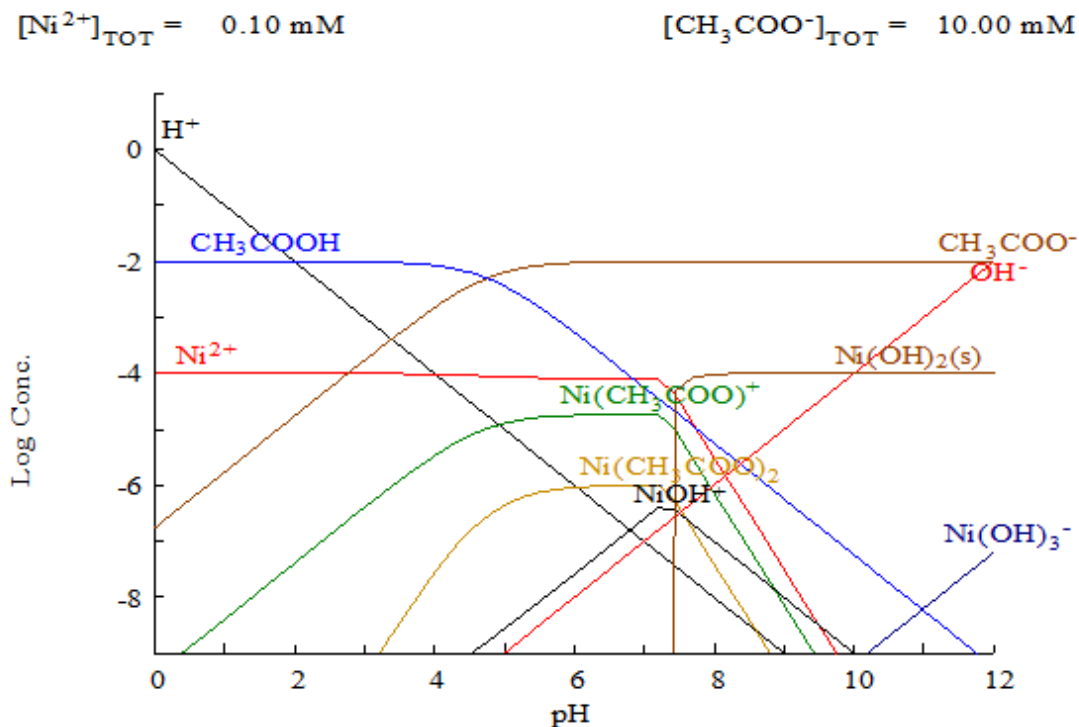


Figura 54. Diagrama logarítmico $[\text{Ni(II)}]=f(\text{pH})$, $I=0 \text{ M}$ en presencia de $[\text{CH}_3\text{COO}^-]=10\text{mM}$

