



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**DESARROLLO DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS DE INCLUSIÓN PARA
EXTRACCIÓN Y SEPARACIÓN DE PLATINO (IV) Y RUTENIO (III)**

Tesis

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICA

PRESENTA

MARIANA ITZEL BENÍTEZ GUZMÁN

CIUDAD UNIVERSITARIA, Cd. Mx., 2018





Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: JOSÉ LUZ GONZÁLEZ CHÁVEZ
VOCAL: JULIO CÉSAR AGUILAR CORDERO
SECRETARIO: ANA LILIA OCAMPO FLORES
1ER. SUPLENTE: XOCHIQUETZAL GONZÁLEZ RODRÍGUEZ
2° SUPLENTE: EVANGELINA CAMACHO FRÍAS

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

LABORATORIO 115, DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO. FACULTAD DE QUÍMICA UNAM

ASESOR DEL TEMA:

OCAMPO FLORES ANA LILIA

SUSTENTANTE:

BENÍTEZ GUZMÁN MARIANA ITZEL

CONGRESOS

Parte de estos resultados fueron presentados en el X IBERO-AMERICAN CONGRESS ON MEMBRANE SCIENCE AND TECHNOLOGY, VI CONGRESO NACIONAL DE LA SOCIEDAD MEXICANA DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE MEMBRANAS, A.C. que tuvo lugar del 22 al 25 de Mayo del 2016 en la Ciudad de México bajo la modalidad de poster titulado "Desarrollo de membranas poliméricas de inclusión para la recuperación de platino".

Parte de los resultados fueron presentados en el 52° Congreso Mexicano de Química que tuvo lugar del 26 al 29 de Septiembre del 2017 en Puerto Vallarta, Jalisco bajo la modalidad de poster titulado "Extracción de Platino (IV) empleando membranas poliméricas de inclusión".

CONTENIDO

ABREVIATURAS.....	i
RESUMEN.....	ii
<i>Capítulo 1: ANTECEDENTES</i>	1
1.1 Platino y rutenio	1
1.2 Métodos para recuperación de metales del grupo del Pt	3
1.2.1 Precipitación	3
1.2.2 Intercambio iónico	3
1.2.3 Métodos electroquímicos	4
1.2.4 Extracción líquido-líquido	5
1.3 Membranas poliméricas	6
1.3.1 Permeabilidad	8
1.4 Membranas poliméricas de inclusión	9
1.4.1 Mecanismos de transporte	10
1.4.2 Soporte polimérico	11
1.4.3 Extractante	13
1.4.4 Plastificante	19
1.5 Extracción y separación de Pt(IV) y Ru(III)	21
1.5.1 Extracción de Pt(IV) y Ru(III) usando extracción líquido-líquido	21
1.5.2 Extracción de Pt(IV) y Ru(III) usando PIMs	24
<i>Capítulo 2: OBJETIVOS E HIPÓTESIS</i>	26
OBJETIVO GENERAL	26
OBJETIVOS ESPECÍFICOS	26
HIPÓTESIS	26
<i>Capítulo 3: DESARROLLO EXPERIMENTAL</i>	27
3.1 Materiales y equipo	27
3.2 Metodología	28
<i>Capítulo 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN</i>	31
4.1 Estudio de la formación de membranas	31

4.2 Experimentos de transporte individual de Pt(IV)	37
4.2.1 Efecto de la composición de la membrana	37
4.2.2 Efecto del cambio en la fase de recuperación	41
4.3 Experimentos de transporte individual de Ru(III)	43
4.3.1 Efecto de la composición de la membrana	43
4.3.2 Efecto del cambio en la fase de recuperación	45
4.4 Experimentos de transporte para la separación de Pt(IV) y Ru(III).....	47
4.4.1 Efecto de la composición de la membrana en la separación de Pt(IV) y Ru(III)	47
4.4.2 Efecto de la fase de recuperación en la separación de Pt(IV) y Ru(III)	51
4.5 Efecto del EDTA en la extracción y separación de Pt(IV) y Ru(III)	54
4.6 Permeabilidad y flujo	59
4.7 Esquemas propuestos para la extracción de Pt(IV) y Ru(III) con las PIMs usadas.....	63
<i>Capítulo 5: CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS.....</i>	<i>69</i>
<i>FUENTES DE INFORMACIÓN</i>	<i>71</i>

