



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**TRANSPORTE DE Cd(II), Fe(III), Pb(II) Y Zn(II) EN MEMBRANAS POLIMÉRICAS
EMPLEANDO AMINAS TERCIARIAS Y SALES DE AMONIO CUATERNARIAS
COMO ACARREADORES**

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. ULRICH BRIONES GUERASH SILVA

TUTORA: DRA. JOSEFINA DE GYVES MARCINIAK

FACULTAD DE QUÍMICA

Ciudad Universitaria, Cd. Mx. octubre 2016



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE	Dr. Eugenio Octavio Reyes Salas
VOCAL	Dr. José de Jesús García Valdés
VOCAL	Dra. María Teresa Ramírez Silva
VOCAL	Dra. María del Pilar Cañizares Macías
SECRETARIO	Dr. Eligio Pastor Rivero Martínez

LUGAR DONDE SE DESARROLLÓ EL TRABAJO:

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

Departamento de Química de Materiales y Medio Ambiente (MMK), Universidad de Estocolmo, Suecia.

TUTOR

Dra. Josefina de Gyves Marciniak

SUSTENTANTE

Q. Ulrich Briones Guerash Silva

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a las siguientes instituciones por hacer posible la realización de este trabajo:

- Universidad Nacional Autónoma de México, UNAM.
- Departamento de Química de Materiales y Medio Ambiente (MMK), Universidad de Estocolmo.
- Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por la beca otorgada durante los estudios de maestría (2014-2016) y por la beca mixta para realizar una estancia académica (marzo-mayo de 2016) en el “Departamento de Química de Materiales y Medio Ambiente (MMK), Universidad de Estocolmo”, con el número de becario 335875 y CVU 598388.
- A la Coordinación de Estudios de Posgrado de la UNAM por el complemento otorgado a la beca mixta para el boleto de avión.

A su vez, agradezco el apoyo recibido por parte de los siguientes proyectos:

- DGAPA-PAPIIT IN112415 “Producción *in-situ* de nanopartículas de platino, oro, fierro y óxido de titanio en membranas poliméricas para su aplicación en catálisis y remediación ambiental”.
- CONACYT CB 180110 “Síntesis de nuevas membranas poliméricas conductoras iónicas para protones y especies metálicas”.
- Swedish Research Council 348-2014-4240 “Ion transport across nanocellulose-inorganic hybrid membranes”. Universidad de Estocolmo-UNAM.

Manifiesto también mi más sincera gratitud a las siguientes personas:

- A la Dra. Josefina de Gyves Marciniak, por incluirme en su grupo de trabajo y por dirigir mis estudios y tesis de maestría.
- Al Dr. Germán Salazar Álvarez, asesor durante mi estancia en el MMK.
- A la Dra. Ana Lilia Ocampo Flores, por la asesoría brindada para realizar las mediciones por Espectroscopía de Impedancia Electroquímica.
- A la Q. Nadia Munguía Acevedo, por el apoyo técnico y la asesoría en el manejo del equipo de Absorción Atómica de Flama.

- A los siguientes miembros del MMK: Kjell Jansson, por los análisis por microscopía electrónica de barrido, Yulia Trushkina, por los análisis por microscopía electrónica de transmisión, Lars Eriksson, por los análisis por difracción de rayos X de monocristal y Valentina Guccini, por la asesoría que brindó para el manejo del horno para el tratamiento térmico de las membranas poliméricas.
- A la Dra. Lucía Mora Tamez, por todo el apoyo, guía y comprensión brindados a lo largo de la realización de este proyecto.
- Al Dr. Eduardo Rodríguez de San Miguel Guerrero por la revisión y comentarios realizados a este documento.
- A los miembros del jurado, por aceptar revisar este trabajo y por sus valiosas aportaciones al mismo.

CONGRESO

Parte de los resultados de este trabajo fueron presentados en el IV Congreso Nacional de Membranas: Ciencia, Tecnología y Aplicaciones, que tuvo lugar del 25 al 27 de junio de 2014 en Mérida, Yucatán, en la modalidad de póster bajo el título “Evaluación del transporte de cadmio en presencia de concomitantes mediante membranas poliméricas empleando aminas terciarias y cuaternarias comerciales como acarreadores”.

ESTANCIA

El estudio sobre la síntesis y caracterización de nanopartículas de hierro metálico y óxidos de hierro en materiales a base de membranas poliméricas de inclusión se realizó en el Departamento de Química de Materiales y Medio Ambiente (MMK), Universidad de Estocolmo, del 1 de marzo al 31 de mayo de 2016 con el apoyo de una beca mixta CONACYT.

TABLA DE CONTENIDO

Abreviaturas.....	viii
INTRODUCCIÓN.....	1
Capítulo 1. ANTECEDENTES.....	3
1.1 Cadmio, hierro, plomo y zinc.....	3
1.2 Técnicas de separación de especies metálicas.....	7
1.2.1 Precipitación.....	7
1.2.2 Adsorción.....	8
1.2.3 Intercambio iónico.....	9
1.2.4 Extracción líquido-líquido (SX).....	10
1.2.5 Membranas.....	14
1.2.5.1 Membranas poliméricas de inclusión.....	18
1.3 Estado del arte en la recuperación de Cd, Fe, Pb y Zn.....	22
HIPÓTESIS.....	32
OBJETIVOS.....	32
Objetivo general.....	32
Objetivos específicos.....	32
Capítulo 2. PARTE EXPERIMENTAL.....	33
2.1 Reactivos.....	33
2.1.1 Preparación de membranas.....	33
2.1.2 Preparación de estándares y disoluciones de transporte.....	33
2.2 Equipos.....	33
2.3 Metodología.....	35
2.3.1 Síntesis de membranas.....	35
2.3.2 Evaluación del transporte individual y competitivo de Cd(II), Pb(II) y Zn(II).....	35
2.3.3 Estudio del modelo de transporte y diseño de separación de Cd(II) y Zn(II).....	37
2.3.4 Optimización del transporte de Fe(III) y aplicación en la obtención de nanopartículas (NPs) de hierro/óxidos de hierro.....	39

Capítulo 3. RESULTADOS	40
3.1 Evaluación de la selectividad hacia Cd(II), Pb(II) y Zn(II)	40
3.1.1 Transporte de Cd(II), Pb(II) y Zn(II) con Adogen 364 y Aliquat 336.....	42
3.1.1.1 Transporte individual con Adogen 364	42
3.1.1.2 Transporte competitivo con Adogen 364	42
3.1.1.3 Transporte individual con Aliquat 336	45
3.1.1.4 Transporte competitivo Aliquat 336	46
3.1.2 Química en disolución de Cd(II), Pb(II) y Zn(II) en las fases de alimentación y recuperación	48
3.1.3 Extracción líquido-sólido	51
3.1.4 Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) de PIMs con Adogen 364 y PIMs y SIHMs con Aliquat 336.....	55
3.2 Diseño de una separación eficiente de Cd(II) y Zn(II)	58
3.2.1 Variación de la concentración de Adogen 364.....	58
3.2.2 Uso de Aliquat 336 como agente co-extractante en una membrana con Adogen 364... 60	
3.2.3 Determinación de la naturaleza del efecto de Aliquat 336 como agente co-extractante	62
3.2.4 Separación de Cd(II) y Zn(II) en 2 etapas con membranas que contienen Aliquat 336 .. 64	
3.2.4.1 Etapa inicial con HCl 1 M.	64
3.2.4.2 Etapa inicial con NaCl 1M.....	67
3.3 Optimización del transporte y extracción de Fe(III)	70
3.3.1 Transporte de Fe(III) en membranas con Adogen 364 y Aliquat 336	70
3.3.2 Variación de la concentración de extractante	71
3.3.3 Variación de la concentración de HCl en la fase de alimentación	72
3.3.4 Formación y caracterización de NPs de Fe.....	77
CONCLUSIONES	80
BIBLIOGRAFÍA.....	81

Abreviaturas

Se indica a continuación el significado en español de las siguientes abreviaturas:

BLM	membrana líquida de bulto
CPE	elemento de fase constante
CTA	triacetato de celulosa
ELM	membrana líquida de emulsión
EIS	espectroscopía de impedancia electroquímica
FAAS	espectrometría de absorción atómica de flama
FS-SLM	membrana líquida soportada de hoja plana
NP	nanopartícula
NPOE	2-nitrofenil octil éter
PIM	membrana polimérica de inclusión
PDMS	polidimetilsiloxano
TEOS	tetraetil orto silicato
SEM	microscopía electrónica de barrido
SIHM	membrana híbrida semi-interpenetrante
SLM	membrana líquida soportada
SX	extracción líquido-líquido
TEM	microscopía electrónica de transmisión
XRD	difracción de rayos X

INTRODUCCIÓN

El cadmio y el zinc son dos elementos metálicos importantes por sus diversas aplicaciones, de entre las que destacan su uso como materias primas para la fabricación de aleaciones, baterías y pigmentos para el primero, y el galvanizado de acero para el segundo. A diferencia del zinc, la abundancia del cadmio en la corteza terrestre es relativamente baja (2 ppm aproximadamente). En la naturaleza, ambos metales se encuentran siempre asociados, de tal forma que el cadmio se obtiene como un subproducto de la minería del zinc [1].

La importancia ambiental y económica de recuperar dichos metales, a partir de residuos o efluentes industriales provenientes de la refinación del zinc o de su aplicación durante el electroplateado de metales, ha vuelto necesario el desarrollo de métodos que permitan separar ambas especies para su posterior aprovechamiento. En la actualidad, uno de los métodos más empleados a nivel industrial para dicho fin debido a su alta eficiencia, es la extracción líquido-líquido [2]. Sin embargo, en los últimos años el uso de membranas ha adquirido una notable atención debido a que permite desarrollar procesos simples y selectivos con un menor consumo energético y de productos químicos.

En particular, las membranas líquidas soportadas (SLM) y las membranas poliméricas de inclusión (PIM) son dos tipos de membranas que han destacado por su aplicación en la separación y concentración de metales. Las SLM se componen de dos soluciones acuosas (extracción y re-extracción) en contacto con un soporte polimérico impregnado con un disolvente orgánico que contiene al extractante disuelto. A pesar de que se pueden lograr un alto flujo y selectividad con este tipo de sistemas, su baja estabilidad representa una seria desventaja para su aplicación a nivel industrial [3]. En este sentido, las PIMs, mismas que se componen de un soporte polimérico, un plastificante y un extractante o acarreador, representan una novedosa e interesante alternativa pues combinan las ventajas de las SLMs con una gran estabilidad. A la fecha, existen diversos estudios sobre la extracción de Cd(II) y Zn(II) utilizando diferentes sistemas de membrana [4]. De la diversidad de extractantes comerciales disponibles, los que están hechos a base de aminas terciarias o sales de amonio cuaternarias (TOA, Alamina 336, Adogen 364, Aliquat 336, etc.) representan una atractiva alternativa debido a los elevados rendimientos de extracción y selectividad que presentan hacia las especies Cd(II) y Zn(II). Lo anterior es posible gracias a que los extractantes mencionados funcionan como intercambiadores aniónicos y, afortunadamente, ambas especies forman con relativa facilidad complejos aniónicos del tipo MCl_n^{2-n} cuando la fase acuosa posee una alta concentración de iones cloruro (Cl^-), situación común en la lixiviación de menas y desechos sólidos que contienen a estos metales. La selectividad al utilizar sistemas de membrana con extractantes a base de aminas

depende de diversos factores, principalmente de la concentración de extractante en la membrana y de la composición de las soluciones de alimentación y recuperación, en especial del pH y la concentración de cloruros en la fase de alimentación [5, 6].

Por otra parte, el Fe(III) es una especie que se encuentra en muy alta concentración en diversas muestras provenientes de la industria metalúrgica. Este hecho, combinado con su alta capacidad de complejación con diversos tipos de extractantes, hace que el Fe(III) represente normalmente un interferente para la recuperación de metales valiosos como Cu, Ni y Zn [7], entre otros, y de manera singular en procesos de separación a partir de membranas. Es así que surge la necesidad de encontrar procesos que permitan recuperar de manera eficiente y selectiva al Fe(III) para eliminar dicha interferencia.

Asimismo, el uso de membranas poliméricas como soportes, es un campo novedoso en la química de materiales para la preparación y estabilización de nanopartículas (NPs) metálicas, siendo las NPs de Fe y sus óxidos especialmente útiles en remediación ambiental [8, 9]. Entre los métodos más útiles para la obtención *in-situ* de partículas de óxidos de hierro y hierro metálico soportadas se encuentran la precipitación y el tratamiento térmico, respectivamente. Consecuentemente, no sólo es interesante establecer las condiciones óptimas que permitan la extracción y recuperación de Fe(III), sino también la de aquéllas que permitan su retención en la membrana, ya que esto último podría ser utilizado en un futuro como un paso previo a la preparación de nanopartículas metálicas de Fe en membranas.

En este sentido y dada la escasez de reportes sobre la recuperación y separación cuantitativa de Cd(II) y Zn(II) empleando PIMs con extractantes comerciales, en la primera parte del presente trabajo se estudió el transporte individual y competitivo de Cd(II), Pb(II) y Zn(II) en PIMs que contienen una amina terciaria (Adogen 364) o una sal de amonio cuaternaria (Aliquat 336) como acarreadores. Por tanto, se establecieron las condiciones para la recuperación efectiva de Cd(II) y Zn(II) a partir de soluciones ricas en cloruros, así como también se determinó el posible mecanismo de extracción de estas especies metálicas en los sistemas de membrana utilizados y se evaluaron las condiciones más idóneas para lograr su separación de forma selectiva. En la segunda parte de este proyecto se estudió la extracción y transporte de Fe(III) en PIMs también con Adogen 364 y Aliquat 336 como acarreadores. Asimismo, se establecieron condiciones para extraer Fe(III) en una PIM con el fin de utilizar el material resultante como precursor novedoso para la producción *in-situ* de nanopartículas de hierro/óxido de hierro soportadas en carbón.

Capítulo 1. ANTECEDENTES

1.1 Cadmio, hierro, plomo y zinc

El cadmio es un elemento químico de número atómico 48 y masa atómica de 112 uma, situado en el grupo 12 de la tabla periódica y clasificado como un metal de transición. Su abundancia en la corteza terrestre es de 0,2 ppm y en la naturaleza se encuentra asociado al zinc, ya que el único mineral de importancia que contiene cadmio, la Greenockita (CdS), está siempre acompañado de la esfalerita (ZnS). De esta manera, el cadmio se obtiene como un subproducto de la minería de otros metales como plomo y cobre, pero principalmente de zinc [1, 10]. El cadmio en su forma elemental se usa principalmente en baterías del tipo Ni-Cd y para la fabricación de recubrimientos y aleaciones en la industria metalúrgica. Algunos de los compuestos de cadmio más comunes, como lo son el óxido (CdO), sulfuro (CdS) y selenuro (CdSe) de cadmio, entre otros, se emplean en su mayoría como pigmentos y estabilizadores en la fabricación de plásticos [11, 12]. El cadmio es un elemento con una alta movilidad en el medio ambiente, por lo que de manera natural se encuentra presente en aire, agua, suelos y plantas. Durante la segunda mitad del siglo XX y debido a la industrialización a nivel mundial, las actividades humanas han llegado a producir alrededor de 3700 toneladas de este metal por año, lo que ha generado un problema de contaminación y salud de gran importancia, pues se sabe además que dicho elemento se acumula en el cuerpo humano y puede llegar a ocasionar daños graves en riñones y pulmones, principalmente. Lo anterior ha dado lugar a la creación de estrictas normas para regular los niveles de cadmio en las emisiones y desechos que contienen a este elemento [13].

El zinc es un elemento químico de número atómico 30 y masa atómica de 65,4 uma que se sitúa en el grupo 12 de la tabla periódica. Con una abundancia de alrededor de 76 ppm en la corteza terrestre, ocupa el 23° lugar de entre los elementos más abundantes. Las menas más importantes de este elemento son el sulfuro (ZnS) y el carbonato de zinc (ZnCO_3), cuyos principales depósitos se encuentran en Norteamérica y Australia. El proceso de extracción de zinc involucra, por lo general, un primer paso de concentración del mineral por medio de técnicas de flotación o sedimentación, seguido del tostado para producir el correspondiente óxido de zinc (ZnO), mismo que puede someterse a dos tratamientos diferentes para obtener el metal con un grado de pureza mayor al 99,9 %. En el primer caso, el óxido se somete a un proceso de lixiviación en ácido sulfúrico y se precipita el cadmio presente por medio de la

adición de polvo de zinc. Posteriormente, la disolución de sulfato de zinc (ZnSO_4) se electroliza para lograr la deposición del metal (Zn). En el segundo caso, se efectúa la reducción del óxido de zinc con carbono dentro de hornos especiales a altas temperaturas. Posteriormente el zinc y cadmio presentes se pueden recuperar con un alto grado de pureza por medio de destilación. Esta última metodología permite además el uso de menas que contienen plomo y zinc en la forma de sulfuro, algo que ocurre comúnmente [1]. La producción de zinc asciende a los 7 millones de toneladas por año y ocupa por tanto el 4° lugar entre los metales en cuanto a su producción a nivel mundial. Aproximadamente un 30% del zinc producido proviene del reciclaje de este metal a partir de piezas o productos que ya han cumplido su ciclo de vida útil [14, 15]. Las principales aplicaciones de este elemento en su forma metálica son como recubrimiento contra la corrosión (galvanizado del acero) y en la manufactura de aleaciones de latón (Cu-Zn), bronce (Cu-Sn-Zn), entre otras, así como aditivo en la fabricación de diversos materiales como caucho, cerámica, pigmentos, etc., cuando se encuentra en su forma de óxido (ZnO) [16]. El zinc es además un elemento químico esencial que se encuentra distribuido en diferentes partes del cuerpo humano, pues cumple funciones tan diversas que van desde su participación en el metabolismo de las proteínas, la síntesis del ADN y promover el funcionamiento correcto del sistema inmune, por mencionar algunas. Es así que la deficiencia de zinc en la dieta diaria puede llegar a causar afectaciones en el sistema inmune, diarrea, anemia, caída del cabello, problemas de cicatrización, etc. Al mismo tiempo, la hipercinemia, o exceso de este elemento en la dieta de las personas, puede producir diversas alteraciones en la salud [17, 18].

El plomo es un elemento químico de número atómico 82 y masa atómica de 207,2 uma. Se encuentra en el grupo 14 de la tabla periódica y está clasificado como un metal pesado debido a su alto peso específico. Su abundancia en la corteza terrestre es de 13 ppm, lo que lo convierte en el más abundante de los elementos pesados. El plomo se extrae a partir de menas de bajo grado, siendo la más importante para dicho fin la galena (PbS). El proceso de extracción del plomo a partir de este mineral se realiza de manera muy similar al de obtención del zinc y consiste en la trituración del mineral, seguida de su concentración por medio de flotación, para posteriormente tostarlo y producir el óxido correspondiente, mismo que se somete a una reducción con coque en hornos a alta temperatura.

Finalmente se hace un complejo proceso de purificación para retirar del metal (Pb) diferentes impurezas tales como Ag, As, Au, Cu, Sb, Sn y Zn. Debido a su alta resistencia a la corrosión, el plomo se utiliza ampliamente en la producción de diferentes aleaciones que se emplean en la industria química y de la construcción, aunque también se usa en la fabricación de acumuladores y pigmentos, entre otros. En la actualidad, su producción a nivel mundial asciende a los 3,3 millones de toneladas por año. A pesar de sus múltiples aplicaciones, el plomo es reconocido como un elemento altamente tóxico, pues afecta e inhibe diversos procesos metabólicos y enzimáticos del cuerpo humano. Los síntomas más comunes de la intoxicación con plomo son la anemia, el dolor de cabeza, convulsiones, e incluso daño a los riñones, al cerebro y al sistema nervioso central [19].

El hierro es un elemento químico de número atómico 26 y masa atómica promedio de 55,85 uma. Está clasificado como un metal de transición y se encuentra ampliamente distribuido en la corteza terrestre, siendo el cuarto elemento más abundante (62 000 ppm) en ella, así como el segundo metal más abundante sólo después del aluminio. Las principales menas de hierro son algunos de sus óxidos (Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) y carbonatos (FeCO_3). El hierro presenta su mayor aplicación en la producción de aleaciones, particularmente de acero. La producción a nivel mundial de este elemento se encuentra alrededor de los 700 millones de toneladas por año y generalmente se realiza en un dispositivo conocido como alto horno, como el que se muestra en la figura 1.1 [20].

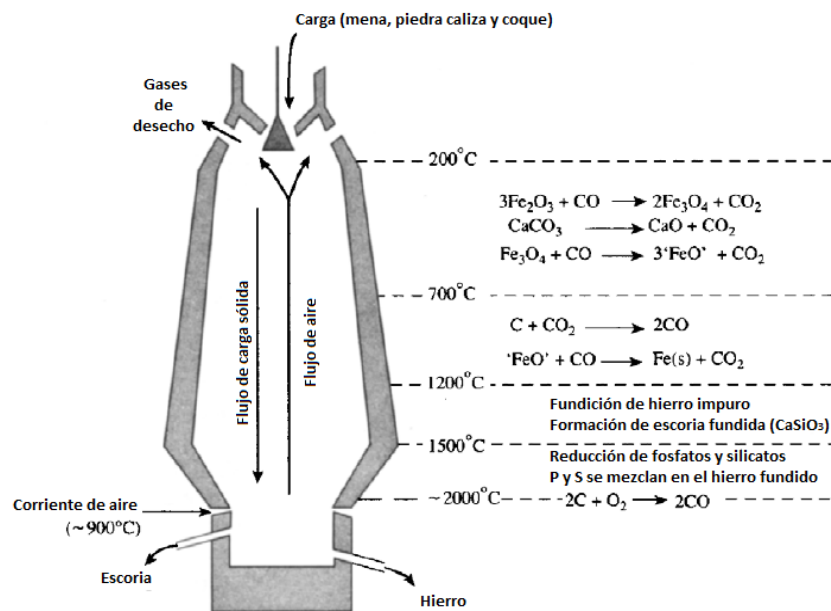
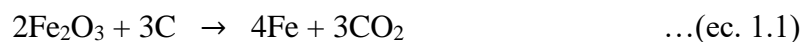


Figura 1.1 Dispositivo de alto horno empleado para la producción de hierro [20].

El proceso de producción de hierro metálico a partir de la mena se basa en la reducción de la misma con carbón. En términos generales, por la parte superior del horno se agrega una mezcla de la mena de hierro con coque y piedra caliza, mientras que por la parte inferior se inyecta una corriente de aire caliente. La combustión del coque genera altas temperaturas, que van desde los 200 hasta los 2000 °C en las partes superior e inferior del horno, respectivamente. Las dos reacciones principales que ocurren son:



El hierro fundido y la escoria generada son separados en la parte inferior del horno. Una de las ventajas de este proceso es que se puede realizar en continuo mediante la adición constante de materia prima por la parte superior del horno. El hierro obtenido de esta manera contiene alrededor de un 4% de impurezas de Mn, P, S y Si, y debe someterse a un tratamiento posterior para poder utilizarse en la fabricación de acero [20]. A pesar de que el hierro es un elemento esencial, su ingesta en exceso puede producir síntomas como náuseas, dolor abdominal, vómito, entre otros. Por otra parte, su presencia en el agua es indeseable pues le otorga un mal sabor [21].

Los límites máximos permisibles de Cd, Fe, Pb y Zn en agua para uso y consumo humano establecidos por la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994 [22] se muestran en la tabla 1.1.

Tabla 1.1 Límite permisible de metales pesados en agua para uso y consumo humano.

Elemento	Límite permisible (mg/L)
Cd	0,005
Fe	0,30
Pb	0,025
Zn	5,0

1.2 Técnicas de separación de especies metálicas

Existen en la actualidad altos niveles de producción y por lo tanto de descarga en el medio ambiente de cadmio, plomo, zinc, y demás metales pesados. Los efectos ambientales y sobre la salud que estos metales producen, ponen de manifiesto la necesidad de desarrollar métodos que permitan su recuperación eficiente a partir de productos o efluentes de desecho que los contienen, ya sea con fines de tratamiento del agua o para el reuso de dichos materiales. Entre los métodos más utilizados a nivel industrial para la remoción de metales presentes en efluentes acuosos se encuentran la precipitación, la adsorción, el intercambio iónico, la extracción líquido-líquido, la tecnología de membranas [23] y algunas técnicas electroquímicas [24].

1.2.1 Precipitación

La precipitación es un proceso en el que un agente químico reacciona con los iones de metales pesados para formar sólidos insolubles (precipitados), mismos que pueden ser separados del agua ya sea por sedimentación o filtración. Es un método efectivo, relativamente barato y de fácil operación, por ello actualmente es el más utilizado a nivel industrial. Comúnmente los metales se precipitan en la forma de hidróxidos o sulfuros. Existen, por ejemplo, reportes de que la precipitación por hidróxidos permite reducir la concentración de diversos metales pesados de niveles de 100 hasta menos de 1 ppm [23, 25].

Algunas de las principales desventajas de este método son que genera grandes cantidades de lodos de baja densidad y la existencia de posibles dificultades para lograr la precipitación completa de alguna especie cuando se trabaja con mezclas de diferentes iones o si el agua contiene agentes complejantes. Por otra parte, la precipitación por sulfuros posee ciertas ventajas sobre la precipitación con hidróxido, como lo son la generación de precipitados mucho menos solubles, así como la posibilidad de trabajar en un intervalo de pH más amplio. No obstante, este proceso posee severas limitantes para realizarse en condiciones ácidas debido a la formación de vapores de ácido sulfhídrico (H_2S) altamente tóxicos, además de que los precipitados generados tienden a formar coloides, lo que dificulta su separación [23].

1.2.2 Adsorción

La adsorción es un proceso en el que los átomos, iones o moléculas presentes en un gas o en disolución se unen a la superficie de un material. El sustrato que provee dicha superficie se conoce como adsorbente, mientras que la sustancia que se adhiere a ella se conoce como adsorbato. La adsorción es un fenómeno reversible, de tal modo que al desprendimiento del adsorbato de la superficie en cuestión se le conoce como desorción. Por lo general se distingue entre dos tipos de adsorción, uno es aquél que involucra un enlace químico entre el adsorbato y la superficie (quimisorción), en tanto que en el otro tipo no hay tal enlace y se debe más bien a interacciones electrostáticas y fuerzas de Van der Waals (fisisorción). Una característica común de los materiales adsorbentes es su alta porosidad [26]. En la actualidad, el fenómeno de adsorción constituye la base de uno de los métodos más efectivos y económicos para la remoción de metales pesados en aguas residuales. Ciertos materiales a base de carbón, diferentes biopolímeros y algunos tipos de biomasa son los adsorbentes más utilizados en la actualidad. Su principal desventaja es su baja selectividad y en algunos casos la dificultad de regenerar los adsorbentes para su posterior reuso [23].

El carbón activado es un material que posee una elevada área superficial debido a su estructura micro y mesoporosa, misma que se obtiene por el tratamiento físico y químico de materias primas con un alto contenido de carbono, principalmente carbón mineral, madera y cáscara de coco. Su alta área superficial y la posibilidad de introducir diferentes grupos funcionales en su estructura que permiten incrementar su capacidad adsorbente lo vuelven un excelente candidato para la sorción de diferentes especies metálicas, como Cu, Hg, Pb y As. A pesar de que el carbón activado tiene un precio elevado debido al gasto energético y de reactivos necesario para su producción, en la actualidad existen alternativas para obtenerlo a partir de materia orgánica de desecho (biomasa) y convertirlo así en un producto más rentable [27].

Otro de los materiales a base de carbono que presenta mayor potencial como adsorbente de iones metálicos son los nanotubos de carbono, mismos que se componen de una o varias capas concéntricas de grafito enrolladas y que forman estructuras cilíndricas. Su alta porosidad y la estructura hueca que poseen les otorga una elevada área superficial y con ello una capacidad de adsorción en algunos casos incluso superior a la del carbón activado. Por otra parte, la facilidad de modificar su superficie por medio de tratamiento ácido, de la

impregnación con óxidos metálicos o mediante el injerto de diferentes grupos funcionales, permite desarrollar adsorbentes más selectivos. Se ha probado ya su eficiencia en la remoción de Cd, Cr, Cu y Ni de aguas residuales [28].

Algunos biopolímeros, como el quitosano y el alginato, que se obtienen a partir de la modificación química de polisacáridos presentes en el exoesqueleto de diferentes crustáceos y de ciertos tipos de algas, respectivamente, son efectivos biosorbentes. Además de su amplia disponibilidad e inocuidad, poseen una gran cantidad de grupos funcionales en su estructura, lo que les otorga la mayor capacidad de adsorción de especies metálicas posible. Se ha reportado la adsorción de Cd, Cu y Pb con este tipo de materiales [29, 30].

Por su parte, los desechos agrícolas se componen en su mayoría de una red polimérica de lignina y celulosa que posee un alto peso molecular, es insoluble en agua, tiene una elevada área superficial (alrededor de $180\text{m}^2/\text{g}$) y contiene en su estructura varios grupos polares capaces de complejar diversos iones metálicos. Es así que estos materiales poseen un conjunto de propiedades que son adecuadas para su uso como adsorbente. Existen reportes de lignocelulosa que se ha modificado químicamente para incrementar su capacidad de sorción y se ha utilizado para la remoción de Cd, Cu, Hg, Pb y Zn. El empleo de adsorbentes de este tipo representa una alternativa muy rentable pues los materiales son fácilmente regenerables y se producen a partir de materia prima de bajo costo [31, 32].

1.2.3 Intercambio iónico

Una de las técnicas más empleadas para la remoción de metales pesados a partir de efluentes industriales es el intercambio iónico, misma que consiste en un proceso que involucra el intercambio de iones entre una disolución de un electrolito y especies de carga similar o equivalente inmovilizadas en una matriz sólida, ya sea ésta sintética (orgánica) o de origen natural (inorgánica) [33].

Los materiales de intercambio iónico de uso más común son las resinas, mismas que consisten de pequeñas esferas insolubles pero con una gran capacidad de absorción de agua, hechas a partir de un polímero orgánico de poliestireno entrecruzado con divinilbenzeno. La red orgánica se funcionaliza para adquirir sitios susceptibles de ionizarse total o parcialmente y, por tanto, activos al intercambio iónico. Los grupos sulfónicos ($-\text{SO}_3\text{H}$) y los grupos de sal de amonio cuaternaria ($-\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$) son un ejemplo de ello para el caso de los intercambiadores catiónicos y aniónicos, respectivamente. Dado que la interacción que se da

en los procesos de intercambio iónico es de tipo electrostático, la selectividad depende de manera crítica de la carga y concentración del analito, así como de su grado de hidratación, polarizabilidad y de su tendencia a formar complejos en disolución. Por lo general, para la aplicación de las resinas de intercambio las mismas se empacan dentro de columnas, pues dicho modo de operación permite un tratamiento más eficiente de grandes volúmenes de agua [33]. Las ventajas de esta técnica van desde una cinética rápida, hasta una alta capacidad y eficiencia de tratamiento, estabilidad química y posibilidad de reuso, sin embargo posee una pobre selectividad [23].

1.2.4 Extracción líquido-líquido (SX)

La extracción líquido-líquido o extracción por disolventes es una técnica que se utiliza principalmente a nivel industrial con fines de separación de mezclas y se basa en el fenómeno de distribución de un soluto entre dos fases líquidas inmiscibles en contacto [34]. En la figura 1.2a se observa un esquema que describe un sistema típico con dos disolventes inmiscibles (fase acuosa y fase orgánica), de tal modo que justo antes de entrar en contacto ambas fases, la fase acuosa contiene disuelto al soluto "X" en una concentración inicial $[X]_0$.

