

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

**ESTUDIO COMPARATIVO DE NUEVAS MEMBRANAS POLIMÉRICAS HÍBRIDAS Y
MEMBRANAS POLIMÉRICAS DE INCLUSIÓN EMPLEANDO ADOGEN 364 PARA EL
TRANSPORTE DE CADMIO**

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRA EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. LUCIA MORA TAMEZ



TUTOR: DRA. JOSEFINA DE GYVES MARCINIAK

2010



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE

Dra. Luz Elena Vera Ávila

VOCAL

Dr. Juan Aceves Hernández

VOCAL

Dra. María Aurora Armienta

VOCAL

Dra. Alma Revilla Vázquez

SECRETARIO

Dr. Alejandro Baeza Reyes

LUGAR DONDE SE DESARROLLÓ EL TRABAJO:

Laboratorio 113, División de Estudios de Posgrado, Facultad de Química, UNAM.

ASESOR

Dra. Josefina deGyves Marciniak

SUSTENTANTE

Q. Lucía Mora Tamez

AGRADECIMIENTOS

M. en C. Atilano Gutierrez Carrillo

M. en C. Marco Antonio Vera Ramírez

Análisis por Resonancia Magnética Nuclear. Universidad Autónoma De México. Unidad Iztapalapa.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología CONACYT por la beca otorgada durante los estudios de Maestría.

A la Dirección General de Asuntos del Personal Académico DGAPA por la beca otorgada durante la realización del trabajo escrito bajo el proyecto DGAPA PAPIIT IN102508 y el proyecto CONACYT CB-2007-01 000000000081313.

Parte de los resultados de este trabajo se presentaron en:

QUIMIUNAM 2009

XVII International Materials Research Congress IMRC 2009

Se agradece el apoyo económico otorgado por el programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas para la difusión de este proyecto.

AGRADECIMIENTOS

A la Dra. Josefina deGyves y Marciniak por todo su apoyo, su confianza y su siempre acertada dirección.

Al Dr. Eduardo Rodriguez de San Miguel Guerrero por su dedicación, su accesibilidad y su valiosa amistad.

Al Dr. Julio César Aguilar Cordero por toda la formación docente que me ha otorgado, por sus asesorías y por su valiosa amistad.

Tabla de contenido

Glosario	1
Introducción	2
CAP 1 Antecedentes	4
1.1 El cadmio	4
1.2 Membranas poliméricas	5
1.2.1 Soportes poliméricos	6
1.2.2 Acarreadores	7
1.2.3 Plastificantes	9
1.2.4 Características de las membranas poliméricas	12
1.2.4.1 Morfología	12
1.2.4.2 Permeabilidad	13
1.2.4.3 Selectividad	16
1.2.4.4 Estabilidad	17
1.3 Extracción y transporte	18
1.3.1 Experimentos de transporte	18
1.3.2 Mecanismos de transporte	19
1.3.2.1 Mecanismos de transporte interfaciales	19
1.3.3.2 Mecanismos de transporte de bulto	22
1.4 Síntesis de materiales híbridos orgánicos-inorgánicos vía sol-gel	23
1.4.1 Procesos sol-gel	23
1.4.2 Fundamentos generales de la química sol-gel	24
Hipótesis	27
Objetivos	27
CAP 2 Química en solución	28
2.1 Diagramas de abundancia relativa	28
2.2 Diagrama de solubilidad condicional en función del pH	31
2.3 Diagrama de predominio de especies	32
CAP 3 Procedimiento experimental	36

3.1 Reactivos	36
3.1.1 Extractantes.....	36
3.1.2 Reactivos para la elaboración de las membranas híbridas poliméricas (PHMs).....	36
3.1.3 Reactivos para la elaboración de las membranas poliméricas de inclusión (PIMs)	36
3.1.4 Reactivos para la elaboración de las membranas híbridas semi-interpenetrantes (SIHMs).....	36
3.1.5 Reactivos para la elaboración de las soluciones de alimentación y recuperación	37
3.2 Elaboración de membranas poliméricas	37
3.2.1 Membranas poliméricas de inclusión (PIMs)	37
3.2.2 Membranas híbridas poliméricas (PHMs)	37
3.2.3 Membranas poliméricas semi-interpenetrantes (SIHMs)	38
3.3 Procedimientos	39
3.3.1 Experimentos de transporte	39
3.3.2 Determinación del espesor de la membrana	40
3.3.3 Resonancia Magnética Nuclear.....	40
CAP 4 Resultados y discusión	41
4.1 Preparación de las membranas	41
4.1.1 Membranas híbridas poliméricas (PHMs)	41
4.1.2 Membranas poliméricas semi-interpenetrantes (SIHMs)	42
4.1.3 Membranas poliméricas de inclusión (PIMs)	43
4.2 Experimentos de transporte	44
4.2.1 Membranas híbridas poliméricas (PHMs)	44
4.2.1.1 Caracterización de las PHMs por RMN	45
4.2.2 Membranas híbridas semi-interpenetrantes (SIHMs)	47
4.2.2.1 Permeabilidad de las SIHMs.....	50
4.2.2.2 Mecanismo de transporte en el caso de las SIHMs	51
4.2.3 Membranas poliméricas de inclusión (PIMs)	52
4.3 Pruebas de estabilidad	53
4.4 Pruebas de selectividad	55
CAP 5 Conclusiones	56
Referencias	58

Glosario

2-NPOE: 2-nitrofeniloctil éter
2-NPPE: 2-nitrofenilpentil éter
ADOGEN 364: Mezcla de aminas alifáticas terciarias C8 y C10
ALIQAT 336: Cloruro de *N*-metil-*N,N*-dioctiloctan-1-amonio
BMPP: 4-benzoil-3-metil-1-fenil-5-pirazolona
t-BuDCI8C6: Éter Di-*tert*-butilciclohexano-18-corona-6
CTA: Triacetato de celulosa
CMPO: Óxido de octil(fenil)-*N,N*-diisobutil carbamoilmetil fosfina
D2EHDTPA: Ácido di(2-etilhexil) ditiofosfórico
D2EHPA: Ácido di(2-etilhexil)fosfórico
DBBP: Dibutil butyl fosfonato
DCDMS: Diclorodimetilsilano
DFDMS: Difenildimetoxisilano
GPTMS: (3-Glicidoxipropil)trimetoxisilano
Kelex 100: 7-(4-etil-1-metiloctil)-8-hidroxiquinoleina
LIX 84-I: 2-hidroxi-5-nonilacetooxima
MS: Mezcla de silanos
PHM: Membrana híbrida polimérica (Polymeric Hybrid Membrane)
PIM: Membrana de inclusión polimérica (Polymeric Inclusion Membrane)
PVC: Cloruro de polivinilo
SIHM: Membrana híbrida semi-interpenetrante (Semi-Interpenetrating Hybrid Membrane)
SLM: Membrana líquida soportada (Supported Liquid Membrane)
TBP: Tri-*n*-butilfosfato
TOA: Tri-*n*-octilamina
TODGA: *N,N,N',N'*-tetraoctil-3-oxapentanodiamida
TOPO: Óxido tri-*n*-octilfosfina.

Introducción

El cadmio es un contaminante ambiental con efectos tóxicos significativos en los seres humanos. Normalmente se encuentra en menas de zinc y se emplea especialmente en pilas. Aunque es uno de los metales más tóxicos, podría ser un elemento químico esencial, necesario en muy pequeñas cantidades, pero esto no está claro. La toxicidad que presenta es similar a la del mercurio; posiblemente se enlace a residuos de cisteína [1]. La población, en general, se ve expuesta a este elemento principalmente debido a la inhalación de polvos industriales o al ingerir alimentos contaminados con él. Posteriormente a su ingesta, el Cd se acumula en los riñones y puede ser el causante de diversas enfermedades. Sin embargo, a pesar de su elevada toxicidad, este metal es ampliamente utilizado en diversas industrias como son la metalúrgica, de electrodeposición y pigmentación, y en la fabricación de baterías Ni-Cd [1].

Las muestras ambientales que contienen bajos niveles de concentraciones de este tipo de especies requieren de técnicas analíticas muy sensibles que frecuentemente recurren a una simplificación de la matriz previa a la determinación de la especie metálica.

De entre los métodos de separación que tradicionalmente se utilizan para la separación de especies tóxicas se encuentra la extracción líquido-líquido, la cual consume grandes cantidades de disolventes y extractantes orgánicos. Para disminuir algunos de los inconvenientes que presentan los procesos de extracción por disolventes se han desarrollado las membranas líquidas que presentan ventajas tales como mayores velocidades de transporte, factores de selectividad y minimización de los compuestos orgánicos requeridos [2].

Hasta ahora numerosas membranas poliméricas han sido desarrolladas para la separación selectiva de especies metálicas a partir de disoluciones acuosas, como son las membranas líquidas soportadas (SLMs por sus siglas en inglés) y las membranas poliméricas de inclusión (PIMs). Aunque éstas ofrecen una alta selectividad, altos coeficientes de difusión y la posibilidad de preconcentrar especies por medio de pequeñas cantidades de extractantes o acarreadores de alto costo, ambas membranas presentan pérdida sucesiva del extractante [3].

Como alternativa a estos dos tipos de membranas se han desarrollado y optimizado las propiedades mecánicas de nuevas membranas híbridas (orgánicas/inorgánicas) poliméricas (PHMs) por medio de una ruta sintética de tipo sol-gel, empleando el 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano (GPTMS) como monómero funcional, formando un enlace covalente entre éste, un entrecruzante y una molécula de acarreador [4].

Adicionalmente se han sintetizado también, por medio de una ruta de síntesis de tipo sol-gel, membranas híbridas semi-interpenetrantes (SIHMs) [5, 6]. En este último caso, el extractante no está anclado covalentemente a la cadena polimérica, sin embargo se propone que la formación de redes poliméricas y su interacción con el extractante hacen que este material obstruya de manera mucho más eficiente la pérdida de acarreador hacia las fases de alimentación y recuperación que una PIM análoga. A este tipo de membranas se les conoce como semi-interpenetrantes (SIHMs) puesto que las dos cadenas poliméricas se encuentran entrelazadas y unidas únicamente por interacciones débiles y por ende pueden ser separadas por medios físicos, como la redisolución de la membrana en algún disolvente.

En este trabajo se lleva a cabo un estudio comparativo de la eficiencia de PHMs elaboradas a partir de GPTMS como monómero funcional y los entrecruzantes feniltrimetoxisilano (FTMS) o el difenildimetoxisilano (DFDMS) y SIHMs preparadas a partir de diclorodimetilsilano (DCDMS) como monómero, tetraetoxisilano (TEOS) como entrecruzante, triacetato de celulosa (CTA) como soporte polimérico y el 2-nitrofeniloctil éter (NPOE) como plastificante respecto a PIMs compuestas de un soporte de CTA y de NPOE como plastificante para la separación de Cd(II) a partir de medios acuosos de HCl. En los tres tipos de membranas se usa como el extractante al ADOGEN 364. Los sistemas de membranas se optimizaron a partir del estudio de las composiciones de las fases acuosas de extracción y reextracción y de los componentes de las membranas.

Capítulo 1

Antecedentes

1.1 El cadmio

El cadmio es un elemento químico de número atómico 48 situado en el grupo 12 de la tabla periódica de los elementos. Es un metal pesado, blanco azulado, dúctil, maleable y relativamente poco abundante. Normalmente se encuentra en menas de zinc y se emplea especialmente en pilas. Su estado de oxidación más común es el +2. Puede presentar el estado de oxidación +1, pero es muy inestable.

Es uno de los metales más tóxicos, aunque podría ser un elemento químico esencial, necesario en muy pequeñas cantidades, pero esto no está claro. La toxicidad que presenta es similar a la del mercurio; posiblemente se enlace a residuos de cisteína. La población en general se ve expuesta a este elemento principalmente debido a la inhalación de polvos industriales o al ingerir alimentos contaminados con él [1]. Posteriormente a su ingesta, el Cd se acumula en los riñones y puede ser el causante de diversas enfermedades. Sin embargo, a pesar de su elevada toxicidad, este metal es ampliamente utilizado en diversas industrias como son la metalúrgica, de electrodeposición y pigmentación, y en la fabricación de baterías Ni-Cd [1].

El cadmio no se encuentra en estado libre en la naturaleza, y la greenockita (CdS), único mineral de cadmio, no es una fuente comercial del metal. Casi todo el que se produce es obtenido como subproducto de la fundición y refinamiento de los minerales de zinc, los cuales por lo general contienen de 0.2 a 0.4%. Estados Unidos, Canadá, México, Australia, Bélgica, Luxemburgo y República de Corea poseen fuentes importantes, aunque no todos son productores. Además de obtenerse de la minería y metalurgia de sulfuros de zinc también se obtiene, en menor medida, de los sulfuros de plomo y cobre [3]. Existen otras fuentes secundarias como la chatarra de hierro y acero de donde se obtiene aproximadamente el 10% del cadmio consumido.

En cuanto a sus aplicaciones se recurre a cantidades apreciables en aleaciones de bajo punto de fusión semejantes a las del metal de Wood, en rociadoras automáticas contra el fuego y en cantidad menor, en aleaciones de latón, soldaduras y cojinetes. Los compuestos de cadmio se emplean como estabilizadores de plásticos y en la producción de cadmio fosforado. Por su gran capacidad de absorber neutrones, en especial el isótopo 113, se usa en barras de control y recubrimiento de reactores nucleares [3].

Este metal se incorpora habitualmente en los sistemas acuosos vía descargas industriales y por ello su extracción de aguas residuales es de fundamental importancia. Más allá de eso, se especula que a corto plazo, debido al enorme consumo de este metal, la producción de éste a partir de fuentes secundarias y del reciclaje de las baterías Ni-Cd será esencial, no sólo por razones ambientales, sino por razones económicas. A causa de sus diversos efectos tóxicos, la determinación de Cd en diferentes tipos de muestras ambientales es de suma importancia. El bajo contenido de Cd

en éstas requiere de técnicas analíticas altamente sensibles, las cuales generalmente necesitan una simplificación del medio en el cual se encuentra el Cd, previa a la determinación del contenido de éste.

1.2 Membranas poliméricas

Durante los últimos años los procesos de separación basados en membranas poliméricas han generado el interés de diversos sectores industriales debido a que se consideran tecnologías valiosas de separación. Esto se debe, principalmente, a los avances significativos que ha tenido el desarrollo de este tipo de membranas, a una mayor aceptación de estas tecnologías en comparación con los procesos de separación convencionales, a una mayor conciencia ambiental y más aún, a la implementación de regulaciones y legislaciones ambientales mucho más estrictas.

Entre las múltiples tecnologías que existen para remover moléculas orgánicas ó metales tóxicos de efluentes líquidos, las membranas líquidas soportadas (SLMs por sus siglas en inglés) se han vuelto, desde hace tiempo, importantes en metodologías de separación y purificación y en la aplicación de diversas técnicas analíticas. A raíz de esto se pueden encontrar varios trabajos reportados en la literatura que estudian el transporte de Cd a través de SLMs [3, 7, 8]. En este caso, un extractante o acarreador se disuelve en un solvente orgánico, el cual es inmovilizado por fuerzas capilares en los poros de un polímero hidrofóbico que constituye el soporte de la membrana. Estas membranas poseen ciertas ventajas sobre otras técnicas de separación tales como la extracción líquido-líquido, como son altos flujos de transporte, alta selectividad y la posibilidad de concentrar especies a partir del uso de pequeñas cantidades de extractantes poco económicos, principalmente aquéllos que se utilizan en la extracción de metales preciosos [9]. Lamentablemente este tipo de membranas presentan numerosos problemas tecnológicos, como son inestabilidad química y física por ejemplo, lo cual no les permite tener una aplicación industrial a gran escala [10].

Sin embargo, dada la enorme necesidad de recuperación de especies metálicas en el sector hidrometalúrgico, biotecnológico y de tratamiento de residuos, se ha realizado en las últimas dos décadas un esfuerzo significativo en cuanto a la optimización de la estabilidad de las membranas poliméricas. Como alternativa para superar este tipo de inconvenientes se han desarrollado las membranas poliméricas de inclusión (PIMs) las cuales resultan una opción muy atractiva para la realización de procesos de separación. Estas membranas poliméricas de origen orgánico a base de celulosa fueron presentadas por primera vez por Sugiura [11] y se ha determinado que poseen mejores propiedades mecánicas y mayor resistencia química que las tradicionales SLMs. Las PIMs se obtienen por medio de la precipitación de una red polimérica, generalmente triacetato de celulosa (CTA) o cloruro de polivinilo (PVC), el cual provee fuerza mecánica, a partir de un solvente orgánico, lo que produce una delgada película estable. Este solvente orgánico también contiene un ionóforo acarreador y un plastificante. Este último provee de elasticidad a la membrana y constituye la fase líquida a través de la cual las moléculas de acarreador pueden difundir. La membrana resultante puede ser utilizada en la separación selectiva de solutos de interés de una forma similar que en el caso de las SLMs. Las PIMs conservan la mayoría de las ventajas de las SLMs al mismo tiempo que presentan una mayor estabilidad química y física que se

traducen en tiempos de vida más largos y una mayor resistencia mecánica, comparable con la de las membranas de filtración [12]. Los avances tecnológicos en la manufactura de estas últimas puede ser particularmente útil en la producción de PIMs a gran escala. Por consiguiente, este tipo de membranas presentan un gran número de ventajas en cuanto a facilidad de operación, disminución en el empleo de sustancias tóxicas y diversidad en la composición de la membrana, factor que permite controlar la selectividad y la eficiencia de separación del proceso. Un gran número de trabajos relacionados con el transporte de especies metálicas a partir de PIMs se encuentran reportados en la literatura [13]-[15].

Cabe destacar que la eficiencia de este tipo de membranas depende principalmente de la capacidad de extracción del acarreador, por tanto, la elección de este componente es de suma importancia. Un gran número de acarreadores se han utilizado en el transporte de Cd(II) a partir de PIMs compuestas de un soporte de CTA, tales como los ácidos organofosfóricos [16], Kelex 100 [17], lasalocid A [18], óxido de tridecilmiridina [1], Cyanex 923 [8], y tri-*n*-octilamina [7].

Adicionalmente, es importante mencionar que las PIMs se han empleado en la elaboración de electrodos selectivos de iones (ISE) desde hace más de 30 años.

Recientemente se ha desarrollado un nuevo tipo de membranas conocidas como membranas híbridas poliméricas (PHMs) debido a que son el resultado de la combinación de un soporte orgánico como puede ser CTA ó PVC y una matriz inorgánica que corresponde a un polímero frecuentemente obtenido vía sol-gel. En este caso se mezcla el solvente orgánico que contiene tanto al soporte orgánico (CTA ó PVC), como al extractante y al plastificante junto con una solución de polisiloxanos con el objetivo de obtener una mayor estabilidad que la de las PIMs [9]. El desempeño de este tipo de membranas se ha estudiado en el transporte de Zn, Cd y Cu empleando ácidos organofosforados como acarreadores obteniendo como resultado un mayor flujo de transporte con relación al obtenido a partir de las PIMs [19]. Adicionalmente, ha quedado demostrado que el papel de la mezcla de siloxanos corresponde a una mejora en las propiedades químicas de la membrana, resultando en tiempos de vida más largos [19].

Sin embargo, ninguna de estas membranas ha podido superar uno de los más importantes inconvenientes que tienen en común: la pérdida de acarreador en las fases acuosas de alimentación y recuperación.

1.2.1. Soportes poliméricos

Los soportes poliméricos juegan un papel muy importante en la resistencia mecánica de las membranas poliméricas. A pesar de la existencia de un gran número de polímeros usados comúnmente para propósitos industriales, el CTA y el PVC son los dos polímeros más utilizados en la elaboración de membranas poliméricas. Esto se debe en cierta medida a que estos dos polímeros pueden ser utilizados para preparar una película delgada, a partir de un procedimiento relativamente sencillo, basado en la disolución de estos soportes en un solvente orgánico y a la falta de información acerca del papel que juegan estos polímeros como soporte mecánico de la membrana, aumentando su estabilidad al mismo tiempo que obstaculizan el transporte de especies metálicas y/o pequeñas moléculas orgánicas a través de ésta.

Los polímeros que componen el esqueleto del soporte de las membranas poliméricas son termoplásticos. Éstos consisten en fibras poliméricas lineales que no se encuentran entrecruzadas

entre ellas, por lo mismo pueden ser solubles en solventes orgánicos adecuados donde éstas se separan. La fuerza mecánica de las membranas compuestas por estos soportes termoplásticos es el resultado de una combinación de fuerzas intermoleculares y del proceso de entrecruzamiento de estas fibras. Lo anterior determina la flexibilidad del material, produciendo así membranas rígidas con fuertes interacciones intermoleculares. Esta rigidez es el resultado de la difusión al azar de las fibras poliméricas flexibles en un gel a medida que el solvente orgánico se evapora. De esta forma, aún en ausencia de enlaces covalentes intermoleculares, se produce una delgada película estable.

Aunque tanto el PVC como el CTA se han usado ampliamente en la elaboración de membranas poliméricas, la elucidación de los efectos de las propiedades de estos soportes poliméricos sobre el desempeño de las membranas poliméricas como métodos de separación es muy limitada aún. El CTA es un polímero polar que posee suficientes grupos hidroxilo y acetilo como para formar puentes de hidrógeno con una cierta orientación. A diferencia del CTA, el PVC posee un enlace C-Cl relativamente polar y, por tanto, fuerzas de dispersión no específicas dominan las interacciones intermoleculares. Por consiguiente, el PVC es un polímero amorfo con un bajo grado de cristalinidad mientras que el CTA es altamente cristalino [9]. Además el CTA puede hidratarse ligeramente mientras que el PVC prácticamente no lo hace. Esta hidratación, característica del CTA y sus derivados, los hace susceptibles de hidrólisis, principalmente en medio ácido [20]. El carácter polar y cristalino del CTA lo vuelve incompatible con altas concentraciones de acarreadores hidrofóbicos no polares, como resultado, el transporte de especies metálicas bajo estas condiciones resulta infructuoso [21]. Sin embargo, es este carácter cristalino el responsable de las excelentes propiedades mecánicas que provee el CTA. Adicionalmente se tiene que estos polímeros a base de CTA poseen temperaturas de fusión altas [12].