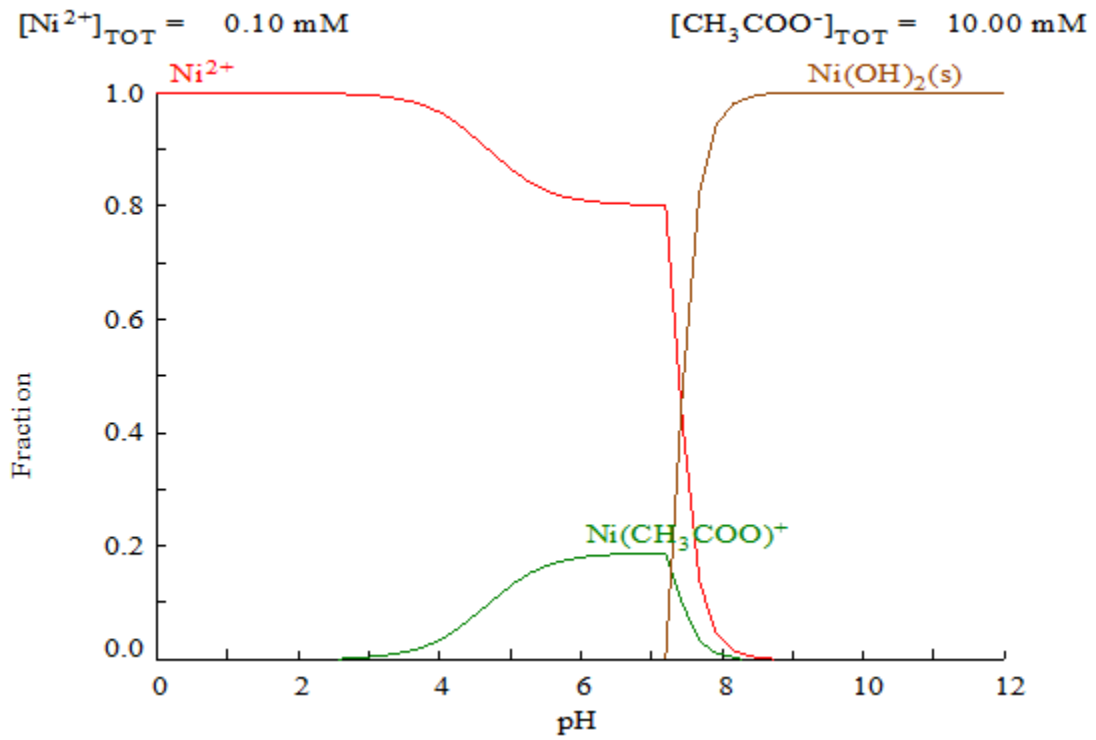


Figura 55. Diagrama de fracción de especie para Ni (II), I=0M, en presencia de $[\text{CH}_3\text{COO}^-]=10\text{mM}$.

9.2 ANEXO 2. TABLA 12. Resumen de las condiciones utilizadas para los distintos experimentos de transporte

Experimento	[Ni (II)] _i en la fase donadora	Composición fase donadora	Composición fase receptora	Tiempo de extracción
Influencia de la cantidad de extractante y tipo de plastificante. (4.4.2.1)	1x10 ⁻⁴ M	[MES]=10 ⁻² M, pH= 6.5	[HCl]=0.1M, pH= 1.0	24 horas
Efecto del cambio de la fase receptora (4.4.2.1.1)	1x10 ⁻⁴ M	[MES]=10 ⁻² M, pH= 6.5	[HCOOH] pH= 2.8	24 horas
Intervalo de concentraciones aceptables para la preparación de membranas y su eficiencia de transporte. (4.4.2.2)	1x10 ⁻⁴ M	[MES]=10 ⁻² M, pH= 6.5	[HCl]=0.1M, pH= 1.0	48 horas
Diseño de experimentos (4.5)	1x10 ⁻⁴ M	[MES]=10 ⁻² M, pH= 6.5	[HCl]=0.1M, pH= 1.0	48 horas
Influencia del pH, fase donadora (4.6.1)	1x10 ⁻⁴ M	[HCOOH/HCOO]=10 ⁻² M, pH= 5.0	[HCl]=0.1M, pH= 1.0	48 horas
		[TRIS]= 10 ⁻² M, pH= 8.0		
Influencia del pH, fase receptora (4.6.2)	1x10 ⁻⁴ M	[MES]=10 ⁻² M, pH= 6.5	[HCl]=1M, pH=0	48 horas
			[HCl]=10 ⁻² M, pH= 2.0	
Influencia de la concentración inicial del analito (4.7)	5.1x10 ⁻⁵ M,	[MES]=10 ⁻² M, pH= 6.5	[HCl]=0.1M, pH= 1.0	48 horas
	1.2 x10 ⁻⁴ M			
	1.53 x10 ⁻⁴ M			
	3 x10 ⁻⁴ M			
Extracción líquido-sólido (4.8)	1x10 ⁻⁴ M	[MES]=10 ⁻² M, pH= 6.5	No aplica	5 horas
Evaluación de la presencia de iones concomitantes en la fase donadora (análisis por pares) (4.10)	[Ni (II)]= 1x10 ⁻⁴ M	[MES]=10 ⁻² M, pH= 6.5	[HCl]=0.1M, pH= 1.0	48 horas
	[Pb (II)]= 1x10 ⁻⁴ M			
	[Ni (II)]= 1x10 ⁻⁴ M			
	[Zn (II)]= 1x10 ⁻⁴ M			
	[Ni (II)]= 1x10 ⁻⁴ M			
	[Cu (II)]= 1x10 ⁻⁴ M			

9.3 ANEXO 3. Diagrama general de metodología y algunos resultados obtenidos