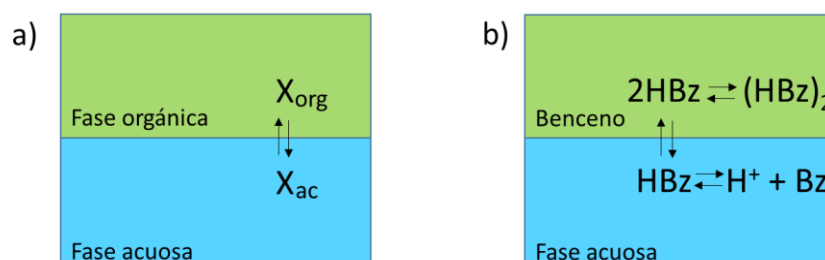


Figura 1.2 Esquema del fenómeno de distribución líquido-líquido de a) un soluto X y b) ácido benzoico (HBz).

Como consecuencia de la variación en la fuerza de las interacciones de las moléculas del soluto "X" con las de cada disolvente, éste posee una solubilidad diferente en cada fase, por lo que con el paso del tiempo el sistema tratará de alcanzar el equilibrio mediante la distribución del soluto entre ambas fases. Diversas investigaciones llevaron a Nernst a concluir, en 1931, que la relación entre las concentraciones del soluto "X" en ambos disolventes al equilibrio es constante e independiente de su concentración inicial, dicho

parámetro es por tanto característico del proceso y se conoce con el nombre de "constante de distribución" (K_D):

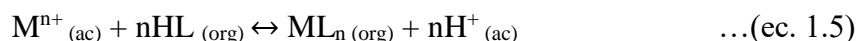
$$K_D = \frac{[X]_{org}}{[X]_{ac}} \quad \dots(\text{ec. 1.3})$$

Donde $[X]_{org}$ y $[X]_{ac}$ son las concentraciones al equilibrio del soluto "X" en las fases orgánica y acuosa, respectivamente. Valores altos de dicha constante reflejan entonces una alta afinidad del soluto por la fase orgánica y viceversa. Gracias a que casi cualquier soluto, ya sea de tipo orgánico o inorgánico, puede volverse más o menos soluble en la fase acuosa u orgánica mediante el ajuste de las condiciones experimentales, es que esta técnica posee numerosas aplicaciones. En la práctica, la ecuación 1.3 presenta la limitante de que sólo es aplicable cuando el soluto se presenta en una sola forma o especie en ambas fases. No obstante, por lo general y para evitar dicho problema, el químico que estudia el fenómeno de distribución debe tomar en cuenta además los diferentes equilibrios en que puede verse involucrado el soluto dentro de cada fase [34]. Por ejemplo, si tomamos el caso del ácido benzoico (HBz), mismo que puede ionizarse en agua y además formar dímeros en benceno, su equilibrio de distribución entre ambos disolventes quedaría representado de manera más exacta por el esquema de la figura 1.2b. En esta situación podemos decir que después del equilibrio se alcanzará un valor constante únicamente para la relación de concentraciones "totales" de la especie presente en ambas fases, dicho parámetro se conoce como "coeficiente de distribución" (D), que según los correspondientes balances de materia quedaría definido para este ejemplo como:

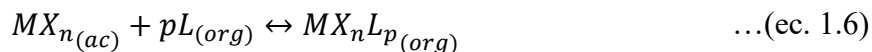
$$D_{HBz} = \frac{C_{HBz,org}}{C_{HBz,ac}} = \frac{[HBz]_{org} + 2[(HBz)_2]_{org}}{[HBz]_{ac} + [Bz^-]_{ac}} \quad \dots(\text{ec. 1.4})$$

Aunque en sus inicios se utilizó para la separación de solutos orgánicos, el empleo de la extracción por disolventes para la separación de iones metálicos se dio a partir del descubrimiento del hecho de que algunos compuestos orgánicos pueden formar complejos con dichos iones en disolución acuosa, formando así especies neutras y además solubles en disolventes orgánicos. Dicho proceso se conoce como reacción de extracción y al compuesto orgánico utilizado se le llama "extractante". En la práctica, la fase orgánica consta del extractante disuelto en un disolvente orgánico inerte al que se llama *diluyente*, y en ocasiones

de aditivos conocidos como *modificadores*. La composición de la fase orgánica tiene como objetivos minimizar la solubilidad del extractante en la fase acuosa, mejorar la cinética de la reacción de extracción, prevenir la formación de emulsiones o fases de alta viscosidad, entre otros [34, 35]. Los compuestos utilizados como extractantes se pueden clasificar en 3 grupos: extractantes ácidos (quelatantes), neutros (solvatantes) y básicos. Los extractantes ácidos son un tipo de compuestos orgánicos de peso molecular moderado y por lo general baja solubilidad en agua, que poseen al menos un grupo funcional ácido que les permite intercambiar sus protones por cationes metálicos. Entre los más comunes se encuentran los ésteres de ácido fosfórico (D2EHPA, Cyanex 272 y 302), ácidos carboxílicos (ácidos versáticos) y sulfónicos (DNNS). La reacción de extracción que tiene lugar cuando se utilizan este tipo de extractantes puede escribirse de la siguiente manera tomando como ejemplo la extracción del ion metálico M^{n+} en disolución acuosa, a partir del extractante HL que se encuentra en la fase orgánica [35, 36]:



En donde los subíndices (ac) y (org) representan a las especies en las fases acuosa y orgánica, respectivamente. Los extractantes quelatantes son por lo general compuestos ácidos que contienen además otros grupos funcionales que les permiten formar complejos bidentados con cationes metálicos, ejemplos de ello son los reactivos de la familia LIX, Kelex y P5000. Se clasifican dentro del mismo grupo que los extractantes ácidos pues su mecanismo de acción es muy similar y puede representarse mediante la misma reacción. Como es de esperarse, la selectividad y eficiencia de este tipo de extracción depende críticamente del pH de la fase acuosa. Por su parte, los extractantes solvatantes son compuestos orgánicos que introducen al metal dentro de la fase orgánica en forma de sal neutra (MX_n) por medio de un proceso de solvatación del tipo:



Donde L representa al extractante y MX_nL_p a la especie extraída. Los extractantes más comunes de este tipo son los ésteres de alquil fosfato, como el tri-n-butil fosfato (TBP), tri-n-octil fosfina (TOPO) y el dibutil butil fosfonato (DBBP). Todos ellos poseen en su estructura cadenas alquílicas que los vuelven hidrofóbicos, así como átomos de oxígeno ricos en electrones que fungen como sitios donadores que pueden coordinarse con cationes metálicos o ácidos inorgánicos. La eficiencia de los sistemas que usan este tipo de

extractantes depende en gran medida de que las condiciones de la fase acuosa permitan la formación de la especie neutra (MX_n) en un grado apreciable [35, 36].

En el caso de que los iones metálicos en disolución se encuentren en forma de complejos aniónicos, hecho que llega a ocurrir frecuentemente cuando existen concentraciones altas de iones haluro (Cl^- , Br^- o I^-) o para el caso de elementos que forman oxoaniones (CrO_4^{2-} , VO_4^{3-} , etc.), es posible usar los llamados extractantes básicos, mismos que consisten en su mayoría de aminas de alto peso molecular. Ejemplos de extractantes comerciales de este tipo son la tri n-octilamina (TOA), el Adogen 364 (mezcla de aminas terciarias C_8 - C_{10}) y el Aliquat 336 (mezcla de los cloruros de tri n-octil y n-decil amonio), cuya estructura química se muestra en la figura 1.3.

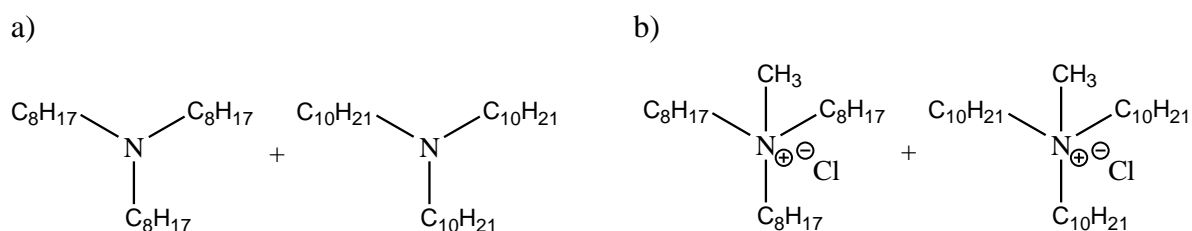
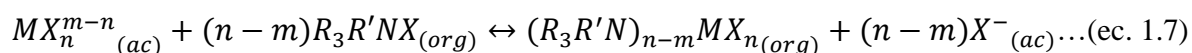


Figura 1.3 Estructura química del a) Adogen 364 y b) Aliquat 336.

Las sales de amonio cuaternarias actúan como intercambiadores aniónicos, de tal manera que forman un par iónico con el complejo aniónico del metal como contra ión. Por su parte, las aminas terciarias funcionan de manera similar a las sales de amonio, no obstante, para ello deben protonarse previamente, razón por la que su aplicación se limita a la presencia de concentraciones altas de ácido además de haluros en la fase acuosa. La reacción de extracción general con este tipo de extractantes puede escribirse de la siguiente manera [35, 36]:



Donde m representa la carga del catión M , X es un anión con carga -1, R' puede ser un grupo $-C_nH_{2n+1}$ de cadena lineal o $-H$ dependiendo de si se trata de una sal de amonio cuaternario o de la amina terciaria protonada, respectivamente. La estequiometría de la reacción depende de la respectiva carga de los complejos aniónicos del metal y de su estabilidad. Sin embargo, puede darse también el caso de la extracción de la sal neutra a través de la formación de una sal doble, en cuyo caso la reacción de extracción se convierte en una reacción de asociación y no de intercambio. De cualquier manera, para que el metal pase a la fase orgánica debe

formarse una especie neutra. El valor de pH y la concentración de iones haluro en la fase acuosa afectan de manera importante la eficiencia en la extracción, así como la selectividad de estos sistemas. Las sales de amonio cuaternario presentan la ventaja de ser estables, y por tanto, poder utilizarse en un amplio intervalo de pH [36].

La variedad de extractantes comerciales disponibles en la actualidad, así como las diferencias en cuanto a su mecanismo de acción y funcionamiento, otorgan una gran diversidad de opciones que permiten separar y recuperar de manera eficiente una amplia gama de especies metálicas en diferentes condiciones. Sin embargo, a pesar de la probada versatilidad que ofrece la extracción líquido-líquido como técnica de separación, ésta posee también importantes desventajas, de entre las que destaca el uso de grandes volúmenes de solventes orgánicos, ya que estos son en su mayoría volátiles, altamente inflamables y tóxicos [35].

1.2.5 Membranas

Una membrana es una barrera semipermeable que permite el paso selectivo de uno o varios solutos entre dos fases. Actualmente, la tecnología de membranas, en particular la de las membranas líquidas soportadas, es una de las alternativas más prometedoras frente a los métodos convencionales de extracción o remoción de especies metálicas en disolución. Lo anterior se debe a que permite realizar los procesos de extracción y reextracción típicos de la SX en un solo paso, ya que mediante el uso de pequeñas cantidades de diluyente y extractante hace posible el desarrollo de procesos más económicos, eficientes y ecológicamente amigables [37].

Un sistema de membrana líquida consiste de dos disoluciones acuosas de diferente composición separadas por un líquido inmiscible o fase orgánica, una de ellas contiene al o los solutos de interés y se conoce como fase de alimentación, mientras que la otra se conoce como fase de recuperación. Cuando la fase orgánica actúa por sí sola como barrera entre ambas fases acuosas, se habla de membranas líquidas no soportadas; ejemplos de sistemas de este tipo son las membranas líquidas de bulto (BLM) y las membranas líquidas de emulsión (ELM). Por el contrario, cuando la fase orgánica se encuentra inmovilizada mediante fuerzas capilares en un soporte polimérico inerte y microporoso, entonces se habla de un sistema de membrana líquida soportada. Los sistemas más comunes de este tipo son

las membranas líquidas soportadas de hoja plana (FS-SLM) y de fibra hueca (HF-SLM) [3, 38]. La figura 1.4 muestra un esquema de una membrana líquida soportada de hoja plana.

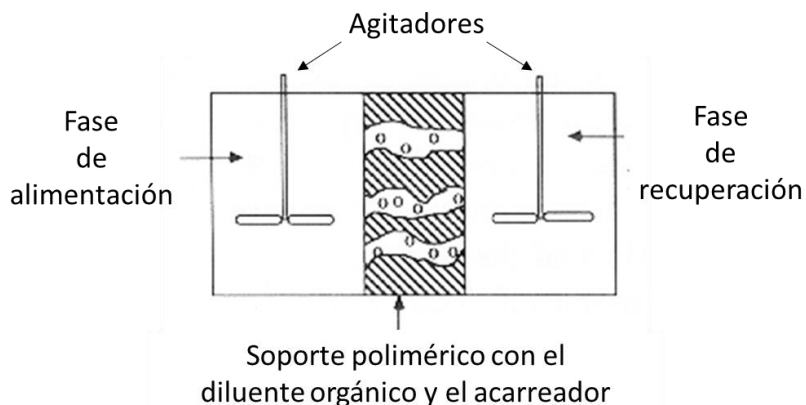


Figura 1.4 Esquema de un sistema de membrana líquida soportada de hoja plana [39].

Al proceso de disolución y difusión de cualquier especie a través de la membrana se le conoce como *transporte* y su fuerza motriz es el gradiente de potencial químico debido a diferencias en el pH, fuerza iónica, concentración de especies metálicas, complejantes, etc. entre ambas fases acuosas. De manera similar a la extracción líquido-líquido, los procesos de membranas líquidas utilizan agentes complejantes disueltos en la fase orgánica, para promover la selectividad, así como la eficiencia en el tiempo y porcentaje de extracción de iones metálicos hacia la fase orgánica. Una vez formado, el complejo metal-extractante difunde entonces a través de la fase orgánica y se disocia en la interfase fase orgánica-fase de recuperación, es por ello que se dice que el proceso de transporte, al ser mediado por dichos agentes complejantes o extractantes, mejor conocidos en los procesos de membrana como *acarreadores*, es un proceso de transporte *facilitado*. Cabe mencionar que tanto el diluyente (hexano, queroseno, tolueno, xileno, etc.) como los extractantes (ácidos, neutros y básicos) empleados en los sistemas de membranas líquidas son del mismo tipo y naturaleza que los utilizados en extracción líquido-líquido [37, 38].

El mecanismo de transporte de una especie metálica a través de una SLM puede considerarse de manera general como un proceso de difusión acoplado a diversas reacciones químicas que ocurren en las siguientes etapas, que se esquematizan en la figura 1.5 [40]:

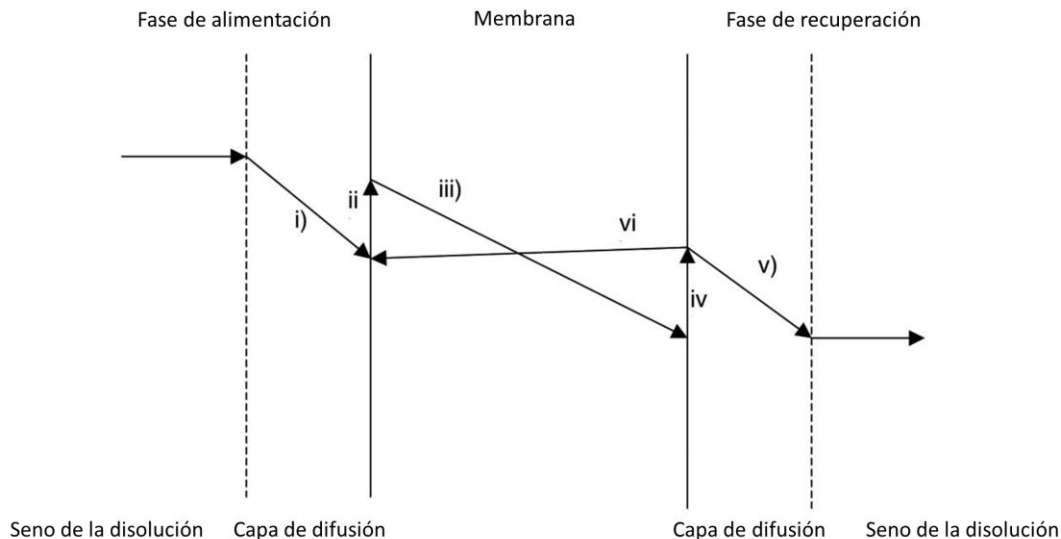


Figura 1.5 Esquema de las etapas del mecanismo de transporte de iones metálicos en membranas líquidas [40].

- i) Difusión de los iones metálicos desde el seno de la fase de alimentación hasta la superficie de la membrana
- ii) Reacción de complejación metal–acarreador en la interfase fase de alimentación–membrana.
- iii) Difusión del complejo metal-acarreador a través de la membrana hacia la interfase membrana–fase de recuperación.
- iv) Disociación del complejo metal-acarreador, dando lugar así a la regeneración del acarreador y el ion metálico en su forma libre, ambos presentes en la interfase membrana–fase de recuperación.
- v) Difusión del ion metálico desde la interfase con la membrana hasta el seno de la disolución de recuperación.
- vi) Difusión del acarreador libre a través de la membrana desde la interfase membrana–fase de recuperación hasta la interfase membrana–fase de alimentación.

El co y contra-transporte son dos mecanismos que pueden presentarse de forma acoplada al transporte facilitado de iones metálicos a través de membranas líquidas y que proporcionan una de las principales fuerzas impulsoras para éste (figura 1.6a y 1.6b respectivamente). Al tomarlos en cuenta se pueden agregar los siguientes pasos al mecanismo de transporte facilitado antes mencionado [3]:

- vii) Difusión de las especies que participan en el co o contra-transporte desde el seno de las fases de alimentación o recuperación, hasta la superficie de la membrana.
- viii) Reacción química de dichas especies con el acarreador en la interfase membrana-disolución.

En el primer caso (figura 1.6a), el transporte del metal y de alguna otra especie ocurren al mismo tiempo y en la misma dirección. Este mecanismo se presenta comúnmente cuando se utilizan extractantes o acarreadores neutros o básicos. Por otra parte, en el segundo caso (figura 1.6b), el transporte del metal desde la fase de alimentación y de otra especie de carga similar desde la fase de recuperación, ocurren de manera simultánea pero en dirección opuesta. Este mecanismo es típico cuando se utilizan extractantes ácidos y en ocasiones también con las sales de amonio cuaternarias. En ambos casos, el gradiente de concentración entre las fases de alimentación y recuperación de la especie que participa en el co o contra-transporte acoplados es la fuerza impulsora del proceso [40].

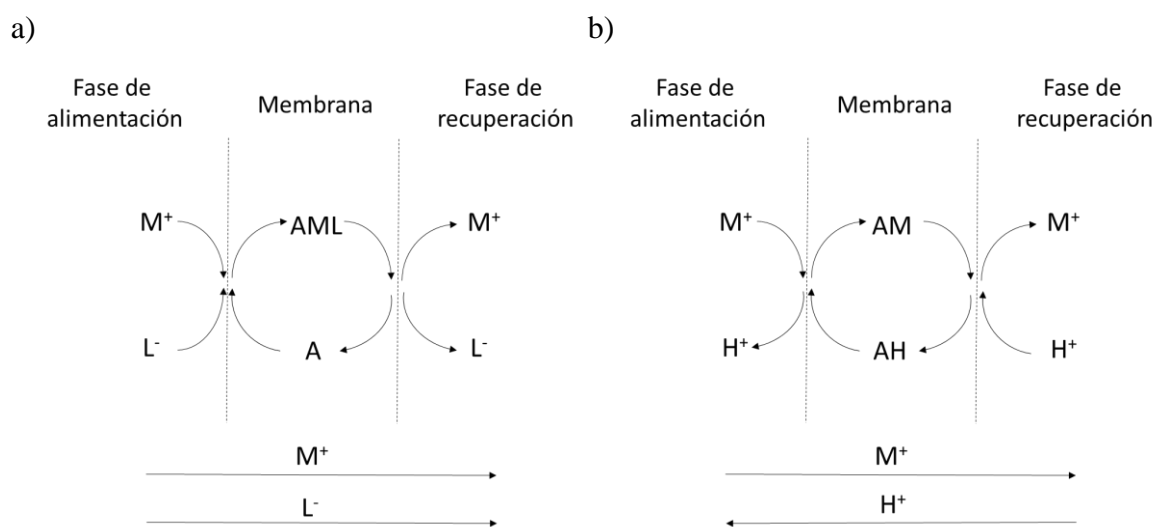


Figura 1.6 Esquemas del mecanismo de a) co-transporte y b) contra-transporte. Las especies A, M⁺, L⁻ y H⁺ representan al acarreador, al ión metálico de interés, a un anión y un protón respectivamente.

Las SLM poseen una serie de ventajas importantes en comparación con los procesos por SX. Por ejemplo, permiten conjuntar en un solo paso los procesos de extracción y reextracción del metal, lo que tiene como consecuencia que los procesos de separación o recuperación por SLM sean más sencillos y baratos, pues permiten el ahorro de reactivos y energía.

Además, poseen mayor área superficial por unidad de volumen, esto debido a la porosidad de los soportes donde se encuentra la fase orgánica. Por otra parte, mientras que los procesos por SX se ven limitados por las condiciones de equilibrio del sistema, las membranas líquidas no son sistemas en equilibrio y permiten bajo ciertas condiciones el transporte “cuesta arriba” de la especie de interés, es decir que se puede tener el transporte de un soluto de la fase de alimentación hacia la de recuperación aun cuando la concentración de dicho soluto en la segunda fase es igual o mayor que en la primera. El transporte “cuesta arriba” es posible gracias a que, dentro de la membrana, el gradiente de concentración del complejo metal-acarreador promueve la difusión de dicha especie en todo momento en la dirección de las interfaces fase de alimentación-membrana hacia la interfase membrana-fase de recuperación. Esto es posible siempre y cuando existan condiciones en la fase de recuperación que permitan la disociación del complejo metal-acarreador, por ejemplo, la presencia de un agente complejante en suficiente concentración, o también, cuando las condiciones de dicha fase establecen la predominancia de una especie que no sea la que interactúa con el acarreador [4, 37].

Sin embargo, a pesar de los altos flujos y selectividad que es posible lograr en el transporte de iones metálicos con los sistemas de SLM, estos poseen serias desventajas. La principal de ellas es su baja estabilidad, debida principalmente a la pérdida del disolvente, ya que este último puede desprenderse del soporte y dispersarse dentro de alguna de las fases acuosas, fenómeno que lleva eventualmente a la disminución en el flujo de la especie de interés, así como de la selectividad de la membrana. Es así que la vida útil de las SLM es muy limitada, lo que ha impedido a la fecha su aplicación a nivel industrial [37].

1.2.5.1 Membranas poliméricas de inclusión

La necesidad de recuperar iones metálicos presentes en diferentes matrices ha hecho que se dediquen numerosos estudios para mejorar la estabilidad de las membranas líquidas. Como resultado, se desarrolló un nuevo tipo de membranas, conocidas como membranas poliméricas de inclusión (PIMs), que consisten en películas flexibles, estables y delgadas que se forman a partir de la precipitación de los constituyentes de una disolución con un polímero base, un plastificante y un acarreador [4]. Diversos reportes indican que bajo las mismas condiciones experimentales las PIMs son considerablemente más estables que las SLMs debido a que comparativamente presentan una pérdida de acarreador muy baja [38]. La

posibilidad de regular el flujo de las especies metálicas a través de la membrana mediante la variación del espesor de la misma, así como la necesidad de cantidades menores de acarreador, son ventajas adicionales de las PIM frente a los sistemas de SLM.

En una PIM, la función del polímero base es proporcionar un soporte para los demás componentes de la membrana, así como dotar de estabilidad mecánica a la misma. La gran mayoría de los estudios con PIMs existentes hasta la fecha han utilizado triacetato de celulosa (CTA) o cloruro de polivinilo (PVC) como polímeros base, debido a que ambos permiten la preparación mediante un proceso sencillo de películas delgadas, estables y con una baja resistencia a la difusión de especies orgánicas e inorgánicas. El CTA (figura 1.7) es un polímero que consiste de cadenas lineales no entrecruzadas y que posee grupos polares acetilo e hidroxilo, gracias a los que sus cadenas adquieren una orientación específica mediante la formación de puentes de hidrógeno, esto último le permite formar estructuras con un alto grado de cristalinidad, de ahí su estabilidad mecánica [4, 41].

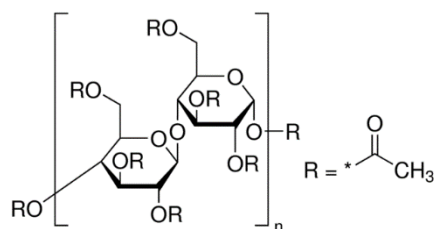


Figura 1.7 Estructura química del CTA.

A fin de evitar que las películas formadas por el polímero base dificulten el transporte de las especies metálicas por ser rígidas en exceso, se utilizan aditivos conocidos como plastificantes. La función de estos aditivos es el de volver a las películas poliméricas más plásticas o flexibles mediante la disminución de la temperatura de transición vítrea del polímero. Su mecanismo de acción consiste simplemente en penetrar la red polimérica e interactuar con los grupos polares dentro de la misma, a fin de aumentar la distancia entre tales grupos para así disminuir la fuerza de sus interacciones y por tanto la cristalinidad del polímero. La acción del plastificante debe ser tal que permita la difusión de las especies metálicas mientras se conserva la estabilidad mecánica del polímero. La figura 1.8 muestra la estructura química del 2-nitrofenil octil éter (2-NPOE), el compuesto más utilizado como plastificante en PIMs y cuya eficiencia se atribuye a su baja viscosidad y relativa alta constante dieléctrica [4, 41].

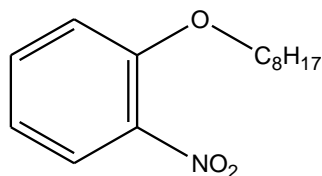


Figura 1.8 Estructura química del 2-NPOE.

La concentración de plastificante es un factor crítico en el desempeño de una PIM. Evidentemente una concentración muy baja resulta en un polímero demasiado rígido que impide el proceso de transporte. Por otra parte, una concentración muy elevada del mismo tampoco es deseable, ya que si se excede el límite de solubilidad del plastificante dentro del polímero puede ocurrir un fenómeno de exudación de este aditivo. Dicho fenómeno tiene como consecuencia la formación de una capa de plastificante en la superficie de la membrana que entorpece la difusión de las especies metálicas a través de la misma [4, 41].

El mecanismo de transporte en las PIMs consta básicamente de los mismos pasos que el mecanismo de las SLMs, por lo tanto, las reacciones de complejación o intercambio iónico necesarias se realizan con ayuda de acarreadores que son esencialmente los mismos reactivos que se emplean como extractantes en las SLMs y en extracción líquido-líquido. No obstante, es importante tener en cuenta que el proceso de transporte en las PIMs se ve influenciado por varios factores, como lo son las propiedades fisicoquímicas del acarreador y el ion metálico de interés, así como la composición de la membrana y de las fases acuosas de alimentación y recuperación.

Además de la estabilidad, los principales factores que marcan el desempeño de una PIM son su permeabilidad y selectividad. La velocidad del transporte de la especie de interés es uno de los factores más importantes a tomar en cuenta para la aplicación de las PIMs. Las diferencias entre el transporte en SLMs y PIMs se deben básicamente a la diferencia en la morfología de ambos sistemas, pues mientras en las SLMs se considera que los iones metálicos se transportan a través de una red de microcanales formados por la mezcla de diluyente y extractante dentro de los microporos del soporte polimérico, no existe evidencia de un fenómeno similar en las PIMs.

Las PIMs no son porosas y por ello tienen una densidad interna mayor a los sistemas de SLMs, anteponiendo esta última propiedad una resistencia adicional al fenómeno de transporte. Lo anterior tiene como consecuencia que los coeficientes de difusión de diversas

especies en SLMs sean uno o dos órdenes de magnitud mayores que en PIMs. A pesar de esto, la composición de la membrana, en particular la concentración de plastificante y acarreador en la misma, así como su espesor, son variables que se pueden controlar a fin de aumentar la velocidad del transporte de diversas especies a través de las PIMs.

Adicionalmente, si se conoce el mecanismo de transporte de la especie de interés, se puede ajustar la composición de las fases acuosas de alimentación y recuperación de tal modo que se favorezca dicho proceso. Esto último se puede lograr, por ejemplo, mediante el aumento en el gradiente de concentración de la o las especies que participen en un proceso acoplado de co o contra-transporte, según sea el caso [4].

El modelo simplificado que permite describir cuantitativamente el transporte de iones metálicos a través de PIMs [42, 43] asume que:

- i) Las reacciones químicas interfaciales y en el seno de la disolución ocurren de manera rápida.
- ii) Existe un gradiente de concentración lineal para las especies metálicas en las interfaces y al interior de la membrana.
- iii) La concentración de metal en la membrana es en todo momento despreciable respecto a la concentración de acarreador.

De tal forma que es posible establecer que el flujo (J), definido como la cantidad de metal que pasa a través de un área específica de la membrana por unidad de tiempo, esté dado por:

$$J = -\frac{V}{A} \frac{d[M]}{dt} \quad \dots(\text{ec. 1.8})$$

Donde V es el volumen de la fase de alimentación, A el área de la membrana, t el tiempo de transporte y $[M]$ la concentración de la especie metálica. Ahora bien, si se toma en cuenta la relación entre el flujo y la concentración de la especie metálica, donde la permeabilidad (P) es la constante de proporcionalidad entre ambas magnitudes:

$$J = P[M] \quad \dots(\text{ec. 1.9})$$

Al igualar las ecuaciones 1.8 y 1.9 y reordenar se obtiene:

$$\frac{d[M]}{[M]} = -\frac{A}{V} P dt \quad \dots(\text{ec. 1.10})$$

E integrando de ambos lados se tiene que:

$$\int_{[M]_0}^{[M]} \frac{d[M]}{[M]} = -\frac{A}{V} P \int_0^t dt \quad \dots(\text{ec. 1.11})$$

De donde resulta la siguiente expresión:

$$\ln \frac{[M]}{[M]_0} = -\frac{A}{V} P t \quad \dots(\text{ec. 1.12})$$

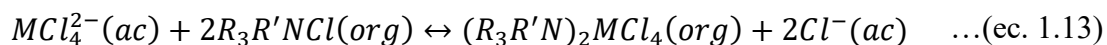
Donde $[M]_0$ y $[M]$ corresponden a las concentraciones de metal inicial y al tiempo t , respectivamente. Por lo tanto, si el sistema en estudio cumple las condiciones i-iii del modelo, entonces el gráfico de $\ln \frac{[M]}{[M]_0}$ en función del tiempo corresponderá a una línea recta de ordenada al origen igual a 0 y pendiente $-\frac{A}{V} P$. Dado que el volumen de las fases acuosas y el área de la membrana son parámetros conocidos, la eficiencia del transporte del sistema en estudio se puede caracterizar a través del valor de P , mismo que se puede obtener mediante el correspondiente valor de la pendiente.

1.3 Estado del arte en la recuperación de Cd, Fe, Pb y Zn

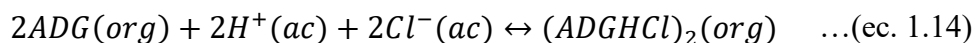
La recuperación de Cd y Zn ha sido estudiada en una amplia variedad de condiciones, es decir, mediante el empleo de diferentes técnicas como la SX y distintos tipos de membranas líquidas soportadas (BLM, ELM y FS-SLM), así como en medios acuosos de diversa composición. Los extractantes más empleados para la recuperación de Cd y Zn en medio nitratos y sulfatos son los extractantes ácidos organofosforados, principalmente el D2EHPA. Debido al mecanismo de acción de este tipo de extractantes, la eficiencia en la extracción y selectividad de dichos sistemas depende principalmente del pH [5, 44, 45]. Sin embargo, la lixiviación de menas de Zn o desechos sólidos producto de su proceso de refinación con soluciones concentradas de cloruros ha adquirido gran relevancia debido a que es un proceso hidrometalúrgico que ofrece ventajas tales como una mayor velocidad de ataque a los minerales, además de que las sales metálicas de cloruro generadas poseen una alta solubilidad. No obstante, los lixiviados obtenidos de esta manera suelen ser altamente ácidos y en consecuencia el uso de extractantes organofosforados se hace prácticamente imposible, principalmente debido a la inestabilidad química de algunos de ellos bajo estas condiciones (TBP), o a que su eficiencia en la extracción se reduce mucho con las mismas (D2EHPA),

siendo necesario que para su aplicación en estos casos se efectúe un paso previo de neutralización del lixiviado [46].