ABREVIATURAS

Adogen 364 (Mezcla de aminas alifáticas terciarias C8 y C10)

Aliquat 336 (Cloruro de tricapril metil amonio)

CA (Acetato de Celulosa)

CAH (acetato hidrogeno ftalato de celulosa)

Cyanex 272 (ácido bis (2,4,4-trimetilpentil) fosfínico)

ICP-AES (Espectroscopía de Emisión Atómica por Plasma Acoplado Inductivamente)

NPOE (2-nitrofenil octil éter)

PIM (Membrana polimérica de Inclusión)

SLM (Membrana Líquida Soportada)

TBEP (2-butoxietil fosfato)

RESUMEN

El platino y el rutenio son metales ampliamente utilizados en distintas aplicaciones. Un ejemplo de ellas es el desarrollo de catalizadores en celdas de combustible de metanol directo. Al ser dos metales poco abundantes y de alto costo, son necesarios su recuperación y su reciclaje.

Existen diferentes métodos para la recuperación de metales. Uno de ellos involucra el uso de membranas poliméricas de inclusión (PIMs). En este trabajo se presenta un estudio de la recuperación y la separación de Pt(IV) y Ru(III) en solución acuosa usando este tipo de membranas.

Inicialmente se estudió la formación de las PIMs cuando se usa acetato de celulosa (CA) o acetato hidrogeno ftalato de celulosa (CAH) como soportes poliméricos, los cuales han sido poco usados en este tipo de membrana, en combinación con tres diferentes extractantes (Adogen 364, Aliquat 336 o Cyanex 272) y dos plastificantes (TBEP y NPOE).

Se realizaron diferentes experimentos en los cuales se evaluó la eficiencia de la extracción de Pt(IV) y Ru(III) de manera individual y competitiva usando algunas de las PIMs preparadas. Los parámetros modificados en estos experimentos fueron la composición de la membrana y la naturaleza de la fase de recuperación.

Los resultados obtenidos muestran que, en general, las PIMs que son preparadas usando como soporte polimérico CA o CAH, como extractante Cyanex 272, Adogen 364 o Aliquat 336 y como plastificante TBEP resultan homogéneas y mecánicamente flexibles, y cuando el plastificante es cambiado por NPOE no todas las PIMs resultan con las características mencionadas, por lo que la flexibilidad y homogeneidad de una PIM depende de la compatibilidad que hay entre sus componentes.

El porcentaje de recuperación de los metales estudiados (Pt(IV) y Ru(III)) y la selectividad dependen de las condiciones en las que se lleva a cabo el experimento de transporte, entre las que se incluyen la composición de la membrana y la composición de las fases de alimentación y recuperación.

Con los resultados obtenidos se realizaron propuestas de mecanismos de extracción o de transporte según sea el caso, debido a que en algunos experimentos únicamente ocurre la extracción del metal pero no la re-extracción.

Capítulo 1: ANTECEDENTES

1.1 Platino y rutenio

El platino es un elemento químico que se encuentra en la tabla periódica en el grupo 10, tiene un número atómico 78, una masa atómica de 195.09 g/mol y está clasificado como metal de transición. Tiene una abundancia de 0.01 ppm en la corteza terrestre. El 98 % del suministro de platino proviene principalmente de tres países: el 49 % de Rusia, el 43 % de República de Sudáfrica y el 6 % de Canadá [1]. El método tradicional para la obtención de platino está basado en la precipitación selectiva [1-3].

En 1997 se reportó que la producción anual de platino es de alrededor de 150 toneladas, de las cuales el 35-40 % de esta producción fue usada en la joyería, 20 % en la industria del petróleo y del vidrio, mientras que el 30 % en la industria química como catalizador para la producción de ácido nítrico, silicona y benceno [1]. Además es usado como catalizador en convertidores catalíticos, celdas de combustible y electrolizadores. Mientras que en la industria eléctrica se utiliza en discos duros y termopares de computadoras. También tiene uso en la fabricación de fibras ópticas, marcapasos, rellenos dentales [1,3] y existe un fármaco con platino usado en la quimioterapia contra el cáncer (cis-platino).