Aunque la única función que se busca de los soportes poliméricos es el soporte mecánico, las propiedades de bulto parecen jugar un papel muy importante en el transporte de especies metálicas a través de la membrana. De hecho, no es posible predecir las propiedades de bulto de un polímero a partir de un cierto número de parámetros físicos. Sin embargo, la temperatura de transición vítrea (T_g) de un polímero amorfo o la temperatura de transición cristalina (T_m) se utilizan comúnmente para caracterizar la flexibilidad inherente del polímero y sus características microestructurales. Debe mencionarse que ambos dominios, amorfo y cristalino, existen en cualquier termoplástico. Por debajo de la temperatura de transición vítrea (T_g), el polímero es rígido y vidrioso y las fibras poliméricas son incapaces de cambiar su conformación. Debido a que bajo estas condiciones el transporte de especies metálicas se encuentra desfavorecido, se agregan plastificantes para disminuir el valor de T_g y producir así una membrana más flexible y menos quebradiza. Así, para una membrana libre de plastificante los valores de T_g y T_m son mucho más altos que la temperatura ambiente [12]. Como consecuencia muchas de las membranas reportadas en la literatura se preparan agregando algún tipo de plastificante e incluso hay casos en los que el mismo acarreador puede actuar como tal.

1.2.2. Acarreadores

El transporte de especies metálicas a través de una membrana polimérica se realiza por medio de un acarreador, el cual es esencialmente un agente complejante o un intercambiador iónico. El complejo o par iónico formado entre el acarreador y la especie metálica se solubiliza dentro de la

membrana y facilita el transporte del ion metálico a través de la membrana. Los extractantes ya utilizados y bien estudiados en extracción por disolventes, conocidos como básicos, ácidos y quelatantes, neutros o solvatantes, y macrocíclicos y macromoleculares se han empleado en la preparación de membranas poliméricas reportadas en la literatura, principalmente PIMs. En la **Tabla 1.1** se mencionan los diversos tipos de acarreadores con algunos ejemplos particulares y los cationes metálicos para los cuales se han usado.

Tabla 1.1. Ejemplos de acarreadores empleados en la elaboración de membranas poliméricas [12].

Tipo de acarreador	Ejemplos	Cationes
Básicos		
Aminas Cuaternarias	ALIQAT 336	Au(III), Cd(II), Cr(VI), Cu(II), Pd(II), Pt(IV), pequeños sacáridos, amino ácidos, ácido láctico
Aminas Terciarias	TOA, ADOGEN 364	Cr(IV), Zn(II), Cd(II), Pb(II)
Piridinas y derivados	TDPNO	Ag(I), Cr(VI), Zn(II), Cd(II)
Ácidos y quelatantes		
Hidroxioximas	LIX*84-I, Kelex 100	Cu(II)
Hidroxiquinoleinas	Benzoilacetona,	Cd(II), Pb(II)
β-dicetonas	Dibenzoilacetona	Sc(III), Y(III), La(III), Pr(III)
Ácidos alquilfosfóricos	D2EHPA, D2EHDTPA	Pb(II), Ag(I), Hg(II), Cd(II), Zn(II), Ni(II), Fe(III), Cu(II)
Ácidos carboxílicos	Ácido láurico, Lasalocid A	Pb(II), Cu(II), Cd(II)
Neutros o solvatantes		
Ácidos éster fosfóricos	TBP, DBBP	U(VI)
Ácidos éster fosfónicos	CMPO, TODGA, TOPO,	As(V)
Otros	Polietilenglicol	Pb(II), Ce(III), Cs ⁺ , Sr(II)
Macrocíclicos y macromoleculares		
Éteres corona y calixarenos	DC18C6, BuDC18C6	Na ⁺ , K ⁺ , Li ⁺ , Cs ⁺ , Ba(II), Sr(II), Pb(II), Sr(II), Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Ag(I), Au(III), Cd(II), Zn(II)
	Batofenantrolina, Batocuproína	Lantánidos

Mucha de la investigación realizada sobre membranas poliméricas se ha realizado empleando reactivos utilizados en extracción por disolventes. Lamentablemente, en la mayoría de los casos, las propiedades fisicoquímicas de estas sustancias no se encuentran bien documentadas. Las reacciones químicas que componen los procesos de separación de las membranas poliméricas son esencialmente las mismas que corresponden a los sistemas de extracción por disolventes análogos [12]. Sin embargo, la diferencia esencial entre los dos sistemas se encuentra asociada con los mecanismos de transporte de los analitos de interés que los rigen. En el caso de las membranas poliméricas éstos tendrán que pasar a través de la membrana, la cual constituye una tercera fase entre la de alimentación y recuperación. Este aspecto ha sido el tema central de muchos estudios

realizados sobre membranas poliméricas [12]. El objetivo principal de estos trabajos reside en maximizar los flujos de membrana mientras se conservan una cierta eficiencia de extracción y selectividad con respecto al sistema de extracción por disolventes.

Los mecanismos de transporte dentro de las membranas poliméricas pueden resultar algo complejos de elucidar y se encuentran fuertemente influenciados principalmente por las propiedades fisicoquímicas del acarreador y el analito de interés y en menor grado por la composición química de la membrana, así como por la de la fase de alimentación y la de recuperación. Aunque se han llevado a cabo investigaciones que discuten el efecto de estas propiedades fisicoquímicas, no se ha logrado elucidar completamente la relación intrínseca entre éstas y la permeabilidad y selectividad de la membrana.

Así como la selectividad de la membrana, la eficiencia de transporte representa otro factor crítico en los procesos de separación a partir de membranas poliméricas. Se puede suponer que la estructura molecular del acarreador puede influir significativamente en la velocidad de transporte del analito a través de la membrana. Por ejemplo, en el estudio del transporte de Pb^{2+} a partir de éteres corona se ha demostrado que la eficiencia de transporte puede ser optimizada a partir del diseño de acarreadores macrocíclicos que poseen una combinación específica entre el tamaño de los anillos y los tipos de sustituyentes [21, 22].

Debido a una falta de información experimental actualmente no es posible correlacionar de manera sistemática la selectividad y la eficiencia de transporte con las propiedades fisicoquímicas de los acarreadores, aunque se han llevado a cabo algunas observaciones importantes. Por ejemplo, los acarreadores básicos con constantes de basicidad pequeñas han sido reportados como de baja selectividad pero con una alta eficiencia de transporte. Los acarreadores con una constante de basicidad alta han demostrado ser más selectivos frente al $Cr(VI)$ que frente a $Zn(II)$ y $Cd(II)$. Aunque en general los extractantes básicos (o neutros) poseen poca selectividad con relación a especies metálicas. Los cocientes de selectividad varían únicamente alrededor de dos órdenes de magnitud [23, 24]. El catión metálico reacciona con el extractante básico formando un par iónico. Este mecanismo se encuentra regido por interacciones de tipo electrostáticas.

La selectividad de los extractantes ácidos también es relativamente baja y normalmente se encuentra controlada por el pH [17, 25]. La de los acarreadores quelatantes suele ser más alta debido a una interacción conformacional y específica entre éstos y el catión metálico [25, 26]. Generalmente, una muy alta selectividad puede ser alcanzada por medio de acarreadores macrocíclicos y macromoleculares, aunque esto puede variar en función de su estructura química [27].

Cabe mencionar que se espera que diferentes tipos de acarreadores presenten eficiencias de transporte significativamente diferentes debido a las diferencias entre sus respectivos mecanismos de complejación. La estructura molecular y la química involucrada en estos últimos se encuentran entre los factores más importantes en cuanto a lo que la selectividad se refiere.

1.2.3. Plastificantes

Las fibras poliméricas se encuentran unidas por medio de diversas fuerzas de atracción. Entre ellas abundan las de tipo van der Waals, sin embargo éstas son fuerzas débiles y no específicas, mientras que las interacciones polares, son mucho más fuertes pero sólo ocurren en los

centros polares de las moléculas [12]. Esto último produce una película delgada, rígida y poco flexible con una estructura tridimensional dentro de una matriz polimérica. Esta rigidez que la caracteriza resulta desfavorable para el flujo de difusión que permite el transporte de especies metálicas a través de la matriz polimérica. A causa de esto, los plastificantes se emplean con el fin de incrementar este flujo, así como la flexibilidad y la suavidad de la membrana. La función de un plastificante es la de neutralizar los grupos polares de la matriz polimérica por medio de sus propios grupos polares, penetrando entre las moléculas del polímero e incrementando así la distancia que existe entre éstas y reduciendo en magnitud las fuerzas de atracción intermoleculares que las unen.

Aunque existen varios plastificantes comercialmente disponibles pocos han sido probados en la elaboración de membranas poliméricas. Los más comunes son el 2-nitrofenil octil éter (NPOE) y el 2-nitrofenil pentil éter (NPPE). La estructura molecular de algunos plastificantes empleados en la preparación de membranas poliméricas se presentan en la **Figura 1.1**. La elección de estos plastificantes se debe principalmente al hecho de que son aquéllos que se emplean en la elaboración de ISEs (de las siglas en inglés, Ion Selective Electrodes) más que a su bajo o alto costo o a su potencial en cuanto a una futura aplicación industrial.

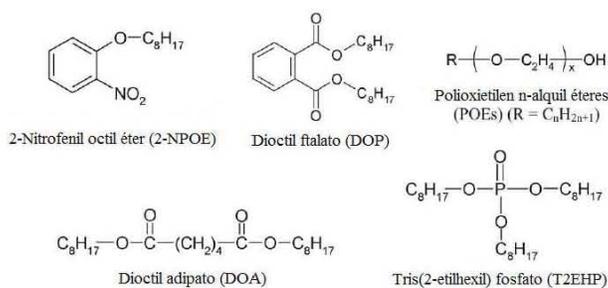


Figura 1.1. Estructura química de los plastificantes comúnmente empleados en la elaboración de membranas poliméricas.

Como se observa en la **Figura 1.1** los plastificantes son generalmente compuestos orgánicos que poseen un esqueleto alquílico hidrofóbico con uno o varios grupos polares solvatantes. De este esqueleto depende la compatibilidad del plastificante con la membrana, mientras que los grupos polares interactúan con los de la matriz polimérica neutralizándolos. Como consecuencia se tiene que es necesario un cierto balance entre las porciones polares y no polares del plastificante. Un aumento en el número de carbonos de la cadena alifática resulta en un plastificante más hidrofóbico y viscoso; esto termina suprimiendo las propiedades polares del plastificante. De forma inversa, un aumento en el número de grupos funcionales polares disminuye la viscosidad del plastificante y lo vuelve más hidrofílico, lo que posteriormente lo hace inservible [28].

La relación que existe tanto entre la concentración de plastificante en la membrana y su desempeño, como con las características fisicoquímicas de éste es compleja y, por tanto, en gran parte resulta difícil de comprender. Esta complejidad es acrecentada por el gran número de propiedades que se requieren en un plastificante, entre las cuales se encuentran: buena

compatibilidad con el soporte polimérico, constante dieléctrica alta, volatilidad, viscosidad y toxicidad bajas y un costo bajo. Sin embargo, dado que se considera al plastificante como un componente clave, se han realizado considerables esfuerzos para comprender la función de éste dentro de la membrana. Cabe mencionar también que numerosos acarreadores, como por ejemplo las sales de amonio cuaternarias o los ácidos éster fosfóricos, pueden fungir al mismo tiempo como plastificantes [29, 30].

Una concentración baja de plastificante es poco conveniente pues resulta en una membrana rígida y quebradiza debido a un efecto conocido como “efecto antiplastificante” [12]. La concentración mínima de plastificante varía en función de la naturaleza del plastificante y del soporte polimérico. En un estudio realizado por Barshtein y Kotlyarevskii [31, 32], se sugiere que es posible determinar la concentración mínima necesaria para producir la supresión de los grupos polares del soporte polimérico a partir de una monocapa de plastificante. Esto posteriormente dio surgimiento a un parámetro muy comúnmente utilizado en la industria de los plásticos conocido como phr_{\min} (del inglés, *parts of plasticizer per 100 parts of polymer by mass*), el cual depende del peso molecular del plastificante (PMP) y del peso molecular de una unidad helicoidal (PMH) del soporte polimérico, como lo muestra la ecuación (1):

$$\text{phr}_{\min} = \frac{\text{PMP}}{\text{PMH}} \times 100 \quad \dots (1)$$

Este parámetro es bastante útil principalmente en la elaboración de membranas para ISE, el cual es mucho más pequeño que el valor empírico de “dos partes de plastificante por una parte de soporte polimérico”, el cual resulta más bien excesivo. De hecho, un exceso de plastificante, así como la deficiencia de éste, puede ser igualmente problemático ya que éste terminará por migrar hacia las fases acuosas de alimentación y recuperación, produciendo así una delgada película sobre la superficie de la membrana, la cual representa una barrera adicional para el transporte de especies metálicas a través de la membrana. Aunque esta exudación depende de que tan afines son el plastificante y el soporte polimérico, siempre que se exceda el nivel de concentración compatible ésta será inevitable. Más allá de esto, este exceso de plastificante puede reducir considerablemente la fuerza mecánica de la membrana, haciéndola inservible para cualquier aplicación experimental. Muchos estudios reportan un aumento en el transporte de especies metálicas conforme se aumenta la concentración de plastificante dentro de la membrana [33-35]. Sin embargo, al considerar un intervalo de concentración mucho más amplio se observa que existe una concentración de plastificante óptima a la cual corresponde el flujo máximo de analito a través de la membrana y por encima de la cual este último empieza a decaer [28]. Aunque aún no existe una explicación plausible para esta observación, es consistente con las observaciones de Fontàs et al. [13] y de Gyves et al. [26]. En este último estudio se supone que el descenso de la permeabilidad con respecto al Cu(II) conforme la concentración de plastificante excede el nivel óptimo, se debe a un aumento de la viscosidad, el cual no favorece el transporte de Cu(II) a través de la membrana.

El transporte de especies metálicas a través de membranas poliméricas se lleva a cabo por un fenómeno de difusión, el cual se rige por la relación de Stokes-Einstein [36]. La viscosidad del plastificante es, por tanto, un factor determinante el cual gobierna la velocidad de transporte en las membranas poliméricas. Sin embargo, en algunos casos se ha observado una diferencia significativa entre las velocidades de transporte para dos plastificantes de viscosidades similares [37]. Esto se

debe a que sus constantes dieléctricas son considerablemente diferentes, por lo tanto este parámetro también juega un papel importante en cuanto a la difusión de analitos a través de la membrana. De hecho, dentro de un medio de alta constante dieléctrica los pares iónicos tienden a disociarse más rápidamente [38]. Adicionalmente esto podría permitir un reacomodo de los iones mucho más rápido en los sitios, ya sean fijos ó parcialmente móviles, del acarreador [39]. Muchos investigadores han atribuido el éxito del los nitrofenil alquil éteres a su baja viscosidad y su alta constante dieléctrica [13, 35, 37].

1.2.4. Características de las membranas poliméricas

1.2.4.1. Morfología

Un aspecto importante de las membranas poliméricas es su microestructura, la cual determina la distribución del acarreador dentro de la membrana y, en última instancia, la eficiencia de transporte. Como consecuencia se han realizado esfuerzos considerables para investigar y aclarar el efecto de la morfología de las membranas en sus distintas propiedades. Para ello se han empleado distintas técnicas de caracterización de superficies; entre las más utilizadas se encuentran la microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) y la microscopía de fuerza atómica (AFM, por sus siglas en inglés). Estas técnicas demuestran de manera consistente un efecto considerable de la composición polimérica sobre la morfología de la membrana [12].

Se ha observado que las PIMs de CTA que constan únicamente de este soporte polimérico poseen una matriz polimérica altamente porosa, con poros en el rango de 10^{-4} - 10^{-5} m, parecidos a los de las membranas de filtración a base de celulosa. Estos poros tienden a desaparecer para formar una membrana mucho más densa cuando se agrega NPOE como plastificante [38]. La adición de un acarreador macrocíclico, como un éter corona por ejemplo, produce una película delgada en la cual se distinguen distintas capas. Una concentración alta de acarreador repercute en la formación de multicapas y en una baja eficiencia de transporte asociada con este tipo de morfología [21, 33, 40]. Sin embargo, para las membranas a base de PVC sucede el fenómeno inverso, pues aquéllas desprovistas o con una baja concentración de acarreador, como el Aliquat 336 por ejemplo, son membranas densas y sin porosidad aparente [41]. Conforme la concentración de acarreador aumenta por arriba de un 40% p/p, los autores reportan un aumento en la porosidad, con poros de formas irregulares y de tamaño del orden de micrómetros o menos. Al parecer esto ayuda a explicar el aumento en la eficiencia de transporte a través de estas membranas al aumentar la concentración de Aliquat 336 [29]. Sin embargo estos autores advierten que los resultados obtenidos por SEM no proveen una evidencia directa de que estos poros se encuentran rellenos previamente de Aliquat 336 ó de la formación de canales de acarreador dentro de la matriz polimérica [41].

Cabe mencionar que para la caracterización por SEM las muestras de membrana deben ser recubiertas previamente por una capa delgada de algún material conductor como por ejemplo oro, cromo ó carbono. Además, debido a la relativa baja resolución, resulta difícil discernir detalles del orden de nanómetros o menos. Debido a esto se emplea la técnica de AFM como complemento a la caracterización por SEM [12]. Aunque tanto las técnicas SEM y AFM son bastante versátiles y producen una buena información sobre el aspecto de la superficie de la membrana, e inclusive en

algunos casos de su estructura interna, actualmente se considera que no son capaces de elucidar claramente la distribución del plastificante y el acarreador dentro de ésta.

1.2.4.2. Permeabilidad

La velocidad de transporte de la especie metálica de interés a través de la membrana es, sin duda, el factor principal que determina la posibilidad de transformarla en una membrana de tipo comercial. En la mayoría de los casos la velocidad de transporte en las PIMs y las PHMs es mucho menor que en las SLMs. Aunque el mecanismo de transporte puede ser significativamente diferente para cada una de estas membranas, en ambos casos la eficiencia de transporte depende de factores como son la morfología de la membrana, su composición, su espesor, la química en solución que caracteriza a las soluciones de alimentación y recuperación, así como su temperatura [12]. Es por ello que estos factores son primordiales en el diseño y la implementación de las membranas poliméricas. Las SLMs son ligeramente diferentes de las PIMs y las PHMs en cuanto a su estructura interior al igual que su superficie. Debido a que estas primeras consisten en una capa polimérica porosa impregnada con la disolución de un acarreador en un solvente orgánico, las especies metálicas pueden ser transportadas a través de una red de microcanales de fluido [12]. Como consecuencia el transporte depende de la tortuosidad de la membrana y se encuentra limitado por el área de la membrana disponible para el transporte. En el caso de las PIMs, éstas pueden definirse como no porosas y carentes de microcanales por medio de los cuales se pueda llevar a cabo el transporte. Como resultado se tiene que toda la membrana se encuentra disponible para participar en este último. Aunque la mayoría de los coeficientes de difusión de los analitos en las PIMs son cerca de uno ó dos órdenes de magnitud menores que en el caso de las SLMs, existen casos en los que pueden llegar a ser comparables [13, 18, 36] o inclusive mayores [42-44] bajo condiciones de extracción similares. Tomando en cuenta que para las PIMs y PHMs se puede optimizar la velocidad de transporte haciéndolas mucho más delgadas, éstas poseen el potencial para producir velocidades de transporte que pueden competir con las de las SLMs.

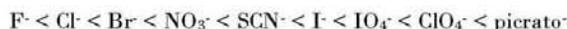
Como se mencionó antes, el transporte a través de las PIMs y PHMs se encuentra fuertemente determinado por su morfología. La rugosidad es una de las características morfológicas que también influyen en la eficiencia de transporte. Wang et al. [45] reportaron un ligero pero discernible aumento en el transporte del ion metálico cuando la cara más rugosa de la membrana se encontraba expuesta a la solución de alimentación. Esto también es consistente con otros estudios donde se tiene una correlación positiva entre la permeabilidad de la especie metálica y la rugosidad de la membrana [36, 39]. Sin embargo, cabe mencionar que un aumento en la rugosidad en la superficie de la membrana puede atribuirse a la adición de un plastificante y, por ello, se relaciona este parámetro morfológico con la composición de la membrana [12].

Los resultados de varios estudios de extracción de metales a partir de PIMs muestran la influencia de la composición de la membrana en la velocidad de transporte. Sin embargo, estos datos continúan muy dispersos y la variación en la permeabilidad después de algún cambio en la composición depende en gran medida de las características de cada componente. Como ya se ha mencionado previamente, existe una concentración de plastificante óptima a partir de la cual se obtiene la velocidad de transporte máxima. Algo muy similar sucede con la concentración del extractante. En un estudio, Kozłowski y Walkowiak [39] compararon la eficiencia de transporte entre membranas a base de CTA y a base de PVC, utilizando TOA como acarreador en un intervalo

de concentración de 0.9 a 1.45 M y 2-NPPE como plastificante. A bajas concentraciones de TOA (0.9 M) la permeabilidad de la membrana a base de CTA con respecto al Cr(IV) era considerablemente más alta que la elaborada a base de PVC. Sin embargo, conforme se iba incrementando la concentración de acarreador en las membranas, se observó que la permeabilidad de las membranas a base de PVC aumentaba mucho más rápido que la de las de CTA. Por consiguiente, a una concentración de extractante de 1.45 M, el flujo de ambas membranas resultaba comparable. Los autores consideran que esto se debe a la diferencia de hidrofobicidad entre el CTA y el PVC y argumentan que se necesita una mayor concentración de acarreador en las membranas de PVC para lograr una alta compatibilidad de los componentes dentro de la matriz polimérica.