Por otra parte, en un medio concentrado de cloruros, aún a valores de pH ácidos, tanto Cd como Zn forman con facilidad complejos aniónicos del tipo MCl_3^- y MCl_4^{2-} , con lo que el uso de extractantes básicos representa una mejor alternativa para la extracción de ambos metales en este tipo de medios. Debido a lo anterior, el empleo de extractantes básicos (aminas terciarias y sales de amonio cuaternarias) en SX para la recuperación de Cd y Zn en medio de cloruros ha sido ampliamente estudiada por diversos autores. Por ejemplo, Sato et al. [47] estudiaron la distribución de los iones divalentes de Mn, Co, Cu, Zn y Cd en soluciones de HCl/LiCl con la sal de amonio cuaternaria Aliquat 336 disuelta en benceno. En dicho estudio se reporta que la eficiencia en la extracción sigue el orden $Cd > Zn >> Cu, Co$ y Mn. Además, mediante mediciones de espectroscopía de IR y ESR se demostró que todos los iones divalentes se extraen en la forma de complejos tetraédricos del tipo MCl_4^{2-} mediante la reacción 1.13:



Por su parte, ha sido reportada la separación de Cd y Zn a partir de una disolución que contenía además Ni y Co en un medio de NaCl, por medio de la extracción también con Aliquat 336, tanto en su forma de cloruro (R_4NCl) como de tiocianato (R_4NSCN), en una mezcla alifática-aromática como diluyente. Se obtuvieron los órdenes de selectividad $Cd > Zn$ y $Zn > Cd$ en la extracción al utilizar Aliquat 336 en su forma de R_4NCl y R_4NSCN , respectivamente. En el primer caso, la selectividad se atribuyó a la diferencia en la abundancia de los complejos MCl_4^{2-} , mientras que en el segundo caso dicho orden se atribuye a la mayor afinidad de la especie $Zn(SCN)_4^{2-}$ por el extractante [46]. Además, la extracción individual de Cd(II), Cu(II), Ga(III), Fe(III), Pb(II) y Zn(II) a partir de medios de HCl a una concentración en el intervalo de 1 a 4 mol L⁻¹ con la amina terciaria Adogen 364 (ADG) disuelta en queroseno, ha sido estudiada por Rodríguez de San Miguel et al. [48], quienes tomaron en cuenta posibles equilibrios de asociación del extractante (ec. 1.14), principalmente de dimerización, que ya se habían estudiado previamente en el mismo diluyente.



A través del análisis de los valores del coeficiente de distribución ($\log D$) de los diferentes iones en función de la concentración total de extractante ($\log[ADG]_{Total}$), los autores determinaron la estequiometría de las diferentes especies extraídas junto con la respectiva constante de la reacción de extracción. En el mismo estudio se reporta la formación de especies del tipo $(ADGH)MCl_3$ y $(ADGH)_2MCl_4(ADGHCl)$ cuando $M=Cd(II)$ y $Zn(II)$, así como de las especies $(ADGH)_2PbCl_4$ para $Pb(II)$ y $(ADGH)FeCl_4$ para el caso de $Fe(III)$. Dichos resultados son congruentes con lo reportado para otras aminas, por ejemplo, Masana y Valiente [49] encontraron que la extracción de $Zn(II)$ con cloruro de trilauryl amonio (TLAHCl) se da por medio de la formación de especies como $(TLAHCl)_2ZnCl_2$ y $(TLAHCl)_3ZnCl_2$.

La extracción individual de $Cd(II)$ y $Zn(II)$ con extractantes básicos ha sido también tema de diversos estudios. Por mencionar algunos, la extracción de $Zn(II)$ en soluciones concentradas de HCl ($1-10 \text{ mol L}^{-1}$) con mezclas de diferente concentración de la amina terciaria Alamine 336 y xileno fue estudiada por Sayar et al. [50] a fin de construir un modelo que permitiera predecir los valores óptimos de los diferentes parámetros experimentales en el proceso de extracción.

De los diferentes estudios de extracción individual de $Zn(II)$ con sales de amonio cuaternarias, destaca el de Daud y Cattrall [51], quienes reportan la extracción de $Zn(II)$ en medios de HCl $1-6 \text{ mol L}^{-1}$ o LiCl 6 mol L^{-1} con Aliquat 336 y sus componentes principales (cloruros de metiltri-n-octil amonio y metiltri-n-decil amonio) en diferentes diluentes (cloroformo, isobutil metil cetona, o-xileno y ciclohexano). Entre sus hallazgos más interesantes se encuentran el haber demostrado la formación de agregados del extractante en los diluentes de baja polaridad, o-xileno y ciclohexano, mientras que los diluentes más polares, cloroformo e isobutil metil cetona, presentaron valores muy bajos para las constantes de dimerización, al grado que fue posible despreciar dicho fenómeno en cálculos posteriores de equilibrio. Sus resultados coinciden con reportes de otros autores en que la especie extraída preferentemente es el complejo $(R_3R'N)_2ZnCl_4$. El uso de mezclas de extractantes, algunas de ellas incluyendo aminas, con el fin de desarrollar procesos de extracción más eficientes y selectivos hacia $Zn(II)$ ha sido también reportado [52, 53].

En el campo de las SLM, existe una gran variedad de estudios acerca del transporte individual y en competencia de Cd(II) y Zn(II) con aminas terciarias y sales de amonio cuaternarias como acarreadores. Por ejemplo, He et al. [54] realizaron un estudio comparativo del transporte de Cd(II) en sistemas de BLM usando como membranas líquidas soluciones de tri-n-octilamina (TOA) y tricaprilamina (N_{235}) en tetracloruro de carbono. Al utilizar soluciones de HCl 0,1 mol L⁻¹ y NaCl 0,4 mol L⁻¹ como fase de alimentación y un medio de CH₃COONH₄ 0,5 mol L⁻¹ como fase de recuperación, demostraron la existencia del co-transporte de H⁺ acoplado al transporte de Cd(II). Para ambos acarreadores encontraron que el aumento tanto en la concentración de éstos en la membrana como en la de H⁺ en la fase de alimentación, tiene como consecuencia el incremento en el flujo de Cd(II) hasta un punto después del cual dicho efecto se invierte. Los autores atribuyen el efecto negativo en el flujo del metal debido al aumento en la concentración de acarreador como una consecuencia del incremento excesivo en la viscosidad de la fase orgánica, mientras que explican el mismo efecto debido al aumento en la concentración de H⁺ en la fase de alimentación, con la formación de la especie H_2CdCl_4 , misma que desplaza en sentido inverso el equilibrio de extracción de Cd(II).

En otro estudio, Gu et al. [55] desarrollaron un sistema especial de membrana líquida híbrida con la fase de recuperación dispersada (SDHLM), que mostró poseer una estabilidad y eficiencia superior en el transporte de Cd(II) en comparación con un sistema análogo de FS-SLM. La membrana líquida consistió en un soporte de polipropileno impregnado con una disolución de tri-n-octilamina (TNOA) y 2-octanol en queroseno, mientras que las fases de alimentación y recuperación consistieron de HCl 0,1 mol L⁻¹ /NaCl 0,4 mol L⁻¹ y CH₃COONH₄ 0,5 mol L⁻¹, respectivamente. La extracción de ambos metales durante el transporte competitivo Cd(II)/Zn(II) en diferentes relaciones molares (1/1, 1/5 y 1/10), fue siempre mayor al 90 % para el caso del Cd(II) y menor al 5 % para el de Zn(II), mostrando así que dicha membrana posee una alta selectividad.

Otro ejemplo de un sistema de BLM utilizado para el transporte de Cd(II) es el reportado por Dalali y Habibi [56], quienes estudiaron dicho proceso empleando soluciones de 25 ppm de Cd(II) en NaCl como fase de alimentación, agua destilada como fase de recuperación y una solución de Aliquat 336 en cloroformo como membrana líquida. Posteriormente a la optimización de parámetros tales como la concentración de NaCl en la fase de alimentación

y de Aliquat 336 en la membrana, se evaluó la selectividad de la membrana mediante el transporte con mezclas binarias y equimolares ($[M(II)]_0=1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) Cd(II)/Zn(II), Cd(II)/Fe(III), Cd(II)/Pb(II), entre otras, como fase de alimentación. Los porcentajes de transporte de Cd(II) fueron en todos los casos mayores al 90 %, mientras que para las especies Zn(II), Fe(III) y Pb(II) tuvieron valores de 11,0 y 2,6 %, respectivamente. Adicionalmente, los autores evaluaron con éxito la utilidad del sistema de membrana en la separación del Cd(II) presente en una muestra proveniente de desechos sólidos de una planta de purificación de Zn. La muestra se preparó mediante el secado y posterior lixiviación de los desechos sólidos de la planta con una solución de HCl 2 mol L^{-1} y calentamiento a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ por 1 hora. El contenido del lixiviado preparado de dicha manera fue de 20 % de Zn, 9 % de Cd, 4 % de Ni y cantidades menores de Fe. La mayor parte del Zn, Ni y Fe se removió por precipitación mediante ajuste del pH. Finalmente, la muestra se diluye en una proporción 1:100 y la concentración de NaCl y el pH se ajustan a valores de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ y 7, respectivamente. La solución así preparada contenía 23 ppm de Cd(II), 45 ppm de Zn(II), 8 ppm de Ni(II) y 2 ppm de Co(II). Cabe destacar que los autores atribuyen la mayor selectividad de su sistema hacia la especie Cd(II) frente a Zn(II), en comparación con la reportada en otros estudios, debido a la mayor polaridad del diluyente utilizado.

A su vez, Altin et al. [57] estudiaron el transporte de Cd(II) en un sistema de FS-SLM, empleando para ello una solución de Aliquat 336 en tolueno como membrana líquida. La optimización de los parámetros experimentales indicó que el 82 % de eficiencia en el transporte del metal se logra cuando se utilizan soluciones de HCl 2 mol L^{-1} y EDTA $0,06 \text{ mol L}^{-1}$, como fases de alimentación y recuperación, respectivamente. La mejora en la eficiencia del transporte debida al uso de EDTA en la fase de recuperación es atribuido a la elevada capacidad de este compuesto como agente complejante del Cd(II). Los autores probaron además el efecto de utilizar TOA como segundo acarreador en la membrana, esperando con ello mejorar la eficiencia del transporte, no obstante, la permeabilidad de Cd(II) resulta ser menor cuando se usa la mezcla de acarreadores, en comparación con el transporte con la membrana que contiene únicamente Aliquat 336. Se explica que la posible causa de este efecto es que las condiciones óptimas para el transporte con Aliquat 336 no son compatibles para el transporte con TOA en este sistema en específico.

Resulta de especial interés mencionar algunos otros estudios que se enfocan en el transporte de Cd(II) a partir de soluciones de alimentación preparadas mediante la lixiviación de desechos sólidos de una planta de purificación de Zn. Por ejemplo, Kumbasar [58] ha reportado la optimización del transporte de Cd(II) presente en una solución de lixiviado que contiene además Zn, Fe, Cu, Al, Ni y Co, mediante el uso de una membrana líquida de emulsión (ELM) que contiene un 4 % de Aliquat 336 como acarreador y 5 % de Span 80 como surfactante, ambos disueltos en queroseno. Bajo las condiciones óptimas, la solución de alimentación contiene 650 ppm de Cd iniciales y se compone de KI $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ y H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, mientras que la fase de recuperación consta de una solución de amoníaco 6 mol L^{-1} . Dado que se trata de una muestra muy similar a la que se utilizó en el trabajo de Dalali y Habibi, la preparación de la solución de alimentación se realizó entonces de manera muy similar, es decir, mediante la lixiviación de la muestra en medio ácido y con calentamiento, para posteriormente realizar la precipitación controlada de todos los metales, excepto por Cd, Co, y Ni. Así, al trabajar con concentraciones de 365 ppm de Co, 535 ppm de Ni y 260 ppm de Zn como especies concomitantes, se logra la separación selectiva de Cd(II) en función del tiempo de transporte, pues cuando después de 6 minutos de iniciado el proceso se tienen porcentajes de extracción de alrededor de 90 % para Cd, 7 % para Zn y menos del 5 % para Co y Ni, después de 10 minutos se tiene ya un 30 % de Zn extraído.

Aunque la estabilidad es una gran desventaja para los sistemas de ELM, mientras funcionan adecuadamente permiten concentrar la muestra al permitir el uso de volúmenes menores de la fase de recuperación en comparación con la fase de alimentación. El mismo autor ha reportado otro estudio [59], donde utiliza condiciones muy similares a las del estudio anterior y cuya única diferencia es que utiliza TOA como acarreador y que por tanto usa un medio de HCl para la lixiviación de la muestra. En este caso se reporta el 98 % de extracción de Cd después de 10 minutos de contacto entre la solución de alimentación y el sistema de ELM. Además, la separación respecto a Zn es mucho mejor que en el estudio anterior debido a que la concentración inicial de este elemento es alrededor de una décima parte de la concentración inicial de Cd después del tratamiento de la muestra. Los dos estudios de Kumbasar indican que la selectividad en la separación de Cd y Zn puede mejorar mucho con un tratamiento apropiado de la muestra.

Por su parte, Dalali et al. [60] utilizaron un sistema de BLM con Aliquat 336 en benceno como membrana líquida para estudiar el transporte competitivo de Cd y Zn, ambos a una concentración inicial de 1×10^{-4} mol L⁻¹. Al probar la selectividad de este sistema bajo las condiciones optimizadas de transporte (fase de alimentación: NaCl 0,05 mol L⁻¹ a pH 3, fase de recuperación: EDTA 0,1 mol L⁻¹, membrana: Aliquat 336 0,03 mol L⁻¹) en mezclas bimetalicas, los autores encontraron que la selectividad se presenta en el orden Cd y Zn >> Co, Ni, Cu y Pb. El sistema desarrollado se utilizó en la recuperación de Cd y Zn, en valores del 89 y 77 %, respectivamente, luego de 5 h de transporte y a partir de una muestra proveniente del lixiviado de desechos de una planta de purificación de Zn que contenía además Co y Ni. Sin embargo, cabe aclarar que debido a que la ubicación geográfica de la planta de donde se obtuvo la muestra es distinta a la de los dos estudios citados anteriormente, la composición de la misma difiere ligeramente.

Tomando en cuenta los resultados de los estudios hasta ahora mencionados sobre sistemas de membranas líquidas con extractantes básicos, es posible concluir que parámetros tales como la concentración de extractante en la membrana, la concentración y naturaleza de la fuente de cloruros en la fase de alimentación, la composición de la fase de recuperación, el valor inicial de la relación molar Cd(II):Zn(II) y la polaridad del diluyente, tienen todos ellos un efecto importante sobre el transporte de ambos metales y determinan por tanto la selectividad del sistema. Ejemplo claro de ello es un estudio realizado por Juang et al. [61], quienes analizaron mediante un modelo de transferencia de masa que tomaba en cuenta los parámetros de equilibrio y cinética del sistema, el transporte competitivo de Cd(II) y Zn(II) en un medio de HCl a través de una membrana líquida soportada que contenía Aliquat 336 disuelto en queroseno y n-decanol como modificador. Experimentos previos de SX que realizaron los autores para obtener los parámetros de equilibrio correspondientes, arrojaron valores de $\log K_{Ext}$ iguales a 2,42 y -0,85 para los complejos $CdCl_4^{2-}$ y $ZnCl_4^{2-}$ con Aliquat 336 en queroseno, respectivamente. Dichos resultados difieren mucho de lo reportado por Sato et al. [47], quienes obtuvieron valores de $\log K_{Ext}$ de 8,8 y 8,17 para los mismos complejos de Cd y Zn, respectivamente, pero en benceno como diluyente.

En el ámbito de las PIMs, los estudios de transporte de Cd(II) con extractantes básicos pueden dividirse en dos grupos, dependiendo de si la membrana contiene PVC o CTA como soporte polimérico. Los autores que han trabajado con PVC como soporte han utilizado Aliquat 336

como acarreador sin emplear ningún plastificante, argumentando que este acarreador en particular provee por sí solo de plasticidad a la membrana. En uno de estos estudios, Wang et al. [62] evalúan el efecto de la concentración de Aliquat 336 y del espesor de la membrana, sobre el transporte individual de Cd(II) y Cu(II) en un medio con HCl en el intervalo de concentraciones de 2 a 3 mol L⁻¹ como fase de alimentación y HCl 0,05 mol L⁻¹ como fase de recuperación. Luego de 200 h de transporte, tiene lugar la recuperación de alrededor del 60 y 20 % de Cd(II) y Cu(II), respectivamente. Los autores proponen un mecanismo de transporte que involucra la extracción de las especies CdCl₃⁻ y CuCl₃⁻, basándose en que ésta se ve favorecida sobre la extracción de las especies CdCl₄²⁻ y CuCl₄²⁻ debido a la alta densidad de la membrana utilizada.

Un estudio posterior conducido por Adlung et al. [63], utiliza el mismo tipo de membranas a base de Aliquat 336/PVC y reporta la optimización de un sistema para la extracción de Cd(II), Cu(II) y Zn(II) en un medio de NaCl. El orden de selectividad encontrado fue Cd>>Zn>Cu, no obstante, los resultados de estos autores indican que es posible variar el porcentaje de extracción de Zn mediante el ajuste de la concentración de Cl⁻ en la solución de alimentación.

En el conjunto de estudios que reportan el uso de CTA como polímero base en PIMs con extractantes básicos y NPOE como plastificante, cabe mencionar aquel realizado por Kebiche-Senhadji et al. [64], quienes compararon el desempeño de PIMs con D2EHPA y Aliquat 336 como acarreadores en el transporte de Cd(II). Las membranas más eficientes para el transporte de Cd(II) fueron aquellas con un contenido del 34 % m/m en Aliquat 336, logrando además una mayor selectividad en el transporte de dicha especie a partir de una solución de alimentación con 12 ppm de Cd(II), Pb(II) y Zn(II) en NaCl 0,5 mol L⁻¹, mientras que se utiliza una solución de HClO₄ 0,1 mol L⁻¹ como fase de recuperación. Dicho sistema permite la recuperación de un 86 % del Cd(II) después de 8 h de transporte y demostró además ser estable a lo largo de 8 ciclos de reuso.

Por su parte, Pont et al. [65] realizaron también un estudio con PIMs a base de CTA, NPOE y Aliquat 336, pero con una composición ligeramente diferente a la del estudio anterior. Entre sus contribuciones más importantes se encuentran el haber demostrado que la variación en la concentración de Cl⁻ tiene un efecto muy pequeño e independiente de la fuente de cloruros (NaCl o HCl) sobre el transporte de Cd(II). También hallaron a través del uso de diferentes

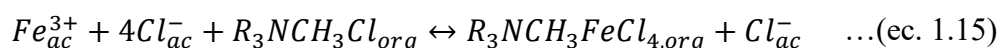
plastificantes, que el NPOE es el más idóneo para su uso en el sistema estudiado, lo que se asocia a su alta constante dieléctrica en comparación con otros plastificantes. A su vez, encontraron que en un medio de HCl 2 mol L⁻¹, el mismo sistema permite el transporte de Pb(II) en presencia de Cd(II), pero a un flujo mucho menor que el de esta última especie, permitiendo con ello una separación cuantitativa de ambas especies en función del tiempo de transporte.

Por otra parte, Mora Tamez et al. [66] han reportado el transporte de Cd(II) con la amina terciaria Adogen 364 en PIMs y membranas híbridas semi-interpenetrantes (SIHMs). Estas últimas poseen una composición similar a las PIMs, excepto que el soporte polimérico consiste de una red orgánica/inorgánica producto de la mezcla de CTA con una fase de silanos (polidimetilsiloxano) y un agente entrecruzante, que generalmente es TEOS. Bajo las condiciones optimizadas de transporte, los autores hallaron que tanto PIMs como SIHMs permiten el transporte selectivo de Cd(II), siendo que después de 24 h el Zn(II) es la única especie co-transportada de manera significativa, en comparación con el transporte Cd(II)/M(II) en mezclas binarias, donde M(II)= Ni(II), Cu(II) o Pb(II), todos ellos en HCl 1 mol L⁻¹ y a una concentración inicial de 1,3x10⁻⁴ mol L⁻¹. Además, en ambos casos los sistemas de PIMs y SIHMs desarrollados conservaron en un rango aceptable su eficiencia en el transporte a lo largo de 14 ciclos de reuso.

De acuerdo a lo dicho anteriormente, puede concluirse que el flujo de Cd(II) en sistemas de membrana con extractantes básicos se da en el orden $J_{SLM} > J_{PIM(CTA)} > J_{PIM(PVC)}$, no obstante la estabilidad de los sistemas de SLM es muy pobre y regularmente no es mayor a uno o dos ciclos de uso. En este sentido, la separación de Cd(II) y Zn(II) mediante el uso de PIMs a base de CTA y extractantes básicos representa una opción prometedora.

Cabe destacar que a la fecha no se tiene conocimiento de estudios que se enfoquen en el transporte individual de Pb(II) y Zn(II), o bien en el transporte competitivo Cd(II)/Pb(II)/Zn(II) en sistemas de PIM que utilicen acarreadores básicos, por el contrario, los reportes que existen al respecto emplean extractantes ácidos (D2EHPA, Cyanex 272 y Kelex 100) [42, 67, 68] o ligantes macrocíclicos como acarreadores [69-72], de tal forma que los parámetros clave sobre la selectividad de estos sistemas son el pH y, el tamaño y sustitución del anillo macrocíclico, para el primer y segundo caso, respectivamente.

La recuperación de Fe(III) por medio de SX o de sistemas de MLS es un tema que ha sido estudiado por diversos autores principalmente por dos razones, una de ellas es la frecuencia y abundancia con la que se encuentra a esta especie metálica en efluentes de la industria hidrometalúrgica, donde representa un interferente para la extracción de otros metales valiosos, mientras que la otra causa corresponde a la facilidad de dicha especie para ser extraída con una gran variedad de extractantes, ya sean éstos ácidos (D2EHPA) [73], neutros (TBP y Cyanex 921) [74-76] o básicos (TOA, Alamine 336, Aliquat 336, etc.) [7, 77-79]. En lo concerniente a este trabajo, resulta de gran importancia mencionar algunas de las principales características de la extracción de Fe(III) con aminas. Por ejemplo, Mishra et al. [7] estudiaron el proceso de SX de Fe(III) con Aliquat 336 como extractante y queroseno como diluyente. Los autores de dicho trabajo encontraron que la eficiencia en la extracción de Fe(III) incrementa conforme aumenta la concentración de HCl en el intervalo de 1,7-9,7 mol L⁻¹, además, mediante el análisis de la pendiente de los gráficos del log *D* en función del log[Aliquat 336], log[H⁺] y log[Cl⁻], determinaron que el mecanismo de extracción es el siguiente:



Dicho mecanismo es consistente con el encontrado para otras sales de amonio [77]. Por su parte, la extracción de Fe(III) con aminas terciarias ocurre de manera muy similar, pues, como lo indica el estudio de Lee et al. [78], quienes utilizaron Alamine 336 como extractante, se presenta también un incremento en el valor del coeficiente de distribución del metal (*D*_{Fe(III)}), conforme aumenta la concentración de HCl en la fase acuosa. No obstante, en este caso la extracción procede vía la protonación previa del extractante, como lo muestra la siguiente reacción:



El único estudio enfocado en el transporte de Fe(III) en membranas con extractantes básicos del que se tiene conocimiento es el reportado por Mahmoud [79], quien estudió la separación cuantitativa de Fe(III) y Ti(IV) mediante la extracción selectiva de Fe(III) en un medio de HCl con un sistema de FS-SLM con TOA como acarreador y queroseno como diluyente. En dicho trabajo se realizan observaciones similares a las indicadas antes con el uso de Alamine 336, respecto al efecto del aumento en la concentración de HCl en la fase acuosa sobre la mejora en la extracción y permeabilidad de Fe(III) a través de la membrana.

HIPÓTESIS

El empleo de membranas poliméricas de inclusión (PIMs) para el transporte de iones metálicos con aminas terciarias (Adogen 364) y sales de amonio cuaternarias (Aliquat 336) como acarreadores, permitirá el diseño de una metodología para la recuperación y separación cuantitativa de Cd(II) y Zn(II), así como el desarrollo de soportes novedosos para la extracción de Fe(III) y la obtención *in-situ* de nanopartículas (NPs) de Fe y sus óxidos.

OBJETIVOS

Objetivo general

Realizar un estudio comparativo del transporte de Cd(II), Fe(III), Pb(II) y Zn(II) en membranas poliméricas de inclusión que contienen extractantes comerciales a base de aminas terciarias y sales de amonio cuaternarias, para desarrollar métodos que permitan su separación y recuperación, así como el aprovechamiento de los sistemas utilizados para la síntesis de nanopartículas metálicas.

Objetivos específicos

- Sintetizar PIMs a base de triacetato de celulosa (soporte polimérico), 2-nitrofenil octil éter (plastificante) y Adogen 364 o Aliquat 336 (acarreadores), para evaluar la eficiencia del transporte de Cd(II), Pb(II) y Zn(II), de manera individual y competitiva en mezclas que contengan a estos metales en una relación molar 1:1, así como determinar la selectividad de cada sistema.
- Estudiar la extracción líquido-sólido de Cd(II) y Zn(II), así como su química en disolución en las diferentes fases de alimentación, para proponer los modelos de transporte de ambas especies en los dos sistemas de membrana utilizados.
- Evaluar diferentes condiciones experimentales para diseñar un proceso que permita la separación eficiente de Cd(II) y Zn(II).
- Optimizar el transporte y extracción de Fe(III) en las PIMs sintetizadas y ensayar condiciones para la obtención de NPs de hierro/óxidos de hierro.

Capítulo 2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Reactivos

2.1.1 Preparación de membranas

- Triacetato de celulosa (CTA): Aldrich, grado selectophore™.
- 2-nitrofeniloctil éter (2-NPOE): Aldrich, al 99%, P.M. de 251,32 g/mol, $\rho=1,04$ g/mL.
- Mezcla de aminas alifáticas terciarias C₈ y C₁₀ (1:1) (Adogen® 364): Witco, P.M. promedio de 390 g/mol y $\rho=0,802$ g/mL.
- Cloruro de tricapril metil amonio (Aliquat® 336): Aldrich, P.M. promedio de 404,17 g/mol, $\rho=0,884$ g/mL.
- Diclorometano (DCM): Alvi, al 99 %, 0,02 % de humedad.
- Polidimetilsiloxano con terminación hidroxilo (PDMS): Aldrich, 99 %
- Tetraetilortosilicato (TEOS): Aldrich, 98%.
- Ácido fosfórico (H₃PO₄): Baker, 87,5 %.

2.1.2 Preparación de estándares y disoluciones de transporte

- Cd(II) 1000 ± 4 ppm en HNO₃ al 2% w/w, Fluka.
- Pb(II) 1000 ± 4 ppm en HNO₃ al 2% w/w, Fluka.
- Zn(II) 1000 ± 4 ppm en HNO₃ al 2% w/w, Fluka.
- Fe(III) 1000 ppm en HNO₃ al 2% w/w, High Purity Standards.
- Ácido clorhídrico (HCl): Sigma-Aldrich, al 37 %, $\rho=1,2$ g/mL.
- Ácido 2-(N-morfolino) etanosulfónico (MES): Sigma, al 99,5 %, P.M. de 195,24 g/mol.
- Cloruro de sodio (NaCl): J.T. Baker, al 99.6 %, P.M. de 58,44 g/mol.
- Etilendinitrilotetracetato disódico dihidratado (EDTA): J.T. Baker, al 99.8 %, P.M. de 372,252 g/mol.

2.2 Equipos

- Los reactivos para la preparación de membranas, estándares y disoluciones de transporte se pesaron en una balanza Mettler AE 240.
- Los experimentos de extracción líquido-sólido se realizaron en un agitador mecánico Burrel 75.
- La determinación de la concentración de las especies metálicas se hizo mediante espectrometría de absorción atómica de flama (FAAS) con un espectrómetro Perkin

Elmer 3100. Se utilizaron los estándares adecuados para cada caso y se realizaron las diluciones pertinentes de las muestras cuando resultó necesario. Se trabajó bajo las condiciones de medición indicadas por el fabricante, mismas que se resumen en la tabla 2.1.

Tabla 2.1. Condiciones de medición en FAAS para las diferentes especies metálicas estudiadas.

Especie metálica	Longitud de onda λ (nm)	Rendija (nm)	Flama	Intervalo lineal (ppm)
Cd(II)	228,8	0,7	azul (aire:acetileno)	2,0
Pb(II)	283,3	0,7		20,0
Zn(II)	213,9	0,7		1,0
Fe(III)	252,3	0,2		10,0

- Las mediciones de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) se efectuaron con un analizador de frecuencia Solartron 1260 acoplado a una interfase electroquímica Solartron 1287.
- Se utilizó un horno tubular marca Carbolite con conexión de gas nitrógeno (N₂) para el tratamiento térmico de las PIMs.
- Los patrones de difracción de rayos X (XRD) se obtuvieron con un difractor de rayos X de monocristal Xcalibur 3 de Oxford Diffraction. Cada muestra se sometió a un tiempo de exposición de 12 h. Los patrones de difracción experimentales se compararon, con ayuda del software CrystalDiffract, con archivos cristalográficos de referencia (CIF) tomados de las páginas web de la Crystallography Open Database y American Mineralogist Crystal Structure Database [80, 81].
- Las micrografías por microscopía electrónica de barrido (SEM) se obtuvieron con un microscopio marca JEOL, modelo JSM-7000F, a un voltaje de aceleración de 15,0 kV. La muestra, sin ser sometida a un tratamiento previo, se colocó sobre una cinta de carbón montada en un porta muestras de aluminio.
- Las micrografías por microscopía electrónica de transmisión (TEM) se obtuvieron con un microscopio marca JEOL, modelo 2100F, a un voltaje de aceleración de 25-200 kV. Una pequeña cantidad de la muestra se dispersó en etanol por medio de sonicación durante 15 minutos, una o dos gotas de la dispersión se colocaron en una rejilla de cobre/carbono para su análisis.

2.3 Metodología

2.3.1 Síntesis de membranas

Se prepararon PIMs a partir de triacetato de celulosa, 2-nitrofenil octil éter y Adogen 364 o Aliquat 336. En cada caso todos los componentes (Tabla 2.2) se mezclaron en 10 mL de diclorometano y se pusieron bajo agitación intensa durante 4 h, posteriormente la mezcla se colocó en una caja de Petri de 5 cm de diámetro y se dejó a evaporación durante 24 h. Cada membrana se sumergió en agua desionizada al menos 12 h antes de utilizarse en los experimentos de transporte.

2.3.2 Evaluación del transporte individual y competitivo de Cd(II), Pb(II) y Zn(II)

Se realizaron experimentos de transporte individual de Cd(II), Pb(II) y Zn(II), así como de transporte competitivo Cd(II)/Pb(II) y Cd(II)/Zn(II) en ambos sistemas de membrana. Dichos experimentos se efectuaron en un dispositivo similar al mostrado en la figura 2.1, que consta de dos compartimentos de acrílico, en medio de los que se coloca la membrana. Ambos compartimentos se unen a presión mecánica, uno contiene la disolución de alimentación y el otro la de recuperación, una vez montada la celda con la membrana y 90 mL de cada disolución, se activa el sistema de agitación. En todos los casos se trabajó con una concentración inicial de cada especie metálica igual a $1,3 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. La composición de las fases de alimentación y recuperación se indica en la tabla 2.2 y corresponde, al igual que la composición de las membranas, a las condiciones optimizadas para el transporte de Cd(II) reportadas por Mora-Tamez et al. [66] y Moreno-Ostertag [82] para los sistemas de membrana con Adogen 364 y Aliquat 336, respectivamente.