El rutenio es un elemento que se encuentra en el grupo 8 de la tabla periódica con número atómico de 44, masa atómica de 101.1 g/mol y al igual que platino, está clasificado como metal de transición. Tiene una abundancia de 0.000037 ppm en la corteza terrestre y su mayor producción proviene de Sudáfrica, Canadá y Rusia. Este metal, junto con rodio, paladio, osmio, iridio y platino forma parte de los elementos clasificados como Metales del Grupo de Platino. Uno de los principales usos del rutenio es como revestimiento de ánodos de titanio en la producción electrolítica de Cl_2 , y como catalizador en la producción de amoníaco [4-6], al igual que el platino tiene uso en celdas de combustible [7].

El incremento en el desarrollo de celdas de combustible ha aumentado la demanda tanto de Pt como de Ru de forma considerable. Las celdas de combustible son dispositivos que convierten la energía química de un combustible directamente en energía eléctrica. Consisten básicamente de dos electrodos (ánodo y cátodo) separados por un electrolito, los electrodos contienen catalizadores basados en Pt. Un tipo de celda de combustible son las celdas de combustible de metanol directo (DMFC, por sus siglas

en inglés, figura 1.1), las cuales emplean un combustible líquido que es directamente alimentado al ánodo de la celda (metanol) [8].

Debido a las características de diseño compacto, estructura simple, alta densidad de energía, baja emisión de contaminantes y encendido rápido, las aplicaciones potenciales de esta tecnología se enfocan en sistemas móviles y portátiles (celulares, tabletas, laptops, autos eléctricos e híbridos). Sin embargo, tienen la desventaja de una menor vida útil, menor eficiencia que otros tipos de celdas y una mayor demanda de catalizadores. Para este tipo de celdas el estado de arte, en términos de catalizadores, lo constituyen materiales bimetálicos Pt-Ru/C, los cuales típicamente contienen entre un 20 y un 50 % m/m de Pt-Ru [8]. Tomando en cuenta el incremento en la aplicación de celdas de combustible, existe una real necesidad de desarrollar procesos de reciclaje, específicamente para el caso de Pt y Ru, que sean eficientes y de bajo impacto ambiental.

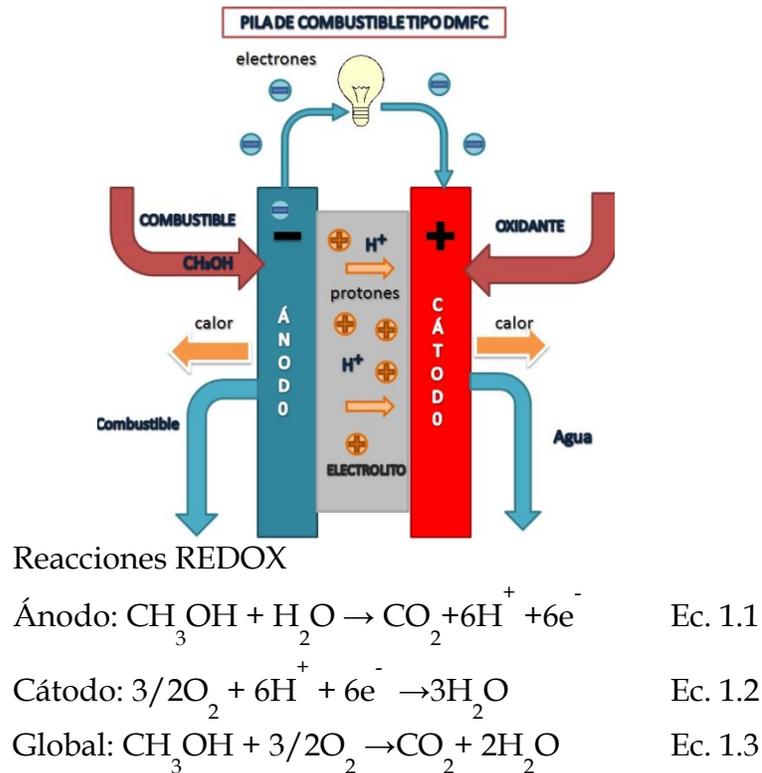


Figura 1.1. Celda de combustible tipo DMFC [9].