La fuerza motriz del transporte para las membranas poliméricas es, principalmente, el gradiente de concentración a través de la membrana ya sea de la especie de interés ó de otras especies conocidas como iones de transporte acoplado [39, 46-48]. Debido a esto, se tiene que las composiciones de la soluciones de alimentación y recuperación determinan de manera fundamental la eficiencia del transporte. Kozłowski y Walkowiak [39] estudiaron el efecto del pH en las soluciones de alimentación y recuperación en el transporte de Cr(VI) a través de una membrana a base de CTA, TOA como acarreador y NPPE como plastificante. Observaron que el flujo de Cr(VI) aumentaba conforme el pH en ambas fases disminuía. En este caso en particular, la diferencia de pH entre ambas soluciones producía un gradiente de concentración de iones H^+ a través de la membrana y como consecuencia, el transporte de protones resultaba en el transporte de iones $HCrO_4^-$ a fin de conservar el balance de electroneutralidad en ambas fases.

La fuerza motriz en un sistema de extracción de este tipo también se ve influenciado por la movilidad de los iones de transporte acoplado dentro de la fase correspondiente a la membrana [47]. En general, la eficiencia de los iones de transporte acoplado aumenta inversamente con respecto a sus radios de hidratación como se muestra a continuación:



Esto ha quedado demostrado en varios estudios donde los experimentos de transporte se realizaron empleando diferentes iones de transporte acoplado bajo gradientes de concentración similares [46-49]. A partir de ellos se determinó de manera consistente que la eficiencia de transporte del ion metálico aumentaba cuando se empleaban iones con una baja energía de hidratación como fuerza motriz. Los iones se encuentran hidratados en solución acuosa y debido a que las membranas poliméricas son de carácter hidrofóbico, el transporte de dichos iones es restringido en función de su energía de hidratación y el número de moléculas de H_2O asociadas a éstos [46]. De forma similar Levitskaia et al. [49] demostraron que la permeabilidad puede predecirse en función de las energías libres de Gibbs de los iones que se distribuyen entre las fases de alimentación y recuperación, la cual se encuentra directamente relacionada con la energía de hidratación de estos últimos. Sin embargo, cabe mencionar que la mayoría de los iones de transporte acoplado pueden actuar como agentes complejantes. Como consecuencia se tiene que la forma en la que se encuentran presentes las especies metálicas depende de la concentración tanto del complejante como de la especie metálica en sí, lo que hace al fenómeno de transporte un proceso más complicado de visualizar y estudiar. Adicionalmente a esto se tiene que este proceso también

se ve afectado por el posible transporte simultáneo de otras especies presentes en la solución de alimentación aparte del analito de interés. Wionczyk et al. [50] encontraron que el efecto de la concentración de H_2SO_4 en la solución de alimentación sobre el transporte de $Cr(VI)$ a través de una membrana a base de CTA, compuesta de un acarreador básico y NPOE como plastificante, puede describirse por una relación parabólica convexa. Esto contradice aparentemente las observaciones realizadas por Kozłowski and Walkowiak [39] puesto que también en este caso la fuerza motriz es el gradiente de pH. Sin embargo, según Wionczyk et al. [50] los iones HSO_4^- compiten con el ion cromato por el transporte y como resultado la reextracción de $Cr(VI)$ disminuye conforme aumenta la concentración de H_2SO_4 en la fase de alimentación.

La descripción cuantitativa del transporte requiere del conocimiento de los parámetros difusionales de las especies que emigran y pasan a través de la membrana. Si se asume que:

- (1) El transporte de $Cd(II)$ ocurre en condiciones de estado estacionario durante la mayor parte del tiempo que dura el experimento de transporte.
- (2) Los gradientes de concentración son lineales.
- (3) Las cinéticas de reacción química en el proceso de extracción sobre la membrana son elementales.

El flujo total (J) a través de la membrana se puede definir como [51]:

$$J = -\frac{d[Cd(II)]V}{dt} \frac{V}{A} = P[Cd(II)] \quad \dots (1.1)$$

Donde V corresponde al volumen de disolución en mililitros, A al área de la membrana en cm^2 y P a la permeabilidad de la membrana.

De ahí que:

$$\frac{d[Cd(II)]}{[Cd(II)]} = -P \frac{A}{V} dt \quad \dots (1.2)$$

Integrando de ambos lados de la igualdad se tiene entonces que:

$$\int_{[Cd(II)]_0}^{[Cd]} \frac{d[Cd(II)]}{[Cd(II)]} = \int_{t_0}^t -P \frac{A}{V} dt \quad \dots (1.3)$$

Donde $[Cd(II)]_0$ y t_0 corresponden a la concentración inicial de $Cd(II)$ y a 0 minutos como tiempo inicial del experimento de transporte y $[Cd(II)]$ a la concentración de $Cd(II)$ en la solución en el tiempo t .

A bajas concentraciones de catión metálico se puede asumir que P es un parámetro independiente del tiempo [51] de tal forma que:

$$\ln \left(\frac{[Cd(II)]_A}{[Cd(II)]_0} \right) = -P \frac{A}{V} t \quad \dots (1.4)$$

Donde $[Cd(II)]_A$ corresponde a la concentración de Cd(II) en la solución de alimentación al tiempo t . De esta forma la representación de $\ln \left(\frac{[Cd(II)]_A}{[Cd(II)]_0} \right)$ en función del tiempo tendrá como representación gráfica una recta de pendiente $-P \frac{A}{V}$ y de ordenada al origen igual a 0.

De la misma forma si se considera que $[Cd(II)]_0 = [Cd(II)]_A + [Cd(II)]_R$ y por tanto $[Cd(II)]_A = [Cd(II)]_0 - [Cd(II)]_R$ la ecuación (1.4) se transforma en:

$$\ln \left(1 - \frac{[Cd(II)]_R}{[Cd(II)]_0} \right) = -P \frac{A}{V} t \quad \dots (1.5)$$

Si para ambas representaciones se obtiene el mismo valor de pendiente se puede asumir que no existe acumulación de la especie metálica dentro de la membrana.

1.2.4.3. Selectividad

La selectividad es indudablemente un factor importante que debe considerarse para la implementación de cualquier membrana polimérica debido a numerosas razones. Por ejemplo, en el caso de la aplicación en muestras ambientales se tiene que, generalmente, las concentraciones de especies metálicas de interés pueden llegar a ser bastante bajas y por ende se requiere de una alta selectividad para obtener un tratamiento efectivo. Otro caso, por ejemplo, es el de los procesos metalúrgicos en los que la pureza de un metal es un aspecto clave en cuanto al precio que se le adjudica, principalmente en lo que concierne a los metales preciosos. Adicionalmente, las impurezas pueden afectar negativamente los procesos sucesivos a la extracción, como la electrodeposición en la que sólo se tolera un cierto nivel de impurezas.

En un proceso de extracción por solventes (SX) la selectividad del extractante con respecto a ciertos cationes metálicos depende fundamentalmente de la lipofilicidad de los complejos metálicos correspondientes. Como consecuencia, la selectividad es generalmente baja y es necesario llevar a cabo la extracción en varias etapas para incrementarla. Este aspecto del proceso de extracción por disolventes es algo que no se puede efectuar cuando se lleva a cabo a través de una membrana polimérica. Sin embargo, los datos experimentales que se encuentran reportados han comprobado que los procesos de extracción a base de membranas poliméricas poseen una mayor selectividad que los que caracterizan a los procesos de extracción por disolventes [11]. Lamentablemente los mecanismos para esta última no han sido esclarecidos en la actualidad.

Es importante subrayar dos diferencias fundamentales entre los dos procesos de extracción mencionados anteriormente. En primer lugar, mientras que en SX se puede emplear un cierto exceso de extractante, las membranas poliméricas poseen un número de sitios activos restringido. En segundo lugar, los procesos de extracción y reextracción suceden de manera simultánea para el caso de las membranas poliméricas, mientras que en SX son dos procesos que se llevan a cabo de manera consecutiva. De hecho, es un error considerar el fenómeno de transferencia de materia en un proceso de extracción a partir de membranas poliméricas como análogo al que se realiza por medio de una extracción por solventes. En un estudio reciente de Gyves et al. [26] reportan un

transporte selectivo de Cu(II) sobre Fe(III) y Zn(II), empleando una PIM a base de CTA, LIX 84-I como acarreador y tris(2-*n*-butoxi)etilfosfato (T2BEP) y a partir de una solución de alimentación a pH=5 en donde $10[\text{Cu(II)}]=[\text{Fe(III)}]=[\text{Zn(II)}]$. Sin embargo la isoterma de extracción por solventes del LIX 84-I a pH=5 predice una extracción significativa tanto para el Fe(III) como para el Zn(II).

Esto es consistente con dos estudios independientes realizados por Ulewicz et al. [24] y Aguilar et al. [14]. En este primero, la selectividad de Pb(II) con respecto a la de Cd(II) empleando una PIM compuesta por Kelex 100 era 140 veces mayor, un valor significativamente más alto que el reportado para la extracción por solventes en una sola etapa al mismo valor de pH. En el segundo estudio, empleando una PIM a base de CTA, 2-NPOE y ácido di(2-etilhexil) fosfórico (D2EHPA) se obtienen selectividades para el Zn(II), Cu(II) y Co(II) considerablemente diferentes a un mismo valor de pH, a pesar de que los valores de los coeficientes de selectividad obtenidos a partir de la isoterma de extracción por solventes bajo las mismas condiciones son de orden comparable. Estos resultados junto con otros reportados en la literatura [22-24] indican que existen diferencias fundamentales entre los mecanismos de transporte que caracterizan cada uno de los dos procesos de extracción mencionados anteriormente. Aguilar et al. [17] sugieren que existe una competencia directa por los sitios activos de transporte en el caso de las PIMs debido a que la disponibilidad de éstos se encuentra limitada. Sin embargo, no existe actualmente ningún estudio que intente relacionar los valores de coeficientes de selectividad con las constantes de estabilidad de los complejos de las especies metálicas en competencia. Además, se ha sugerido también que la alta selectividad de las membranas poliméricas probablemente se deba a diferencias en cuanto a la cinética de complejación [12].

1.2.4.4. Estabilidad

La estabilidad en términos de las características de un material se define como la retención de sus propiedades útiles en función del tiempo de reuso. Una razón fundamental por la cual actualmente las SLMs no permiten una aplicación práctica comercial es su poca estabilidad [10, 52, 53]. Esta es probablemente la razón principal que dio origen al desarrollo de membranas poliméricas como las PIMs y las PHMs.

En las SLMs las fuerzas capilares o de tensión interfacial son responsables de la unión entre la fase líquida orgánica que contiene al acarreador y el soporte polimérico poroso que conforma a la membrana. Este tipo de fuerza adhesiva es, como quiera que sea, débil y la membrana puede descomponerse fácilmente a través de varios mecanismos desestabilizantes como son las fuerzas de corte, la formación de emulsiones y la lixiviación de la fase líquida de la membrana hacia las fases acuosas de alimentación y recuperación, la cual puede incrementarse debido al flujo osmótico [53, 54].

En cambio, en el caso de las membranas poliméricas el acarreador, el plastificante y el soporte polimérico se encuentran bien integrados en una película relativamente homogénea. Aunque varios estudios por FTIR [21, 33, 40] han determinado que no se forman enlaces covalentes entre el acarreador, el plastificante y el soporte polimérico, se supone que se encuentran unidos más bien por fuerzas más débiles como son las de tipo puente de hidrógeno, hidrofóbicas, o de Van de Waals. Estas fuerzas secundarias son de mayor magnitud que las capilares o la tensión interfacial. Como consecuencia se tiene que las PIMs y las PHMs son mucho más estables que las

SLMs. Mientras que éstas primeras poseen una estabilidad que permite varios ciclos de extracción, las SLMs no permiten un gran número de ciclos de extracción y se vuelven inestables en cuestión de días bajo las mismas condiciones [43, 44]. Por ejemplo, se ha reportado que una membrana a base de CTA y Aliquat 336 como acarreador se desempeña de manera estable durante 30 días, mientras que para una SLMs análoga bajo las mismas condiciones se observa una fuga de la fase líquida orgánica de la membrana hacia las fases acuosas después de 7 días. Cabe mencionar que aunque la lixiviación de la fase orgánica de las SLMs es el factor que se emplea para evaluar su estabilidad, en el caso de la PIMs y las PHMs se utiliza la estabilidad del flujo, pues en muchos casos no se llega a observar la pérdida de acarreador ó plastificante hacia las soluciones de alimentación y/o recuperación [12].

No obstante, es necesario enfatizar el hecho de que se ha reportado la pérdida de extractante para PIMs bajo ciertas condiciones en numerosos estudios [22, 30, 55]. Aunque las PIMs son películas delgadas y sólidas, los acarreadores permanecen en su forma líquida aún dentro de ellas y se encuentran en contacto con las soluciones de alimentación y recuperación. Por consiguiente, la hidrofobicidad y la solubilidad de los acarreadores en agua son parámetros que determinan su lixiviación hacia las fases acuosas que están en contacto con la membrana [22, 30, 55] y por ende se encuentran fuertemente influenciados por la química en solución que las rige. Por ejemplo, Argiropoulos et al. [30] reportan una pérdida considerable de Aliquat 336 a partir de una PIM a base de PVC cuando ésta se sumerge en agua destilada durante 10 días. No obstante, se registra la pérdida de cerca del 2.5% de acarreador a lo largo de 10 días si la membrana se sumerge en HCl 2.5 M en lugar de agua destilada. La evidencia reportada en este trabajo indica que existe una influencia del pH de la solución en la solubilidad en agua del Aliquat 336 y subsecuentemente en la estabilidad de las membranas preparadas a partir de él.

Esta posible lixiviación del acarreador desde la membrana hacia las fases acuosas ha originado un gran interés en la capacidad de elaborar membranas poliméricas en las que el acarreador se encuentre unido de manera covalente al esqueleto del soporte polimérico, conservando al mismo tiempo todas las ventajas físicas y químicas que caracterizan a las PIMs y las PHMs.

1.3 Extracción y transporte

1.3.1 Experimentos de transporte

Hasta ahora todos los estudios de transporte en membranas poliméricas se han llevado a cabo únicamente a nivel de laboratorio, empleando una celda de transporte como la que se muestra en la **Figura 1.2**. El proceso de transporte a través de las membranas poliméricas involucra esencialmente un intercambio iónico entre los dos compartimentos por medio de la fase que corresponde a la membrana y por la cual se encuentran separados físicamente. El proceso global es bastante similar para los cuatro tipos de acarreadores [12]. Un aumento en la eficiencia de transporte del analito de interés a través de la membrana puede lograrse por medio de una composición iónica de las soluciones de alimentación y transporte adecuada. No obstante, debido a los diferentes mecanismos de complejación involucrados, la composición de estas dos fases varía drásticamente de un tipo de extractante a otro.

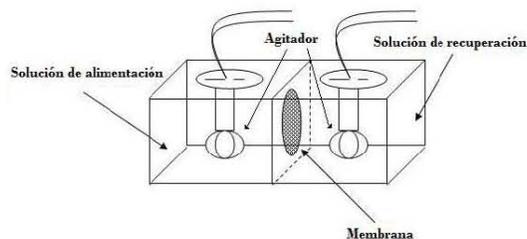


Figura 1.2. Celda de transporte.

En general, durante los experimentos de transporte se monitorea la variación en la concentración de analito en ambos compartimentos en función del tiempo. A la diferencia entre el porcentaje de analito inicialmente presente en la solución de alimentación y el porcentaje final se le conoce como porcentaje de extracción. De manera análoga, la diferencia entre el porcentaje de analito inicialmente presente en la solución de alimentación y el porcentaje final en la solución de recuperación se le conoce como porcentaje de reextracción.

1.3.2 Mecanismos de transporte

1.3.2.1 Mecanismos de transporte interfaciales

La extracción de un soluto de interés a partir de membranas poliméricas involucra el transporte selectivo de este soluto desde la solución de alimentación hasta la solución de recuperación a través de la fase que corresponde a la membrana. El transporte global se encuentra compuesto por dos etapas, a saber, la transferencia de la especie de interés entre dos interfaces y su difusión a través de la membrana. Aunque el mecanismo de transporte interfacial es básicamente el mismo tanto para las SLMs, como para las PIMs y las PHMs. Sin embargo, dado que estas primeras difieren drásticamente en su composición y morfología de la de las segundas, los mecanismos de difusión de bulto dentro de la membrana suelen ser bastante diferentes para las PIMs y PHMs de los de las SLMs. No obstante, algunos hallazgos fundamentales obtenidos a partir de estudios con SLMs, pueden ser particularmente útiles para elucidar los mecanismos de transporte en las PIMs y PHMs.

Danesi [56] describe a la permeación del soluto de interés a través de una SLMs como la combinación de una extracción en una sola etapa con la reextracción simultánea de la especie. Por ende, este transporte ocurre en condiciones de no-equilibrio. De Gyves y San Miguel [10] proporcionan un análisis más detallado tomando en cuenta la difusión del analito a través de una capa estática entre la interface de la membrana y la solución acuosa, considerando el transporte simultáneo de contra-iones. Sin embargo, estos autores hacen constar que cuando se mantienen condiciones hidrodinámicas adecuadas cerca de la interface {membrana/solución acuosa} por medio de una agitación constante o flujo tangencial, el proceso de difusión a través de esta capa estática es relativamente rápido y puede ser despreciado. De esta forma, la descripción del transporte interfacial propuesta por de Gyves y San Miguel para un sistema de extracción por membrana típico es muy similar al descrito por Danesi [54].

Los tres pasos fundamentales que caracterizan el transporte “cuesta arriba” de un soluto de interés desde la solución de alimentación hasta la solución de recuperación a través de una membrana polimérica se encuentran detallados en la **Figura 1.3**. En el primer paso, el analito de interés, después de difundir por la fase de estancamiento que se encuentra en la interface {solución de alimentación/membrana}, reacciona con el acarreador para formar un complejo, el cual es transportado a través de la interface y reemplazado por una molécula de acarreador. En el segundo paso, el complejo difunde entre la membrana hacia la solución de recuperación. A este proceso se le llama “difusión de bulto” y se discutirá detalladamente en la siguiente sección (1.3.2.2.). Finalmente, el complejo se disocia en la interface {membrana/solución de recuperación} y el analito de interés es liberado en esta solución [12]. Este tercer paso es esencialmente el proceso inverso que ocurre en la solución de alimentación durante el primer paso. Cabe mencionar que ninguna de estas representaciones constituye información alguna sobre los procesos de especiación que ocurren en ambas fases acuosas. Como consecuencia, la concentración del ión metálico en estas soluciones acuosas corresponde a una concentración analítica total, la cual corresponde a la suma de las concentraciones de todas las especies que se encuentren compuestas por esta especie metálica [12].

Es evidente que el cociente de distribución (comúnmente denominado como constante o coeficiente de partición K_p) del complejo ion metálico-acarreador entre la fase correspondiente a la membrana y la fase acuosa, denotado como K_p^a (donde el subíndice “a” se refiere a la fase de alimentación), debe de ser suficientemente alto para favorecer el proceso de extracción. De forma inversa, K_p^r (donde el subíndice “r” corresponde a la solución de recuperación) en la fase de recuperación debe de ser lo suficientemente bajo para favorecer la reextracción del ión metálico desde la membrana hacia la solución de recuperación. Como consecuencia, dentro de la fase correspondiente a la membrana se tiene un gradiente de concentración para la especie ion metálico-acarreador o un par iónico ion metálico-acarreador que actúa como fuerza motriz del transporte de esta especie a través de la membrana, a pesar de que la concentración analítica del complejo puede llegar a ser sustancialmente inferior en la fase de alimentación que en la fase de recuperación. En otras palabras, el transporte “cuesta arriba” sólo se lleva a cabo en lo que respecta a la concentración analítica total del soluto de interés, mientras que dentro de la membrana el transporte es “cuesta abajo” en lo que concierne a las especies químicas actualmente difundiendo a través de la membrana [12]. En la práctica, tal diferencia entre K_p^a y K_p^r sólo es posible a través de una composición química adecuada de las fases acuosas de alimentación y recuperación. Por ejemplo, generalmente se utiliza un fuerte agente complejante en la fase de recuperación para reextraer el ión metálico desde la membrana hacia la solución acuosa.

Otro tipo de fuerza motriz en el transporte “cuesta arriba” es el gradiente de potencial químico que genera un ion de transporte acoplado a través de la membrana. En un proceso de transporte típico, para una membrana polimérica, el analito de interés es transportado mientras se encuentra asociado con este ion de tal forma que se mantiene la electroneutralidad de ambas soluciones. Esto se conoce como el fenómeno de transporte acoplado, el cual puede ser un co-transporte (**Figuras 1.3a** y **1.3d**) ó un contra-transporte (**Figuras 1.3b** y **1.3e**), dependiendo de si la dirección del ion de transporte acoplado es la misma ó es opuesta a la del soluto de interés. Ejemplos típicos de transporte acoplado pueden ser aquéllos en los que se emplean acarreadores ácidos o quelatantes [17, 25, 57].