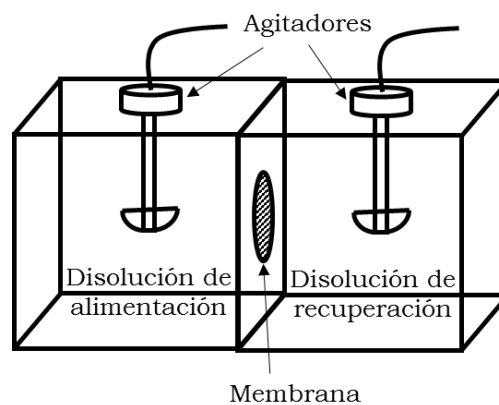


Figura 2.1 Dispositivo de celda de transporte.

Tabla 2.2 Composición de las membranas y disoluciones de alimentación y recuperación para los sistemas que emplean Adogen 364 y Aliquat 336 como extractantes en el estudio del transporte de Cd(II), Pb(II) y Zn(II).

<i>Membrana</i>	<i>Composición de membrana</i>			<i>Composición de disoluciones</i>	
	CTA (g)	2-NPOE (μL)	Extractante (mg)	Disolución de alimentación	Disolución de recuperación
PIM Adogen 364	0,1	31,2	30	HCl 1 mol L ⁻¹	Buffer de MES 10 ⁻² mol L ⁻¹ a pH=6
PIM Aliquat 336	0,1	31,2	80	NaCl 1 mol L ⁻¹	EDTA 10 ⁻² mol L ⁻¹

Durante cada experimento se monitoreó la concentración de las especies metálicas en ambos compartimentos de la celda de transporte en función del tiempo, a intervalos de 90 min durante 9 h y una última vez luego de transcurridas 24 h. El porcentaje de la especie metálica en las fases de alimentación y recuperación se calculó de la siguiente manera:

$$\%M_{Alimentación} = \frac{C_{M,Alimentación}}{C_{M,Alimentación}^0} * 100\% \quad \dots(\text{ec. 2.1})$$

$$\%M_{Recuperación} = \frac{C_{M,Recuperación}}{C_{M,Alimentación}^0} * 100\% \quad \dots(\text{ec. 2.2})$$

Donde C_M representa la concentración de la especie metálica M (Cd, Pb ó Zn) al tiempo t y el superíndice 0 se refiere a la concentración inicial en la fase de alimentación. Cuando fue necesario, el porcentaje de metal acumulado en la membrana se calculó tomando en cuenta el siguiente balance de materia:

$$\%M_{Alimentación} + \%M_{Recuperación} + \%M_{Acumulación} = 100\% \quad \dots(\text{ec. 2.3})$$

De donde se deduce que:

$$\%M_{Acumulación} = 100\% - (\%M_{Alimentación} + \%M_{Recuperación}) \quad \dots(\text{ec. 2.4})$$

2.3.3 Estudio del modelo de transporte y diseño de separación de Cd(II) y Zn(II)

La obtención de los parámetros del equilibrio de extracción de Cd(II) y Zn(II) con Adogen 364 y Aliquat 336 se realizó a partir de la información proporcionada por experimentos de extracción líquido-sólido. Para ello, se prepararon PIMs con Adogen 364 (0,18-1 mmol /g de membrana) y Aliquat 336 (0,18-1,2 mmol /g de membrana); una cantidad adecuada de las mismas se sumergió en 25,0 mL de una disolución de Cd(II) o Zn(II) de 60 ppm en NaCl 1 mol L⁻¹ para el caso de la extracción con Aliquat 336 y de 40 ppm de Cd(II) o 30 ppm de Zn(II) en HCl 1 mol L⁻¹ para la extracción con Adogen 364. La mezcla del polímero con la disolución de metal se colocó bajo agitación vigorosa por al menos 3 h, tiempo en el que el sistema alcanzó el equilibrio. Posteriormente se determinó la concentración remanente del metal correspondiente por medio de FAAS. Los diagramas de especiación para cada elemento se construyeron con ayuda del software MEDUSA (Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms) [83].

La determinación de la constante dieléctrica de PIMs y SIHMs con Adogen 364 y Aliquat 336 se hizo por medio de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS). Para ello y a fin de que las mediciones reflejaran el efecto de cada componente en la membrana, se prepararon PIMs con 0,1 g de CTA, NPOE y el acarreador correspondiente. La preparación de las SIHMs se realizó de manera similar al método reportado por Mora-Tamez et al. [66] y consistió en la adición de 0,1 g de fase de silanos a la mezcla de la PIM. La fase de silanos correspondió a una mezcla de PDMS y TEOS en una relación 2:0,5 y 2:2 en gramos de cada componente, respectivamente. La reacción de entrecruzamiento se catalizó con ayuda de 0,1 mL de H₃PO_{4 conc.} durante 1 minuto. Las membranas se colocaron bajo hidratación por 24 h y posteriormente se montaron cada una en un dispositivo de celda de transporte similar al de la figura 2.1, donde cada compartimento de la celda contenía una disolución de HCl 1 mol L⁻¹ en reposo (sin agitación) y dos electrodos, uno de Pt, como electrodo de trabajo, y otro de Ag/AgCl, como electrodo de referencia, formando así un sistema simétrico de 4 electrodos alrededor de la membrana. Se trabajó con una amplitud de 10 mV y un intervalo de frecuencias de 0,1 a 1 MHz.

Para el diseño de la separación de Cd(II) y Zn(II) se realizaron diferentes pruebas. En primer lugar y a fin de evaluar el efecto de la variación en la concentración de Adogen 364 sobre la selectividad del sistema se realizaron experimentos de transporte competitivo Cd(II)/Zn(II) con PIMs con un nivel alto (0,71 mmol/g membrana) y otro bajo (0,41 mmol/g membrana) de este extractante, respecto a la concentración utilizada en los experimentos descritos en la sección 2.3.2 (0,54 mmol/ g membrana). Posteriormente se evaluó la influencia sobre el transporte competitivo de Cd(II) y Zn(II), de la presencia y concentración (0,58 y 0,79 mmol de acarreador/g de membrana) de Aliquat 336 como agente co-extractante en el sistema de PIMs a base de Adogen 364 con 0,41 mmol/g membrana. Para verificar la capacidad del Aliquat 336 como agente sinérgico del Adogen 364 en la extracción de Cd(II) y Zn(II), se realizó además el transporte individual y competitivo de Cd(II) y Zn(II) en PIMs con Aliquat 336 (0,92 mmol/g membrana) a partir de un medio de alimentación de HCl 1 mol L⁻¹ y buffer de MES 10⁻² mol L⁻¹ a pH=6 como medio de recuperación. Se ensayaron dos metodologías diferentes para lograr la recuperación y separación secuencial de Cd(II) y Zn(II) en un proceso de dos etapas. En la tabla 2.3 se indican las condiciones empleadas en cada una de las metodologías propuestas, mismas que se realizaron por duplicado con un error de ± 5 %.

Tabla 2.3 Sistemas de membrana y composición de las disoluciones de alimentación y recuperación ensayados para la recuperación y separación de Cd(II) y Zn(II).

Metodología	Etapa	Acarreador en la PIM	Composición	
			Disolución de alimentación	Disolución de recuperación
a	1	Aliquat 336	HCl 1 mol L ⁻¹	MES 10 ⁻² mol L ⁻¹ a pH=6
	2	Aliquat 336	NaCl 1 mol L ⁻¹ *	EDTA 10 ⁻² mol L ⁻¹
b	1	Aliquat 336	NaCl 1 mol L ⁻¹	EDTA 10 ⁻² mol L ⁻¹
	2	Aliquat 336	HCl 1 mol L ⁻¹ **	MES 10 ⁻² mol L ⁻¹ a pH=6

* Se prepara a partir de la disolución de recuperación obtenida luego de 24 h de transporte de la etapa 1 y añadiendo NaCl suficiente hasta alcanzar una concentración de 1 mol L⁻¹.

** Se prepara a partir de la disolución de alimentación remanente luego de 24 h de transporte de la etapa 1 al añadir HCl_{conc} suficiente hasta alcanzar una concentración de 1 mol L⁻¹.

2.3.4 Optimización del transporte de Fe(III) y aplicación en la obtención de nanopartículas (NPs) de hierro/óxidos de hierro

Para los experimentos de transporte de Fe(III) se emplearon disoluciones de Fe(III) $1,3 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ en HCl como fase de alimentación, y disolución de MES 10^{-2} mol L⁻¹ a pH=6 como fase de recuperación. Se utilizaron los sistemas de membrana con Adogen 364 y Aliquat 336 descritos en el apartado 2.3.2 de este documento y se evaluaron dos condiciones de transporte diferentes, empleando para ello concentraciones 1 y 3 mol L⁻¹ de HCl en la fase de alimentación en cada caso. Para el sistema de membrana con Adogen 364 se evaluó también el efecto en el aumento de la concentración de extractante en un medio de alimentación de HCl 1 mol L⁻¹. Las condiciones optimizadas de transporte y extracción de Fe(III) se ensayaron por duplicado con un error de ± 5 %. Posteriormente a la carga del 100% del Fe(III) presente en la fase de alimentación dentro de la membrana bajo las condiciones optimizadas de transporte, se procedió a recortar la sección de la misma que contiene al Fe(III) extraído. Con este material, se realizaron experimentos de tratamiento térmico a 300 y 600 °C durante 4 h y a 900 °C durante 2 h, todos ellos en atmósfera de N₂. Todos los materiales obtenidos después del tratamiento térmico fueron analizados por difracción de rayos X (XRD). Muestras seleccionadas fueron también analizadas por microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de transmisión (TEM).

Capítulo 3. RESULTADOS

3.1 Evaluación de la selectividad hacia Cd(II), Pb(II) y Zn(II)

La selectividad es un parámetro fundamental en todo proceso de separación, mismo que depende tanto del equilibrio como de la cinética de cada sistema en particular. De acuerdo al mecanismo general de transporte facilitado de iones metálicos con el uso de extractantes orgánicos (fig. 1.5), los factores de equilibrio más relevantes son entonces la química en disolución acuosa, misma que determina la abundancia y disponibilidad de la especie extraíble, así como la magnitud de la constante de la reacción de extracción (K_{Ext}), que determina la afinidad del extractante por la especie metálica de interés.

Por su parte, los factores cinéticos que afectan el proceso de transporte son la velocidad de todas las reacciones de complejación o intercambio iónico, dada por su respectiva constante de velocidad y que ocurren ya sea en el seno de la disolución o en la interfase fase acuosa-membrana, así como la velocidad en la transferencia de las especies extraídas a través de la membrana, dada normalmente por el coeficiente de difusión de las mismas. Como consecuencia, la composición de las fases acuosas y de la membrana juega un papel crucial en la selectividad.

Existen estudios que reportan la determinación de ambos tipos de parámetros (de equilibrio y cinéticos) en sistemas de SLM [61, 84], en los que la química en disolución de las especies de interés se puede conocer mediante el debido estudio de especiación para el medio acuoso correspondiente, mientras que la constante de la reacción de extracción puede determinarse a través de experimentos previos de SX, pues la química de ambos tipos de sistemas, SX y SLM, es prácticamente la misma, salvo que los sistemas de membrana se encuentran en un estado de no-equilibrio.

Por otra parte, como se mencionó en la sección 1.2.5.1, existen modelos que permiten determinar parámetros cinéticos como el flujo, permeabilidad y el coeficiente de difusión de las especies transportadas [43]; sin embargo, dichos modelos asumen rapidez en las reacciones interfaciales metal-extractante, ausencia en la acumulación del metal al interior de la membrana, entre otros, con lo que su aplicación se restringe a casos sencillos o ideales. Aunque podría parecer correcto pensar que bajo ciertas condiciones la selectividad de un sistema Metal₁/ Metal₂/acarreador sería similar si se trasladan las condiciones del mismo en un dispositivo de SX o SLM a uno de PIM, esto no siempre ocurre, como diversos autores han dado ya cuenta de ello [42, 85, 86]. Lo anterior indica que las diferencias en la morfología de ambos tipos de membranas afectan notablemente la magnitud de los parámetros de equilibrio y cinética, y por tanto, la selectividad del sistema. De ahí que la metodología para conocer la magnitud de dichos parámetros en sistemas de SLM no pueda aplicarse con el mismo éxito al caso de las PIMs.

Por ejemplo, los experimentos de SX para la determinación de la K_{Ext} deben sustituirse por otros de extracción líquido-sólido, a fin de que los valores obtenidos sean más representativos. También, ya que por lo general los sistemas de PIM presentan una mayor resistencia a la difusión de las especies, es frecuente la acumulación temporal de las mismas al interior de la membrana, con lo que el modelo simplificado para el cálculo de la permeabilidad suele resultar insuficiente. Por otra parte, ya que el extractante se encuentra incluido dentro de un soporte polimérico, su movilidad es mucho menor y existe por tanto una menor disponibilidad de sitios activos de extractante, además de que la cinética de las reacciones de complejación se vuelve más lenta. Ambos factores se consideran las causas principales de una mayor selectividad en sistemas de PIMs en comparación con los de SLMs [4].

A la fecha se desconoce de la existencia de un modelo que permita evaluar de manera conjunta los parámetros cinéticos y de equilibrio en sistemas con la complejidad de las PIMs. Es por ello que en el presente capítulo se plantea una metodología que, a través de la comparación de diferentes datos experimentales, permite proponer un orden de selectividad en PIMs para los iones metálicos estudiados. Así, los parámetros de equilibrio se determinaron a partir de experimentos de extracción líquido-sólido y de los valores de las constantes de complejación de cada metal con el ion cloruro reportadas en la literatura. Los parámetros cinéticos se evaluaron a partir del cálculo de la permeabilidad con los datos del perfil de transporte individual de cada metal con los diferentes extractantes. Además, como parámetro fundamental para la selectividad, se estudió la disponibilidad de los sitios activos de extractante en la membrana mediante la comparación de los perfiles de transporte individual vs transporte competitivo. La figura 3.1 resume dicha metodología. A continuación se muestran los resultados obtenidos y su respectiva discusión.

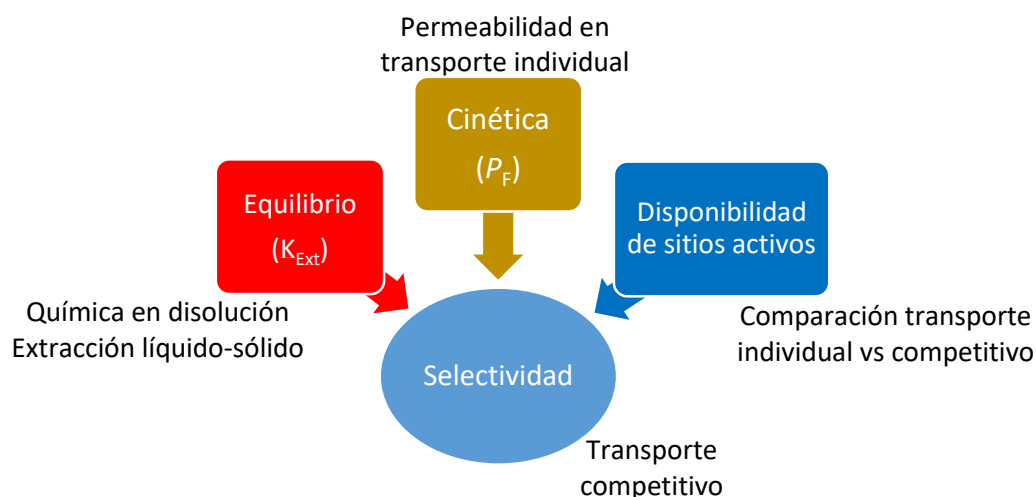


Figura 3.1 Metodología propuesta para la evaluación de los parámetros que influyen sobre la selectividad en procesos de transporte de especies metálicas en PIMs.

3.1.1 Transporte de Cd(II), Pb(II) y Zn(II) con Adogen 364 y Aliquat 336

3.1.1.1 Transporte individual con Adogen 364

La figura 3.2 muestra los perfiles obtenidos para el transporte individual de Cd(II), Pb(II) y Zn(II), bajo las condiciones descritas en el apartado 2.3.2 de la Metodología. En la Figura 3.2a y b se observa que Cd(II) y Zn(II) presentan perfiles correspondientes a un transporte de tipo facilitado, con un 100 % del metal en la fase de recuperación después de 24 h para ambos casos. También se observa que, a pesar de existir un pequeño porcentaje de acumulación de Cd(II) en la membrana durante las primeras 9 h de transporte, el Zn(II) difunde a través de la misma con un flujo ligeramente menor al de dicha especie. El caso del Pb(II) (figura 3.2c) es el que muestra el menor flujo de metal a través de la membrana, de tal forma que se tiene apenas un 10 % del metal en la fase de recuperación luego de 24 h. El modelo propuesto por Danesi [43] para el cálculo de la permeabilidad presenta un ajuste aceptable sólo para el caso del transporte de Cd(II) y Zn(II), pues son los únicos que presentan un perfil de tipo exponencial en la fase de alimentación, arrojando valores de permeabilidad (P) de 0,058 y 0,04 $\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$ para cada especie, respectivamente. Es posible afirmar entonces que el orden de permeabilidad en el transporte individual para las diferentes especies metálicas estudiadas es $P_{\text{Cd(II)}} > P_{\text{Zn(II)}} > P_{\text{Pb(II)}}$.

3.1.1.2 Transporte competitivo con Adogen 364

En la figura 3.3a y b se muestran los perfiles de transporte competitivo de Cd(II)/Pb(II) y Cd(II)/Zn(II), respectivamente. La figura 3.3a muestra que, en comparación con el transporte individual de cada metal, la permeabilidad de Cd(II) se ve ligeramente disminuida, no obstante se mantiene más de un 90% de Cd(II) recuperado en 24 h, mientras que para el Pb(II) se tiene menos de un 5 %. Por otra parte, la figura 3.3b nos indica que, mientras la permeabilidad de Cd(II) prácticamente no se ve afectada, el flujo de Zn(II) a través de la membrana sí se vuelve más lento. Esto es muy notorio si se compara el tiempo necesario para obtener un 50 % de recuperación de este metal en los perfiles de transporte individual y competitivo, en las figuras 3.2 y 3.3b respectivamente, pues se requieren alrededor de 400 minutos para el primer caso y 750 para el segundo. De acuerdo con esto, se tiene que en el transporte competitivo se conserva el orden encontrado para la magnitud de la permeabilidad en el transporte individual, es decir que $P_{\text{Cd(II)}} > P_{\text{Zn(II)}} > P_{\text{Pb(II)}}$.

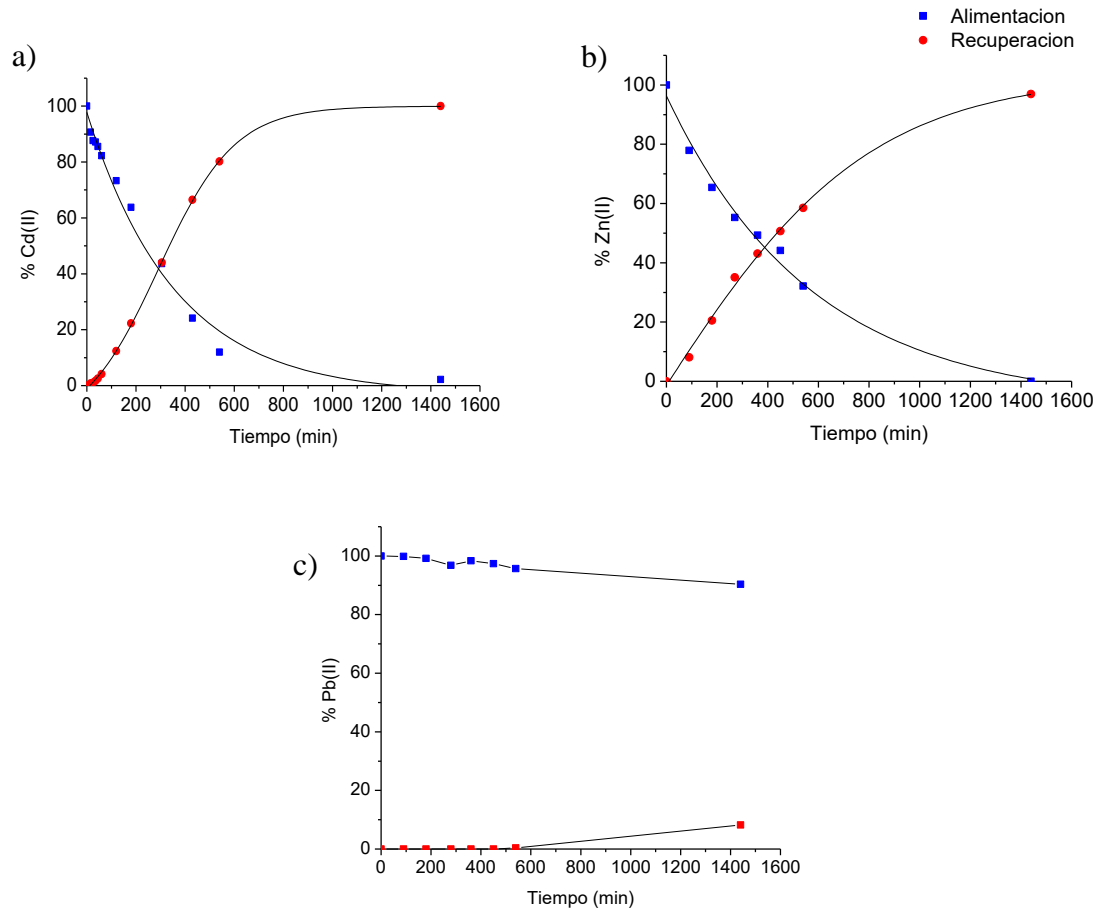


Figura 3.2. Perfiles de transporte individual de a) Cd(II), b) Zn(II) y c) Pb(II) en PIMs con Adogen 364. Disolución de alimentación: $[Cd(II)]_0=[Pb(II)]_0=[Zn(II)]_0=1,3 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ en HCl 1 mol L^{-1} . Disolución de recuperación: buffer de MES $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ a pH=6.

Como ya lo mostraba el transporte individual de Pb(II) (figura 3.2c), esta especie prácticamente no se extrae pero a pesar de ello limita o entorpece levemente el flujo de Cd(II) en el transporte competitivo entre ambos (figura 3.3a). Este efecto puede atribuirse a diferentes causas. La primera de ellas es una velocidad limitada en la formación de las especies extraíbles ($PbCl_3^-$ o $PbCl_4^{2-}$). Otra podría ser una muy baja solubilidad de dichas especies en la membrana debido a la presencia de moléculas de H_2O en la esfera de coordinación de los complejos aniónicos de Pb(II) como consecuencia de su mayor radio iónico. Por último, se propone también la formación de fases microcristalinas de $PbCl_2$ ($pK_s= 4,7$) en la interfase con la membrana que obstruyan y limiten el transporte de otras

especies, esta última causa parece ser la más probable, pues permite explicar la disminución del flujo de Cd(II) en presencia de Pb(II).

Por su parte, la disminución observada en el transporte de Zn(II) en presencia de Cd(II) parece estar más ligada a la disponibilidad del extractante en la membrana, esto a pesar de que en las condiciones de trabajo la relación molar metal:extractante es 1:8. Lo anterior se sustenta en el hecho de que es sabido que en las PIMs existe una disponibilidad limitada de sitios activos de extractante debido a la baja movilidad que posee este último por encontrarse soportado en un polímero. En este caso, no se atribuye efecto alguno a la velocidad de formación de las especies extraíbles ($CdCl_4^{2-}$ o $ZnCl_4^{2-}$) ni a la presencia de moléculas de agua en la esfera de hidratación de las mismas, pues existen reportes de que dicho fenómeno es rápido [63] y de que, debido al menor radio iónico de Cd(II) y Zn(II), tales complejos son tetraédricos y no poseen moléculas de agua en su esfera de coordinación [87].

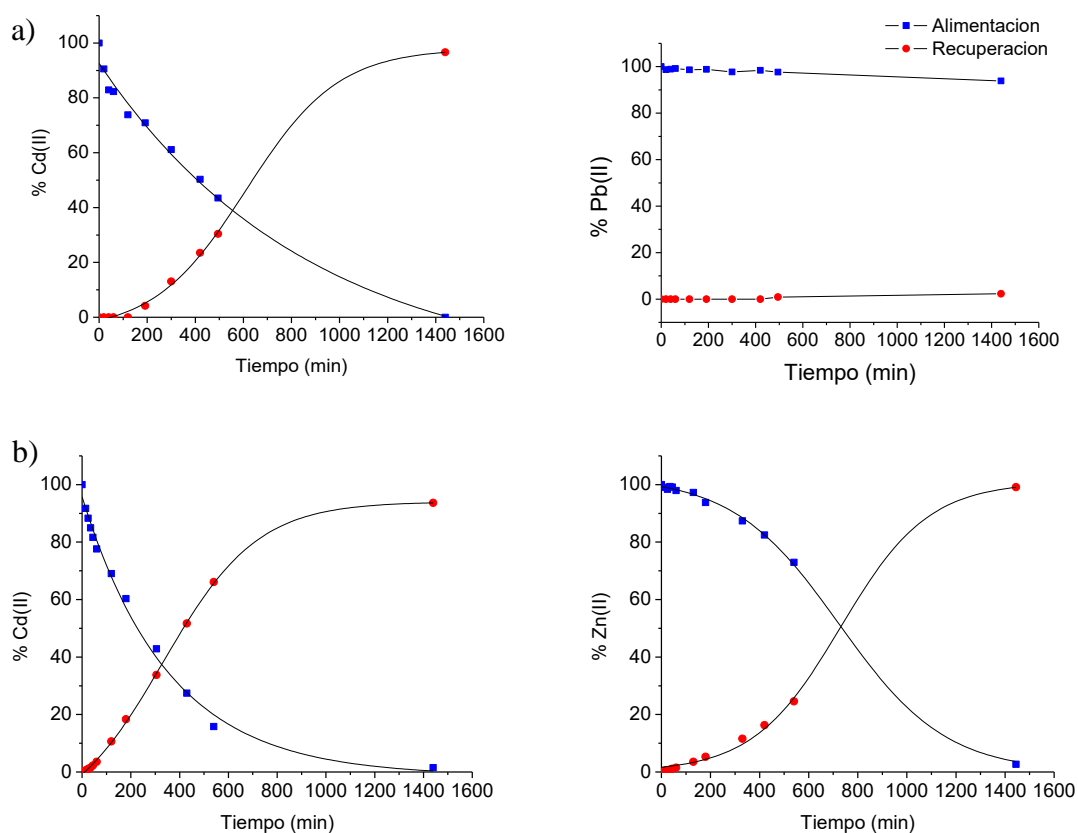


Figura 3.3. Perfiles de transporte competitivo de a) Cd(II)/Pb(II) y b) Cd(II)/Zn(II) en PIMs con Adogen 364. Disolución de alimentación: $[Cd(II)]_0=[Pb(II)]_0=[Zn(II)]_0=1,3 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ en HCl 1 mol L⁻¹. Disolución de recuperación: buffer de MES 10⁻² mol L⁻¹ a pH=6.

3.1.1.3 Transporte individual con Aliquat 336

En la figura 3.4 se pueden observar los resultados para el transporte individual de Cd(II), Pb(II) y Zn(II) con Aliquat 336. La forma exponencial del perfil de la figura 3.4a indica que el flujo de Cd(II) a través de la membrana tiene lugar a través de un proceso de transporte facilitado, obteniéndose más del 90 % de recuperación de este metal a las 9 h. Los casos del Pb(II) y el Zn(II) son totalmente opuestos, pues los perfiles de transporte en las figuras 3.4b y 3.4c muestran que apenas alrededor de un 10 y 5 % de cada especie, respectivamente, se encuentra en la fase de recuperación habiendo transcurrido 24 h. Se tiene así que el orden de permeabilidad en el transporte individual para las diferentes especies metálicas estudiadas es $P_{Cd(II)} > P_{Pb(II)} \approx P_{Zn(II)}$. La relativa nula extracción de Pb(II) y Zn(II) se atribuye principalmente a la presencia de las especies $PbOHCl$ y $ZnOH^+$ en el intervalo de pH de trabajo de la fase de alimentación de NaCl 1 M ($5,5 < pH < 7$) (ver figuras 3.8b y c, pág. 50), mismas que limitan la disponibilidad del metal para participar en el fenómeno de transporte.

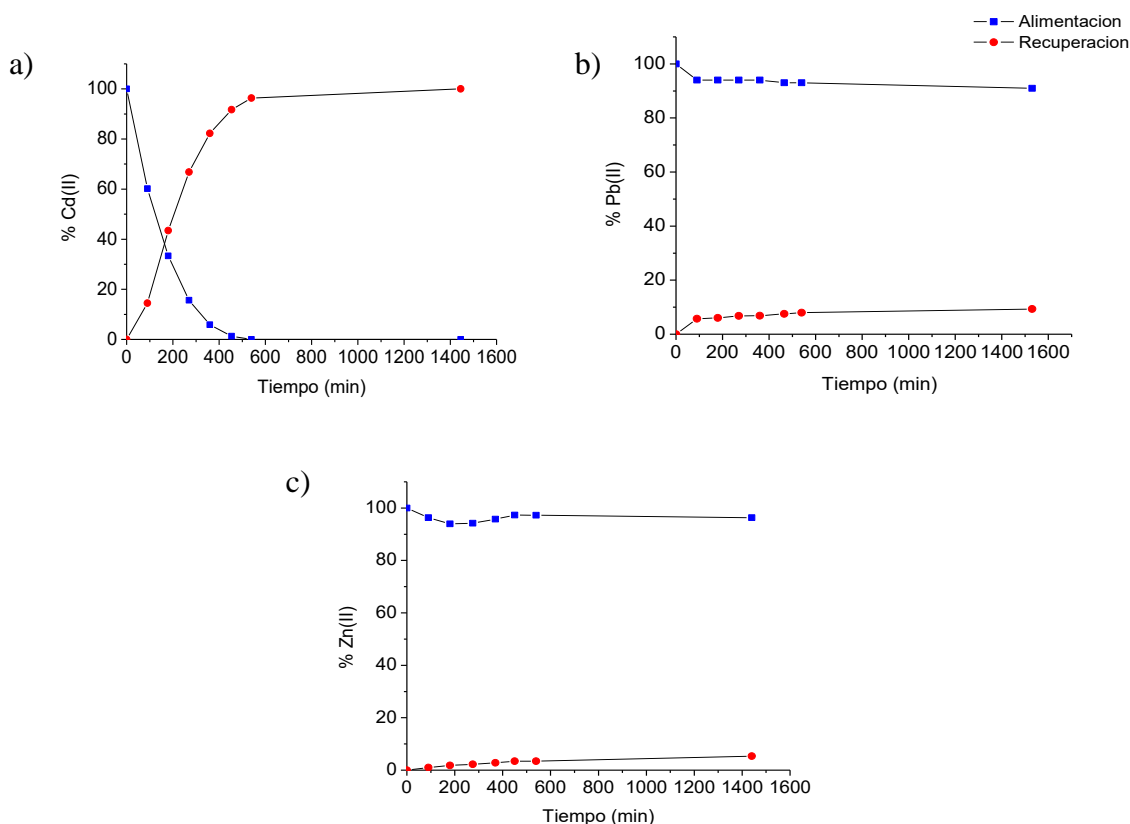


Figura 3.4 Perfiles de transporte individual de a) Cd(II), b) Pb(II) y c) Zn(II) en PIMs con Aliquat 336. Disolución de alimentación: $[Cd(II)]_0 = [Pb(II)]_0 = [Zn(II)]_0 = 1,3 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ en NaCl 1 mol L^{-1} . Disolución de recuperación: EDTA $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.

3.1.1.4 Transporte competitivo Aliquat 336

El perfil de transporte competitivo Cd(II)/Pb(II) con Aliquat 336 (figuras 3.5a y 3.5b) muestra que el flujo de Cd(II) no se ve afectado por la presencia de Pb(II), en cambio, el porcentaje de recuperación de Pb(II) sí se ve abatido a menos de un 5 % cuando hay Cd(II) como especie concomitante, en comparación con el 10 % obtenido en el transporte individual luego de 24 h. El caso del transporte competitivo Cd(II)/Zn(II), mostrado en las figuras 3.5a y 3.5c, es peculiar, pues aunque el perfil de Cd(II) permanece inalterado por la presencia de Zn(II), resulta ser que la especie Cd(II) promueve ligeramente el flujo de Zn(II) hacia la fase de recuperación, pues a diferencia del transporte individual, donde se tiene una recuperación del 5 % después de 24 h, aquí se logra alrededor del 20 %. Este resultado indica una alta probabilidad de que el flujo de Zn(II) con Aliquat 336 presente además un impedimento cinético debido a la velocidad de la reacción interfacial metal-extractante, fenómeno que podría verse contrarrestado por una mayor movilidad del extractante a causa del transporte facilitado de Cd(II). El orden de permeabilidad para las diferentes especies metálicas estudiadas en este caso es $P_{Cd(II)} > P_{Zn(II)} > P_{Pb(II)}$.

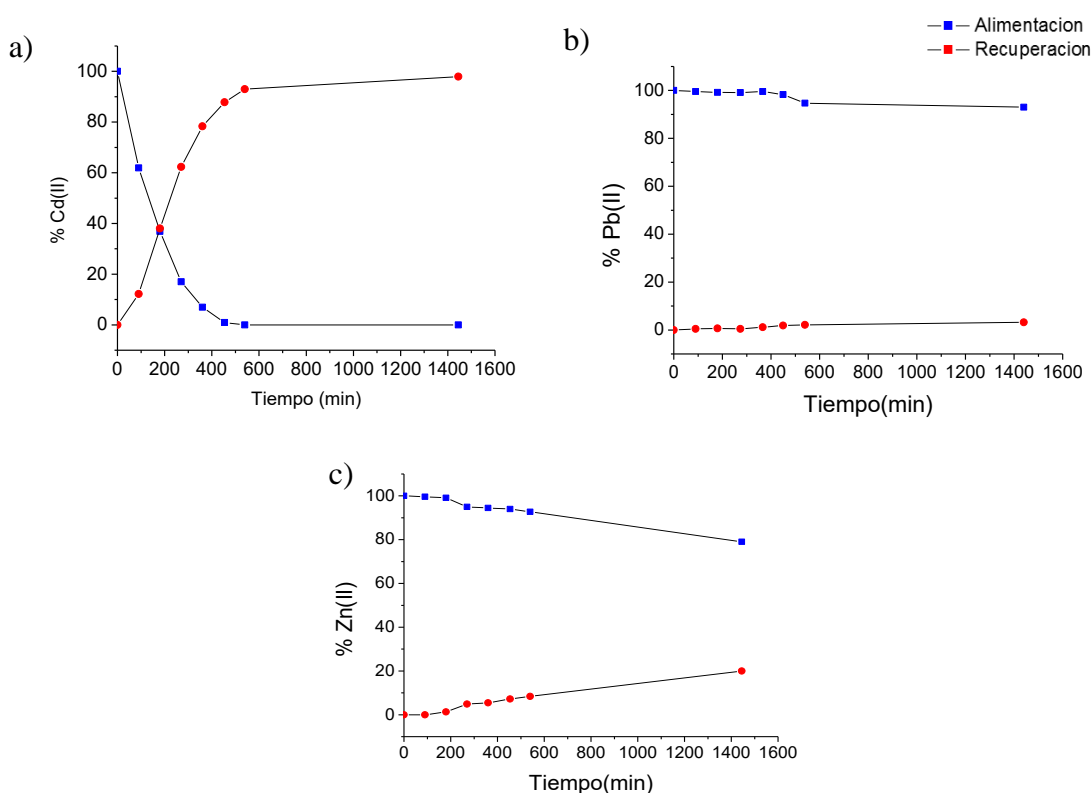


Figura 3.5 Perfiles de transporte de a) Cd(II), b)Pb(II) y c)Zn(II) en PIMs en el transporte competitivo Cd/Pb y Cd/Zn con Aliquat 336. Disolución de alimentación: $[Cd(II)]_0=[Pb(II)]_0=[Zn(II)]_0=1,3 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ en NaCl 1 mol L⁻¹. Disolución de recuperación: EDTA 10⁻² mol L⁻¹.

A modo de comparación de los dos extractantes empleados, es importante señalar que en el transporte individual de Cd(II) (figuras 3.2a y 3.4a), el flujo de este metal a través de la membrana que contiene Aliquat 336 es significativamente mayor que en aquella que contiene Adogen 364. En el primer caso se tienen porcentajes mayores al 90% de Cd(II) en la fase de recuperación habiendo transcurrido apenas 9 horas del proceso de transporte, mientras que para la membrana con Adogen 364 se requieren cerca de 15 horas para alcanzar el mismo porcentaje de recuperación de Cd(II).

El parámetro cuantitativo que permite caracterizar la eficiencia del transporte del metal a través de la membrana es la permeabilidad, misma que se puede determinar según el modelo simplificado de Danesi [43]. Para ello, se recurre a la construcción del gráfico del logaritmo natural del cociente de las concentraciones al tiempo t e inicial ($\ln[\text{Cd(II)}]_t / [\text{Cd(II)}]_0$) en función del tiempo, tomando en cuenta valores de $V=90 \text{ cm}^3$ para la fase de alimentación y $A=4,5 \text{ cm}^2$ para el área de la membrana expuesta a la disolución. En la figura 3.6 se observa que, efectivamente, la permeabilidad de la PIM con Aliquat 336 es dos veces mayor que la que contiene Adogen 364. Este resultado no se puede atribuir directamente a la afinidad del extractante por el metal, puesto que la relación metal:extractante en las membranas con Aliquat 336 es justamente el doble que en las de Adogen 364, debido a que fue posible preparar membranas con mayor cantidad de la sal de amonio cuaternaria.

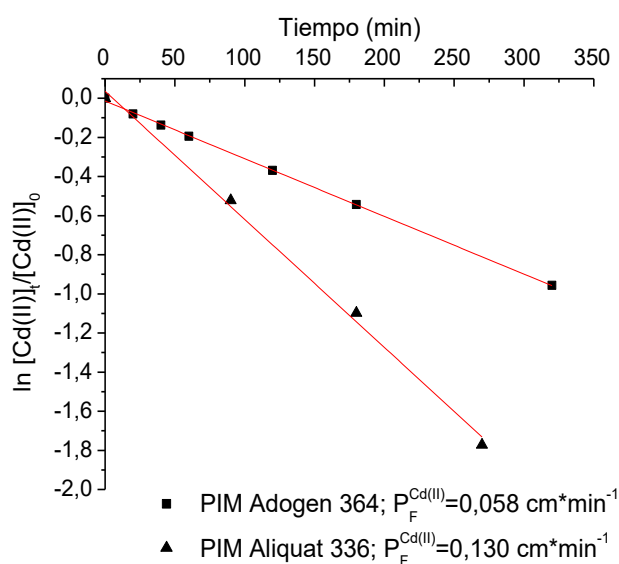


Figura 3.6 Gráfico de $\ln[\text{Cd(II)}]_t / [\text{Cd(II)}]_0 = f(t)$ para el cálculo de la permeabilidad de Cd(II) en PIMs con Adogen 364 y Aliquat 336.

3.1.2 Química en disolución de Cd(II), Pb(II) y Zn(II) en las fases de alimentación y recuperación

A fin de profundizar en el análisis de los factores concernientes al equilibrio químico en las fases acuosas de los sistemas estudiados, se trazaron los diagramas de abundancia relativa de especies correspondientes a las condiciones de trabajo. La tabla 3.1 resume la información proporcionada por los diagramas de abundancia relativa de las figuras 3.7 a, b y c, mismas que indican que a una concentración de 1 mol L⁻¹ de HCl, las tres especies metálicas presentan una abundancia apreciable de complejos aniónicos de cloruro del tipo MCl₃⁻ y MCl₄²⁻. No obstante, las diferencias en la distribución de la especie aniónica MCl₄²⁻ entre Cd(II) y Zn(II) es muy pequeña como para explicar la selectividad encontrada. En el transporte con Adogen 364, se descarta la influencia del compuesto que se utiliza como amortiguador de pH, el MES, pues es bien conocido que éste no forma complejos estables con iones metálicos.

Por su parte, en el caso del transporte con Aliquat 336, se podría esperar que la estabilidad de los complejos formados entre los cationes estudiados y el EDTA presente en la fase de recuperación puede influir en las diferencias en el transporte de cada metal. Sin embargo, los valores de las constantes enlistadas en la tabla 3.2, muestran que, también en este caso, las diferencias son muy pequeñas como para considerar a éste un factor decisivo en la selectividad. La abundancia de las diferentes especies de Cd(II), Pb(II) y Zn(II) en un medio de NaCl 1 mol L⁻¹ (5,5<pH<7) se muestra en la figura 3.8.

Tabla 3.1. Resumen de valores de abundancia relativa para los cloro-complejos de Cd(II), Pb(II) y Zn(II) a pH=0.

Especie	Abundancia relativa (%) a pH y pCl=0		
	MCl ₂	MCl ₃ ⁻	MCl ₄ ²⁻
Cd(II)	38,4	23,8	15,6
Pb(II)	21,2	16,6	26,6
Zn(II)	8,4	9,8	15,9

Tabla 3.2. Valores de las constantes de formación de Cd(II), Pb(II) y Zn(II) con EDTA [88].

Especie	log K _{M(II)/EDTA}
Cd(II)	16,46
Pb(II)	18,04
Zn(II)	16,50

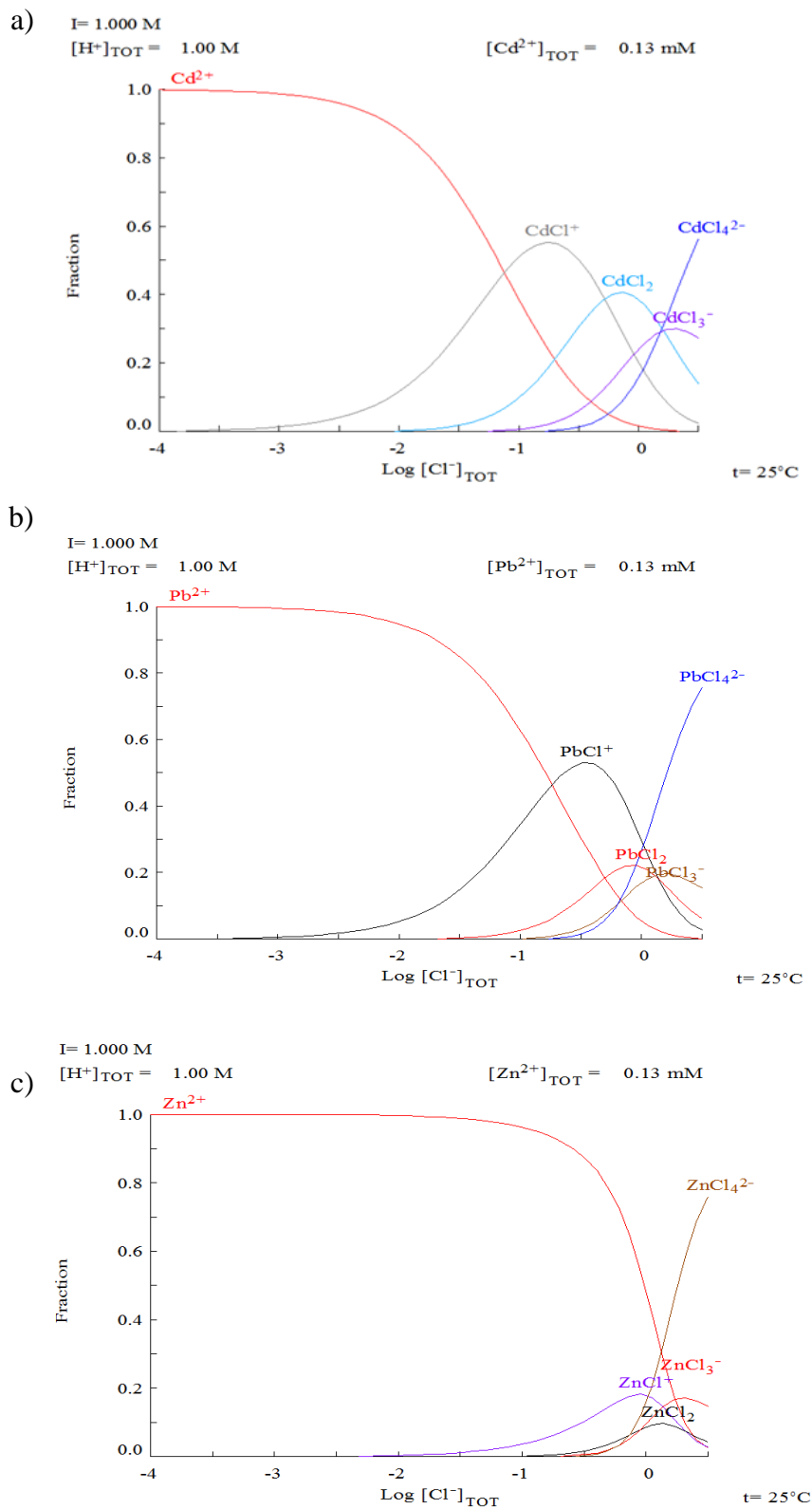


Figura 3.7 Diagramas de abundancia relativa de a) Cd(II), b) Pb(II) y c) Zn(II) en función de la concentración de iones cloruro en disolución. $[\text{M(II)}] = 1,3 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} = 0$ y fuerza iónica (I) de 1 mol L^{-1} .

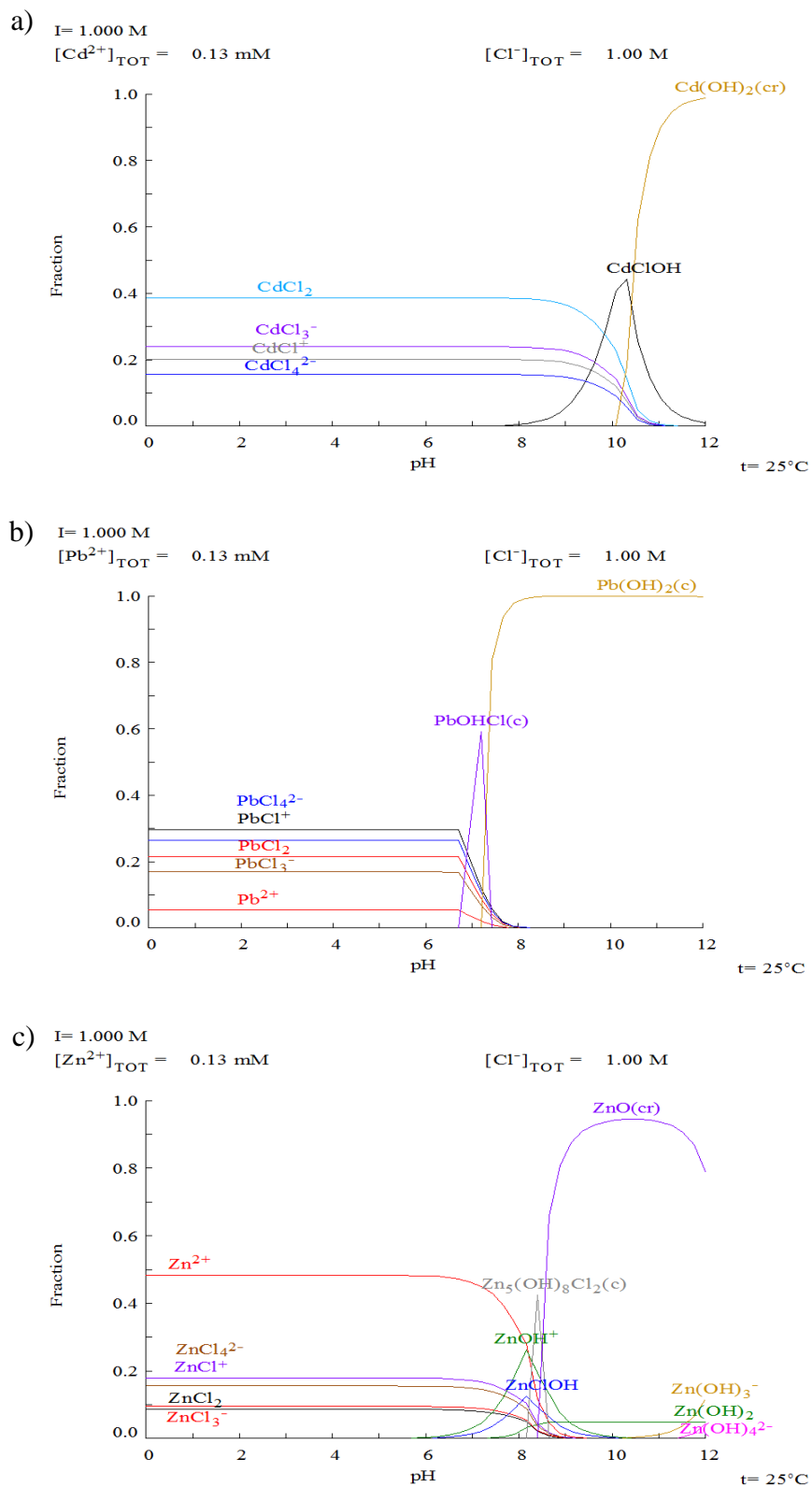
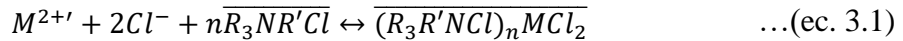


Figura 3.8 Diagramas de abundancia relativa de a) Cd(II), b) Pb(II) y c) Zn(II) en función del pH de la fase de alimentación. $[\text{M(II)}] = 1,3 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $p\text{Cl} = 0$ y fuerza iónica (I) de 1 mol L^{-1} .

3.1.3 Extracción líquido-sólido

Para la determinación de los parámetros de equilibrio de los sistemas estudiados, se realizaron experimentos de extracción líquido-sólido, pues la información proporcionada por los mismos se asume como una primera aproximación para el establecimiento de la estequiometría de las reacciones de extracción y sus respectivas constantes de equilibrio. Estos experimentos se realizaron de tal forma que emularan la relación molar metal:extractante de los experimentos de transporte.

Es bien sabido que el transporte de iones metálicos con aminas terciarias y sales de amonio cuaternarias se da principalmente a través del intercambio aniónico o de la formación de sales dobles, lo que hace necesario que las especies metálicas en la fase de alimentación se encuentren en forma aniónica o neutra [66]. Según los diagramas de abundancia relativa de la figura 3.7, en un medio de $[Cl^-] = 1 \text{ mol L}^{-1}$ y de $[M(II)]_{\text{total}} = 1,3 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, el Zn (II) se encuentra en forma de $ZnCl_2$ (8 % aprox.), $ZnCl_3^-$ (10 % aprox.) y $ZnCl_4^{2-}$ (16 % aprox.), mientras que Cd(II) se encuentra como $CdCl_2$ (38 % aprox.), $CdCl_3^-$ (24 % aprox.) y $CdCl_4^{2-}$ (16 % aprox.). Por simplicidad, podemos entonces escribir la siguiente reacción general de extracción:



Donde la barra superior indica que las especies se encuentran en la membrana, $M^{2+'}$ representa al total de las especies metálicas Cd(II) o Zn(II) en disolución, $R_3R'NCl$ es la amina terciaria en su forma de clorhidrato cuando $R' = -H$ y la sal de amonio cuaternaria cuando $R' = -CH_3$, "n" es el número de moléculas de extractante unidas a cada ion metálico y $\overline{(R_3R'NCl)_nMCl_2}$ representa a la especie extraída. De esta manera, el equilibrio de extracción queda definido por la siguiente constante condicional:

$$K'_{Ext} = \frac{[\overline{(R_3R'NCl)_nMCl_2}]}{[M^{2+'}][Cl^-]^2[\overline{R_3R'NCl}]^n} \quad \dots(\text{ec. 3.2})$$

Si se toma en cuenta que el coeficiente de distribución de M(II) se define como: $D = \frac{[\overline{M(II)}]}{[M(II)]_{ac}}$ y además que $[\overline{M(II)}] = [\overline{(R_3R'NCl)_nMCl_2}]$, sustituyendo estas expresiones en la ecuación 3.2 se tiene que:

$$K'_{Ext} = \frac{D}{[Cl^-]^2[\overline{R_3R'NCl}]^n} \quad \dots(\text{ec. 3.3})$$

Aplicando logaritmos en esta última expresión y reordenando se obtiene que:

$$\log D = \log K'_{Ext} + 2 \log [Cl^-] + n \log [\overline{R_3R'NCl}] \quad \dots(\text{ec. 3.4})$$

Ahora bien, considerando que $[Cl^-]=1 \text{ mol L}^{-1}$ y que por lo tanto el término $2 \log [Cl^-]=0$, la ecuación 3.4 se reduce a:

$$\log D = \log K'_{Ext} + n \log [\overline{R_3R'NCl}] \quad \dots(\text{ec. 3.5})$$

De acuerdo a la ecuación 3.5, si se realizan experimentos de extracción del ion metálico donde se determine el coeficiente de distribución para diferentes concentraciones de extractante utilizado, es posible determinar la estequiometría de la reacción de extracción (a través del número n de moléculas de extractante unidas a cada centro metálico) y su respectiva constante de equilibrio (K'_{Ext}), a partir de la pendiente y la ordenada al origen de la recta $\log D = f(\log [\overline{R_3R'NCl}])$, respectivamente.

Cabe aclarar que el término $[\overline{R_3R'NCl}]$ en la ecuación 3.5 se refiere a la concentración libre de extractante en la membrana, es decir, aquella que se obtiene de considerar la cantidad de extractante consumida por la formación del complejo $\overline{(R_3R'NCl)_nMCl_2}$ y la que interviene en equilibrios de asociación en la fase orgánica $[\overline{(R_3R'NCl)_x}]$ en el siguiente balance de materia:

$$[\overline{R_3R'NCl}]_{Total} = [\overline{R_3R'NCl}]_{libre} + n[\overline{(R_3R'NCl)_nMCl_2}] + x[\overline{(R_3R'NCl)_x}] \quad \dots(\text{ec. 3.6})$$

Debido a que se trabaja en condiciones en las que el metal es el reactivo limitante y el extractante se encuentra en exceso, se puede despreciar el valor de $[\overline{MCl_2(R_3R'NCl)_n}]$ y el balance de materia anterior queda como:

$$[\overline{R_3R'NCl}]_{Total} = [\overline{R_3R'NCl}]_{libre} + x[\overline{(R_3R'NCl)_x}] \quad \dots(\text{ec. 3.7})$$

Adicionalmente, tenemos que para los extractantes a base de aminas, por lo general se forman dímeros y por tanto $x = 2$, de ahí que el valor de $[\overline{(R_3R'NCl)_2}]$ se obtiene de la siguiente expresión:

$$K_{dim} = \frac{[\overline{(R_3R'NCl)_2}]}{[\overline{R_3R'NCl}]^2} \quad \dots(\text{ec. 3.8})$$

Relacionada al siguiente equilibrio de dimerización: $2\overline{R_3R'NCl} \leftrightarrow (\overline{R_3R'NCl})_2$

Al sustituir el valor de $[(\overline{R_3R'NCl})_2]$ en la ecuación 3.7 del balance de materia del extractante se obtiene que:

$$[\overline{R_3R'NCl}]_{Total} = [\overline{R_3R'NCl}]_{libre} + 2K_{dim}[\overline{R_3R'NCl}]^2 \quad \dots(ec. 3.9)$$

Hasta aquí, se requiere resolver la ecuación cuadrática en función de $[\overline{R_3R'NCl}]$ surgida del balance de materia del extractante (ec. 3.9) para que el resultado obtenido se aplique entonces a la construcción del gráfico $\log D = f(\log[\overline{R_3R'NCl}])$. Sin embargo, en esta parte del estudio se presentó el inconveniente de que no existen prácticamente trabajos que reporten las constantes de los equilibrios de asociación de Adogen 364 y Aliquat 336 en PIMs a base de CTA. Por el contrario, se cuenta tan sólo con valores de K_{dim} determinados en queroseno para Adogen 364 [48] y en xileno para el cloruro de tri-n-octilmetilamonio, componente mayoritario del Aliquat 336 [89]. Estos valores se utilizaron para construir el gráfico de $\log D = f(\log[\overline{R_3R'NCl}])$. Sin embargo, las curvas obtenidas presentan muy alta dispersión en los puntos y no se asemejan al comportamiento previsto, a partir de lo que se concluyó que muy probablemente los fenómenos de asociación no ocurren a un grado apreciable en las membranas con las que se trabajó. Lo anterior probablemente se debe a la constante dieléctrica del medio. Los experimentos de EIS mostrados y discutidos en la siguiente sección dieron prueba de ello. Así, en el balance de materia del extractante, también se despreció el término que involucra al dímero ($2K_{dim}[\overline{R_3R'NCl}]^2$), por lo que se obtuvo que:

$$[\overline{R_3R'NCl}]_{Total} \cong [\overline{R_3R'NCl}]_{libre} \quad \dots(ec. 3.10)$$

Teniendo lo anterior en cuenta, se emplearon los valores experimentales del coeficiente de distribución (D) de las especies metálicas a diferentes concentraciones de extractante en la membrana ($[\overline{R_3R'NCl}]$) para construir los gráficos de $\log D = f(\log[\overline{R_3R'NCl}])$. En la figura 3.9 se muestran los resultados obtenidos para los siguientes sistemas metal-extractante: Cd(II)-Adogen 364, Cd(II)-Aliquat 336, Zn(II)-Adogen 364 y Zn(II)-Aliquat 336. La linealidad de las curvas confirma la validez de la suposición hecha sobre la ausencia de fenómenos de asociación de los acarreadores, no obstante en la siguiente sección se proporcionan algunas evidencias experimentales de ello. Se omitió a los sistemas con Pb(II) en esta parte del estudio por haber sido menores al 10 % los porcentajes de recuperación en todos los casos del transporte para dicho metal.

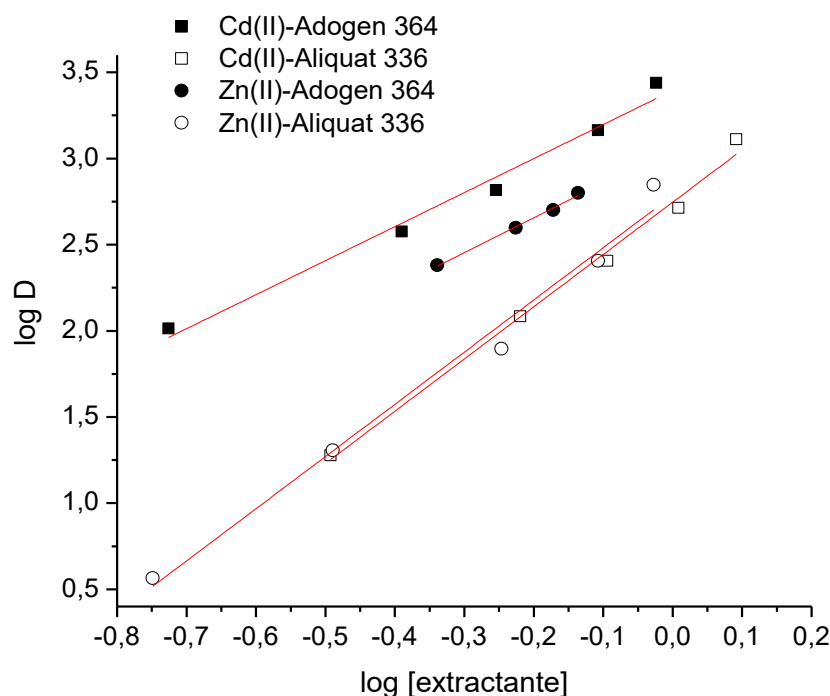


Figura 3.9 Extracción líquido-sólido de Cd(II) y Zn(II) en PIMs con Adogen 364 y Aliquat 336.

Tabla 3.3 Resumen de resultados de extracción líquido-sólido.

Metal, M(II)	Extractante	$\log D = n \log[\text{extractante}] + \log K'_{Ext}$			Especie extraída
		n	$\log K'_{Ext}$	R ²	
Cd(II)	Adogen 364	2,0±0,1	3,39±0,06	0,9842	(R ₃ NH) ₂ CdCl ₄
Zn(II)		2,0±0,1	3,06±0,02	0,9955	(R ₃ NH) ₂ ZnCl ₄
Cd(II)	Aliquat 336	3,0±0,2	2,75±0,04	0,9925	(R ₄ N) ₂ CdCl ₄ (R ₄ NCl)
Zn(II)		3,0±0,2	2,79±0,09	0,9857	(R ₄ N) ₂ ZnCl ₄ (R ₄ NCl)

La tabla 3.3 resume los resultados obtenidos a partir de las curvas de la figura 3.9. En ella se observa que la estequiometría de las reacciones de extracción es similar cuando se usa el mismo extractante. Para el caso de la extracción de Cd(II) con Adogen 364, se obtiene un valor de K'_{Ext} de aproximadamente el doble que para la extracción de Zn(II) con el mismo extractante, esta diferencia permite entender por qué, en los resultados de transporte competitivo de dichos metales con Adogen 364, se observa que el flujo de Cd(II) a través de la membrana es mayor que el de Zn(II), no obstante que después de 24 h se logra el 100 % de recuperación de ambas especies. Para la extracción de Cd(II) y Zn(II) con Aliquat 336, se obtienen valores muy similares de K'_{Ext} para ambos metales. Este resultado es muy interesante porque parece ser contradictorio con el hecho de que el Cd(II) presenta un flujo

muy alto a través de la membrana, mientras que el flujo de Zn(II) es casi nulo en el transporte individual. Dichas observaciones indican que ambas reacciones de extracción están igual de favorecidas termodinámicamente y además que la disponibilidad de sitios activos de extractante no es la limitante para que se dé el proceso de transporte de Zn(II). En este sentido se refuerza la hipótesis de que la selectividad de este sistema está dada por un impedimento en la reacción de extracción del Zn(II) con el acarreador Aliquat 336, ya sea por una cinética lenta o por la formación de la especie $ZnOH^+$. La tabla 3.4 resume las posibles reacciones que ocurren durante el transporte de Cd(II) y Zn(II) con ambos acarreadores.

Tabla 3.4 Reacciones de extracción y reextracción de Cd(II) y Zn(II).

Acarreador	Reacción	
Adogen 364 (R_3N)	Extracción	$M^{2+} + 2Cl^- + 2\overline{R_3NHCl} \leftrightarrow \overline{(R_3NH)_2MCl_4}$
	Reextracción	$\overline{(R_3NH)_2MCl_4} \leftrightarrow M^{2+} + 2Cl^- + 2\overline{R_3NHCl}$
Aliquat 336 (R_4NCl)	Extracción	$M^{2+} + 2Cl^- + 3\overline{R_4NCl} \leftrightarrow \overline{(R_4N)_2MCl_4(R_4NCl)}$
	Reextracción	$\overline{(R_4N)_2MCl_4(R_4NCl)} + Y^{4-} \leftrightarrow MY^{2-} + 2Cl^- + 3\overline{R_4NCl}$

Donde Y^{4-} representa al EDTA y M^{2+} a las especies Cd(II) y Zn(II).