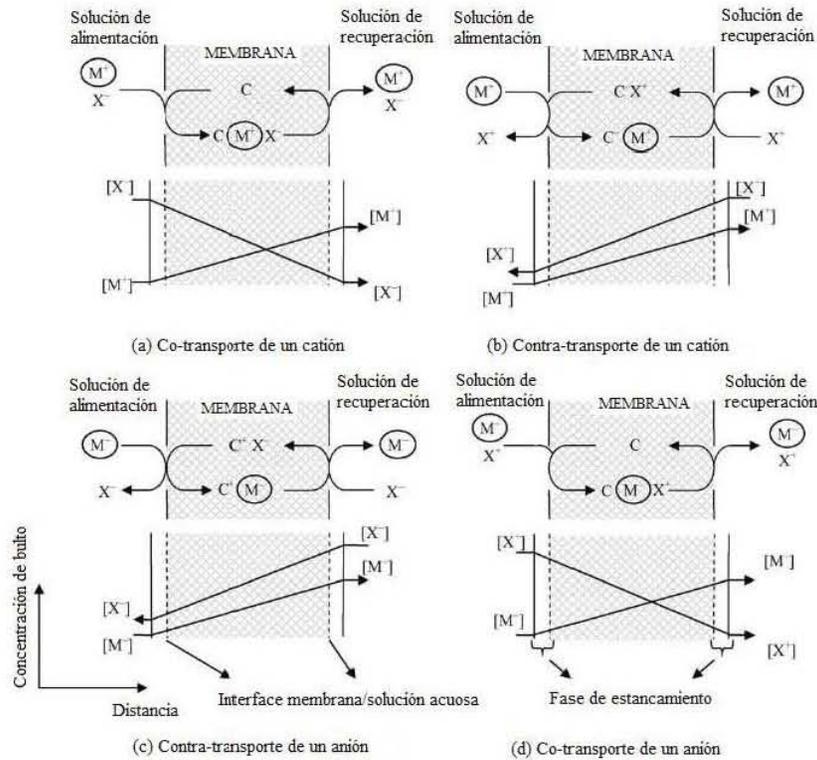


Figura 1.3. Descripción esquemática del transporte acoplado de una especie cargada positivamente (M^+) o negativamente (M^-) a través de una membrana polimérica. C representa el acarreador (*carrier* en inglés) y X es un ion de transporte acoplado soluble en agua. $[M^+]$, $[M^-]$, $[X^+]$ y $[X^-]$ representan las concentraciones analíticas totales de las respectivas especies en el bulbo de las disoluciones acuosas. (a) El analito de interés es un catión y es transportado por medio de un anión de transporte acoplado. (b) El analito de interés es un catión y es contra-transportado por medio de un catión de transporte acoplado. (c) El analito de interés es un anión y es contra-transportado por medio de un anión de transporte acoplado. (d) El analito de interés es un anión y es transportado por medio de un catión de transporte acoplado. [12]

En estos casos el gradiente de potencial proporcionado por los iones H^+ , el cual se mantiene ajustando el pH de la solución, puede ser visualizado como la fuerza motriz del transporte “cuesta arriba” de un catión metálico a través de la membrana. De hecho, los estudios que involucran un acarreador ácido o quelatante han revelado de manera consistente una correlación característica entre la permeabilidad y la diferencia de pH entre las soluciones de alimentación y recuperación

[17, 25, 57]. No obstante, cabe mencionar que el cociente de distribución del soluto de interés entre la fase acuosa y la membrana también se encuentra relacionado con el pH de las soluciones.

Durante la práctica, las fuerzas motrices generadas tanto por el gradiente de concentración de la especie ion metálico-acarreador como por el del ion de transporte acoplado son difíciles de distinguir una de la otra. Esto se debe, en parte, a la complejidad de las especiaciones involucradas a ambos lados de la membrana como dentro de ésta. En esencia, ambas son partes integrales de un transporte interfacial complejo. Una enfatiza la diferencia en el cociente de distribución K_p y la otra enfatiza el gradiente de potencial del ion de transporte acoplado a través de la membrana. Probablemente es más conveniente utilizar el primero para describir el transporte interfacial al emplear TBP como acarreador, por ejemplo. El segundo representa una descripción mucho más adecuada para las membranas que poseen grupos cargados fijos dentro de su matriz polimérica, en otras palabras, membranas preparadas a partir de un acarreador básico, ácido ó quelatante. Algunos autores han relacionado este comportamiento “donador” con una correlación característica entre la permeabilidad y la constante dieléctrica de los acarreadores y los plastificantes, la cual ha sido ampliamente observada por varios investigadores [12].

1.3.2.2 Mecanismos de transporte de bulto

Como se mencionó anteriormente, el transporte facilitado de un soluto de interés a través de una membrana polimérica desde una fase de alimentación hacia una fase de recuperación involucra la difusión del complejo soluto-acarreador a través del “bulto” de la membrana adicionalmente al transporte a través de las dos interfaces {solución acuosa/membrana}.

En el caso de una SLM se asume que el acarreador es capaz de moverse libremente dentro de la membrana y por ende, una vez unido al soluto de interés, es capaz de transportarlo a través de la membrana. Sin embargo, el transporte facilitado también puede ocurrir en membranas en las que éste funciona por medio de un intercambio iónico ó en las cuales un grupo funcional del acarreador se encuentra unido covalentemente al esqueleto polimérico del soporte de la membrana [36, 58]. En estos casos el extractante se encuentra inmovilizado y se asume que la difusión del soluto de interés se lleva a cabo por medio del reacomodo sucesivo de éste último de un sitio reactivo a otro [59].

En una PIM, aunque el acarreador no se encuentra unido covalentemente al soporte polimérico, la membrana representa una delgada película semi-sólida y no una fase líquida como tal. Debido a que los acarreadores son generalmente voluminosos, su movilidad en una PIM se encuentra mucho más restringida que en una SLM. Como consecuencia se puede considerar que los mecanismos de bulto son significativamente diferentes entre estos distintos tipos de membrana. En uno de sus primeros trabajos relativos a membranas con acarreadores de movilidad restringida, Cussler et al. [59] proponen la teoría del “acarreador encadenado” (del inglés, *chained carrier*) para describir el proceso de transporte facilitado dentro de la membrana. Los autores desarrollaron un modelo matemático que compara la difusión del acarreador móvil con el mecanismo del acarreador encadenado. Su modelo indica de manera explícita que existen ciertas situaciones en donde el flujo de permeabilidad de un acarreador fijo puede ser comparable con el de uno móvil dentro de la membrana líquida soportada. Esto es consistente con varios estudios en los que los flujos de permeabilidad de PIMs y SLMs han resultado ser comparables [13, 36]. Aunque cabe mencionar que en estos casos las condiciones de transporte en estos últimos son similares a las que reportan Cussler et al. [59]. Más importante aún es que el modelo demuestra que las membranas con

acarreadores de movilidad restringida presentan un umbral de percolación, en otras palabras, éstas deben tener una concentración de acarreador suficientemente alta de tal forma que se produzca un efecto de transporte en cadena continuo a través de la membrana. El modelo también indica que el transporte facilitado sólo puede llevarse a cabo cuando el acarreador posee una cierta movilidad local. Adicionalmente, los autores postulan que el coeficiente de difusión aparente (o la velocidad de transporte aparente del soluto de interés) para el caso del acarreador inmovilizado no refleja el proceso de difusión, sino más bien, la cinética de la reacción de complejación.

Aunque el modelo de Cussler et al. provee una clara explicación del mecanismo de difusión del soluto a través de la membrana, algunos experimentos posteriores no concuerdan con este modelo [60, 61]. De hecho, tal y como Cussler et al. lo discuten detalladamente, una limitación del modelo reside en asumir que el soluto de interés no complejado es incapaz de entrar en la membrana y que los sitios activos del acarreador deben encontrarse al alcance uno del otro para que se pueda llevar a cabo el transporte. De hecho White et al. [62] proponen en otro estudio una extensión del modelo de difusión de bulto y mencionan que, adicionalmente a la movilidad local del acarreador, también debe considerarse que el soluto de interés puede “saltar” de una molécula de extractante a otra. Por otra parte, Plate et al. [60] determinaron que el umbral de percolación también se encuentra determinado por la concentración inicial de soluto.

A diferencia del modelo de difusión que involucra la existencia de un acarreador localmente móvil y que asume que la formación del complejo y su disociación son fenómenos interfaciales, el modelo del salto entre sitios fijos de acarreador muestra de manera explícita a la reacción de complejación entre el acarreador y el soluto de interés como una parte integral del mecanismo de transporte de bulto de la membrana. El conocimiento que se ha generado en cuanto a la cinética de este mecanismo de transporte refleja la importancia del proceso de complejación, el cual junto con la termodinámica que lo gobierna, han resultado ser factores cruciales para la permeabilidad y selectividad de las membranas poliméricas. Sin embargo, existe un número limitado de resultados experimentales que ayuden a sustentar esta premisa y esto se debe principalmente al hecho de que resulta muy difícil distinguir entre estos dos tipos de mecanismos. Actualmente se considera como correcto el mecanismo del salto entre sitios fijos de acarreador para los casos en los que se presenta un umbral de percolación [21, 47, 62]. Sin embargo, un incremento en la concentración del extractante conlleva a una variación en la morfología de la membrana, la cual puede en última instancia influir en la naturaleza del proceso de difusión. De hecho, en el caso en el que el extractante no se encuentra unido covalentemente al soporte polimérico, se puede asumir que el mecanismo de difusión representa uno intermediario entre el del acarreador móvil y el del salto entre sitios fijos de acarreador [12].

1.4 Síntesis de materiales híbridos orgánicos-inorgánicos vía sol-gel

1.4.1 Procesos sol-gel

Los procesos sol-gel se basan en reacciones inorgánicas de polimerización y constituyen un método de síntesis que fue empleado en un inicio para la preparación de materiales inorgánicos vítreos y cerámicos. Estos procesos permiten el manejo de temperaturas de reacción lo

suficientemente bajas como para incorporar un componente orgánico dentro de estos materiales, dando lugar a lo que se conoce como materiales híbridos orgánicos-inorgánicos. Estos materiales, que se conocen como “cerámicos” ó “ormóceros” [63], son generalmente nanocompuestos que tienen la capacidad de combinar ciertas propiedades características de los materiales de origen orgánico y de los de origen inorgánico que no poseen estos últimos por si solos [64]. A través de la combinación de diferentes componentes orgánicos e inorgánicos junto con los métodos de elaboración apropiados, es posible formar distintos tipos de enlaces que producen materiales con propiedades novedosas y que pueden servir en aplicaciones tanto eléctricas, como ópticas ó estructurales.

Los materiales híbridos orgánico-inorgánicos pueden dividirse en dos tipos: los que presentan un enlace entre ambas fases y los que no. Estos materiales pueden obtenerse a partir de diferentes técnicas sintéticas, incorporando inicialmente componentes orgánicos e inorgánicos con pesos y estructuras moleculares variadas. De esta forma se tiene que:

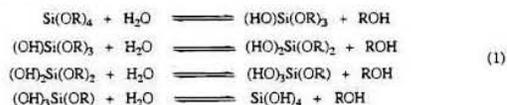
- (1) Las matrices poliméricas híbridas pueden sintetizarse utilizando uno o varios organoalcoxisiloxanos de bajo peso molecular como precursores para la reacción de sol-gel en la que los grupos inorgánicos son introducidos en la matriz orgánica a través de la formación de un enlace $\equiv \text{Si} - \text{C} -$.
- (2) Los materiales híbridos orgánicos-inorgánicos también pueden obtenerse por medio de la condensación de oligómeros funcionalizados o de polímeros de alcóxidos metálicos en la cual se forma un enlace entre las fases orgánica e inorgánica.
- (3) Es posible sintetizar un material híbrido a partir de la formación *in situ* de especies inorgánicas dentro de una matriz polimérica orgánica.
- (4) Asimismo, este material híbrido también puede ser el producto de la incorporación del gel de un monómero orgánico capaz de polimerizar, previamente elaborado, dentro de la mezcla de algún alcóxido, ambos preparados en el mismo solvente.
- (5) De manera similar que en (4), es posible atrapar la matriz polimérica orgánica dentro de una matriz inorgánica.
- (6) Las matrices híbridas también pueden elaborarse a partir de redes poliméricas interpenetrantes y la formación simultánea de las fases orgánica e inorgánica.

La incorporación de un sistema inorgánico dentro de una matriz orgánica o viceversa, por medio de un proceso sol-gel, permite la optimización de ciertas propiedades de manera independiente, como puede ser, por ejemplo, una mayor flexibilidad junto con la aportación de nuevas propiedades eléctricas (conductividad, propiedades redox, etc.) y ópticas [64].

1.4.2 Fundamentos generales de la química sol-gel

Las reacciones de tipo sol-gel se realizan principalmente en dos etapas: la hidrólisis de los alcóxidos metálicos que produce grupos hidroxilos, seguida de la policondensación de estos últimos y los grupos alcoxi residuales para formar una red polimérica tridimensional. Este proceso se encuentra ejemplificado a partir de alcoxi silanos en la **Figura 1.4**.

Hidrólisis



Condensación alcohólica



Condensación acuosa



Reacción global

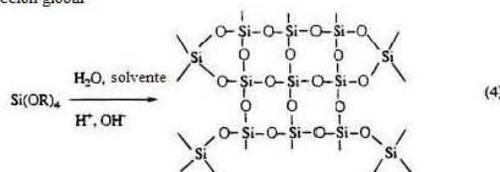


Figura 1.4. Esquema general de una reacción sol-gel [63].

Generalmente, tanto la hidrólisis como la condensación alcohólica se llevan a cabo de manera simultánea una vez que la reacción de hidrólisis se ve iniciada. Tal y como puede observarse en la **Figura 1.4**, ambas reacciones generan subproductos de bajo peso molecular (un alcohol y agua), los cuales al removerse por evaporación, permiten la formación de una red tridimensional a base de $-\text{SiO}_2-$.

Las reacciones de hidrólisis y condensación son reacciones que ocurren por sustitución nucleofílica (S_N) y que se llevan a cabo en tres etapas:

- (1) Adición nucleofílica (A_N)
- (2) Intercambio protónico entre los estados de transición
- (3) Remoción de las especies protonadas resultantes (agua y un alcohol)

Para los alcóxidos metálicos en los que M no corresponde a Si las reacciones de hidrólisis y condensación suelen llevarse a cabo en ausencia de un catalizador, pues estos primeros suelen ser bastante reactivos. En el caso de las especies Si(OR)_4 estas reacciones generalmente proceden en presencia de un catalizador ácido o básico. Como consecuencia la morfología de la red polimérica resultante depende fuertemente de la naturaleza del catalizador y, en particular, del pH de reacción.

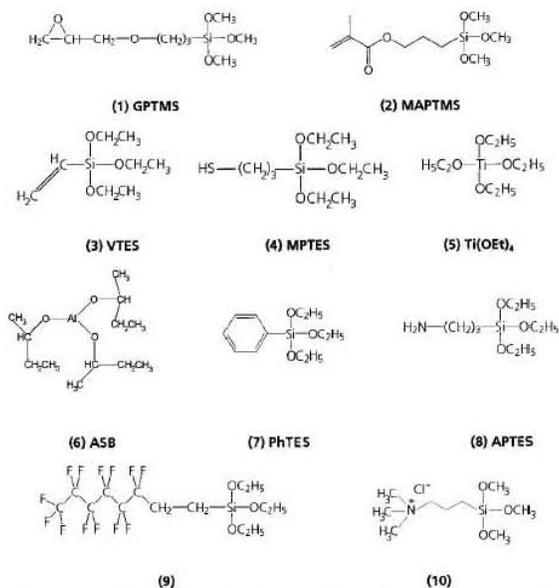


Figura 1.5. Estructura de algunos órgano(alcoxi)silanos y alcóxidos metálicos que funcionan como precursores en la síntesis de materiales híbridos vía sol-gel [63].

En el caso de los alcóxidos de silicio comunes, los catalizadores ácidos promueven el desarrollo de polímeros más lineales debido a que, bajo estas condiciones, la reacción de hidrólisis se ve favorecida sobre la de condensación, lo que resulta en estructuras de alta densidad. Si la reacción se lleva a cabo por medio de un catalizador básico se tiene entonces que la condensación se encuentra favorecida sobre la hidrólisis, produciendo así a estructuras densas de partículas coloidales [64]. Adicionalmente al pH se tiene que el tamaño del grupo alcóxido también es un factor que influye sobre las reacciones de hidrólisis y condensación debido a un efecto estérico o estabilizante por medio de un grupo saliente. Como consecuencia se tiene que el tetrametoxisilano (TMOS) tiende a ser más reactivo que el tetraetoxisilano (TEOS).

Hipótesis

La incorporación de una matriz inorgánica, bajo la forma de una mezcla de polisiloxanos elaborada por medio de una ruta sintética de tipo sol-gel, ya sea formando un enlace covalente entre ésta y el extractante o empleándola para encapsular de una manera más eficiente al acarreador e incorporándola a una red orgánica para formar membranas híbridas (orgánicas/inorgánicas) poliméricas (PHMs) o membranas híbridas semi-interpenetrantes (SIHM), respectivamente, deberá resultar en una mayor estabilidad y periodos de vida más largos que los obtenidos a partir de una membrana líquida orgánica como puede ser una membrana polimérica de inclusión (PIM) análoga.

Objetivos

General

Realizar un estudio comparativo de la permeabilidad y estabilidad de tres tipos diferentes de membranas, a saber membranas poliméricas híbridas (PHMs), membranas híbridas semi-interpenetrantes (SIHMs) y membranas poliméricas de inclusión (PIMs), conteniendo el mismo extractante ADOGEN 384 para Cd(II) a partir de medios de HCl

Específicos

- Sintetizar y optimizar la composición de una membrana híbrida polimérica (PHM) empleando GPTMS como monómero funcional y formando un enlace covalente entre éste y el extractante ADOGEN 364.
- Sintetizar y optimizar la composición de una membrana híbrida semi-interpenetrante (SIHM) incorporando una matriz inorgánica a partir de una mezcla de polisiloxanos a base de DCMS, dentro de una matriz orgánica compuesta de CTA y NPOE y empleando ADOGEN 364 como extractante.
- Preparar una membrana polimérica de inclusión (PIM) a base de CTA, NPOE y ADOGEN 364 como membrana de referencia.
- Estudiar y comparar las propiedades de permeabilidad y estabilidad de las membranas preparadas mediante experimentos de transporte.
- Proponer un modelo de transporte para el Cd(II) empleando ADOGEN 364 como extractante a partir de medios de HCl.
- Evaluar la selectividad de las membranas con mejor eficiencia de extracción.

Capítulo 2

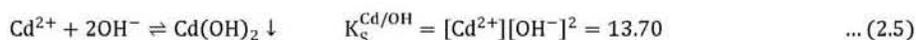
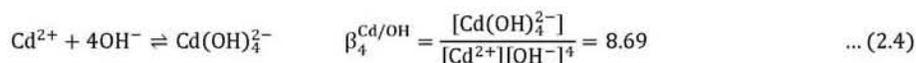
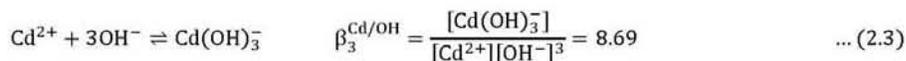
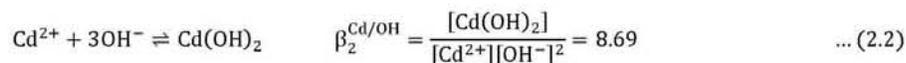
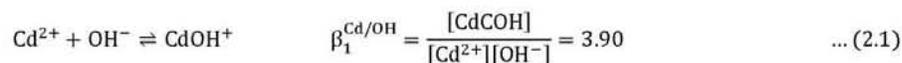
Química en solución

2.1 Diagrama de abundancia relativa como función del pH

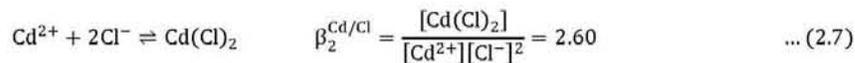
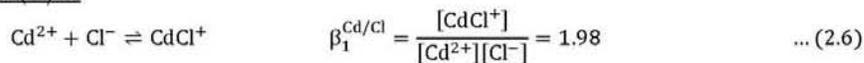
En este caso se considera que las soluciones de alimentación y recuperación se encuentran suficientemente diluidas como para expresar las constantes de equilibrio de disociación y de formación de complejos en función de las concentraciones molares efectivas de las especies y no de sus actividades. Dada esta condición, en la totalidad de los casos presentados se utilizarán *constantes aparentes*.

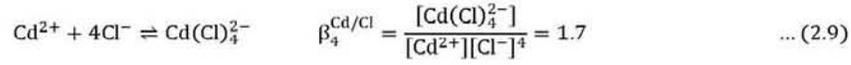
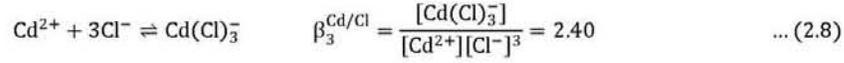
Se consideran los equilibrios globales de formación de los complejos sucesivos entre el Cd(II) y los ligantes OH⁻ y Cl⁻ así como la hidrólisis metálica del catión tomando en cuenta los valores de las constantes globales de formación de los complejos reportadas en la literatura [65].