3.1.4 Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) de PIMs con Adogen 364 y PIMs y SIHMs con Aliquat 336

A fin de determinar si los equilibrios de asociación del extractante, típicos en los disolventes orgánicos comunes, están presentes en los soportes sólidos de CTA utilizados, se realizaron experimentos de EIS, mismos que permitieron la determinación de los valores de constante dieléctrica de las diferentes membranas empleadas. El criterio bajo el que se realizaron estos experimentos consistió en comparar los valores de constante dieléctrica de las membranas utilizadas en este trabajo con los de otras membranas en las que se sabe que los fenómenos de asociación antes mencionados sí ocurren. La constante dieléctrica se utilizó como parámetro de comparación debido a que valores altos del mismo son característicos de un medio disociante, es decir un medio donde no están favorecidos los fenómenos de asociación, mientras que valores bajos son propios de un medio poco disociante, o aquel donde abundan las especies producto de fenómenos de asociación, como dímeros, trímeros, etc. Se utilizó la metodología reportada por Rodríguez de San Miguel et al. [90] para la obtención de los espectros de impedancia electroquímica de PIMs con Adogen 364 y Aliquat 336, así como de SIHMs con Aliquat 336. La figura 3.10 muestra la representación de los espectros de impedancia obtenidos para cada membrana bajo la forma del Diagrama de Nyquist.

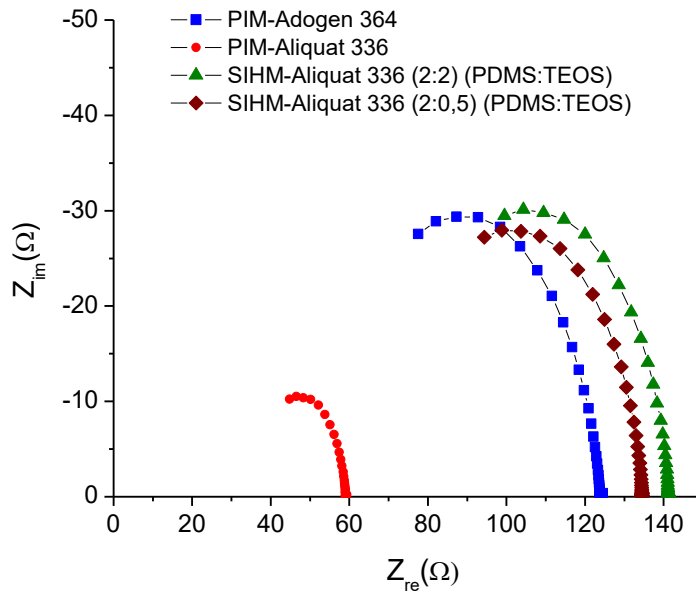


Figura 3.10 Diagrama de Nyquist para PIMs con Adogen 364 y PIMs y SIHMs con Aliquat 336.

El circuito equivalente de la figura 3.11 fue empleado para el análisis de los espectros de la figura 3.10.

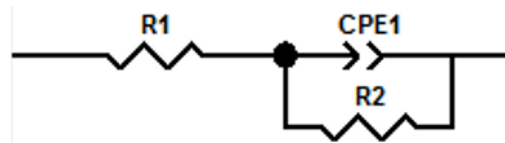


Figura 3.11 Diagrama del circuito equivalente utilizado para el análisis de los espectros de EIS.

A partir del ajuste de los datos experimentales al modelo representado por el circuito equivalente de la figura 3.10, donde R_1 representa la resistencia de la disolución, R_2 la resistencia de la membrana y CPE1 al elemento de fase constante, se obtuvieron los valores de dichos parámetros. Ahora bien, es posible obtener la capacitancia de la membrana (C) si se tiene en cuenta que la misma está relacionada con su resistencia mediante la siguiente expresión:

$$C = \frac{1}{2\pi f R_{memb}} \quad \dots(\text{ec. 3.11})$$

Donde f es la frecuencia máxima en Hz. De la misma manera, si se considera la ecuación 3.11 y que la relación entre la capacitancia de la membrana y su respectiva constante dieléctrica está dada por la expresión 3.12:

$$C = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r A}{d} \quad \dots(\text{ec. 3.12})$$

Donde ε_0 es la permitividad del vacío (en $\text{F}\cdot\text{m}^{-1}$), A el área de la membrana (en m^2), d el espesor (en m) y ε_r su constante dieléctrica (en $\text{F}\cdot\text{m}^{-1}$), es posible establecer la siguiente ecuación para el cálculo de ε_r para cada membrana a partir de la información proporcionada por su espectro de impedancia:

$$\varepsilon_r = \frac{d}{2\pi f R_{memb} \varepsilon_0 A} \quad \dots(\text{ec. 3.13})$$

La tabla 3.5 muestra los valores de constante dieléctrica (ε_r) calculados a partir de la ecuación 3.13 con ayuda de los parámetros obtenidos del ajuste de los espectros de la figura 3.10, salvo el valor correspondiente a la SIHM-Adogen 364, que ya se encuentra reportado en el estudio realizado por Mora-Tamez [91].

Tabla 3.5 Resumen de valores de constante dieléctrica obtenidos por EIS para PIMs y SIHMs de Adogen 364 y Aliquat 336.

Constante dieléctrica, ε_r ($\text{F}\cdot\text{m}^{-1}$)				
PIM Adogen 364	SIHM Adogen 364*	PIM Aliquat 336	SIHM-Aliquat 336	
			PDMS:TEOS	
			2:0,5	2:2
72,2	64,4	178,9	97,9	93,3

*Valor tomado de la referencia [91].

Si se analizan los valores de constante dieléctrica (ε_r) de la tabla 3.5 para cada extractante, es posible observar que en ambos casos los valores de las PIMs son mayores que los de las SIHMs ($\varepsilon_{r,PIM} > \varepsilon_{r,SIHM}$), lo que quiere decir que la adición de la fase de silanos a las membranas vuelve a éstas menos polares, siendo este efecto muy notorio en el caso del Aliquat 336, para el que el valor de ε_r se ve reducido a casi la mitad por la presencia de la fase de silanos. Es importante subrayar el hecho de que en el trabajo de Mora-Tamez et al. [66] se utiliza con buenos resultados el valor reportado por Rodríguez de San Miguel et al. [48] de la K_{dim} de Adogen 364 en queroseno para el modelado del equilibrio de extracción de Cd(II) con dicho extractante en SIHMs. Por tanto, el hecho de que las PIMs con Adogen 364 y Aliquat 336 son mucho más polares que las respectivas SIHMs, permite justificar la aproximación utilizada en el apartado anterior en el sentido de que los equilibrios de asociación en PIMs para estos extractantes son despreciables.

3.2 Diseño de una separación eficiente de Cd(II) y Zn(II)

En el presente trabajo se buscó aplicar los resultados obtenidos al evaluar la selectividad de los extractantes Adogen 364 y Aliquat 336 al desarrollo de una metodología que permita la separación eficiente de Cd(II) y Zn(II). La motivación para centrar parte de los esfuerzos de este trabajo en el desarrollo de dicha metodología es que, debido a la gran similitud en las propiedades químicas de ambas especies, hay escasez de estudios que reporten factores de separación importantes para Cd(II) y Zn(II) a bajas concentraciones o nivel de trazas, principalmente mediante el uso de PIMs y acarreadores básicos.

Como punto de partida, el desarrollo de esta metodología se hizo con el objeto de lograr la recuperación y separación de Cd(II) y Zn(II) a partir de una muestra con concentraciones equimolares de ambas especies. Por lo tanto, el procedimiento a desarrollar consistió de dos etapas. Ahora bien, según los resultados mostrados en la sección 3.1, sólo el sistema de membrana con Adogen 364 permite la recuperación cuantitativa de ambas especies después de 24 h. Por esta razón, se inició el desarrollo de la metodología buscando optimizar la selectividad de este acarreador, a fin de poder utilizarlo no sólo en la recuperación sino también en la separación de ambas especies.

3.2.1 Variación de la concentración de Adogen 364

Se probó el efecto de la variación en la concentración de Adogen 364 sobre la selectividad de la membrana. Se evaluaron dos niveles, uno alto y otro bajo (0,41 y 0,71 mmol/g membrana, respectivamente) con respecto a la concentración de extractante previamente ensayada (0,54 mmol/g membrana). En la figura 3.12 se muestran los perfiles de transporte obtenidos y los resultados del nivel medio de concentración para fines de comparación. El análisis de los perfiles 3.12a, b y c indica que la disminución en la concentración de Adogen 364 en la membrana es favorable para la selectividad, pues se obtiene alrededor de un 90 % de recuperación de Cd(II) después de 24 h, mientras que para el Zn(II) se logra apenas un 30 %. Por el contrario, cualitativamente se observa que un aumento en la concentración de extractante produce una mejora en el flujo de ambos metales a través de la membrana, al grado de que incluso el perfil de transporte del Zn(II) adquiere una forma exponencial, es decir que se vuelve transporte de tipo facilitado. Ambos efectos demuestran la importancia de la disponibilidad de sitios activos de extractante en la selectividad de estos sistemas, tal como lo han observado antes otros autores [61].

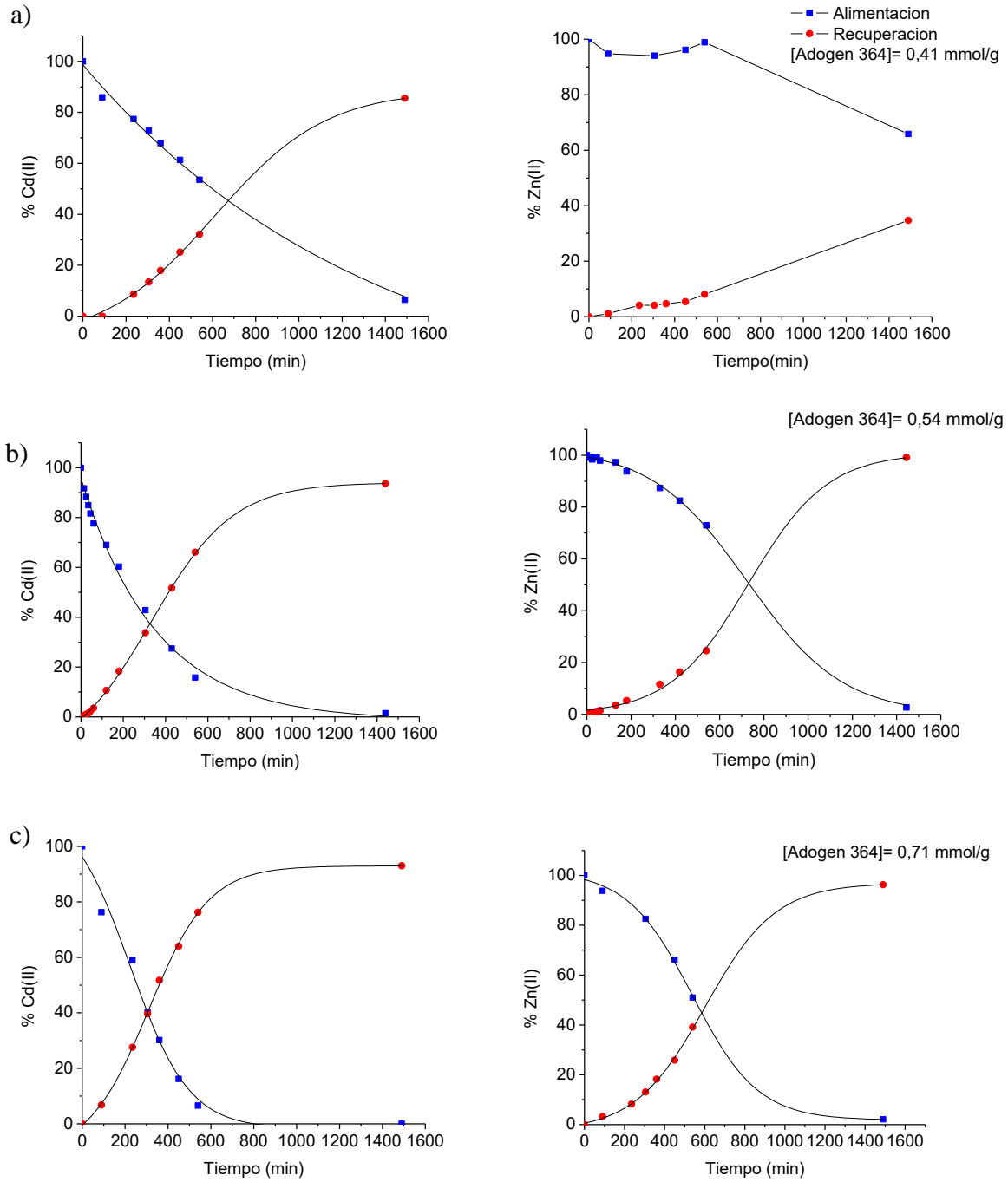


Figura 3.12 Perfiles del transporte competitivo Cd(II)/Zn(II) en membranas con a) 0,41, b) 0,54 y c) 0,71 mmol Adogen 364/g de membrana.

La membrana con una concentración de Adogen 364 de 0,41 mmol/g de membrana es la que presenta mayor selectividad en esta prueba, sin embargo, no permite aún una separación cuantitativa de Cd(II) y Zn(II). Ahora bien, los resultados presentados en la sección 3.1.1.4 sobre el transporte competitivo de Cd(II) y Zn(II) en un medio de NaCl con Aliquat 336, indican que dicho extractante posee una elevada selectividad hacia la especie Cd(II). En base a lo anterior y a los reportes de otros autores que indican la misma tendencia y magnitud de la selectividad hacia ambas especies en sistemas de SLM con el mismo acarreador y en un medio de alimentación de HCl [61], se propuso la adición de Aliquat 336 como agente co-extractante a la membrana con Adogen 364. Se espera que con dicha modificación ocurra una mejora significativa únicamente en el flujo de Cd(II). Los resultados de esta prueba se muestran en la siguiente sección.

3.2.2 Uso de Aliquat 336 como agente co-extractante en una membrana con Adogen 364
El uso de Aliquat 336 como agente co-extractante se evaluó mediante el efecto observado en el transporte competitivo de Cd(II) y Zn(II), al ensayar membranas con diferentes concentraciones de Aliquat 336 y una cantidad constante de Adogen 364, en particular se probaron membranas con 0,58 y 0,79 mmol Aliquat 336/g de membrana. La figura 3.13 muestra los resultados obtenidos para esta prueba. En las figuras 3.13a y b, es posible observar cómo aún con la concentración más baja de Aliquat 336 utilizada, se obtiene una mejora muy significativa en el perfil de transporte de ambos metales. El hecho de que también aumente el flujo de Zn(II) a través de la membrana puede deberse ya sea a la participación activa del Aliquat 336 en el transporte facilitado de este metal, o bien, a que ocurre una mejora de las propiedades mecánicas o de permeabilidad de la membrana debido a la capacidad de este acarreador para actuar también como plastificante. En la siguiente sección se analiza cuál de ambas causas explica el efecto observado por la adición de Aliquat 336 como agente co-extractante.

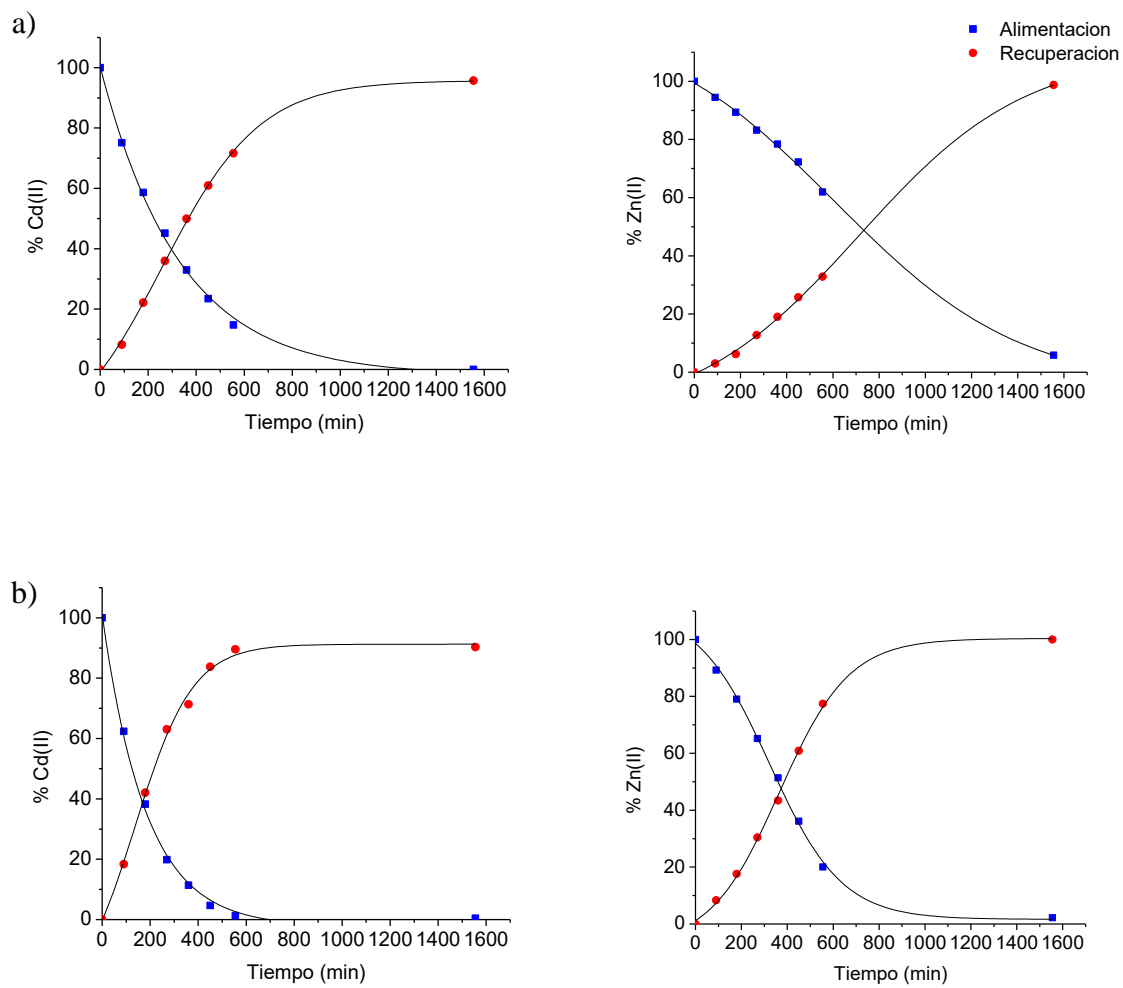


Figura 3.13 Perfiles de transporte competitivo Cd(II)/Zn(II) en membranas con 26 mg de Adogen 364/membrana y a) 0,58 y b) 0,79 mmol Aliquat 336/g de membrana. Disolución de alimentación: $[Cd(II)]_0=[Zn(II)]_0=1,3 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ en HCl 1 mol L⁻¹. Disolución de recuperación: buffer de MES 10⁻² mol L⁻¹ a pH=6.

3.2.3 Determinación de la naturaleza del efecto de Aliquat 336 como agente co-extractante
La siguiente prueba se realizó a fin de determinar la causa en la mejora del transporte de Cd(II) y Zn(II) por la adición de Aliquat 336 a membranas con Adogen 364. Una de las causas posibles se atribuye a la extracción eficiente de ambas especies metálicas por parte de la sal de amonio cuaternaria cuando la fuente de cloruros en la fase de alimentación cambia de NaCl a HCl. Por el contrario, la otra causa probable es que el efecto observado se deba únicamente a que la adición de Aliquat 336 incrementa la plasticidad en la membrana, pues es bien sabido que este extractante tiene propiedades de plastificante. Para ello, se estudió el transporte individual y competitivo de Cd(II) y Zn(II) en membranas que contenían únicamente Aliquat 336 como extractante, en un medio de alimentación de HCl 1 mol L⁻¹. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 3.14.

Las figuras 3.14 a, b y c evidencian que el Aliquat 336 funciona como un extractante muy efectivo para el transporte tanto individual como competitivo de Cd(II) y Zn(II), de tal forma que en todos los casos se obtienen porcentajes de recuperación mayores al 80 % después de 9 h de iniciado el experimento. La forma de todos los perfiles indica claramente la existencia de un proceso de transporte facilitado para ambos metales.

Si se comparan los perfiles de la figura 3.14c con los de la figura 3.2a y b (sección 3.1.1.1: transporte individual de Cd(II) y Zn(II) con Adogen 364), resulta evidente que la membrana con una concentración de 0,92 mmol/g de membrana Aliquat 336 permite un transporte más eficiente de Cd(II) y Zn(II) bajo las mismas condiciones, en comparación con la membrana que sólo contiene Adogen 364. De esta manera, el sistema de membrana con Aliquat 336 y disoluciones de HCl 1 mol L⁻¹ y buffer de MES 10⁻² mol L⁻¹ a pH₀=6 como medios de alimentación y recuperación, respectivamente, demuestra ser adecuado para la recuperación simultánea o individual de Cd(II) y Zn(II).

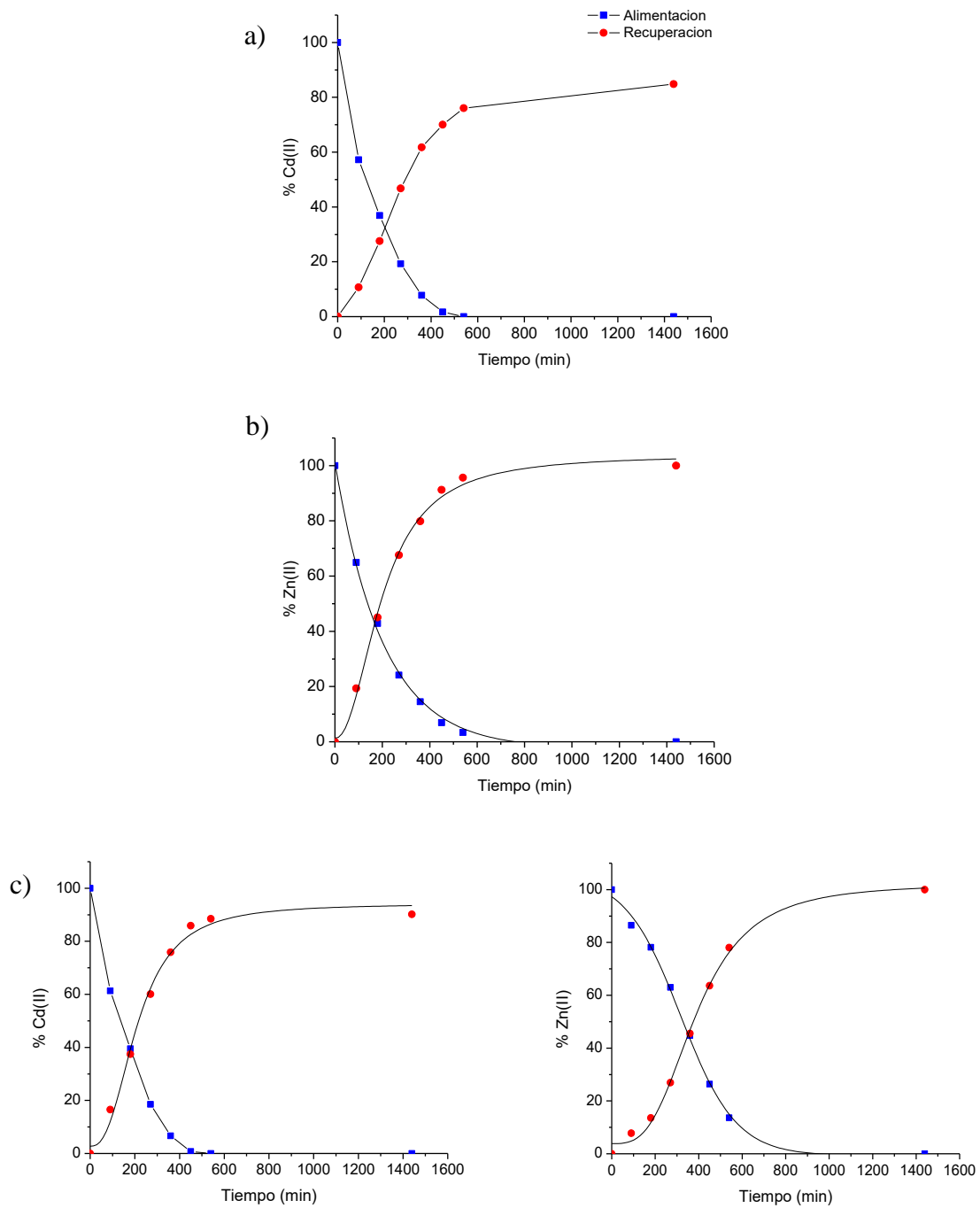


Figura 3.14 Perfiles del transporte individual de a) Cd(II), b) Zn(II) y c) competitivo Cd(II)/Zn(II) en membranas con Aliquat 336 (0,92 mmol /g de membrana) en un medio de HCl 1 mol L⁻¹ como fase de alimentación.

3.2.4 Separación de Cd(II) y Zn(II) en 2 etapas con membranas que contienen Aliquat 336. En base a los resultados de la serie de pruebas descritas previamente en la sección 3.2, se establecieron diferentes estrategias con la finalidad de encontrar las condiciones que permitieran desarrollar una metodología eficiente (en términos de obtener la mayor cuantitatividad en el menor tiempo posible) para la recuperación y posterior separación de Cd(II) y Zn(II). Los resultados obtenidos se analizan a continuación.

3.2.4.1 Etapa inicial con HCl 1 mol L⁻¹.

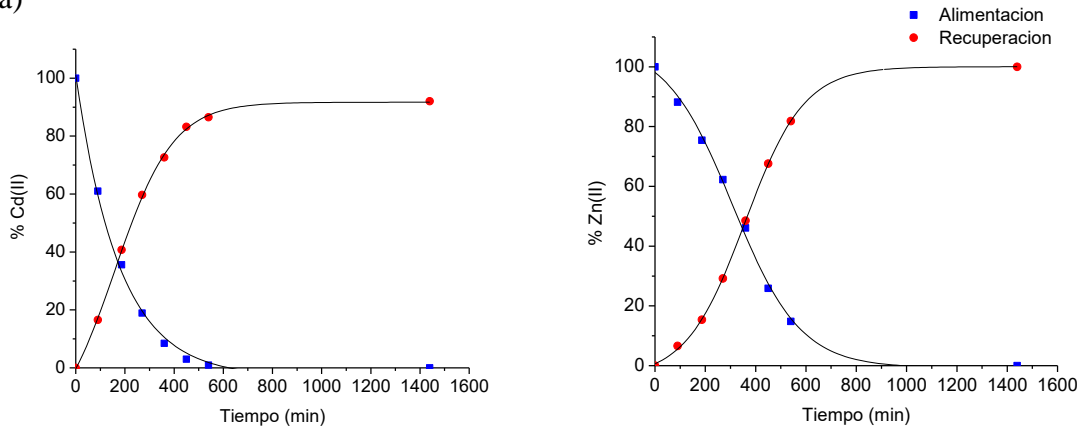
Los resultados de la sección 3.2.3 permitieron determinar que para lograr la recuperación de ambas especies metálicas en el menor tiempo posible el sistema más efectivo a utilizar durante la primera etapa de la metodología es el que utiliza una membrana con Aliquat 336 como extractante y HCl como fuente de cloruros en la fase de alimentación.

Por otra parte, los resultados mostrados en las figuras 3.4 y 3.5 (secciones 3.1.1.3 y 3.1.1.4: transporte individual y competitivo de Cd(II) y Zn(II) con Aliquat 336 en NaCl 1 mol L⁻¹) indican que es posible separar en un porcentaje mayor al 80% Cd(II) de Zn(II) al utilizar el sistema con Aliquat 336 como extractante y NaCl como fuente de cloruros en la fase de alimentación. Combinando ambos resultados previos, se probó entonces realizar un experimento de transporte en el que se utilizan las primeras condiciones para lograr la recuperación total de Cd(II) y Zn(II) en un medio de MES 10⁻² mol L⁻¹ y pH=6. Posteriormente, para la separación de ambas especies, dicha disolución se lleva a una concentración de [Cl⁻]= 1 mol L⁻¹ mediante la adición de NaCl y se utiliza entonces como fase de alimentación en un segundo proceso de transporte, en un sistema que también utiliza una membrana con Aliquat 336 como extractante y EDTA 10⁻² mol L⁻¹ como fase de recuperación.

Esta propuesta se piensa que es factible si se toma en cuenta que el MES es un compuesto que amortigua el pH en un valor constante de 6,0 sin ejercer efecto alguno sobre la especiación de los iones Cd(II) y Zn(II) en medio cloruros, pues se trata de una especie sin propiedades complejantes. Las figuras 3.15a y 3.15b muestran los perfiles de transporte competitivo de Cd(II) y Zn(II) bajo las condiciones arriba mencionadas para cada una de las dos etapas.

Etapa 1

a)



Etapa 2

b)

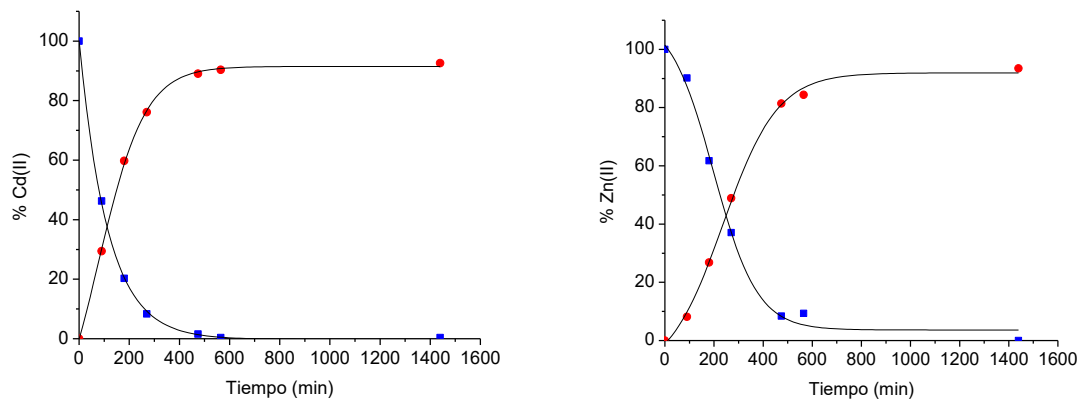


Figura 3.15 Perfiles del transporte competitivo de Cd(II) y Zn(II) en membranas con Aliquat 336 (0,92 mmol /g de membrana). a) Etapa 1: Disolución de alimentación: $[Cd(II)]_0=[Zn(II)]_0=1,3 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ en HCl 1 mol L^{-1} . Disolución de recuperación: buffer de MES $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ a pH=6. b) Etapa 2: Disolución de alimentación: disolución de recuperación de la etapa 1 llevada a $[Cl^-]=1 \text{ mol L}^{-1}$ con NaCl. Disolución de recuperación: EDTA $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.

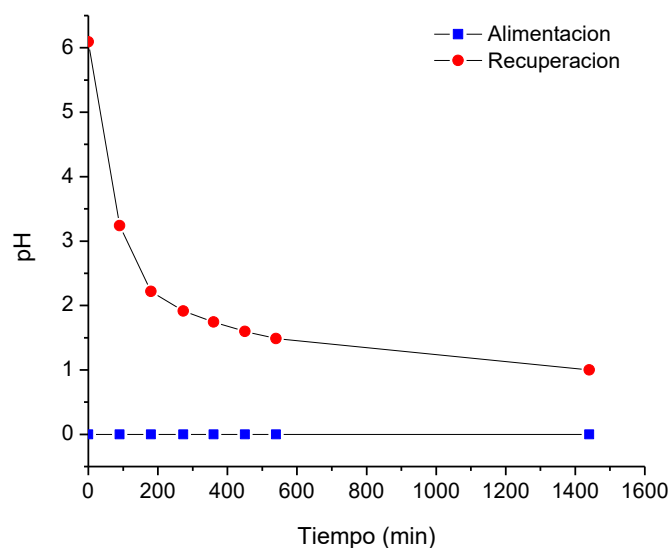


Figura 3.16 Perfiles de pH en función del tiempo para las fases de alimentación y recuperación en la 1era etapa del proceso de separación Cd/Zn. Disolución de alimentación: $[Cd(II)]_0=[Zn(II)]_0=1,3 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ en HCl 1 mol L⁻¹. Disolución de recuperación: buffer de MES 10⁻² mol L⁻¹ a pH=6.

Como se observa en la Figura 3.15a, el resultado en la primer etapa del proceso es la recuperación de más del 90 % de ambos metales después de 1440 min (24 h), tal como se había previsto. Para la segunda etapa del proceso, los perfiles de la figura 3.15b indican que, al igual que en la primera, se logra alrededor del 90 % de recuperación de Cd(II) y Zn(II) luego de 24 h, este último resultado es opuesto a lo esperado y significa que la separación deseada no puede lograrse por esta vía. Estos resultados se pueden explicar si se asume un co-transporte de HCl en la primera etapa de la metodología.

La Figura 3.16 muestra el perfil de pH en función del tiempo para el experimento de transporte correspondiente a la recuperación cuantitativa de Cd(II) y Zn(II) (Etapa 1), en ella es posible identificar que el pH de la fase de recuperación varía drásticamente, tomando valores de pH cercanos a 1 después de 24 h, aun cuando el pH inicial correspondía a 6,0 en presencia del amortiguador MES. Lo anterior significa que hay un flujo muy elevado de HCl a través de la membrana con Aliquat 336. Este efecto no se observó en los experimentos de transporte que emplean membranas con Adogen 364, pues en esos casos el valor del pH de la fase de recuperación no varía en más de una unidad en el transcurso de 24 h. La alta cantidad de HCl que se transporta hacia la fase de recuperación durante la 1era etapa del proceso, permite nuevamente la recuperación casi total de ambos metales en la segunda etapa del proceso.

Con base en dichos resultados se determinó aumentar la concentración del buffer en la solución de recuperación de la primera etapa, no obstante experimentos preliminares de transporte competitivo Cd(II)/Zn(II) para los que la fase de alimentación fue preparada con un medio de MES 10^{-2} mol L⁻¹ a pH=6 en NaCl 1 mol L⁻¹ y la fase de recuperación con EDTA 10^{-2} mol L⁻¹, mostraron que bajo tales condiciones se inhibe casi por completo el transporte de ambos metales. Dicho resultado se atribuye al gradiente existente de pH_{inicial} entre las soluciones de alimentación y recuperación bajo estas condiciones (pH_{inicial, Alimentación} > pH_{inicial, Recuperación}), ya que como lo indican los resultados de esta sección, el co-transporte de HCl favorece el transporte de Cd(II) y Zn(II). Por tanto, se optó por diseñar una metodología diferente para lograr la recuperación y separación de Cd(II) y Zn(II), misma que se describe en la siguiente sección.

3.2.4.2 Etapa inicial con NaCl 1 mol L⁻¹.

Los resultados obtenidos en el apartado anterior condujeron a rediseñar la estrategia de la separación Cd(II)/Zn(II) empleando condiciones que, durante la primera etapa del proceso, no implicaran el uso de HCl ni de compuestos amortiguadores del pH en las fases de alimentación y recuperación, respectivamente, de tal forma que se evite el transporte de HCl a través de membranas con Aliquat 336.

De esta manera, se partió de una disolución de alimentación $1,3 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ de Cd(II) y Zn(II) en NaCl 1 mol L⁻¹, una disolución de recuperación de EDTA 10^{-2} mol L⁻¹ y una membrana con Aliquat 336 (0,92 mmol/g de membrana), que son las condiciones bajo las que, según los resultados de la sección 3.1.1.4 (transporte competitivo de Cd(II) y Zn(II) con Aliquat 336), se sabe que el transporte de Cd(II) y Zn(II) da lugar a la recuperación del 100% de Cd(II) y 20 % de Zn(II) al cabo de 24 h, permitiendo entonces la separación de ambas especies en un factor de 5:1 (Cd:Zn).

Una vez concluida la primera etapa del proceso, se retiró la fase de recuperación de la celda de transporte y se colocó una nueva fase de recuperación, compuesta por una disolución buffer de MES 10^{-2} mol L⁻¹ a pH=6,0, al mismo tiempo que la fase de alimentación del proceso anterior se acidifica hasta llegar a una concentración 1 mol L⁻¹ de HCl. En esta metodología, a diferencia de la anterior, se plantea la separación de Cd(II) y Zn(II) a través de 2 procesos de recuperación secuenciales. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 3.17.

Etapa 1

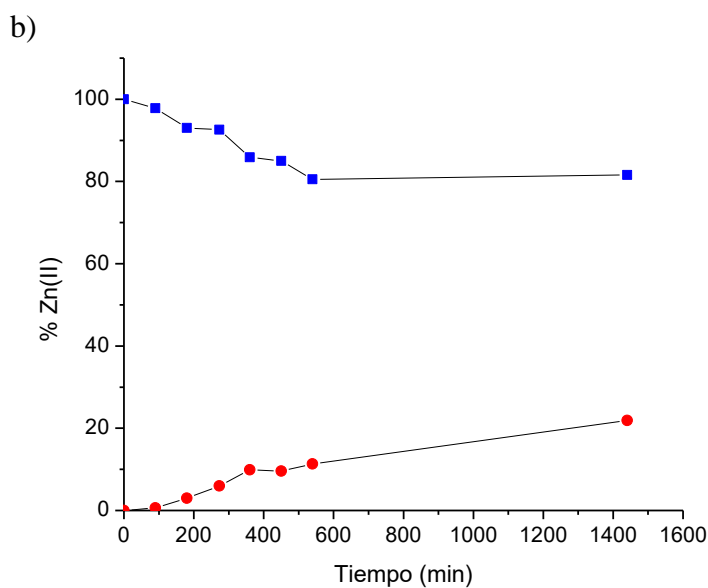
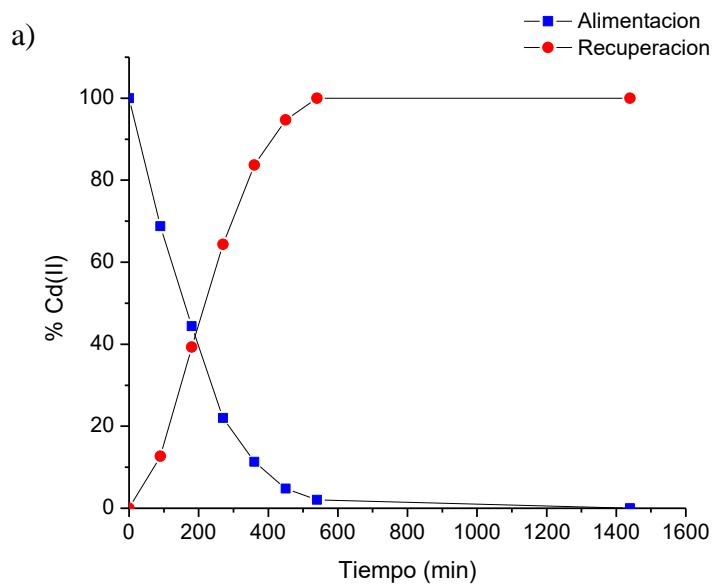


Figura 3.17 Perfiles del transporte competitivo de a) Cd(II) y b) Zn(II) en membranas con Aliquat 336 (0,92 mmol /g de membrana). Etapa 1: Disolución de alimentación: $[Cd(II)]_0=[Zn(II)]_0=1,3 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ en NaCl 1 mol L^{-1} . Disolución de recuperación: EDTA $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.

Etapa 2

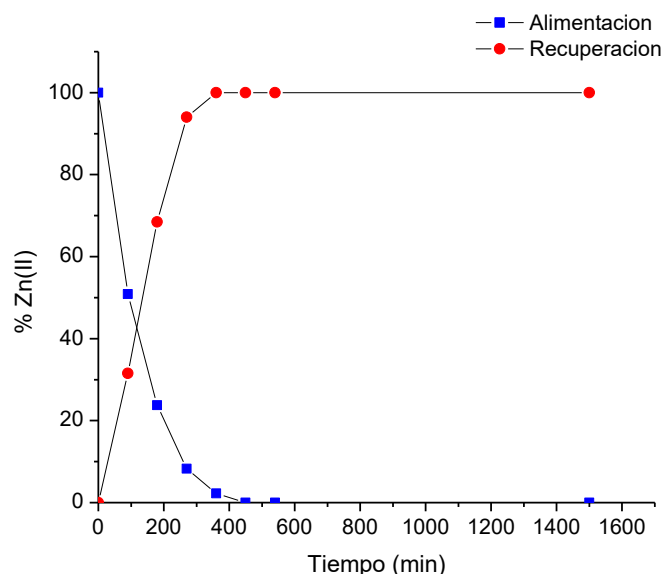


Figura 3.18 Perfil del transporte individual de Zn(II) en membranas con Aliquat 336 (0,92 mmol /g de membrana) durante la Etapa 2: Disolución de alimentación: disolución de alimentación de la etapa 1 acidificada con HCl hasta una concentración 1 mol L⁻¹. Disolución de recuperación: buffer de MES 10⁻² mol L⁻¹ a pH=6.

La figura 3.17a muestra que después de 24 h de transcurrida la primera etapa del proceso se obtiene un 100 % de Cd(II) y alrededor de un 20 % de Zn(II) en la fase de recuperación. Es posible notar a partir de los mismos perfiles de transporte, que este proceso podría ser mejorado si el tiempo del experimento se redujera de 24 a 9 h, pues habiendo transcurrido dicho tiempo ya se tiene el 100 % de recuperación de Cd(II), mientras que el de Zn(II) ha llegado sólo al 10 %, es decir, en ese momento ya se alcanzó el mayor factor de separación posible para ambos metales, que es de 10:1 (Cd:Zn). Por su parte, en la figura 3.18 se puede observar que la segunda etapa del proceso permite la recuperación del 100 % del Zn(II) remanente en la fase de alimentación en tan sólo 9 h, de tal forma que se comprueba que mediante esta metodología sí es posible lograr la separación de ambas especies metálicas, mediante la recuperación secuencial de las mismas, en un proceso en dos etapas. Los resultados de la presente sección indican que en este trabajo se ha logrado desarrollar una metodología que podría utilizarse para la separación del Cd(II) y Zn(II) provenientes de una muestra real sometida a un tratamiento adecuado, similar al descrito por otros autores [56, 58-60] pero que hasta la fecha no se ha realizado con sistemas de PIMs.

3.3 Optimización del transporte y extracción de Fe(III)

3.3.1 Transporte de Fe(III) en membranas con Adogen 364 y Aliquat 336

Para el estudio del transporte y extracción de Fe(III) se emplearon los extractantes comerciales Adogen 364 (amina terciaria) y Aliquat 336 (sal de amonio cuaternaria) como acarreadores. Como punto de partida se utilizaron membranas con la misma composición que aquellas utilizadas en la sección 3.1.1, mientras que para las fases de alimentación y recuperación se emplearon disoluciones de $[\text{Fe(III)}]_0 = 1,3 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ en $\text{HCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$ y de $\text{MES } 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ a $\text{pH}_0 = 6,0$, respectivamente. En la figura 3.19 se muestran los resultados obtenidos para cada extractante al trabajar bajo estas condiciones.

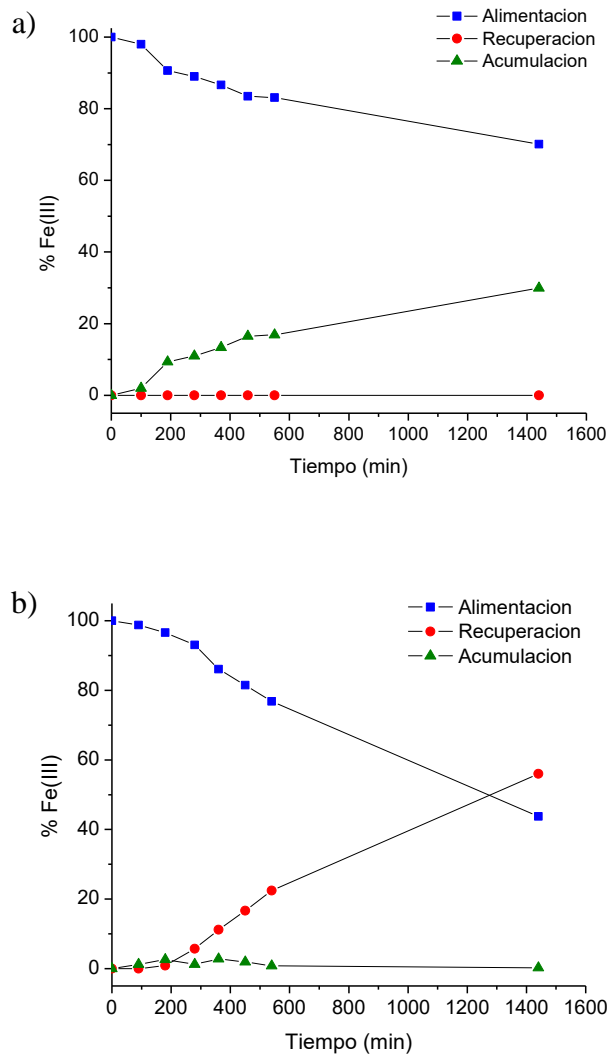


Figura 3.19 Perfiles de transporte de Fe(III) empleando el sistema de membrana con a) Adogen 364 y b) Aliquat 336.

En la figura 3.19a se observa que el sistema que utiliza Adogen 364 permite una extracción de alrededor del 25 % de Fe(III) después de 24 h de que inició el experimento. Por otra parte, la figura 3.19b muestra que el sistema que emplea Aliquat 336 como acarreador permite la recuperación, o transporte, de un 60 % del Fe(III) inicial después del mismo lapso. De esta manera, tenemos que a pesar de la pequeña diferencia estructural entre ambos extractantes, cada uno presenta un comportamiento muy diferente, siendo el Adogen 364 ideal para la extracción y retención de Fe(III) en la membrana y el Aliquat 336 más apropiado para la recuperación o transporte de dicho metal.

3.3.2 Variación de la concentración de extractante

Con el fin de obtener el mayor porcentaje posible en la extracción de Fe(III) se realizaron pruebas utilizando una membrana con una concentración mayor de Adogen 364 a la utilizada previamente. Este estudio no se realizó para el caso de la membrana con Aliquat 336 pues ésta ya posee la cantidad máxima de extractante que soporta sin que se presenten fenómenos de exudación. En la figura 3.20 se muestra una comparación de los porcentajes de acumulación de Fe(III) en la membrana al emplear 0,54 y 0,92 mmol de Adogen 364/g de membrana.

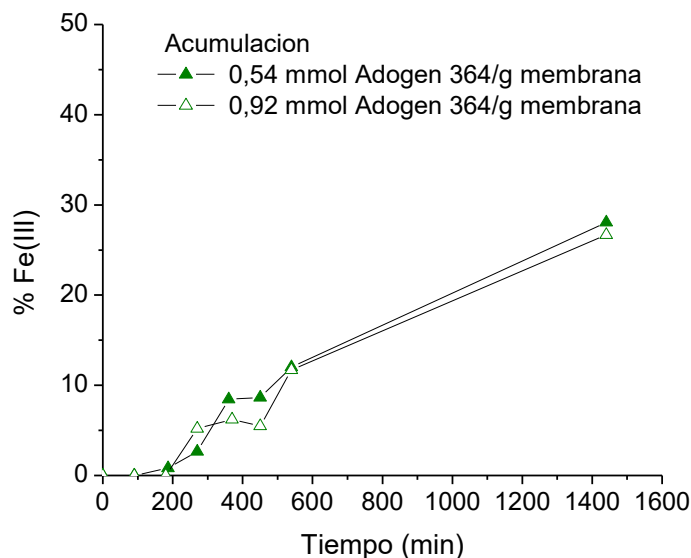


Figura 3.20 Perfiles de acumulación de Fe(III) empleando membranas con diferentes concentraciones de Adogen 364. Se utilizó una disolución $1,3 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ de Fe(III) en HCl 1 mol L⁻¹ como fase de alimentación y una disolución amortiguadora de MES 10^{-2} mol L⁻¹ a pH=6 como fase de recuperación.

Los perfiles de acumulación de Fe(III) en la membrana mostrados en la figura 3.20 hacen evidente el hecho de que un aumento considerable en la concentración de Adogen 364 no tienen un efecto significativo en el porcentaje de extracción de Fe(III) bajo estas condiciones. No se probaron incrementos mayores en la concentración de Adogen 364 pues después de rebasar los 0,92 mmol de Adogen 364/g de membrana se observó que ocurre la exudación del acarreador, hecho que revela la incapacidad del soporte polimérico para integrarlo en su estructura debido a su alta concentración.

3.3.3 Variación de la concentración de HCl en la fase de alimentación

Debido a que, como lo muestran los resultados de la sección anterior, el incremento en la concentración de acarreador no tiene un efecto importante en la mejora del proceso de extracción de Fe(III), se probó el efecto del incremento en la concentración de Cl^- , pues es bien sabido que el gradiente de concentración de dichos iones entre las fases de alimentación y recuperación, es una de las fuerzas motrices más importantes en los procesos de transporte con membranas que contienen acarreadores básicos como las aminas y las sales de amonio cuaternarias.

La figura 3.21 muestra, de manera comparativa, los perfiles de transporte de Fe(III) en membranas con Adogen 364 y Aliquat 336 respectivamente, cuando se emplean concentraciones de HCl 1 y 3 mol L^{-1} en la fase de alimentación. Es posible observar en las figuras 3.21a y b cómo el aumento en la concentración de Cl^- favorece significativamente el porcentaje de Fe(III) extraído o recuperado, según el acarreador empleado. Para ambos extractantes se tiene que a las 9 h de iniciado el experimento ya no hay Fe(III) presente en la fase de alimentación cuando la concentración inicial de HCl en la misma es 3 mol L^{-1} .

Es interesante hacer notar que a pesar de que la composición de las fases acuosas es muy diferente a la empleada en los primeros ensayos de transporte de este metal, se mantiene la diferencia en el comportamiento de ambos extractantes, es decir, la membrana con Adogen 364 sigue reteniendo al Fe(III), mientras que la membrana con Aliquat 336 presenta porcentajes de acumulación en membrana siempre menores al 20 % y por consiguiente, un 100 % de recuperación del metal después de transcurridas 24 h. De esta manera se confirma que la diferencia antes mencionada en el comportamiento de cada extractante se debe a la naturaleza del mismo más que a la composición de las fases acuosas utilizadas.

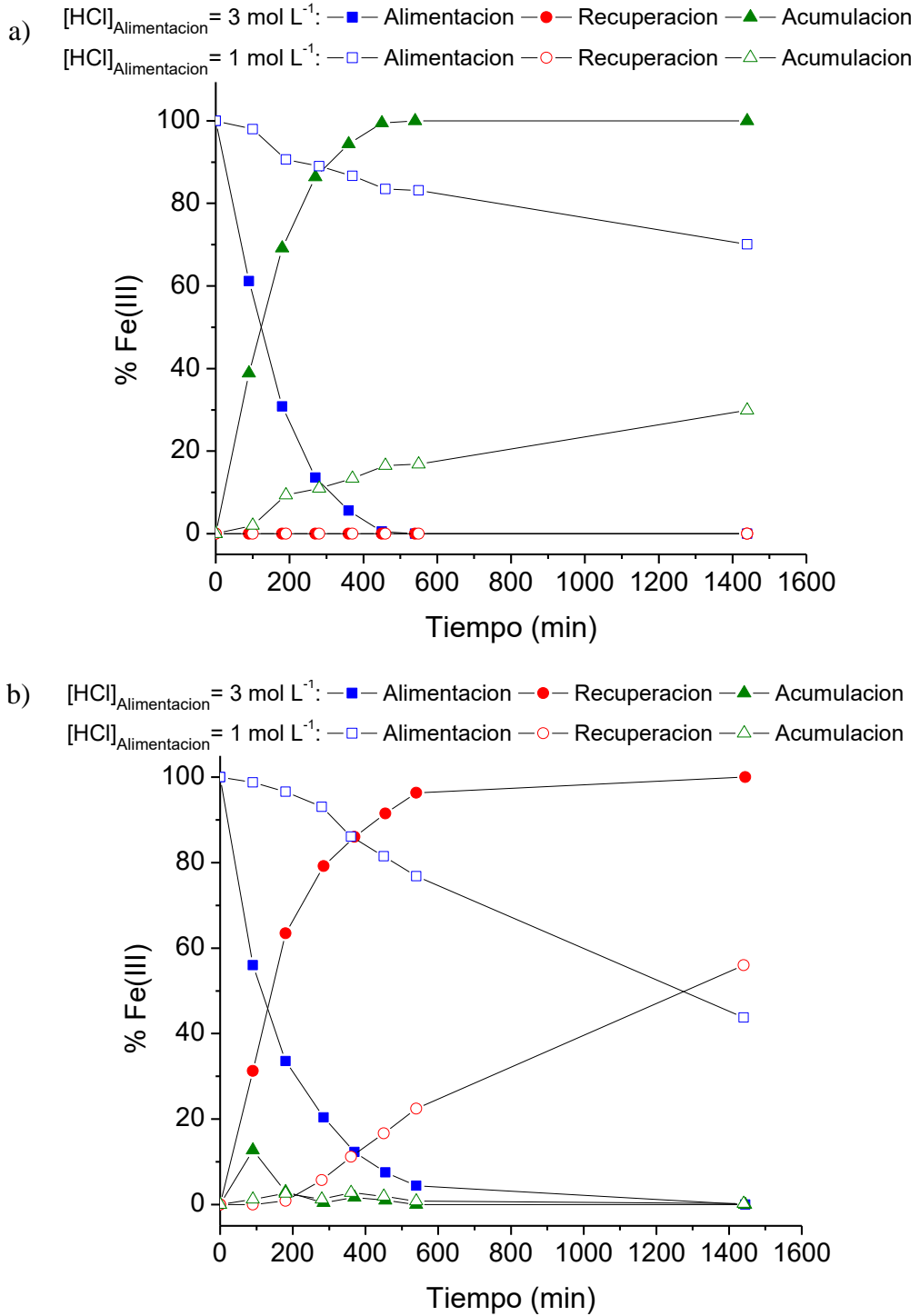


Figura 3.21 Perfiles de transporte de Fe(III) empleando el sistema de membrana con a) Adogen 364 y b) Aliquat 336 a dos concentraciones diferentes de HCl en la disolución de alimentación.

En la figura 3.22a y b se muestran imágenes que revelan el aspecto físico de las membranas con Adogen 364 y Aliquat 336, respectivamente, después de 24 h de transporte de Fe(III) cuando la fase de alimentación tiene una composición inicial de HCl 3 mol L⁻¹. En dichas imágenes se hace evidente la diferencia antes mencionada sobre el comportamiento de ambos acarreadores, pues mientras ambas membranas son transparentes en un inicio, las que contienen Adogen 364 adquieren una coloración naranja intensa como consecuencia de que logran extraer y acumular el 100 % del Fe(III) presente inicialmente en la disolución de alimentación. Por su parte, la membrana con Aliquat 336 no retiene al Fe(III), pues permite el transporte del 100 % del metal y por lo tanto no presenta cambios en su coloración.

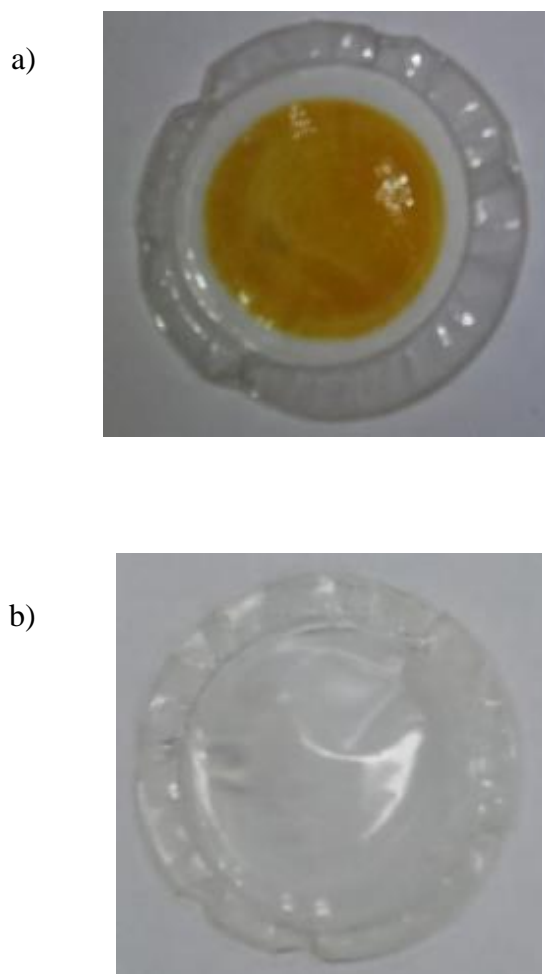


Figura 3.22 Membranas con a) Adogen 364 y b) Aliquat 336 después de 24 h de transporte de Fe(III). Disolución de alimentación: Fe(III) $1,3 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ en HCl 3 mol L⁻¹. Disolución de recuperación: buffer de MES 10^{-2} mol L⁻¹ a pH₀=6.

Además de representar el factor clave en la optimización de los procesos de extracción y transporte de Fe(III), el efecto del aumento en la concentración de HCl en la fase de alimentación desde un valor de 1 hasta 3 mol L⁻¹ otorga información importante sobre los mecanismos de extracción y transporte que tienen lugar con ambos acarreadores. Por ejemplo, según el diagrama de la figura 3.23, el resultado directo del aumento en la concentración de HCl en la fase de alimentación es el incremento en la abundancia de la especie FeCl₄⁻, misma que es considerada por otros autores [7, 78] como la responsable del transporte de Fe(III) con acarreadores básicos. En este sentido, es necesario tomar en cuenta que a pesar de que la abundancia de dicha especie es menor a 1 % en un medio con una concentración de 3 mol L⁻¹ de iones cloruro, es posible la extracción de la misma si se considera que como consecuencia de dicho proceso ocurre el desplazamiento del equilibrio hacia su formación en la fase de alimentación.

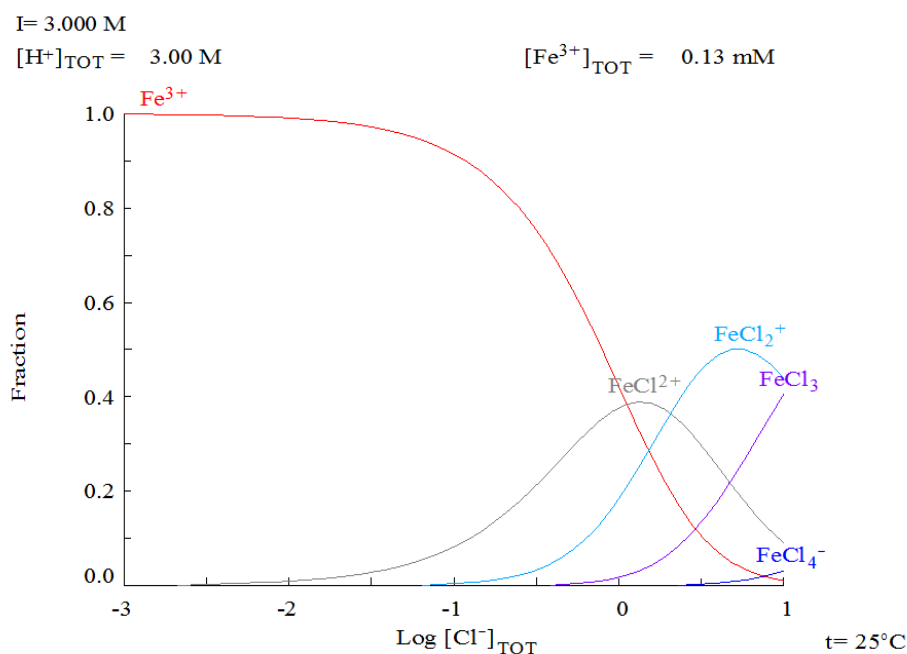


Figura 3.23 Diagrama de abundancia relativa de especies de Fe(III) en función de la concentración de Cl⁻.

Adicionalmente y a fin de explicar la diferencia en el comportamiento de ambos extractantes, se procedió a monitorear el pH a lo largo del proceso de transporte de Fe(III) para cada tipo de membrana. En la figura 3.24 se muestran los perfiles correspondientes de pH en función del tiempo, mismos que indican que el pH en la fase de recuperación varía en menos de una unidad a lo largo de 24 h en el sistema que utiliza la membrana con Adogen 364. Por el contrario, para el sistema con Aliquat 336, el perfil de pH en función del tiempo muestra que este parámetro pasa de un valor inicial de 6,0 hasta 0,5 después de 24 h.

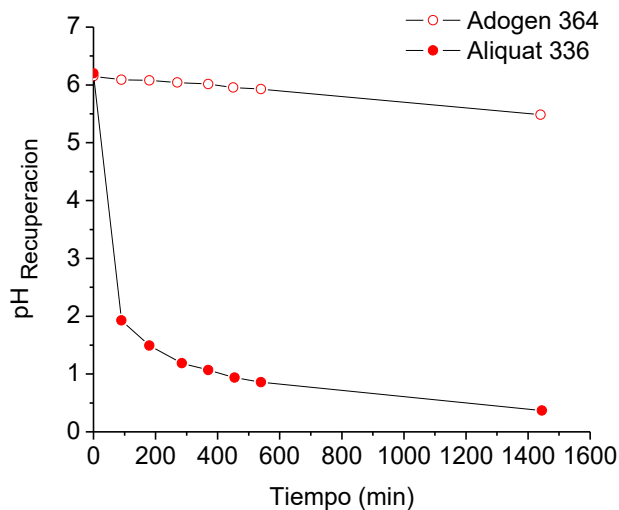


Figura 3.24 Perfiles de pH Recuperación en función del tiempo para sistemas de membrana con Adogen 364 y Aliquat 336, cuando se utilizó una disolución $1,3 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ de Fe(III) en HCl 3 mol L⁻¹ como fase de alimentación y una disolución amortiguadora de MES 10^{-2} mol L⁻¹ a pH₀=6 como fase de recuperación.

Estos resultados permiten afirmar que el aumento en el gradiente de HCl entre las fases de alimentación y recuperación favorece el proceso de extracción del metal debido a que existe un proceso de co-transporte de HCl acoplado al transporte de Fe(III) a través de la membrana, mismo que actúa como una de las fuerzas impulsoras del proceso. Para el caso del sistema con Adogen 364, el complejo extraído ($R_3NHFeCl_4$) es muy estable y al no disociarse, el metal se acumula en la membrana, lo que tiene por consecuencia una menor movilidad del acarreador al interior de la misma y con ello una disminución en el porcentaje de co-transporte de HCl.

Por otra parte, además de que el sistema de PIMs con Aliquat 336 posee una mayor concentración de extractante, según los resultados de la sección 3.1.4 dicho sistema posee además un valor de constante dieléctrica, y por tanto, una polaridad mucho mayor que la del sistema de PIMs con Adogen 364. Así, el sistema de PIMs con Aliquat 336 promueve a un grado mucho mayor la disociación del complejo extraído (R_4NFeCl_4), siendo esta la causa de que este sistema sí permita el transporte y no sólo la extracción de Fe(III). De la misma manera se explica que en dicho sistema haya un porcentaje mucho más elevado de co-transporte de HCl. La figura 3.25 muestra un esquema representativo de los mecanismos propuestos de extracción y transporte de Fe(III) con ambos acarreadores.