Sistema Cd(II)/OH



Sistema Cd(II)/Cl





De esta forma se tiene que los algoritmos de cálculo de las fracciones de las especies $\text{Cd}(\text{OH})_k^{2-k}$, $\text{Cd}(\text{Cl})_n^{2-n}$ (donde k y n son números entero tal que k y $n = 1, \dots, 4$) y de $\text{Cd}(\text{II})$ libre son:

- Fracción de Cd^{2+} :

$$\Phi_0^{\text{Cd}} = \frac{[\text{Cd}^{2+}]}{C_{\text{Cd}}} = \frac{[\text{Cd}^{2+}]}{[\text{Cd}^{2+}] + \sum_{k=1}^4 [\text{Cd}(\text{OH})_k^{2-k}] + \sum_{n=1}^4 [\text{Cd}(\text{Cl})_n^{2-n}]}$$

$$\Phi_0^{\text{Cd}} = \frac{1}{1 + \sum_{k=1}^4 \beta_k^{\text{Cd/OH}} [\text{OH}^-]^k + \sum_{n=1}^4 \beta_n^{\text{Cd/Cl}} [\text{Cl}^-]^n} \quad \dots (2.10)$$

-Fracción de $\text{Cd}(\text{OH})_k^{2-k}$:

$$\Phi_k^{\text{Cd/OH}} = \frac{[\text{Cd}(\text{OH})_k^{2-k}]}{C_{\text{Cd}}} = \frac{[\text{Cd}(\text{OH})_k^{2-k}]}{[\text{Cd}^{2+}] + \sum_{k=1}^4 [\text{Cd}(\text{OH})_k^{2-k}] + \sum_{n=1}^4 [\text{Cd}(\text{Cl})_n^{2-n}]}$$

$$\Phi_k^{\text{Cd/OH}} = \frac{\beta_k^{\text{Cd/OH}} [\text{OH}^-]^k}{1 + \sum_{k=1}^4 \beta_k^{\text{Cd/OH}} [\text{OH}^-]^k + \sum_{n=1}^4 \beta_n^{\text{Cd/Cl}} [\text{Cl}^-]^n}$$

$$\Phi_k^{\text{Cd/OH}} = \Phi_0^{\text{Cd}} \beta_k^{\text{Cd/OH}} [\text{OH}^-]^k \quad \dots (2.11)$$

-Fracción de $\text{Cd}(\text{Cl})_n^{2-n}$:

$$\Phi_n^{\text{Cd/Cl}} = \frac{[\text{Cd}(\text{Cl})_n^{2-n}]}{C_{\text{Cd}}} = \frac{[\text{Cd}(\text{Cl})_n^{2-n}]}{[\text{Cd}^{2+}] + \sum_{k=1}^4 [\text{Cd}(\text{OH})_k^{2-k}] + \sum_{n=1}^4 [\text{Cd}(\text{Cl})_n^{2-n}]}$$

$$\Phi_n^{\text{Cd/Cl}} = \frac{\beta_n^{\text{Cd/Cl}} [\text{Cl}^-]^n}{1 + \sum_{k=1}^4 \beta_k^{\text{Cd/OH}} [\text{OH}^-]^k + \sum_{n=1}^4 \beta_n^{\text{Cd/Cl}} [\text{Cl}^-]^n}$$

$$\Phi_n^{\text{Cd/Cl}} = \Phi_0^{\text{Cd}} \beta_n^{\text{Cd/Cl}} [\text{Cl}^-]^n \quad \dots (2.12)$$

El diagrama de abundancia relativa en función del pH obtenido se muestra en la **Figura 2.1**. Si se considera que $C_{Cl} \gg C_{Cd}$ entonces $C_{Cl} = [Cl^-] + \sum_{n=1}^4 [Cd(Cl)_n^{2-n}] \approx [Cl^-]$. A partir del diagrama se puede afirmar que tanto en la solución de alimentación (pCl = pH= 0) como en la solución de recuperación (pH=6-8) la especie predominante en disolución es $Cd(Cl)_2$ en un 50%, seguida de un 32% de $Cd(Cl)_3^-$, un 12% de $CdCl^+$ y un 6% de $Cd(Cl)_4^{2-}$. Adicionalmente se observa que la presencia de las especies Cd/OH es despreciable frente a la de los complejos $Cd(II)/Cl$ a pH=0.

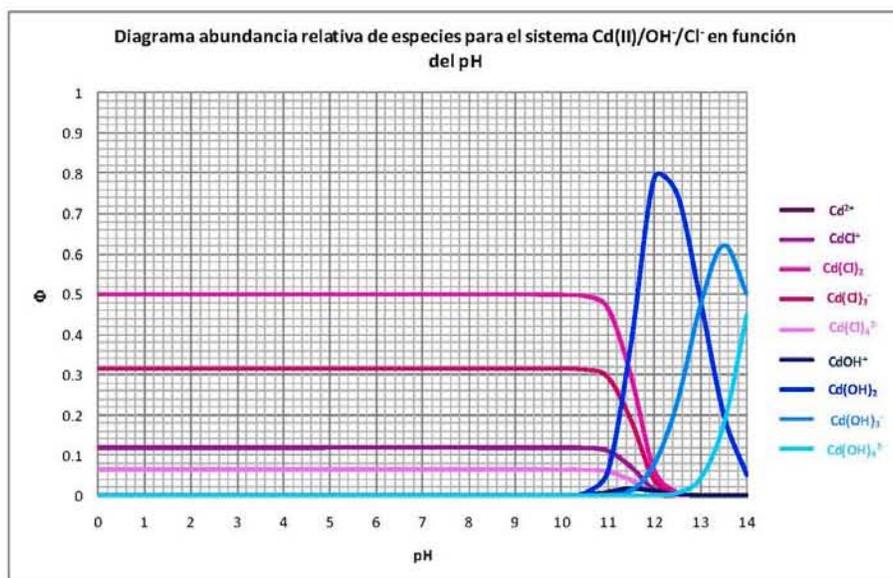


Figura 2.1. Abundancia relativa de especies para el sistema $Cd(II)/OH^-/Cl^-$ en función del pH.

Dado que la concentración de $Cd(II)$ en la solución de alimentación que se emplea en los experimentos de transporte es de 15 ppm que corresponde a una concentración de 1.31×10^{-4} M ($pCd = 3.88$), se tiene que:

$$\begin{aligned}
 [CdCl^+] &\approx 1.6 \times 10^{-5} M \\
 [Cd(Cl)_2] &\approx 6.55 \times 10^{-5} M \\
 [Cd(Cl)_3^-] &\approx 4.2 \times 10^{-5} M \\
 [Cd(Cl)_4^{2-}] &\approx 7.9 \times 10^{-6} M
 \end{aligned}$$

2.2 Diagrama de solubilidad condicional en función del pH

El efecto de la formación de complejos Cd/OH sobre la solubilidad del Cd(OH)₂ se puede esquematizar de la siguiente manera:

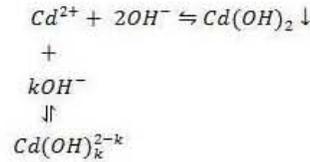


Figura 2.2. Efecto de la formación de complejos Cd/OH sobre el equilibrio de solubilidad de Cd(OH)₂.

De ahí que la concentración condicional de Cd(II) se expresa como:

$$\begin{aligned} [\text{Cd}^{2+}]' &= [\text{Cd}^{2+}] + \sum_{k=1}^4 [\text{Cd}(\text{OH})_k^{2-k}] \\ [\text{Cd}^{2+}]' &= [\text{Cd}^{2+}](\alpha_{\text{Cd}(\text{OH})}) \end{aligned} \quad \dots (2.13)$$

Y por lo tanto:

$$K_s^{\text{Cd}/\text{OH}'} = [\text{Cd}^{2+}]' [\text{OH}^-]^2 = [\text{Cd}^{2+}] \alpha_{\text{Cd}(\text{OH})} [\text{OH}^-]^2 = K_s^{\text{Cd}/\text{OH}} \alpha_{\text{Cd}(\text{OH})} \quad \dots (2.14)$$

Adicionalmente se tiene que la solubilidad condicional s' se expresa entonces como:

$$s' = [\text{Cd}^{2+}]' = \frac{K_s^{\text{Cd}/\text{OH}'}}{[\text{OH}^-]^2} = \frac{K_s^{\text{Cd}/\text{OH}} \alpha_{\text{Cd}(\text{OH})}}{[\text{OH}^-]^2} \quad \dots (2.16)$$

De ahí que:

$$\begin{aligned} \log(s') &= 2\text{pOH} - \text{p}K_s^{\text{Cd}/\text{OH}'} + \log(\alpha_{\text{Cd}(\text{OH})}) = 28 - 2\text{pH} - 13.7 + \log(\alpha_{\text{Cd}(\text{OH})}) \\ \log(s') &= 14.3 + \log(\alpha_{\text{Cd}(\text{OH})}) - 2\text{pH} \end{aligned} \quad \dots (2.17)$$

En la **Figura 2.3.** se muestra la representación gráfica de $\log(s') = f(\text{pH})$.

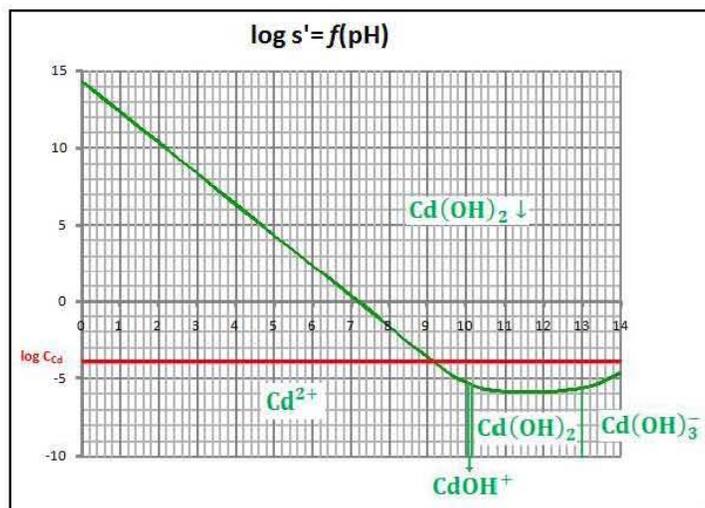


Figura 2.3. $\log(s') = f(\text{pH})$

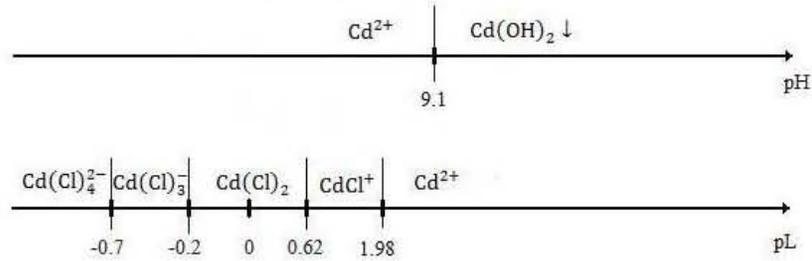
A partir de la gráfica se determina que para $C_{\text{Cd}} = 1.31 \times 10^{-4} \text{ F}$ el pH de inicio de precipitación es 9.1.

2.3. Diagrama de predominio de especies $\text{pL}' = f(\text{pH})$

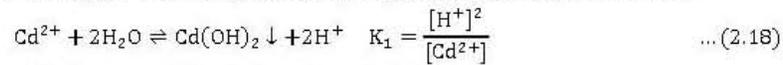
Debido a que la protonación del ligante Cl^- en medio acuoso no se encuentra favorecida termodinámicamente, se puede considerar que $[\text{Cl}^-]' = [\text{Cl}^-]$ y por tanto $\text{pCl}' = \text{pCl}$. Con base en las constantes globales de formación para los sistemas Cd/OH y Cd/Cl se obtienen los siguientes valores de $\text{pKc}_k^{\text{Cd/OH}}$ y $\text{pKc}_n^{\text{Cd/Cl}}$:

k, n	1	2	3	4
$\text{pKc}_k^{\text{Cd/OH}}$	3.9	3.8	0.99	-0.05
$\text{pKc}_n^{\text{Cd/Cl}}$	1.98	0.62	-0.2	-0.7

A partir de estos datos y el valor de $K_S^{\text{Cd/OH}}$ se pueden establecer los siguientes DUZP para $\text{pCd} = 3.88$:

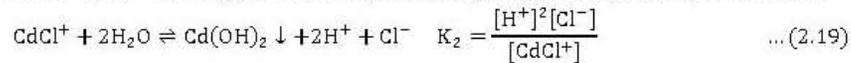


(1) Para $pCl' > 1.98$ y $pH < 9.1$ el equilibrio de precipitación puede expresarse como:



En esta zona del diagrama pCl' es independiente del pH.

(2) Para $0.62 < pCl' < 1.98$ y $pH < 9.1$ el equilibrio de precipitación puede expresarse como:



$$K_2 = \frac{[H^+]^2[Cl^-]}{[CdCl^+]} = \frac{[H^+]^2[Cl^-]}{[Cd^{2+}][Cl^-]\beta_1^{Cd/Cl}} \times \frac{[OH^-]^2}{[OH^-]^2} = \frac{K_w^2}{(K_s^{Cd/OH})(\beta_1^{Cd/Cl})} = 10^{-16.28} \quad \dots(2.20)$$

A partir de la expresión de K_2 se tiene que:

$$[Cl^-] = \frac{[CdCl^+]K_2}{[H^+]^2}$$

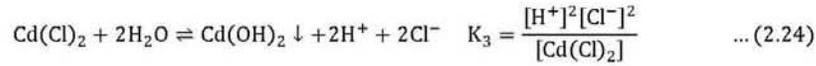
Y por tanto:

$$pCl' = pK_2 - \log[CdCl^+] - 2pH \quad \dots(2.22)$$

Debido al valor de K_2 se puede asumir que $C_{Cd} = 1.31 \times 10^{-4}M \approx [CdCl^+]$ y de esta forma se tiene que:

$$pCl' = pK_2 - \log C_{Cd} - 2pH = 16.28 + 3.88 - 2pH = 20.16 - 2pH \quad \dots(2.23)$$

(3) Para $-0.2 < pCl' < 0.62$ y $pH < 9.1$ el equilibrio de precipitación puede expresarse como:



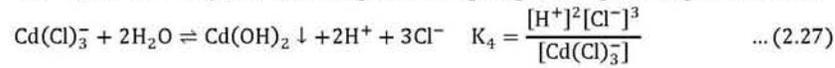
Procediendo como en el punto (2) se obtiene que:

$$K_3 = \frac{K_w^2}{(K_s^{\text{Cd}/\text{OH}})(\beta_2^{\text{Cd}/\text{Cl}})} = 10^{-16.9} \quad \dots (2.25)$$

Y por tanto:

$$\text{pCl}' = \frac{\text{p}K_3}{2} - \frac{\log C_{\text{Cd}}}{2} - \text{pH} = 8.45 + 1.94 - \text{pH} = 10.39 - \text{pH} \quad \dots (2.26)$$

(4) Para $-0.7 < \text{pCl}' < -0.2$ y $\text{pH} < 9.1$ el equilibrio de precipitación puede expresarse como:



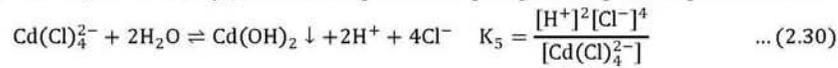
Procediendo como en el punto (2) se obtiene que:

$$K_4 = \frac{K_w^2}{(K_s^{\text{Cd}/\text{OH}})(\beta_3^{\text{Cd}/\text{Cl}})} = 10^{-16.7} \quad \dots (2.28)$$

Y por tanto:

$$\text{pCl}' = \frac{\text{p}K_4}{3} - \frac{\log C_{\text{Cd}}}{3} - \frac{2}{3}\text{pH} = 5.57 + 1.29 - \frac{2}{3}\text{pH} = 6.86 - \frac{2}{3}\text{pH} \quad \dots (2.29)$$

(5) Para $-0.7 < \text{pCl}' < -0.2$ y $\text{pH} < 9.1$ el equilibrio de precipitación puede expresarse como:



Procediendo como en el punto (2) se obtiene que:

$$K_5 = \frac{K_w^2}{(K_s^{\text{Cd}/\text{OH}})(\beta_4^{\text{Cd}/\text{Cl}})} = 10^{-16.0} \quad \dots (2.31)$$

Y por tanto:

$$pCl' = \frac{pK_5}{4} - \frac{\log C_{Cd}}{4} - \frac{2}{4}pH = 4.00 + 0.97 - \frac{1}{2}pH = 4.97 - \frac{1}{2}pH \quad (2.32)$$

A partir de las ecuaciones se puede trazar el siguiente diagrama de $pCl' = f(pH)$:

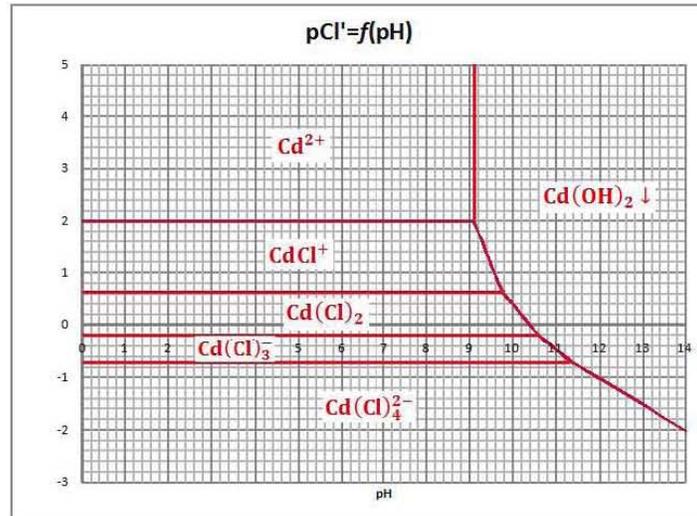


Figura 2.4. $pCl' = f(pH)$.

A partir del diagrama de la Figura 2.4 se puede establecer que a $pCl' = 0$ el pH de precipitación es 10.4. Adicionalmente se observa que a $pCl' = pH = 0$ la especie que predomina es el complejo $Cd(Cl)_2$.

Capítulo 3

Procedimiento Experimental

3.1 Reactivos

3.1.1 Extractantes

ADOGEN 364 (WITCO). Mezcla de aminas alifáticas terciarias C8 y C10 (1:1) al 99.99%, con un peso molecular de 390 g/mol y una densidad de 0.802 g/cm³.

3.1.2 Reactivos para la elaboración de las membranas híbridas poliméricas

GPTMS (ABCR). (3-Glicidioxipropil)trimetoxisilano (C₉H₂₀O₅Si) al 98%, con un peso molecular de 236.34 g/mol y una densidad de 1.07 g/cm³.

DFDMS (FLUKA). Difenildimetoxisilano (C₁₄H₁₆O₂Si) al 95%, con un peso molecular de 244.37 g/mol y una densidad de 1.078 g/cm³.

H₃PO₄ (BAKER). Ácido fosfórico al 87.5%, con un peso molecular de 97.99 g/mol y con una densidad de 1.713 g/mol.

C₂H₆O (ALDRICH). Acetona al 99.5%, con peso molecular de 58.08 g/mol y una densidad de 0.790 g/cm³.

THF (BAKER). Tetrahidrofurano (C₄H₈O) al 99.98% con un peso molecular de 72.11 g/mol y una densidad de 0.880 g/cm³.

PVC (ALDRICH). Cloruro de polivinilo [-CH₂CH(Cl)-]_n.

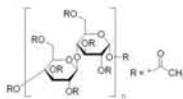
3.1.3 Reactivos para la elaboración de las membranas poliméricas de inclusión

NPOE (ALDRICH). 2-Nitrofeniloctil éter (C₁₄H₂₁NO₃) al 99%, con un peso molecular de 251.33 g/mol y una densidad de 1.041 g/cm³.

C₂H₆O (ALDRICH). Alcohol etílico grado espectrofotométrico con un peso molecular de 46.07 g/mol y una densidad de 0.785 g/cm³.

CH₂Cl₂ (SIGMA). Diclorometano al 95% con un peso molecular de 84.93 g/mol y una densidad de 1.325 g/cm³.

CTA (ALDRICH). Triacetato de celulosa



3.1.4 Reactivos empleados en la elaboración de las membranas híbridas interpenetrantes

DCDMS (ABCR). Diclorodimetilsilano ($C_2H_6Cl_2Si$) al 98% con un peso molecular de 129.07 g/mol y una densidad de 0.897 g/cm³.

TEOS (ALDRICH). Tetraetilortosilicato ($C_8H_{20}O_4Si$) al 98% con un peso molecular de 208.33 g/mol y una densidad de 0.933 g/cm³.

(C_2H_5)₂O (BAKER). Éter etílico al 99.8% con un peso molecular de 74.12 g/mol y una densidad de 0.706 g/cm³.

3.1.5 Reactivos empleados en la preparación de las soluciones de alimentación y recuperación

Cd(II) (FISHER). Solución estándar de Cd(II) 1000 ppm en HNO₃ al 2% grado espectroscópico.

Ni(II) (FISHER). Solución estándar de Ni(II) 1000 ppm en HNO₃ al 2% grado espectroscópico.

Fe(III) (FLUKA). Solución estándar de Fe(III) 1000 ppm en HNO₃ al 2% grado espectroscópico.

HCl (BAKER). Ácido clorhídrico al 36.5-38.0%, con un peso molecular de 36.5 g/mol y una densidad de 1.18 g/cm³.

CH₃COONa (ALDRICH). Acetato de sodio al 99% con un peso molecular de 82.03 g/mol.

MES. Ácido 4-morfolinetanosulfúrico ($C_6H_{13}NO_4 \cdot xH_2O$) con una pureza del 99.5% y con un peso molecular de 195.24 g/mol.

H₂O NP.

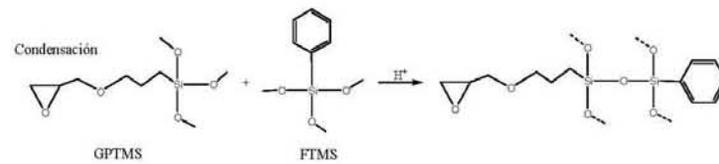
3.2 Elaboración de las membranas poliméricas

3.2.1 Membranas poliméricas de inclusión (PIMs)

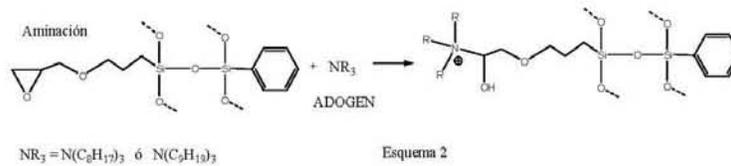
Se pesan de 0.020-0.120 g de CTA, junto con 0.020-0.10 g de NPOE y 0.040-0.20 g de ADOGEN 364; se disuelven en CH₂Cl₂. La mezcla homogénea se vierte en cajas Petri de teflón y se deja evaporar el solvente durante 24 horas. Posteriormente se obtiene una película polimérica la cual se desprende fácilmente.

3.2.2 Membranas híbridas poliméricas (PHMs)

Se mezclan y se disuelven en acetona 0.050-1.0 mL GPTMS, 0.010-0.030 mL de H₃PO₄, 0.10-0.60 mL de entrecruzante (FTMS ó DFDMS) y 0.050-0.50 mL de ADOGEN 364 en lapsos de una hora entre cada reactivo. Se vierte la mezcla homogénea en una caja Petri y se deja evaporar el solvente durante 140 horas. Posteriormente se obtiene una película polimérica la cual se desprende cuidadosamente. La ruta sintética seguida en la elaboración de las membranas se presenta en las Figuras 3.1 y 3.2.