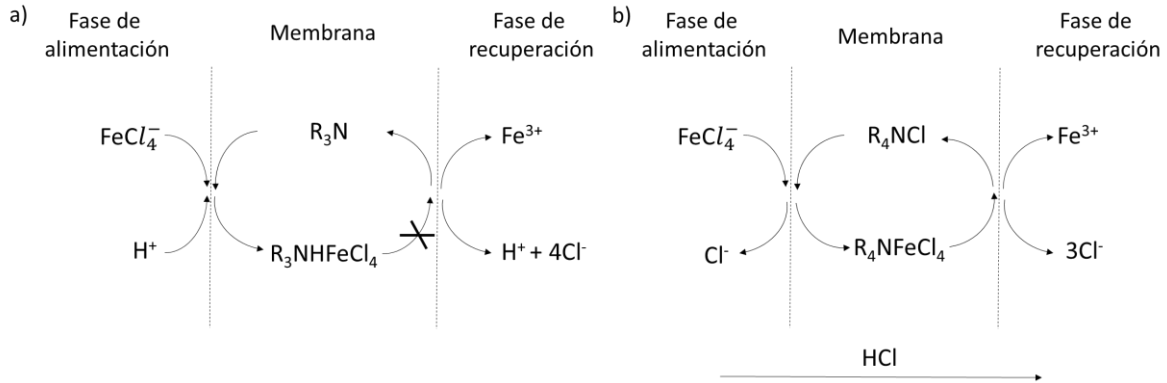


Figura 3.25 Esquemas del mecanismo de transporte de Fe(III) y co-transporte de HCl con a) Adogen 364 y b) Aliquat 336.

3.3.4 Formación y caracterización de NPs de Fe

La sección de las membranas cargada con Fe(III) bajo las condiciones optimizadas de extracción con Adogen 364, fue sometida a un tratamiento térmico a diferentes temperaturas en atmósfera inerte. En la figura 3.26 es posible observar el patrón de difracción de rayos X para el producto obtenido en cada uno de los casos mencionados, a su vez en la tabla 3.6 se indica un resumen de la información contenida en dicha figura. Según la información proporcionada en la tabla 3.6, no fue posible identificar las fases presentes de hierro en el producto del tratamiento a 300 °C, probablemente debido a la pirrólisis incompleta del soporte polimérico y a la baja cantidad de Fe(III) contenida antes del tratamiento térmico dentro de la membrana. No obstante, a 600 °C se observa la presencia de hierro metálico (α -Fe) y a 900 °C se tiene que además de esta fase hay también presente cementita (Fe_3C), posiblemente recubriendo a las partículas de hierro metálico previamente formadas.

Tabla 3.6 Fases presentes en los productos del tratamiento térmico de PIMs con Fe(III) a diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	Fases observadas
900	α -Fe Fe_3C Fe_3O_4
600	α -Fe Fe_3O_4
300	-

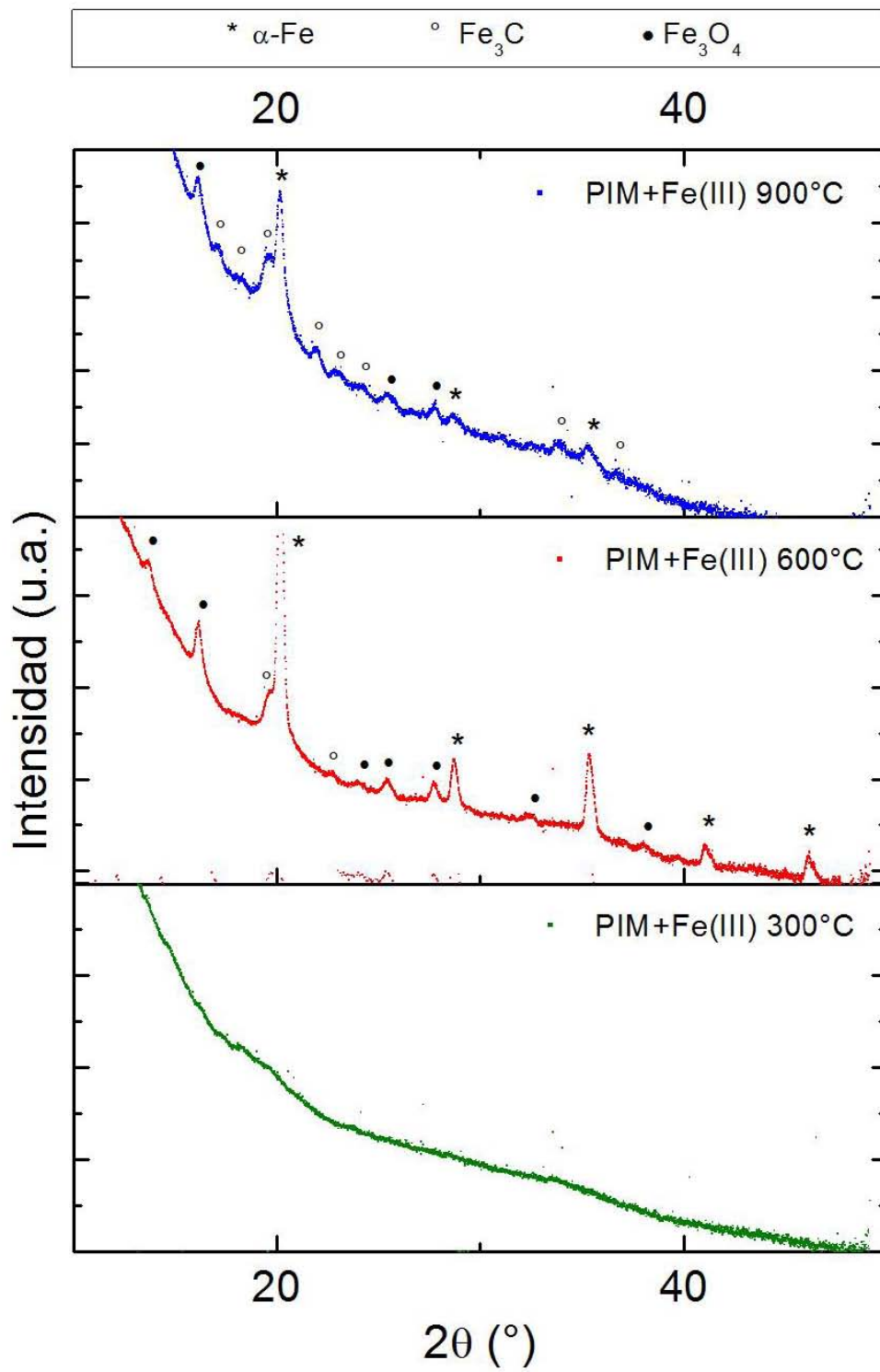


Figura 3.26 Patrones de difracción de rayos X para los productos del tratamiento térmico de PIMs con Adogen 364 y Fe(III) a 300, 600 y 900 °C en atmósfera inerte.

El producto de la pirrólisis a 900 °C de PIMs cargadas con Fe(III) fue analizado por microscopía electrónica, en las figuras 3.27a y b se muestran imágenes representativas obtenidas por SEM y TEM, respectivamente. En la figura 3.27a es posible observar partículas de forma esférica con un diámetro del orden de 200-300 nm, los puntos brillantes en la imagen corresponden probablemente a partículas que contienen hierro. Por su parte, la figura 3.27b permite observar con mayor claridad que la estructura del producto de la pirrólisis a 900 °C corresponde a nanopartículas de α -Fe y/o Fe_3C , ocluidas dentro de esferas porosas de carbono. En la figura 3.27c se muestra la distribución de tamaño de dichas partículas, misma que indica que corresponde a 25 ± 11 nm.

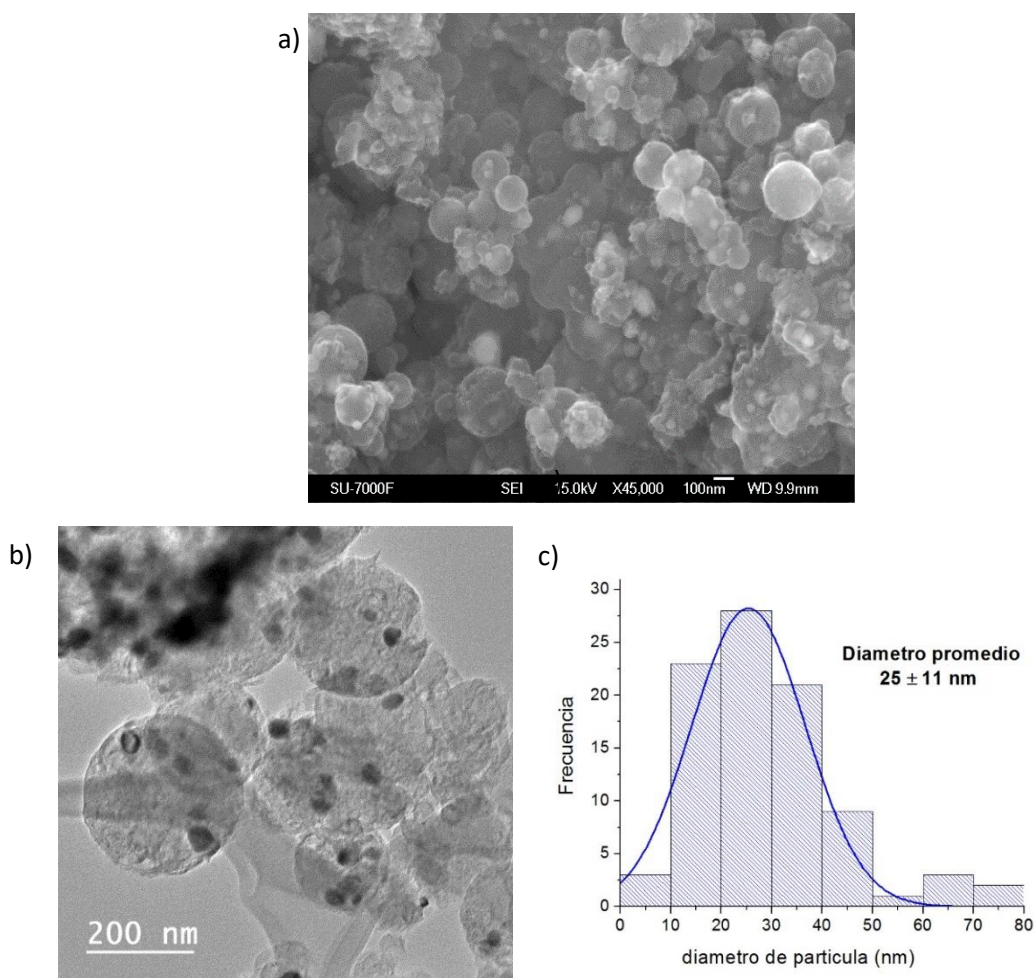


Figura 3.27 Imágenes de a) SEM, b) TEM y c) distribución de tamaño de las partículas formadas en el material obtenido por el tratamiento a 900°C de PIMs cargadas con Fe(III).

CONCLUSIONES

Mediante el transporte individual y competitivo de las diferentes especies metálicas, se encontró que tanto en los sistemas de membrana que utilizan Adogen 364, como en los que emplean Aliquat 336 como acarreador, se tiene el siguiente orden de selectividad: Cd(II)>Zn(II)>Pb(II). Además, se determinó que mientras Cd(II) y Zn(II) presentan un transporte de tipo facilitado en las membranas con Adogen 364, sólo Cd(II) lo hace para las membranas con Aliquat 336 a un grado apreciable.

La combinación de los resultados experimentales de extracción líquido-sólido con los de transporte, permitieron identificar que en el caso concreto de la selectividad hacia Cd(II) y Zn(II) en el sistema de membrana con Adogen 364, dicho parámetro se ve influenciado principalmente por los valores de $\log K_{Ext}$ para cada metal, y debido a ello también por la disponibilidad de sitios activos de extractante en la membrana. Por otra parte, se estableció que para el caso de las membranas con Aliquat 336, los factores determinantes en la selectividad van desde la formación de especies no extraíbles hasta posibles impedimentos en la cinética de las reacciones interfaciales de extracción. Al mismo tiempo, el modelado de los equilibrios de extracción de Cd(II) y Zn(II) fue posible debido a que los experimentos de EIS permitieron confirmar, a través de la comparación de los valores de constante dieléctrica (ϵ_r) para PIMs y SIHMs con Adogen 364 y Aliquat 336, la ausencia de equilibrios de asociación de los acarreadores en PIMs.

Con base en los perfiles de transporte obtenidos al estudiar la selectividad de Adogen 364 y Aliquat 336 hacia Cd(II), Pb(II) y Zn(II), fue posible desarrollar una metodología eficiente para lograr la recuperación y separación cuantitativa de Cd(II) y Zn(II) en 2 etapas, a partir de una muestra sintética. Además, se encontró que la naturaleza de la fuente de cloruros (HCl o NaCl) presente en la fase de alimentación juega un papel determinante en el mecanismo de transporte de Zn(II) a través de membranas que contienen Aliquat 336 como acarreador.

Se logró optimizar el porcentaje de transporte y extracción de Fe(III) en membranas con Aliquat 336 y Adogen 364, respectivamente. Se observó que para estos sistemas el gradiente en la concentración de Cl^- tiene un efecto más significativo sobre el transporte y extracción que la variación en la concentración de extractante en la membrana. A su vez, se determinó que el factor crucial para la retención o no del metal por parte de la membrana depende del valor de ϵ_r de la misma. Se demostró además la posibilidad de la producción *in-situ* de nanopartículas de hierro soportadas en carbón, por medio del tratamiento térmico en atmósfera inerte de materiales a base de PIMs cargados previamente con sales de Fe(III).

BIBLIOGRAFÍA

1. Chap. 29 - Zinc, Cadmium and Mercury. Chemistry of the Elements (Second Edition). Oxford: Butterworth-Heinemann; 1997. p. 1201-26.
2. Jha MK, Kumar V, Singh RJ. Review of hydrometallurgical recovery of zinc from industrial wastes. Resources, Conservation and Recycling. 2001;33(1):1-22.
3. de Gyves J, Rodríguez de San Miguel E. Metal Ion Separations by Supported Liquid Membranes. Industrial & Engineering Chemistry Research. 1999;38(6):2182-202.
4. Nghiem L, Mornane P, Potter I, Perera J, Cattrall R, Kolev S. Extraction and transport of metal ions and small organic compounds using polymer inclusion membranes (PIMs). Journal of Membrane Science. 2006;281(1-2):7-41.
5. Jha MK, Kumar V, Jeong J, Lee J-c. Review on solvent extraction of cadmium from various solutions. Hydrometallurgy. 2012;111-112:1-9.
6. Jha MK, Kumar V, Singh RJ. Solvent Extraction of Zinc from Chloride Solutions. Solvent Extraction and Ion Exchange. 2002;20(3):389-405.
7. Mishra RK, Rout PC, Sarangi K, Nathsarma KC. Solvent extraction of Fe(III) from the chloride leach liquor of low grade iron ore tailings using Aliquat 336. Hydrometallurgy. 2011;108(1-2):93-9.
8. Li X, Elliott DW, Zhang W. Zero-Valent Iron Nanoparticles for Abatement of Environmental Pollutants: Materials and Engineering Aspects. Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences. 2006;31(4):111-22.
9. Xu P, Zeng GM, Huang DL, Feng CL, Hu S, Zhao MH, et al. Use of iron oxide nanomaterials in wastewater treatment: a review. The Science of the total environment. 2012;424:1-10.
10. Cadmium (Cd) [16/07/2016]. Disponible en: <http://www.lenntech.com/periodic/elements/cd.htm>.
11. All the information on Cadmium - Applications [16/07/2016]. Disponible en: <http://www.cadmium.org/cadmium-applications>.
12. Cadmium [16/07/2016]. Disponible en: <http://www.chemistryexplained.com/elements/A-C/Cadmium.html>.
13. Pinot F, Kreps SE, Bachelet M, Hainaut P, Bakonyi M, Polla BS. Cadmium in the Environment: Sources, Mechanisms of Biototoxicity, and Biomarkers. Reviews on Environmental Health. 2000;15(3):299.
14. Zinc Statistics and Information [16/07/2016]. Disponible en: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/zinc/>.
15. Zinc Recycling [16/07/2016]. Disponible en: <http://www.galvanizeit.org/hot-dip-galvanizing/what-is-zinc/zinc-recycling>.

16. Zinc: Applications [17/07/2016]. Disponible en: <http://nautilus.fis.uc.pt/st2.5/scenes-e/elem/e03030.html>.
17. Zinc — Health Professional Fact Sheet [17/07/2016]. Disponible en: <https://ods.od.nih.gov/factsheets/Zinc-HealthProfessional/>.
18. Nordqvist J. Zinc: Recommended Intake, Sources and Deficiency: Medical News Today. MediLexicon International; [17/07/2016]. Disponible en: <http://www.medicalnewstoday.com/articles/263176.php?page=2>.
19. Chap. 10 - Germanium, Tin and Lead. Chemistry of the Elements (Second Edition). Oxford: Butterworth-Heinemann; 1997. p. 367-405.
20. Chap. 25 - Iron, Ruthenium and Osmium. Chemistry of the Elements (Second Edition). Oxford: Butterworth-Heinemann; 1997. p. 1070-112.
21. Office of Dietary Supplements - Dietary Supplement Fact Sheet: Iron [16/07/2016]. Disponible en: <https://ods.od.nih.gov/factsheets/Iron-HealthProfessional/#h8>.
22. Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994, "Salud ambiental, Agua para uso y consumo humano-límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización" [citado el 16/07/2016]. Disponible en: <http://www.salud.gob.mx/unidades/cdi/nom/127ssa14.html>.
23. Fu F, Wang Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. Journal of environmental management. 2011;92(3):407-18.
24. Chen G. Electrochemical technologies in wastewater treatment. Separation and Purification Technology. 2004;38(1):11-41.
25. Chen Q, Luo Z, Hills C, Xue G, Tyrer M. Precipitation of heavy metals from wastewater using simulated flue gas: Sequent additions of fly ash, lime and carbon dioxide. Water Research. 2009;43(10):2605-14.
26. Masel RI. Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces. 1st ed. USA: Wiley-Interscience; 1996. 818 p.
27. Deliyanni EA, Kyzas GZ, Triantafyllidis KS, Matis KA. Activated carbons for the removal of heavy metal ions: A systematic review of recent literature focused on lead and arsenic ions. Open Chemistry. 2015;13(1).
28. Ihsanullah, Abbas A, Al-Amer AM, Laoui T, Al-Marri MJ, Nasser MS, et al. Heavy metal removal from aqueous solution by advanced carbon nanotubes: Critical review of adsorption applications. Separation and Purification Technology. 2016;157:141-61.
29. Barakat MA. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. Arabian Journal of Chemistry. 2011;4(4):361-77.
30. He J, Chen JP. A comprehensive review on biosorption of heavy metals by algal biomass: materials, performances, chemistry, and modeling simulation tools. Bioresource technology. 2014;160:67-78.

31. Demirbas A. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: a review. *Journal of hazardous materials*. 2008;157(2-3):220-9.
32. Randall JM, Hautala E, McDonald G. Binding of heavy metal ions by formaldehyde-polymerized peanut skins. *Journal of Applied Polymer Science*. 1978;22(2):379-87.
33. Ion Exchange Technology I. Theory and Materials 1ed. Inamuddin Dr. ML, editor: Springer Netherlands; 2012. 550 p.
34. Solvent Extraction Principles and Practice. 2nd ed. USA: Marcel Dekker; 2004.
35. Kislik VS. Solvent Extraction: Classical and Novel Approaches. 1st ed. Amsterdam: Elsevier; 2012.
36. Handbook of separation process technology. USA: Wiley-Interscience; 1987.
37. Parhi PK. Supported Liquid Membrane Principle and Its Practices: A Short Review. *Journal of Chemistry*. 2013;2013:1-11.
38. Liquid Membranes. Principles & Applications in Chemical Separations & Wastewater Treatment. 1st ed. Amsterdam: Elsevier; 2010.
39. Liquid Membrane Types [16/07/2016]. Disponible en: <https://www.rpi.edu/dept/chem-eng/Biotech-Environ/patillo/membrane.biochem/mem.types.html>.
40. Alguacil FJ, De Agreda D, Garcia-Diaz I, López FA. Supported liquid membranes technologies in metals removal from liquid effluents. *Revista de Metalurgia*. 2011;47(2):146-68.
41. Almeida MIGS, Cattrall RW, Kolev SD. Recent trends in extraction and transport of metal ions using polymer inclusion membranes (PIMs). *Journal of Membrane Science*. 2012;415-416:9-23.
42. Aguilar JC, Sánchez-Castellanos M, Rodríguez de San Miguel E, de Gyves J. Cd(II) and Pb(II) extraction and transport modeling in SLM and PIM systems using Kelex 100 as carrier. *Journal of Membrane Science*. 2001;190(1):107-18.
43. Danesi PR, Horwitz EP, Vandegrift GF, Chiarizia R. Mass Transfer Rate through Liquid Membranes: Interfacial Chemical Reactions and Diffusion as Simultaneous Permeability Controlling Factors. *Separation Science and Technology*. 1981;16(2):201-11.
44. Owusu G. Selective extractions of Zn and Cd from Zn-Cd-Co-Ni sulphate solution using di-2-ethylhexyl phosphoric acid extractant. *Hydrometallurgy*. 1998;47(2):205-15.
45. Juang R-S, Kao H-C, Wu W-H. Liquid membrane transport and separation of Zn²⁺ and Cd²⁺ from sulfate media using organophosphorus acids as mobile carriers. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. 2004;79(2):140-7.
46. Wassink B, Dreisinger D, Howard J. Solvent extraction separation of zinc and cadmium from nickel and cobalt using Aliquat 336, a strong base anion exchanger, in the chloride and thiocyanate forms. *Hydrometallurgy*. 2000;57(3):235-52.

47. Sato T, Shimomura T, Murakami S, Maeda T, Nakamura T. Liquid-liquid extraction of divalent manganese, cobalt, copper, zinc and cadmium from aqueous chloride solutions by tricaprylmethylammonium chloride. *Hydrometallurgy*. 1984;12(2):245-54.
48. Rodríguez de San Miguel E, Aguilar JC, Rodríguez MTJ, de Gyves J. Solvent extraction of Ga(III), Cd(II), Fe(III), Zn(II), Cu(II), and Pb(II) with ADOGEN 364 dissolved in kerosene from 1–4 mol dm⁻³ HCl media. *Hydrometallurgy*. 2000;57(2):151-65.
49. Masana A, Valiente M. Solvent Extraction of Zinc(II) in Several Aqueous Chloride Media by Trilaurylammonium Chloride in Toluene. *Analytical Sciences*. 1988;4(1):63-8.
50. Sayar NA, Filiz M, Sayar AA. Extraction of Zn(II) from aqueous hydrochloric acid solutions into Alamine 336–m-xylene systems. Modeling considerations to predict optimum operational conditions. *Hydrometallurgy*. 2007;86(1-2):27-36.
51. Daud H, Cattrall R. The extraction of zinc(II) from chloride solutions by methyltrioctylammonium and methyltridecylammonium chlorides dissolved in chloroform and other diluents and a comparison with Aliquat 336. *Australian Journal of Chemistry*. 1982;35(6):1087-93.
52. Fleitlikh IY, Pashkov GL, Grigorieva NA, Logutenko OA, Kopanyov AM. Zinc extraction from sulfate–chloride solutions with mixtures of a trialkyl amine and organic acids. *Hydrometallurgy*. 2014;149:110-7.
53. Stasiak M, Regel-Rosocka M, Borowiak-Resterna A. Zinc extraction from chloride solutions with mixtures of solvating and chelating reagents. *Hydrometallurgy*. 2016;162:57-62.
54. He D, Ma M, Zhao Z. Transport of cadmium ions through a liquid membrane containing amine extractants as carriers. *Journal of Membrane Science*. 2000;169(1):53-9.
55. Gu S, Yu Y, He D, Ma M. Comparison of transport and separation of Cd(II) between strip dispersion hybrid liquid membrane (SDHLM) and supported liquid membrane (SLM) using tri-n-octylamine as carrier. *Separation and Purification Technology*. 2006;51(3):277-84.
56. Dalali N, Habibi H. Facilitated transport of cadmium by bulk liquid membrane using Aliquat 336 as carrier: separation from other heavy metal ions. *Desalination and Water Treatment*. 2014;56(6):1601-9.
57. Altin S, Alemdar S, Altin A, Yildirim Y. Facilitated Transport of Cd(II) Through a Supported Liquid Membrane with Aliquat 336 as a Carrier. *Separation Science and Technology*. 2011;46(5):754-64.
58. Kumbasar RA. Transport of cadmium ions from zinc plant leach solutions through emulsion liquid membrane-containing Aliquat 336 as carrier. *Separation and Purification Technology*. 2008;63(3):592-9.
59. Kumbasar RA. Extraction and concentration study of cadmium from zinc plant leach solutions by emulsion liquid membrane using trioctylamine as extractant. *Hydrometallurgy*. 2009;95(3-4):290-6.

60. Dalali N, Yavarizadeh H, Agrawal YK. Separation of zinc and cadmium from nickel and cobalt by facilitated transport through bulk liquid membrane using trioctyl methyl ammonium chloride as carrier. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2012;18(3):1001-5.
61. Juang R-S, Kao H-C, Wu W-H. Analysis of liquid membrane extraction of binary Zn(II) and Cd(II) from chloride media with Aliquat 336 based on thermodynamic equilibrium models. *Journal of Membrane Science*. 2004;228(2):169-77.
62. Wang L, Paimin R, Cattrall RW, Shen W, Kolev SD. The extraction of cadmium(II) and copper(II) from hydrochloric acid solutions using an Aliquat 336/PVC membrane. *Journal of Membrane Science*. 2000;176(1):105-11.
63. Adelung S, Lohrengel, B. & Nghiem, L. Duc. . Selective transport of Cadmium by PVC-Aliquat 336 polymer inclusion membranes (PIMs): the role of membrane composition and solution chemistry. *Membrane Water Treatment*. 2012;3(2):123-31.
64. Kebiche-Senhadji O, Mansouri L, Tingry S, Seta P, Benamor M. Facilitated Cd(II) transport across CTA polymer inclusion membrane using anion (Aliquat 336) and cation (D2EHPA) metal carriers. *Journal of Membrane Science*. 2008;310(1-2):438-45.
65. Pont N, Salvadó V, Fontàs C. Selective transport and removal of Cd from chloride solutions by polymer inclusion membranes. *Journal of Membrane Science*. 2008;318(1-2):340-5.
66. Mora-Tamez L, Rodriguez de San Miguel E, Briones-Guerash U, Munguia-Acevedo NM, de Gyves J. Semi-interpenetrating hybrid membranes containing ADOGEN(R) 364 for Cd(II) transport from HCl media. *Journal of hazardous materials*. 2014;280:603-11.
67. Salazar Alvarez G, Bautista Flores AN, Rodríguez de San Miguel E, Muhammed M, de Gyves J. Transport characterisation of a PIM system used for the extraction of Pb(II) using D2EHPA as carrier. *Journal of Membrane Science*. 2005;250(1-2):247-57.
68. Yilmaz A, Arslan G, Tor A, Akin I. Selectively facilitated transport of Zn(II) through a novel polymer inclusion membrane containing Cyanex 272 as a carrier reagent. *Desalination*. 2011;277(1-3):301-7.
69. Ulewicz M, Sadowska K, Biernat JF. Facilitated transport of Zn(II), Cd(II) and Pb(II) across polymer inclusion membranes doped with imidazole azocrown ethers. *Desalination*. 2007;214(1):352-64.
70. Ulewicz M, Lesinska U, Bochenska M, Walkowiak W. Facilitated transport of Zn(II), Cd(II) and Pb(II) ions through polymer inclusion membranes with calix[4]-crown-6 derivatives. *Separation and Purification Technology*. 2007;54(3):299-305.
71. Ulewicz M, Szczygelska-Tao J, Biernat JF. Selectivity of Pb(II) transport across polymer inclusion membranes doped with imidazole azothiacycrown ethers. *Journal of Membrane Science*. 2009;344(1-2):32-8.
72. Kozłowska J, Kozłowski C, Koziol J. Transport of Zn(II), Cd(II), and Pb(II) across CTA plasticized membranes containing organophosphorous acids as an ion carriers. *Separation and Purification Technology*. 2007;57(3):430-4.

73. Pospiech B, Walkowiak W. Studies on Iron(III) removal from chloride aqueous solutions by solvent extraction and transport through polymer inclusion membranes with D2EHPA. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*. 2010;44:195-204.
74. El Dessouky SI, El-Nadi YA, Ahmed IM, Saad EA, Daoud JA. Solvent extraction separation of Zn(II), Fe(II), Fe(III) and Cd(II) using tributylphosphate and CYANEX 921 in kerosene from chloride medium. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. 2008;47(2):177-83.
75. Alguacil FJ, Alonso M. Iron(III) transport using a supported liquid membrane containing Cyanex 921. *Hydrometallurgy*. 2000;58(1):81-8.
76. Alguacil FJ, Martínez S. Permeation of iron(III) by an immobilised liquid membrane using Cyanex 923 as mobile carrier. *Journal of Membrane Science*. 2000;176(2):249-55.
77. El-Yamani IS, Shabana E-SI. Studies on extraction of iron(III) and cobalt(II) chlorides by quaternary ammonium halides. *Transition Metal Chemistry*. 1984;9(5):199-202.
78. Man-Seung Lee K-JL, Young-Joo Oh. Solvent extraction equilibria of FeCl₃ from hydrochloric acid solution with Alamine336. *Materials Transactions*. 2004;45(7):2364-8.
79. Mahmoud MHH. Effective separation of iron from titanium by transport through TOA supported liquid membrane. *Separation and Purification Technology*. 2012;84:63-71.
80. Crystallography Open Database [18/07/2016]. Disponible en: <http://www.crystallography.net/cod/>.
81. American Mineralogist Crystal Structure Database [18/07/2016]. Disponible en: <http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php>.
82. Moreno Ostertag LM. Transporte de cadmio en membranas poliméricas de inclusión y membranas híbridas semi-interpenetrantes empleando Aliquat 336 como acarreador. México: UNAM; 2012.
83. Puigdomenech I. MEDUSA: Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms. Estocolmo, Suecia: Departamento de Química Inorgánica, Instituto Real de Tecnología (KTH); 2010.
84. Alonso M, López-Delgado A, Sastre AM, Alguacil FJ. Kinetic modelling of the facilitated transport of cadmium (II) using Cyanex 923 as ionophore. *Chemical Engineering Journal*. 2006;118(3):213-9.
85. de Gyves J, Hernández-Andaluz AM, Rodríguez de San Miguel E. LIX®-loaded polymer inclusion membrane for copper(II) transport: 2. Optimization of the efficiency factors (permeability, selectivity, and stability) for LIX® 84-I. *Journal of Membrane Science*. 2006;268(2):142-9.
86. M. Ulewicz WW, 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 Separatoria Acta*. 2003;2:47-55.
87. Ahrland S. Complex formation in protic and aprotic media. *Pure and Applied Chemistry* 1979. p. 2019.

88. Martell AE, Smith RM. *Critical Stability Constants*. New York: Plenum Press; 1974.
89. Sawada K, Sohara T, Kikuchi Y. Partition and dimerization of ion-pair tetraalkylammonium salts in xylene. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*. 1995;91(4):643-7.
90. Rodríguez de San Miguel E, Aguilar JC, de Gyves J. Structural effects on metal ion migration across polymer inclusion membranes: Dependence of transport profiles on nature of active plasticizer. *Journal of Membrane Science*. 2008;307(1):105-16.
91. Mora-Tamez L. *Desarrollo de membranas híbridas orgánicas-inorgánicas y evaluación de los parámetros estructurales determinantes en el transporte de metales valorizables*. México: UNAM; 2015.