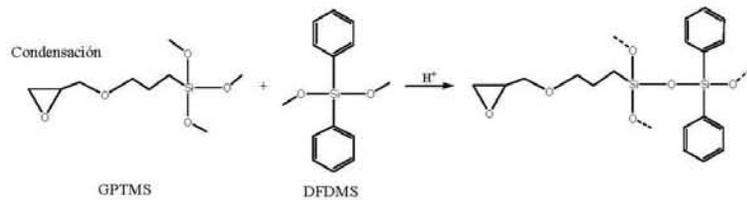


Esquema 1

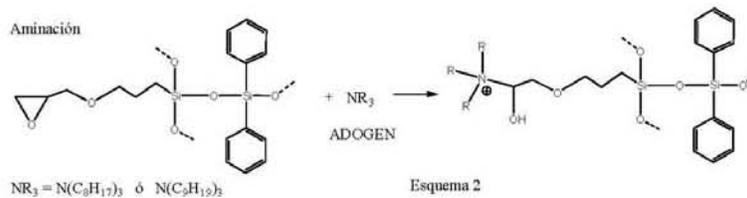


Esquema 2

Figura 3.1. Ruta sintética para la elaboración de membranas híbridas poliméricas a base de GPTMS, FTMS y ADOGEN 364.



Esquema 1



Esquema 2

Figura 3.2. Ruta sintética para la elaboración de membranas híbridas poliméricas a base de GPTMS, DFDMS y ADOGEN 364.

3.2.3 Membranas poliméricas semi-interpenetrantes (SIHMs)

Se pesan de 0.020-0.120 g de CTA, junto con 0.020-0.10 g de NPOE y 0.040-0.20 g de ADOGEN 364 y se disuelven en CH₂Cl₂. Se disuelven 1.0-4.0 mL de DCDMS en éter etílico y se agrega 1.0-2.0

mL de H₂O. Se agregan 0.20-1.50 mL de entrecruzante (TEOS) y se mezcla con la solución de CH₂Cl₂. Se vierte la mezcla en una caja Petri y se deja evaporar la mezcla de los dos solventes durante 48 horas. Posteriormente se obtiene una película polimérica la cual se desprende fácilmente. La ruta sintética seguida en la elaboración de las membranas se presenta en la **Figura 3.3**.

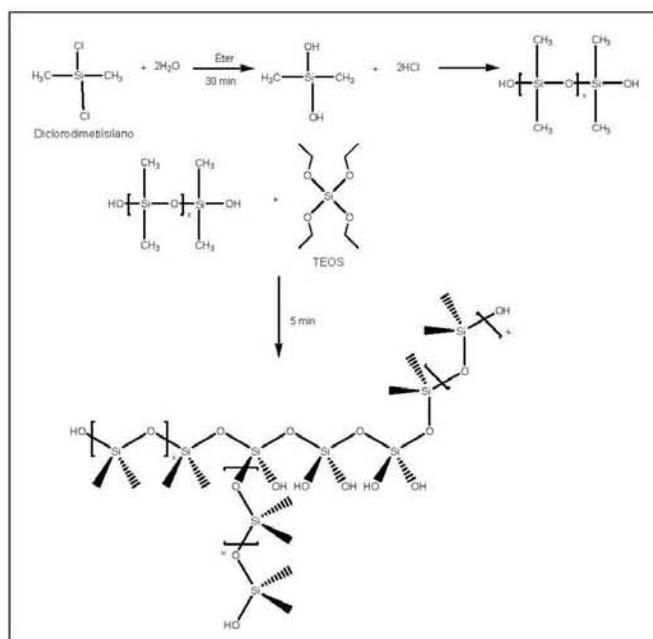


Figura 3.3. Ruta sintética para la elaboración de membranas híbridas interpenetrantes

3.3 Procedimientos

3.3.1 Experimentos de transporte

Se monta la membrana en una celda de acrílico que permite el contacto entre una solución de alimentación (Cd(II) 1.3x10⁻⁴ M en HCl 1F) y una de recuperación (H₂O desionizada, MES 10⁻² M pH=6.05, CH₃COONa 3F y EDTA 5x10⁻³ M) ajustando las velocidades de los motores de agitación como se muestra anteriormente en la **Figura 1.2**. Se toman alícuotas en intervalos de tiempo definidos a lo largo del transporte y se monitorea la concentración de Cd(II) en ambas soluciones en

función del tiempo por absorción atómica de flama con un espectrómetro de absorción atómica PERKIN ELMER 3100 empleando las condiciones establecidas en el manual del fabricante.

3.3.2 Determinación del espesor de la membrana

Para determinar el espesor de las membranas se usó un microméetro digital Fowler IP54 midiendo en el centro de la membrana.

3.3.3 Resonancia Magnética Nuclear

La resonancia magnética de sólidos se realizó en un equipo Bruker Avance-II 300, con una frecuencia de resonancia de 75.46 MHz para ^{13}C y de 59.62 MHz para ^{29}Si . Se utilizó una sonda CP-BB de 4 mm de diámetro. Las muestras se empacaron en rotores de óxido de zirconio de 4 mm y se giraron a una velocidad de 5kHz (5000 revoluciones por segundo). Los pulsos de contacto en los experimentos ^{13}C CPMAS fueron de 1 ms.

Capítulo 4

Resultados y discusión

4.1 Preparación de membranas

4.1.1 Membranas híbridas poliméricas (PHMs)

Se prepararon membranas variando la naturaleza del entrecruzante con el objeto de estudiar el efecto de este componente en el transporte de la especie metálica Cd(II) a partir de medios acuosos de HCl. En la **Tabla 4.1** se reporta la composición de cuatro membranas PHM1, PHM2, PHM3 y PHM4. Las composiciones estudiadas se indican en %p/p, así como las características más sobresalientes de las membranas.

Tabla 4.1. Composición y características de las membranas PHM1, PHM2, PHM3 y PHM4.

Membrana	% GPTMS	% H ₃ PO ₄	% FTMS	% DFDMS	% ADOGEN	% PVC	Observaciones	Grosor (μm)
PHM1	72.84	1.75	14.48	---	10.93	---	Membrana opaca, de color blanco, ligeramente rígida y poco plástica.	453 ±4.2
PHM2	72.70	1.75	---	14.64	10.91	---	Membrana opaca, de color blanco, plástica y flexible.	362 ±4.8
PHM3	71.24	1.71	14.18	---	10.67	2.21	Membrana, opaca, ligeramente amarilla, quebradiza y rígida.	580 ±4.5
PHM4	71.24	1.71	---	14.37	10.67	2.01	Membrana opaca, de color blanco, plástica y flexible.	340 ±4.5

Debido a que en todos estos experimentos se obtuvieron membranas con un grosor entre 340-580 micras, se decidió utilizar una menor cantidad de GPTMS que es el componente mayoritario en la membrana, para obtener así membranas más delgadas y permitir una mayor permeabilidad. Adicionalmente debido a que las membranas elaboradas a partir de DFDMS presentan mejores propiedades mecánicas que las membranas compuestas de FTMS, se eligió a éste como el entrecruzante más adecuado para su preparación. En este caso también se desea determinar si al agregar un soporte polimérico de origen orgánico como el PVC se pueden obtener mejores propiedades mecánicas de las membranas.

Adicionalmente se observa que al agregar PVC se obtienen membranas más delgadas y con buenas propiedades mecánicas. Sin embargo, el PVC es un compuesto hidrofóbico lo cual resulta en un

impedimento para el transporte de Cd(II) a través de la membrana. A causa de esto se decidió agregar en su lugar CTA, el cual permite una cierta hidratación de la membrana y favorece el transporte de las especies iónicas a través de ella.

Tabla 4.2. Composición y características de las membranas PHM5, PHM6, PHM7 y PHM8.

Membrana	% GPTMS	% H ₃ PO ₄	% DFDMS	% ADOGEN	% PVC	% CTA	Observaciones	Grosor (μm)
PHM5	61.13	1.96	20.53	15.27	---	1.11	Membrana opaca, muy plástica y flexible.	253.2±3.9
PHM6	57.00	1.83	22.97	17.09	1.11	---	Membrana opaca, muy plástica y flexible.	241.5±4.5
PHM7	66.50	1.77	22.33	8.31	---	1.09	Membrana opaca, muy plástica y flexible.	224.8±4.3
PHM8	56.97	1.83	22.95	17.07	1.18	---	Membrana opaca, de color blanco, plástica y flexible.	153.1±3.8

En este caso se logra disminuir el grosor de las membranas agregando una menor cantidad de GPTMS. Evidentemente el porcentaje de los demás componentes (H₃PO₄, DFDMS, ADOGEN 364 y PVC ó CTA) aumenta debido a que el de GPTMS disminuye, pero la cantidad de estos componentes en gramos es análoga en el caso de las seis membranas.

4.1.2 Membranas híbridas semi-interpenetrantes (SIHMs)

En el caso de estas membranas se partió de las mismas cantidades de reactivos empleadas para las PIMs añadiendo adicionalmente una cierta cantidad de mezcla de silanos (MS) y variando la cantidad de CTA en la membrana. Para estas tres membranas las cantidades de NPOE, ADOGEN 364 y MS son análogas.

Tabla 4.3. Composición y características de las membranas SHIM1, SHIM2 y SHIM3.

Membrana	% CTA	% NPOE	% ADOGEN	% MS	Observaciones	Grosor (μm)
SIHM1	14.16	15.98	15.84	54.03	Membrana opaca, plástica y flexible.	26.4±4.1
SIHM2	22.01	14.42	14.08	49.49	Membrana opaca, plástica y flexible.	44.7±4.0
SIHM3	34.5	12.24	13.37	39.88	Membrana opaca, plástica y flexible.	96.3±4.7

A partir de los resultados obtenidos se observa que el grosor de la membrana va aumentando conforme aumenta la cantidad de soporte polimérico en la membrana.

Adicionalmente se varió la cantidad de ADOGEN 364 con el objeto de estudiar el efecto de este componente en el transporte de la especie metálica Cd(II) a partir de medios acuosos de HCl. Los resultados se muestran en la **Tablas 4.4**.

Tabla 4.4. Composición y características de las membranas SIHM4, SIHM5 y SIHM6.

Membrana	% CTA	% NPOE	% ADOGEN	% MS	Observaciones	Grosor (μm)
SIHM4	29.46	27.32	21.85	21.37	La membrana no se forma de manera completa.	---
SIHM5	22.64	21.33	40.10	10.41	La membrana no se forma de manera completa.	---
SIHM6	20.68	20.06	45.65	13.60	La membrana no se forma de manera completa.	---

Los resultados de la **Tabla 4.4** indican que existen intervalos de composición restringidos para los componentes de la membrana y que la relación entre el contenido de ADOGEN 364 y el de la mezcla de silanos parece ser un factor crítico en la formación exitosa de la membrana.

4.1.3 Membranas poliméricas de inclusión (PIMs)

Se prepararon membranas con el objeto de estudiar el transporte de la especie metálica Cd(II) a partir de medios acuosos de HCl. En la **Tabla 4.5** se reporta la composición de las membranas PIM1 y PIM2. Las composiciones estudiadas se indican en %p/p, así como las características más sobresalientes de las membranas.

Tabla 4.5. Composición y características de las membranas PIM1 y PIM2.

Membrana	% CTA	% NPOE	% ADOGEN	Observaciones	Grosor (μm)
PIM1	59.25	20.23	20.52	Membrana opaca y flexible.	45.3 \pm 3.2
PIM2	60.12	20.00	19.88	Membrana opaca y flexible.	45.7 \pm 3.1

4.2 Experimentos de transporte

A continuación se presentan los resultados obtenidos empleando los tres tipos de membranas PHM, SHIM y PIMs para el transporte de cadmio y se incluyen también los de su caracterización empleando la técnica de RMN ^{13}C y ^{29}Si . En este caso se reportan ciertas características de las membranas anteriormente mencionadas junto con la concentración del extractante ADOGEN 364 para cada una de ellas. Se mencionan igualmente las condiciones en las que se llevaron a cabo los experimentos de transporte (soluciones de alimentación y de recuperación), el porcentaje de Cd(II) extraído (%Ext), el cual se calcula a partir de la diferencia entre la concentración inicial y final de Cd(II) en la solución de alimentación (Alim), y el porcentaje de Cd(II) reextraído (%Reext), valor que se determina a partir de la diferencia entre la concentración inicial de Cd(II) en la solución de alimentación y su concentración final en la solución de recuperación (Rec) al momento de terminar el experimento en el tiempo indicado en la **Tabla 4.7**. Para estos resultados los porcentajes de Cd(II) reportados son el promedio de dos repeticiones. Adicionalmente se presenta el pH inicial ($\text{pH}_{\text{ini}}^{\text{Rec}}$) y final ($\text{pH}_{\text{fin}}^{\text{Rec}}$) de la solución de recuperación. Estos valores no se reportan para la solución de alimentación debido a que posee una concentración inicial de HCl 1F y el ligero cambio en el pH de la solución no resulta perceptible a partir de la medición realizada con el pH-metro.

4.2.1 Membranas híbridas poliméricas (PHMs)

Tabla 4.7. Experimentos de transporte para las membranas PHM5, PHM6, PHM7 y PHM8

Membrana	Grosor (μm)	% ADOGEN	C_{ADOGEN} ($\text{mmol/g}_{\text{mem}}$)	Alim.	Rec.	$\text{pH}_{\text{ini}}^{\text{Rec}}$	$\text{pH}_{\text{fin}}^{\text{Rec}}$	% Ext	% Reext	Tiempo (min)
PHM5	253 ± 3.9	15.27	0.44	HCl 1F	AcONa 3F	8.4	8.1	11.7 ± 2.8	0.0	1320
PHM5	253 ± 3.9	15.27	0.44	HCl 1F	EDTA 10^{-2}M	4.8	4.8	10.4 ± 2.3	0.0	1320
PHM6	241 ± 4.5	17.07	0.44	HCl 1F	AcONa 3F	8.5	8.0	0.0	0.0	1360
PHM7	224 ± 4.3	8.26	0.21	HCl 1F	AcONa 1F	8.2	8.1	0.0	0.0	1320
PHM8	153 ± 3.8	17.07	0.44	HCl 1F	AcONa 1F	8.2	8.0	0.0	0.0	1320

En el caso de la membrana PHM5 el $11.7 \pm 2.8\%$ y el $10.4 \pm 2.3\%$ de extracción se observa desde la toma de la primera alícuota que se realiza a los 90 minutos de iniciado el experimento. Se observa que después de 1320 minutos (22hrs) no hay un aumento en el porcentaje de extracción y que no hay transporte eficiente de la especie metálica pues la solución de recuperación no contiene Cd(II). Para el primer experimento se utiliza AcONa 3F de tal forma que el pH de la solución de recuperación se mantenga constante y el gradiente de pH no disminuya drásticamente si se llegase a producir un transporte de protones significativo, lo cual no sucede. En el segundo experimento se empleó EDTA 10^{-2} M con la intención de promover el transporte de Cd(II) hacia la solución de recuperación a partir de la formación de un complejo $\text{Cd}(\text{EDTA})^{2-}$ para el cual se reporta una valor de $\beta_1^{\text{Cd}/\text{EDTA}} = 16.5$ [65]. Sin embargo, parece que la estructura de la membrana no permite el transporte de Cd(II) a través de ella. En el caso de la membrana PHM7 se decidió reducir la concentración de ADOGEN 364 en un 50%, pensando que tal vez la baja permeabilidad de la

membrana PHM5 se podía deber a una alta concentración del extractante en la membrana (sección 1.2.4.2. capítulo 1 pg. 13). Sin embargo no se obtiene extracción alguna del analito en este caso, lo cual indica que el bajo rendimiento de extracción para la membrana PHM5 no se encuentra relacionado con la concentración del extractante.

Para las membranas PHM6 y PHM8 no se observa extracción del analito. Estas membranas a diferencia de las anteriores (PHM5 y PHM7) contienen PVC en lugar de CTA y se considera que el efecto de este soporte polimérico no es favorable en la extracción y transporte de la especie metálica. Esto se debe probablemente al hecho de que el PVC produce una matriz polimérica hidrofóbica, la cual no permite la entrada del analito a la membrana desde la solución acuosa de alimentación.

4.2.1.1 Caracterización de las PHMs por RMN

Para corroborar que se ha logrado formar un enlace covalente entre el extractante y la red polimérica híbrida orgánica/inorgánica se caracteriza la membrana PHM5 por medio de la técnica de RMN- ^{13}C . El espectro obtenido se muestra en la **Figura 4.1**.

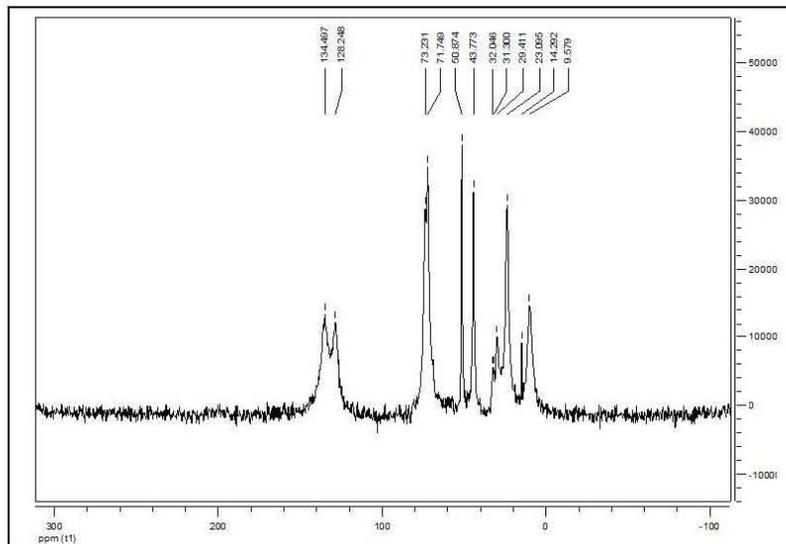


Figura 4.1. Espectro de RMN- ^{13}C para la membrana PHM5 a 5 kHz y un pulso de contacto de 5 ms.

A partir de las señales en 73.231 y 71.749 ppm correspondientes a un enlace C-N alfa a un grupo -OH se determina que el extractante se encuentra efectivamente unido a la matriz polimérica, más precisamente al monómero funcional GPTMS. Las señales en 50.874 y 43.773 ppm indican la presencia de carbonos en anillos epoxi, lo que implica que una parte del GPTMS queda sin

polimérica. Esto implica que la capacidad que posee éste para transferir la especie metálica hacia otro sitio de acarreador encadenado es prácticamente nula, lo cual parece explicar el hecho de que aunque una pequeña parte del Cd(II) inicial entra dentro de la membrana, no se obtiene reextracción alguna.

Finalmente se obtuvieron también espectros de RMN-²⁹Si (Figura 4.4) para determinar la naturaleza de los silanoles que componen la matriz polimérica de las PHMs.

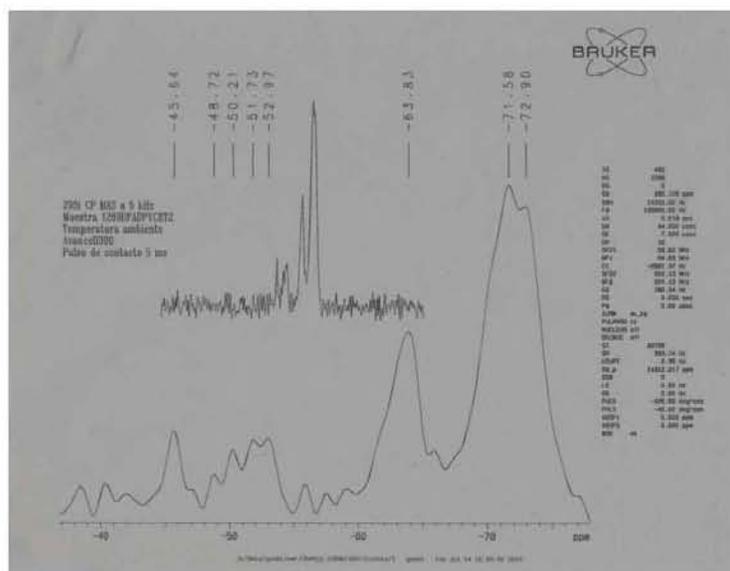


Figura 4.4. Espectro de RMN-²⁹Si para la membrana PHM6 a 5 kHz y un pulso de contacto de 5ms.

De acuerdo a la literatura se aprecian dos señales correspondientes a especies T² y T³ provenientes del GPTMS en -63.83 ppm y -71.58/-72.9 ppm y que tienen su origen en átomos de Si con dos y tres enlaces siloxanos. También se observan señales entre -45.64 y -52.97 que corresponde a las especies D² de DFDMS. Debido a lo anterior se puede concluir que el polímero presenta un alto grado de condensación.

4.2.2 Membranas híbridas semi-interpenetrantes (SIHMs)

En las Tablas 4.3a y 4.3b se presentan los resultados obtenidos para los experimentos de transporte en el caso de las SIHM1-3 al tiempo final del experimento y a 420 minutos de transcurrido el experimento, respectivamente, con el objeto de poder comparar su eficiencia.

Tabla 4.8a. Experimentos de transporte para las membranas SIHM1, SIHM2 y SIHM3.

Membrana	Grosor (μm)	% ADOGEN	C_{ADOGEN} ($\text{mmol/g}_{\text{mem}}$)	Alim.	Rec.	$\text{pH}_{\text{ini}}^{\text{Rec}}$	$\text{pH}_{\text{fin}}^{\text{Rec}}$	% Ext	% Reext	Tiempo (min)
SIHM1	26 ± 4.1	15.84	0.77	HCl 1F	MES 10^{-2} M	6.0	1.8	87.8 ± 2.3	91.4 ± 2.1	480
SIHM2	49 ± 4.0	14.08	0.60	HCl 1F	H_2O des.	5.0	2.2	98.9 ± 2.1	100.0 ± 2.3	1380
SIHM3	98 ± 4.7	13.37	0.47	HCl 1F	H_2O des.	5.2	2.4	77.3 ± 2.4	80.0 ± 2.6	1320

Tabla 4.8b. Experimentos de transporte para las membranas SIHM1, SIHM2 y SIHM3,.

Membrana	Grosor (μm)	% ADOGEN	C_{ADOGEN} ($\text{mmol/g}_{\text{mem}}$)	Alim.	Rec.	% Ext	% Reext	Tiempo (min)
SIHM1	26 ± 4.1	15.84	0.77	HCl 1F	MES 10^{-2} M	84.8 ± 2.2	89.7 ± 2.4	420
SIHM2	49 ± 4.0	14.08	0.60	HCl 1F	H_2O des.	76.8 ± 2.3	69.8 ± 2.1	420
SIHM3	98 ± 4.7	13.37	0.47	HCl 1F	H_2O des.	48.6 ± 2.1	36.9 ± 2.3	420

Con base en los resultados de la **Tabla 4.8b** se determina que el grosor de la membrana y el contenido de ADOGEN 364 están directamente relacionados con el porcentaje de Cd(II) extraído pues se observa que la membrana SIHM1 presenta el rendimiento de extracción más alto después de 420 minutos. Por otro lado, aunque las membranas SIHM1, SIHM2 y SIHM3 se prepararon con una cantidad de ADOGEN 364 análoga, dado que el porcentaje de CTA en estas membranas va aumentado y su peso también, la concentración de extractante disminuye de SIHM1 a SIHM3. Esto permite establecer que el grosor de la membrana depende fuertemente del contenido de CTA. Cabe mencionar que en el caso de SIHM1 se puede observar a partir de %Ext y %Reext, que se tiene que la suma de porcentaje de Cd(II) remanente en disolución y el porcentaje reextraído es superior al 100%, por lo que parecería que se reextrae más que lo que se extrae, lo cual no es congruente. Esto se debe a que conforme se van retirando los alícuotas de 2 mL (siete en total) tanto de la solución de alimentación como la de recuperación, se produce una concentración del analito en ambas soluciones, lo que hace que la suma de las absorbancias correspondientes a estas nuevas concentraciones de ambas soluciones sea más alta que la absorbancia correspondiente a la concentración inicial de Cd(II). Para esto casos se asume simplemente que todo el Cd(II) extraído es reextraído. Los perfiles de transporte para cada una de las membranas se muestran en las **Figuras 4.5 a 4.7**.

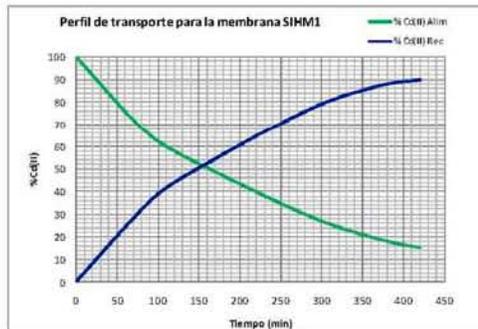


Figura 4.5. Perfil de transporte para SIHM1

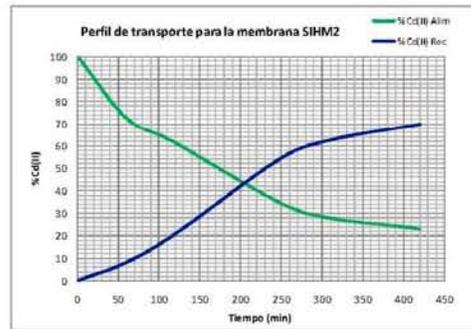


Figura 4.6. Perfil de transporte para SIHM2.

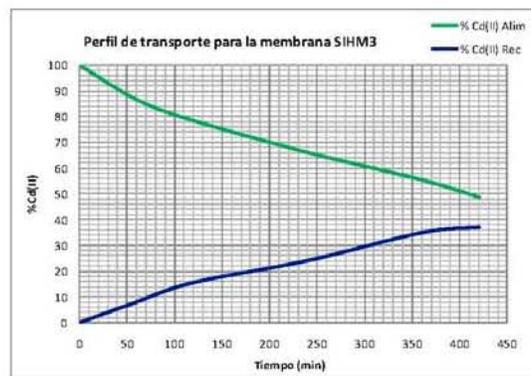


Figura 4.7. Perfil de transporte para SIHM3.

A partir de los perfiles de transporte se constata que conforme el %CTA aumenta en la membrana más lento es el transporte, pues para la membrana SIHM1 se alcanza el mismo porcentaje de Cd(II) extraído y reextraído cerca de 50 y 650 minutos antes que para las membranas SIHM2 y SIHM3, respectivamente. Después de ese punto de intersección entre las dos curvas se tiene que la concentración de Cd(II) en la solución de recuperación es mayor que en la de alimentación, sin embargo el porcentaje de Cd(II) transportado continúa aumentando, pero ahora en contra del gradiente de concentración de Cd(II). Debido a esto se deduce que el transporte no sólo se debe a un fenómeno de difusión a través de la membrana causado por el gradiente de concentración de Cd(II) entre la solución de alimentación y recuperación, sino también al co-transporte de los iones H^+ y Cl^- , ya que después del punto de intersección de las dos curvas se tiene que el transporte se debe a los gradientes de concentración de los iones H^+ y Cl^- que existen aún entre la solución de alimentación y de recuperación. Adicionalmente se observa que existen tres cambios de pendiente

evidentes en ambas curvas, cada uno menos abrupto que el anterior. Esto quiere decir que la velocidad de transporte va disminuyendo conforme avanza el tiempo y el %Cd(II) aumenta.

4.2.2.1 Permeabilidad de las SIHMs

Las curvas para evaluar la permeabilidad que se presentan en la Figuras 4.8 a 4.10 se obtienen según el desarrollo matemático descrito en la sección 1.2.4.2 del capítulo 1 pg. 15. En el caso de los experimentos de transporte realizados se tiene que el volumen de las disoluciones es de 100 mL y el área de las membrana es 10.2 cm².

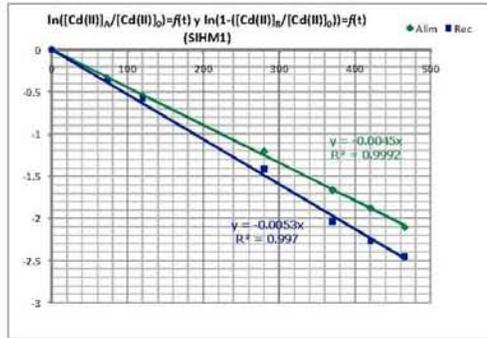


Figura 4.8. Determinación de $-P \frac{A}{v}$ para SIHM1.

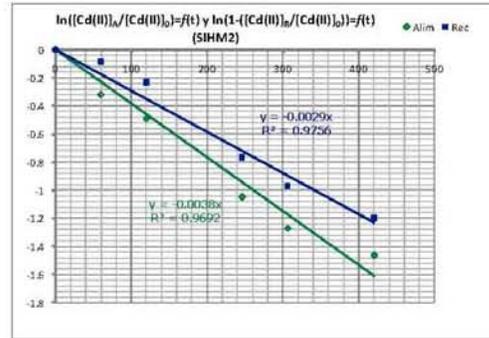


Figura 4.9. Determinación de $-P \frac{A}{v}$ para SIHM2.

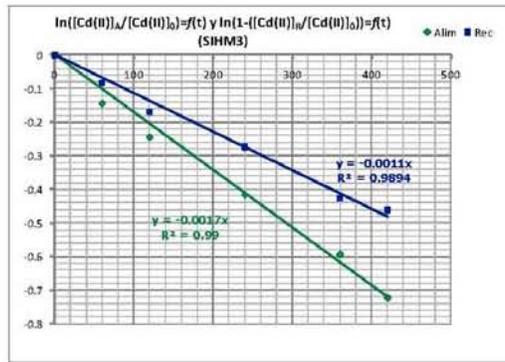


Figura 4.10. Determinación de $-P \frac{A}{v}$ para SIHM3.

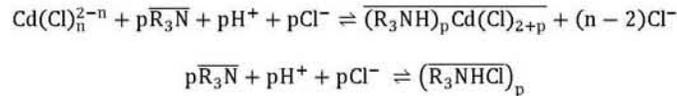
Tabla 4.9. Permeabilidades para las membranas SIHM1, SIHM2 y SIHM3.

Membrana	P_A (mL·cm·min ⁻¹)	P_R (mL·cm·min ⁻¹)
SIHM1	0.044±0.009	0.052±0.011
SIHM2	0.037±0.010	0.028±0.009
SIHM3	0.017±0.007	0.011±0.006

A partir de la **Tabla 4.9** se observa que la permeabilidad disminuye conforme aumenta el %CTA en la membrana y consecuentemente su grosor. Esto es lógico puesto que mientras más gruesa sea la membrana más difícil resultará el paso de la especie metálica a través de ella. Dado que los valores de P_A y P_R son muy similares en el caso de SIHM1 se puede concluir también que no tiene lugar acumulación de la especie metálica en la membrana.

4.2.2.2 Mecanismo de transporte para el caso de las SHIMs

A partir de los resultados se observa que el transporte de Cd(II) desde la solución de alimentación hacia la de recuperación a través de la membrana se encuentra acoplado con un co-transporte de iones H⁺ y Cl⁻, lo cual se deduce a partir de la disminución del pH de la solución de recuperación conforme el porcentaje de Cd(II) reextraído aumenta. En el caso de la membrana SHIM1, por ejemplo, el pH de la solución de recuperación pasa de 6.0 a 1.6, por lo que se tiene que después de 480 minutos la concentración de iones H⁺ es 0.025 M aproximadamente. Esta concentración es por mucho más alta que la concentración de Cd(II) inicial, lo que permite suponer que existe un transporte competitivo entre el Cd(II) y los iones Cl⁻ (**Figuras 4.11a** y **4.11b**). Debido a que estos últimos se encuentran cerca de 10⁴ veces más concentrados que los iones CdCl₂, CdCl₃⁻ y CdCl⁺, y que se logra el transporte de cerca del 92% del Cd(II) inicial, se puede suponer que el transporte de los complejos Cd/Cl se encuentra favorecido sobre el de los iones Cl⁻. Adicionalmente se observa a partir de los perfiles de transporte que el porcentaje de Cd(II) transportado sigue aumentando, aun cuando el transporte ocurre en contra del gradiente de concentración de Cd(II), como ya se mencionó antes en la sección 3.3.3., lo cual es consecuencia de un transporte acoplado entre el Cd(II) y los iones H⁺ y Cl⁻. Como consecuencia se proponen los siguientes equilibrios de extracción acoplados:



Donde la barra superior denota las especies dentro de la membrana, $p = 1$ y 2 y $n = 1, 2, 3$ y 4 . En el equilibrio planteado se considera la formación de especies diméricas del extractante dentro de la membrana con base en la información reportada en la literatura [51]. Naturalmente las especies químicas que se proponen no se encuentran en estado molecular sino formando pares iónicos, esto es (R_3NHCl) y $(\text{R}_3\text{NHCl})_2$ quedan mejor representadas por las fórmulas R_3NH^+ , Cl^- y $2\text{R}_3\text{NH}^+$, 2Cl^- , respectivamente. De igual forma resulta más acertado representar a las especies $(\text{R}_3\text{NH})\text{Cd}(\text{Cl})_3$ y $(\text{R}_3\text{NH})_2\text{Cd}(\text{Cl})_4$ como los pares R_3NH^+ , $\text{Cd}(\text{Cl})_3^-$ y $2\text{R}_3\text{NH}^+$, $\text{Cd}(\text{Cl})_4^{2-}$

respectivamente. Si se ha empleado esta notación ha sido con el objeto de simplificar la escritura y debido a que es la que se emplea en la literatura [51].

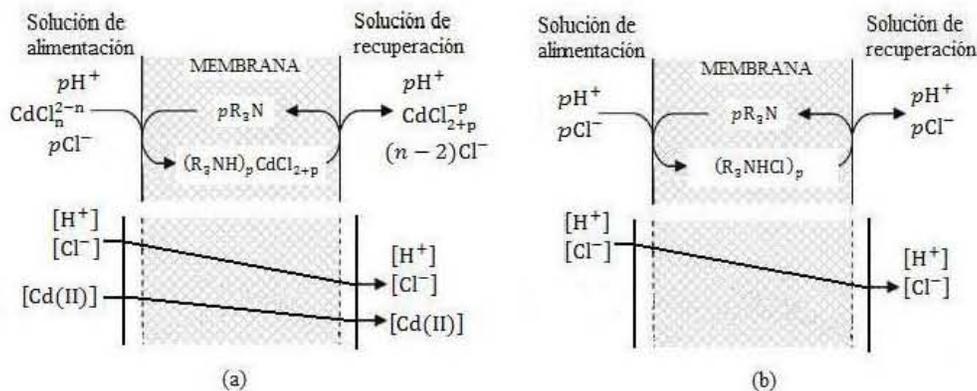


Figura 4.11. Esquema del mecanismo de transporte de Cd(II) para las SHIMs.
(a) Cd(II), (b) H⁺ y Cl⁻.

4.2.3 Membranas poliméricas de inclusión

Tabla 4.12. Experimentos de transporte para la membrana PIM1.

Membrana	Grosor (μm)	% ADOGEN	C _{ADOGEN} (mmol/grosor)	Feed	Strip	pH _{in} ^{Rec}	pH _{in} ^{Rec}	% Ext	% Reext	Tiempo (min)
PIM1	45.3±3.2	20.52	0.51	HCl 1F	AcONa 3F	8.4	7.5	46.8±2.4	47.6±2.7	420
PIM1	45.3±3.2	20.52	0.51	HCl 1F	AcONa 3F	8.4	7.5	100.0±2.1	100.0±2.2	1380

A partir de los resultados se observa que aunque los gradientes de concentración de los iones H⁺ y Cl⁻ entre la solución de alimentación y de recuperación son mucho más altos que en la prueba realizada con SIHM2, de grosor prácticamente igual, los porcentajes de extracción y reextracción después de 420 minutos son mucho menores para la PIM1.

El perfil de transporte para la membrana PIM1 y la gráfica para determinar el valor de la permeabilidad se muestran en las Figuras 4.12 y 4.13. Con base en los resultados obtenidos se concluye que los valores de permeabilidad para la membrana PIM1 son prácticamente el 50% de los que se obtienen para la membrana SIHM2. Ambas membranas se preparan con una cantidad de ADOGEN 364 análoga y poseen una concentración de extractante similar. De ahí que, se asume que la permeabilidad de una SIHM es cerca del doble de una PIM, de mismo grosor y misma concentración de extractante.

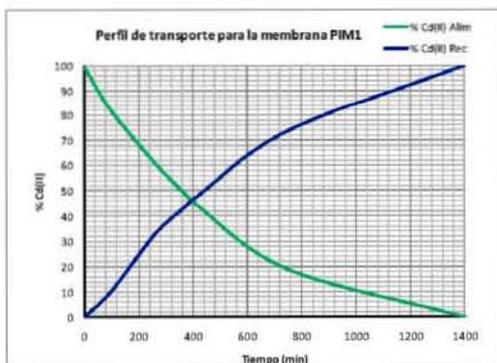


Figura 4.12. Perfil de transporte para la membrana PIM1.

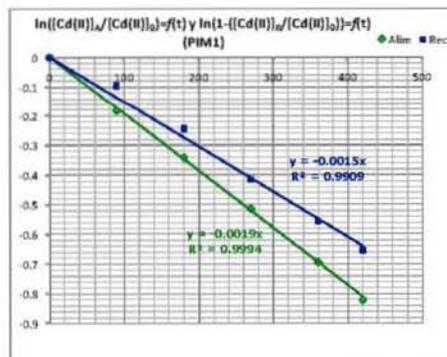


Figura 4.13. Determinación de $-P \frac{A}{V}$ para PIM1.

Tabla 4.13. Permeabilidades para la membrana PIM1.

Membrana	P_A ($\text{mL} \cdot \text{cm} \cdot \text{min}^{-1}$)	P_R ($\text{mL} \cdot \text{cm} \cdot \text{min}^{-1}$)
PIM1	0.019 ± 0.007	0.015 ± 0.009

4.3. Pruebas de estabilidad

Para esta sección se realizó un estudio comparativo de la estabilidad (reuso) de las membranas SIHM2 (44.7 ± 4.0 mm, $[\text{ADG}] = 0.60 \text{ mmol/g}_{\text{membrana}}$) y PIM2 (45.7 ± 3.1 mm, $[\text{ADG}] = 0.53 \text{ mmol/g}_{\text{membrana}}$). En este caso se realizaron 5 ciclos de extracción sucesivos, esto es, una vez transcurridos 1380 minutos se tomaron alícuotas de las soluciones de alimentación (HCl 1 F) y recuperación (H_2O desionizada) y se determinó la concentración de Cd(II) en cada una de ellas. Los resultados se reportan en la **Tabla 4.14** donde las soluciones de alimentación y recuperación en cada ciclo se encuentran designadas por las letras A y R, respectivamente.

Tabla 4.14. Estudio del porcentaje de Cd(II) extraído y reextraído después de cinco ciclos sucesivos de extracción para las membranas SIHM2 y PIM1.

	%Cd (II)									
	CIC LO 1		CIC LO 2		CIC LO 3		CIC LO 4		CIC LO 5	
	A1	R1	A2	R2	A3	R3	A4	R4	A5	R5
SIHM2	1.1	100.0	0.4	93.9	3.6	92.8	3.2	92.3	2.8	92.5
PIM2	1.4	95.2	8.4	81.9	7.9	82.3	8.5	81.8	8.4	81.2

Con base en los resultados se observa que el porcentaje de Cd(II) extraído con la membrana PIM2 decae cerca de un 18% al tiempo del segundo ciclo mientras que para la membrana SIHM2, la disminución en el porcentaje de extracción es únicamente de un 6% aproximadamente. A partir del segundo ciclo ambas membranas parecen mantener un porcentaje de extracción constante. Considerando que un proceso de membrana se puede asumir eficiente si el porcentaje de extracción de la especie metálica es igual ó superior al 90%, se constata que la membrana SHIM2 es más estable que la membrana PIM2, esto es, de acuerdo con la definición de estabilidad dada (sección 1.2.4.4 pg 16). Esto se puede explicar considerando que si bien la pérdida inicial de extractante es mayor para la PIM2 el porcentaje de extracción de Cd(II) prácticamente no varía en la ventana de tiempo estudiada.

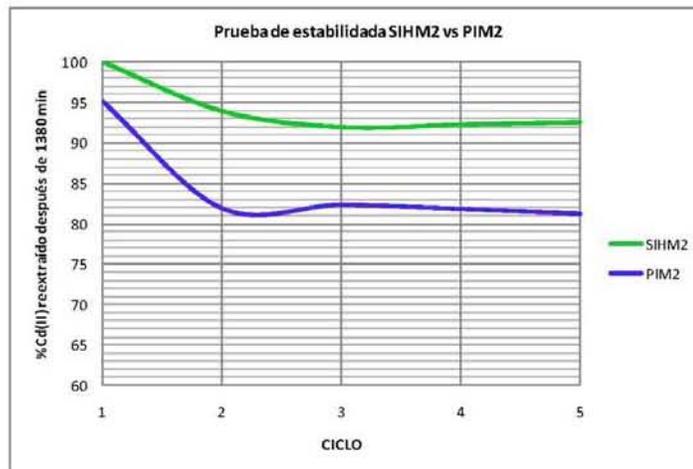


Figura 4.13. Prueba de estabilidad para SIHM2 y PIM2.

4.4. Pruebas de selectividad

En este caso se llevó a cabo el experimento de transporte empleando una solución de Fe(III) 40.5 ppm, Ni(II) 22 ppm y Cd(II) 15 ppm como solución de alimentación y MES 1×10^{-2} M pH=6.0 como solución de recuperación. La prueba de transporte se realizó con SHIM2', una membrana análoga a SIHM2, en un tiempo total de 640 minutos y la relación molar Cd(II) : Ni(II) : Fe(III) es 1 : 2.8 : 5.4 la cual corresponde a las proporciones relativas de estas tres especies en los licores de lixiviación de las baterías Ni/Cd. Los resultados se reportan en la **Tabla 4.15** a continuación:

Tabla 4.15. Estudio del porcentaje de Cd(II), Fe(III) y Ni(II) extraído y reextraído para la membrana SIHM2'.

Tiempo (min)	%Cd (II)		%Fe (III)		%Ni (II)	
	% Ext	%Reext	% Ext	%Reext	% Ext	%Reext
0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
150	47.7	51.8	10.6	0.0	1.1	0.0
420	75.0	75.7	16.7	0.0	0.2	0.0
570	81.3	87.0	17.7	0.0	0.0	0.0

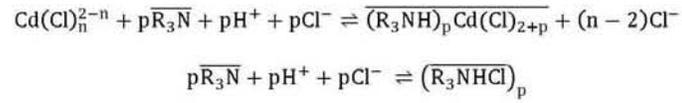
Con base en los resultados obtenidos se observa que la membrana SIHM2' es mucho más selectiva frente a los iones Cd(II) que frente a los iones Fe(III) y Ni(II), pues aunque estos últimos se encuentran en mayor concentración se obtiene logra reextraer el 81.3% del Cd(II) inicial (pues se asume que debido a que $\%Ext < \%Reext$, se logra la reextracción de todo el Cd(II) extraído). Adicionalmente se tiene que aunque se extrae cerca de un 18% del Fe(III) inicial no hay reextracción alguna del Fe(III). De hecho algo que se observa al final de la prueba de transporte es que la membrana adquiere una coloración anaranjada, lo que pareciera ser prueba de que el Fe(III) extraído se queda dentro de la membrana. En cuanto al Ni(II) no se observa siquiera la extracción de la especie metálica.

Capítulo 5

Conclusiones

- A partir de los resultados obtenidos se concluye que la extracción de Cd(II) a partir de las PHMs no resulta exitosa y que la composición óptima de una membrana SIHM para la extracción de Cd(II) $1.31 \times 10^{-4}M$ en medios acuosos de HCl 1F corresponde a 14% de CTA, 16% de ADOGEN 364, 16% de NPOE y 54% de MS aproximadamente.
- La caracterización mediante RMN- ^{13}C permite establecer que el extractante se encuentra efectivamente enlazado de manera covalente a la matriz polimérica, sin embargo la zona del polímero sobre la cual se encuentra anclado corresponde a una parte rígida de la matriz polimérica. Esto implica que la capacidad que posee éste para transferir la especie metálica hacia otro sitio de acarreador encadenado es prácticamente nula, lo cual parece explicar el hecho de que aunque una pequeña parte del Cd(II) inicial entra dentro de la membrana, no se obtiene reextracción alguna.
- En el caso de las SIHMs se obtiene una extracción y reextracción significativa de Cd(II) y se observa de manera general que para un aumento del %CTA la permeabilidad de la membrana disminuye. Los resultados indican que la membrana SIHM1 presenta la permeabilidad más alta.
- En el caso de las PIMs se observa que aunque los gradientes de concentración de los iones H^+ y Cl^- entre las soluciones de alimentación y recuperación son mucho más altos que en la prueba realizada con SIHM2, de grosor y concentración de ADOGEN 364 prácticamente iguales, los porcentajes de extracción y reextracción después de 420 minutos son mucho menores para la PIM1. Con base en los resultados obtenidos se concluye que los valores de permeabilidad para la membrana PIM1 son prácticamente el 50% de los que se obtienen para la membrana SIHM2. Sin embargo para un tiempo de 1380 minutos en ambos casos se obtiene un porcentaje de recuperación superior al 95%.
- Respecto a la estabilidad, comparando el porcentaje de Cd(II) extraído después de 5 ciclos sucesivos de extracción se concluye que la membrana PIM1 es menos estable que la membrana SIHM2. Esto es congruente con el supuesto de que el efecto de la matriz polimérica a base de polisiloxanos permite un encapsulamiento del extractante, lo que le dificulta difundir hacia las fases acuosas, haciendo mucho más eficiente el transporte a través de la membrana.
- La prueba de selectividad muestra que con la membrana SIHM2' en un tiempo total de 640 minutos y con una solución de alimentación de HCl 1F en la que la relación molar Cd(II) : Ni(II) : Fe(III) es 1 : 2.8 : 5.4 se logra la reextracción selectiva de un 81.3% del Cd(II) sin la extracción aparente de las especies Fe(III) y Ni(II).
- A partir de los perfiles de transporte y el cambio de pH en la solución de recuperación se deduce que el transporte de Cd(II) no sólo se debe a un fenómeno de difusión a través de la membrana causado por el gradiente de concentración de Cd(II) entre la solución de

alimentación y recuperación, sino también al co-transporte de los iones H^+ y Cl^- . Con base en esto se proponen los siguientes equilibrios de extracción acoplados:



Donde la barra denota las especies dentro de la membrana, $p = 1$ y 2 y $n = 1, 2, 3$ y 4 .

Referencias

- [1] N. Pont, V. Salvadó, C. Fontàs, Selective transport and removal of Cd from chloride solutions by polymer inclusion membranes, *J. Membr. Sci.* 318 (2008) 340-345.
- [2] R.A. Bartsch, J.D. Way, *Chemical Separations with Liquid Membranes*, ACS Symposium Series 642, Washington DC, 1996.
- [3] C. Fontàs, N. Pont, M. Hidalgo, V. Salvadó, Separation and preconcentration of Cd(II) from chloride solutions using supported liquid membranes systems, *Desalination* 200 (2006) 114.
- [4] Liu, J., Tongwen, X., Yanxun, F., Fundamental studies of novel inorganic-organic charged zwitterionic hybrid. 2. Preparation and characterization of hybrid charged zwitterionic membranes, *J. Membr. Sci.*, 252 (2005) 165-173.
- [5] Lebrun, L., Vallee, F., Alexandre, B., Nguyen, Q.T., Preparation of chelating membranes to remove metal cations from aqueous solutions, *Desalination*, 207 (2007) 9-23.
- [6] Bessbousse, H., Rhallou, T., Verchere, J.F., Lebrun, L., Removal of heavy metal ions from aqueous solutions by filtration with a novel complexing membrane containing poly(ethyleneimine) in a (polyvinyl) alcohol matrix., *J. Membr. Sci.* 307 (2008) 249-259.
- [7] D. He, M. Ma, Z. Zhao, Transport of cadmium ions through a liquid membrane containing amine extractants as carriers, *J. Membr. Sci.* 169 (2000) 53.
- [8] M. Alonso, A. Lopez-Delgado, A.M. Sastre, F.J. Alguacil, Kinetic modeling of the facilitated transport of cadmium (II) using Cyanex 923 as ionophore, *Chem. Eng. J.* 118 (2006) 213.
- [9] M. Resina, C. Fontàs, C. Palet, M. Muñoz, Comparative study of hybrid and activated composite membranes containing Aliquat 336 for the transport of Pt(IV), *J. Membr. Sci.* 311 (2008) 235.
- [10] J. de Gyves, E.R. de San Miguel, Metal ion separations by supported liquid membranes, *Ind. Eng. Chem. Res.* 38 (6) (1999) 2182.
- [11] M. Sugiura, Coupled-ion transport through a solvent polymeric membrane, *J. Colloid Interface Sci.* 81 (1980) 385.
- [12] L.D. Nghiem, P. Morane, I.D. Potter, J.M. Perea, R.W. Cattrall, S.D. Kolev, Extraction and transport of metal ions and small organic compounds using polymer inclusion membranes (PIMs), *J. Membr. Sci.* 281 (2006) 7.

- [13] C. Fontàs, R. Tayeb, M.Dhahbi, E. Gaudichet, F. Thoiminette, P. Roy, K. Steenkeste, M.P. Fontaine-Aupart, S. Tingry, E. Tronel-Peyroz, P. Seta, Polymer inclusion membranes: the concept of fixed sites membrane revised, *J. Membr. Sci.* 290 (2007) 62.
- [14] M. Sugiura, M. Kikkawa, S. Urita, Carrier mediated transport of rare earth ions through cellulose triacetate membranes, *J. Membr. Sci.* 42 (1989) 47.
- [15] J.C. Aguilar, E.R. de San Miguel, J. de Gyves, R.A. Bartsch, M. Kim, Design, synthesis and evaluation of diazadibenzocrown ethers as Pb^{2+} extractants and carriers in plasticized cellulose triacetate membranes, *Talanta* 54 (2001) 1195.
- [16] J. Kozłowska, C.A. Kozłowski, J.J. Koziol, Transport of Zn(II), Cd(II) and Pb(II) across CTA plasticized membranes containing organophosphorous acid as an ion carriers, *Sep. Purif. Technol.* 57 (2007) 430.
- [17] J.C. Aguilar, M. Sanchez-Castellanos, E. Rodriguez de San Miguel, J. de Gyves, Cd(II) and Pb(II) extraction and transport modeling in SLM and PIM systems using Kelex 100 as carrier, *J. Membr. Sci.* 190 (1) (2001) 107-118.
- [18] R. Tayeb, C. Fontàs, M. Dhahbi, S. Tingry, P. Seta, Cd(II) transport across supported liquid membranes (SLM) and polymeric plasticized membranes (PPM) mediated by Lasalocid A, *Sep. Purif. Technol.* 42 (2) (2005) 189-193.
- [19] M. Resina, J. Macanás, J. de Gyves, M. Muñoz, Development and characterization of hybrid membranes based on an organic matrix modified with silanes for metal separation, *J. Membr. Sci.* 289 (2007) 150.
- [20] J.S. Gardner, J.O. Walker, J.D. Lamb, Permeability and durability effects of cellulose polymer variation in polymer inclusion membranes, *J. Membr. Sci.* 229 (1/2) (2004) 87-93.
- [21] A. Gherrou, H. Kerdjoudj, R. Molinari, P. Seta, E. Drioli, Fixed sites plasticized cellulose triacetate membranes containing crown ethers for silver(I), copper(II) and gold(III) ions transport, *J. Membr. Sci.* 228 (2) (2004) 177-185.
- [22] J.C. Aguilar, E.R.D.S. Miguel, J.D. Gyves, A. Bartsch, M. Kim, Design, synthesis and evaluation of diazobenzencrown ethers as Pb^{2+} extractants and carriers in plasticized cellulose triacetate membranes, *Talanta* 54 (6) (2001) 1195-1204.
- [23] C.A. Kozłowski, W. Walkowiak, Transport of Cr(VI), Zn(II) and Cd(II) ions across polymer inclusion membranes with tridecyl(pyridine) oxide and tri-n-octylamine, *Sep. Sci. Technol.* 39 (13) (2004) 3127-3141.

- [24] W. Walkowiak, R.A. Bartsch, C. Kowolzi, J. Gega, W.A. Charewicz, B. Amiri-Eliasi, Separation and removal of metal ionic species by polymer inclusion membranes, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 246 (3) (2000) 643-650.
- [25] U. Ulewicz, W. Walkowiak, J. Gega, B. Pospiech, Zinc(II) selective removal from other transition metal ions by solvent extraction and transport through polymer inclusion membranes with D2EHPA, *ARS Sep. Acta* 2 (2003) 47-55.
- [26] J. de Gyves, A.M. Hernandez-Andaluz, E.R.D.S. Miguel, LIX®84-I loaded polymer inclusion membrane for copper(II) transport. 2. Optimization of the efficiency factors (permeability, selectivity and stability) for LIX®84-I, *J. Membr. Sci.* 268 (2) (2006) 142-149.
- [27] W. Walkowiak, M. Ulewicz, C.A. Kozłowski, Application of macrocycle compounds for metal ion removal and separation - a review, *ARS Sep. Acta* 1 (2002) 87-98.
- [28] M. Suguria, Effect of polyoxoethylene *n*-alkyl ethers on carrier-mediated transport of lanthanide ions through cellulose triacetate membranes, *Sep. Sci. Technol.* 27 (2) (1992) 269-276.
- [29] L. Wang, R. Paimini, R.W. Cattrall, S. Wei, S.D. Kolev, The extraction of cadmium(II) and copper(II) from hydrochloric acid solutions using Aliquat 336/PVC membranes, *J. Membr. Sci.* 176 (1) (2000) 105-111.
- [30] G. Argiropoulos, R.W. Cattrall, I.C. Hamilton, S.D. Kolev, R. Paimini, The study of a membrane for extracting gold(III) from hydrochloric acid solutions, *J. Membr. Sci.* 138 (2) (1998) 279-285.
- [31] R.S. Barshtein, G.A. Kotlyarevskii, The mechanism of plasticization of poly(vinyl chloride), *Plasticheskie Massy* (7) (1965) 13-14.
- [32] R.S. Barshtein, G.A. Kotlyarevskii, Plasticizers for poly(vinyl chloride) and its copolymers, *Plasticheskie Massy* (2) (1961) 57-60.
- [33] A. Gherrou, H. Kerdjoudj, R. Molinari, P. Seta, Preparation and characterization of polymeric plasticized membranes (PPM) embedding a crown ether application to copper ion transport, *Mater. Sci. Eng. C* 25 (4) (2005) 4436-4443.
- [34] S.P. Kusumocahyo, T. Kanamori, K. Sumaru, S. Aomatsu, H. Matsuyama, M. Teramoto, T. Shinbo, Development of polymer inclusion membranes based on cellulose triacetate: carrier mediated transport of cerium(III), *J. Membr. Sci.* 244 (1/2) (2004) 251-257.

- [35] P.K. Mohapatra, P.N. Pathak, A. Kelkar, V.K. Manchanda, Novel polymer inclusion membrane containing a macrocyclic ionophore for selective removal of strontium from nuclear waste solution, *New J. Chem.* 28 (8) (2004) 1004-1009.
- [36] Y.M. Scindia, A.K. Pandey, A.V.R. Reddy, Coupled-diffusion transport of Cr(VI) across anion-exchange membranes prepared by physical and chemical immobilization methods, *J. Membr. Sci.* 249 (1/2) (2005) 143-152.
- [37] M. Suguria, M. Kikkawa, Effect of plasticizers on carrier-mediated transport of zinc ion through cellulose triacetate membranes, *Sep. Sci. Technol.* 22 (11) (1987) 2263-2268.
- [38] M.E. Duffey, D.F. Evans, E.L. Crussler, Simultaneous diffusion of ions and ions pairs across liquid membranes, *J. Membr. Sci.* 3 (1) (1978) 1-14.
- [39] C.A. Kozłowski, W. Walkowiak, Applicability of liquid membranes in chromium(VI) transport with amines as ion carriers, *J. Membr. Sci.* 226 (1/2) (2005) 143-150.
- [40] O. Arous, H. Kerdjoudj, P. Seta, Comparison of carrier-facilitated silver(i) and copper(ii) ions transport mechanisms in a supported liquid membrane and in plasticized cellulose triacetate membrane, *J. Membr. Sci.* 241 (2) (2004) 177-185.
- [41] L.Y. Xu, L.J. Wang, W. Shen, R. Paimin, X.G. Wang, The influence of the interior structure of Aliquat 336/PVC membranes to their extraction behavior, *Sep. Sci.* 137 (1/2) (1997) 261-269.
- [42] A.J. Schow, R.T. Peterson, J.D. Lamb, Polymer inclusion membranes containing macrocyclic carriers for use in cation separations, *J. Membr. Sci.* 111 (2) (1996) 291-295.
- [43] J.S. Kim, S.K. Kim, J.W. Ko, E.T. Kim, S.H. Yu, M.H. Cho, S.G. Kwon, E.H. Lee, Selective transport of cesium ion in polymeric CTA membrane containing calixcrown ethers, *Talanta* 52 (6) (2000) 1143-1148.
- [44] J.S. Kim, S.K. Kim, M.H. Cho, S.H. Lee, J.Y. Kim, S.G. Kwon, E.H. Lee, Permeation of silver ion through polymeric CTA membrane containing acyclic polyether bearing amide and amine end-group, *Bull. Kor. Chem. Soc.* 22 (10) (2001) 1076-1080.
- [45] L. Wang, R. Paimin, R.W. Cattrall, W. Shen, S.D. Kolev, The extraction of cadmium(II) and copper(II) from hydrochloric acid solutions using Aliquat 336/PVC membranes, *J. Membr. Sci.* 176 (2000) 105.
- [46] K.L. Thunhorst, R.D. Noble, C.N. Bowman, Properties of the transport alkali metal salts through polymeric membranes containing benzo-18-crown-6 crown ether functional groups, *J. Membr. Sci.* 156 (2) (1999) 293-302.

- [47] P. Lacan, C. Guizard, P. Le Gall, D. Wettling, L. Cot, Facilitated transport of ions through fixed site carrier membranes derived from hybrid organic-inorganic membranes, *J. Membr. Sci.*, 100 (2) (1995) 99-109.
- [48] M. Suguria, Transport of lanthanide ions through cellulose triacetate membranes containing hinokitiol and flavonol as carriers, *Sep. Sci. Technol.* 25 (11/12) (1990) 1189-1199.
- [49] T.G. Levitskaia, D.M. Macdonald, J.D. Lamb, B.A. Moyer, Prediction of the carrier-mediated cation flux through polymer inclusion membranes via fundamental thermodynamic quantities: complexation study of bis(dodecyloxy)calyx[4]arene-crown-6 with alkali metal cations, *Phys. 2* (7) (2000) 1481-1491.
- [50] B. Wionczyk, W. Apostoluk, K. Prochaska, C. Kozłowski, Properties of 4-(1'-*n*-tridecyl)pyridine *N*-oxide in the extraction and polymer inclusion membrane transport of Cr(VI), *Anal. Chim. Acta* 428 (1) (2001) 89-101.
- [51] E.R. de San Miguel, "Estudio del equilibrio de extracción de In(III) en medios concentrados de HCl con ADOGEN 364 sobre membranas líquidas de soporte sólido" Tesis de Maestría, UNAM, 1994.
- [52] A.M. Sastre, A. Kumar, J.P. Shulka, R.K. Singh, Improved techniques in liquid membrane separations: an overview, *Sep. Purif. Meth.* 27 (2) (1998) 213-298.
- [53] A.J.B. Kemperman, D. Bargeman, T. vaandenBoomgaard, H. Strathmann, Stability of supported liquid membranes: state of the art, *Sep. Sci. Technol.* 31 (20) (1996) 2733-2762.
- [54] P.R. Danesi, L. Reichley-Yinger, P.G. Rickert, Lifetime of supported liquid membranes: the influence of interfacial properties, chemical composition and water transport on long-term stability of the membranes, *J. Membr. Sci.* 31 (2/3) (1987) 117-145.
- [55] T.G. Levitskaia, J.D. Lamb, K.L. Fox, B.A. Moyer, selective carrier mediated cesium transport through polymer inclusion membranes by calyx[4]arene-crown-6 carriers from complex aqueous mixtures, *Radiochim. Acta* 90 (1) (2002) 43-52.
- [56] P.R. Danesi, Separation of metal species by supported liquid membranes, *Sep. Sci. Technol.* 19 (11-1) (1984) 857-894.
- [57] G. Salazar-Alvarez, A.N. Bautista-Flores, E.R. de San Miguel, M. Muhammed, J. de Gyves, Transport characterisation of a PIM system used for the extraction of Pb(II) using D2EHPA as carrier, *J. Membr. Sci.* 250 (1/2) (2005) 247-257.

- [58] O. Villamo, C. Barboiu, M. Barboiu, W. Yau-Chun-Wan, N. Hovnanian, Hybrid organic-inorganic membranes containing a fixed thio ether complexing agent for the facilitated transport of silver versus copper ions, *J. Membr. Sci.* 204 (2002) 97-110.
- [59] E.L. Cusser, R. Aris, A. Bhowm, On the limits of facilitated diffusion, *J. Membr. Sci.* 277 (1/2) (2006) 165-176.
- [60] N.A. Plate, T.L. Lebedeva, G.A. Shandryuk, L.M. Kardivarenko, V.V. Bagreev, On the mechanism of metal-ion transport facilitated transport through pseudo-liquid membranes, *J. Membr. Sci.* 104 (3) (1995) 197-203.
- [61] A.A. Kalachev, L.M. Kardivarenko, N.A. Plate, V.V. Bagreev, Facilitated diffusion in immobilized liquid membranes: experimental verification on "jumping" mechanism and percolation threshold in membrane transport, *J. Membr. Sci.* 75 (1/2) (1992) 1-5.
- [62] K.M. White, B.D. Smith, P.J. Duggan, S.L. Sheahan, E.M. Tyndall, Mechanism of facilitated saccharide transport through plasticized cellulose triacetate membranes, *J. Membr. Sci.* 194 (2) (2001) 165-175.
- [63] G. Schottner, Hybrid-sol-gel derived polymers: application of multifunctional materials, *Chem. Mater.* 2001 (13) 3422-3435.
- [64] J. Wen, G.L. Wilkes, Organic/Inorganic hybrid network materials by the sol-gel approach, *Chem. Mater.* 1996 (8) 1667-1681.
- [65] S. Kotrlý, L. Sucha, *Handbook of chemical equilibria in analytical chemistry*, John Wiley and Sons (1985).

En este trabajo quisiera agradecer de forma personal:

A mi madre, mi hermana y mi padre por todo su cariño y apoyo incondicional en de todo lo que he decidido a hacer.

A mi hermano Miguel por ser siempre una estrella en mi cielo.

A Aldo por todo su amor, por apoyarme siempre que lo necesito y más que nada por la paciencia para aguantarme.

A mis papás Pepe y Pati y mis hermanos Adrián y Rodrigo por ser como mi segunda familia.

A mi tío Fernando por cuidarme como a su hija, por estar siempre al tanto de lo que hago y dejo de hacer y por ser una importante constante en mi vida.

A mi tío Misha por su cariño incondicional y a mis primos Andrés y Fernando que aunque lejos siempre los tengo presentes.

A mis tíos Beatriz y Manuel, a mis primos Tao, Yumali, Leilani y Crissanti por llenar nuestra vida de música y alegría.

A mi primo Siddartha por la grandiosa amistad que me ofrece y por su admirable persona.

A mi primo Sinuhé por su mente brillante y su corazón noble.

A mi primo David por su cariño, genialidad y por su siempre fino sentido del humor. A Eric y Iván por ser como son y a la Roja por aguantarlos a todos.

A mi prima Maricela por transportarme siempre a la realidad y por su innegable sinceridad. A mi primo Bano por aguantarnos, querernos y ayudarnos. A la Cati por sus ojazos.

A mi primo Ángel porque aunque lejos siempre como un hermano, por haberme dado mi Antonio y a mi Vale.

A mi abuela Evangelina Vargas Saveedra por su cariño y dedicación.

A mis amig@s:

Maya y Mónica por ser mugre y uña. Carla por su sinceridad y simpatía. Brenda por su cariño y buen sentido del humor. Las quiero muñekitas, hasta el fin de mis días.

A Marco por su compañía, sus chistes, sus bromas, sus enojos, su bullicio y su mente tan valiosa.

A Gabi que sé cuanto quiero por como la extraño.

A Carlos por aguantarnos y por una buena amistad que llevamos.

A Gabriel, Daniel, Vladi, Rodrigo, Daniel, Arturo, Federico y Rogelio por ser mis hermanos, por todo lo que hemos compartido y todo lo que me han enseñado. Los quiero.

Al To por su buen corazón y su sentido del humor tan cruel (jaja). Al Mr por su aún más buen corazón y por aguantar a esos dos malandrines.

Al Campe por su forma tan peculiar y sincera de ver las cosas, por esas buenas conversaciones.

A mis compañeros del laboratorio Minerva, Ana, Nelly, Diana, Juan, León, Armando, Laila, Marí Jose y Alejandro por hacer de mi vida en el laboratorio pura risa y buena vibra. Gracias AMIGOS.