1.2 Métodos para recuperación de metales del grupo del Pt

Existen diferentes métodos para la recuperación de metales. Algunos de los más empleados en el caso de metales del grupo de platino son la precipitación, el intercambio iónico, los métodos electroquímicos, la extracción líquido-líquido [10] y recientemente propuesta, la tecnología de membranas [11].

1.2.1 Precipitación

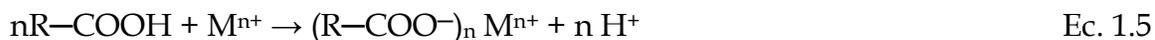
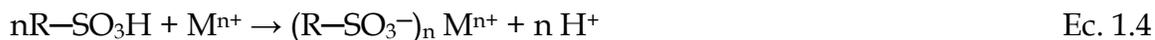
La precipitación es un método muy usado en procesos que se llevan a cabo a nivel industrial debido a que es simple, barato y efectivo. En este proceso los iones metálicos forman precipitados que pueden ser separados posteriormente por sedimentación o filtración. El proceso tradicional de precipitación incluye la precipitación con hidróxido o con sulfuro [11]. La precipitación con hidróxido es la más usada porque es simple, de bajo costo y de fácil control de pH; sin embargo, tiene algunas limitaciones debido a que el precipitado genera grandes volúmenes de residuos y algunos hidróxidos metálicos son anfóteros, lo que implica no poder separar una mezcla debido a que no ocurre una precipitación selectiva. La precipitación con sulfuro es un proceso efectivo para tratamiento de iones de metales pesados y tóxicos. Una de sus ventajas sobre la precipitación con hidróxido es que estos precipitados no son anfóteros. Por lo tanto, el proceso de precipitación con sulfuro puede ser más selectivo para la separación de metales. Sin embargo, el uso del proceso de precipitación con sulfuro tiene algunos inconvenientes debido a que se debe realizar en un medio neutro o básico para evitar la formación de H_2S , el cual es un gas tóxico [11].

Un ejemplo de recuperación de metales del grupo de platino usando la precipitación lo presentan Mulwanda y Dorfling [12], quienes proponen diferentes condiciones de operación para un proceso de precipitación usando un exceso de tiourea. En el estudio realizan la recuperación del 100, 80 y 56 % de Rh, Ru e Ir respectivamente a una temperatura de 80 °C, a presión atmosférica, un exceso del 200 % de tiourea y una agitación de 500 rpm.

1.2.2 Intercambio iónico

El intercambio iónico es un proceso cuyas ventajas son la alta eficiencia para la eliminación de metales y su cinética rápida. Sin embargo, esta técnica tiene una baja selectividad. En la separación de metales generalmente se usan resinas de intercambio catiónico para intercambiar los cationes de las resinas con los metales. Las resinas de intercambio catiónico más comunes son ácidos fuertes con grupos de ácido sulfónico (-

SO₃H) y ácidos débiles con grupos de ácido carboxílico (-COOH). Los iones hidrógeno de los ácidos en las resinas pueden ser intercambiados con el catión metálico. El proceso es representado por las ecuaciones 1.4 y 1.5. En la ecuación 1.4 se presenta el intercambio con resinas con grupos de ácido sulfónico, mientras que la ecuación 1.5 se presenta el intercambio con resinas con grupos de ácido carboxílico [11].



En la separación de metales del grupo de platino se pueden usar resinas de intercambio catiónico o de intercambio aniónico. Esto se debe a que es posible formar complejos de platino tanto catiónicos como aniónicos. Los complejos aniónicos son del tipo MCl_n^{m-} mientras que los catiónicos son del tipo $M(NH_3)_n^{m+}$ [13-16].

Berman [13] en su estudio reporta la separación de Pd(II), Rh(III) y Pt(IV) por medio de intercambio iónico, usando una resina Amberlita IRA-400 grado analítico. La separación se llevó a cabo en una columna y como resultado se recuperó más del 90 % de los 3 metales, dependiendo de la cantidad del eluyente usado (ácido clorhídrico 9 M).

1.2.3 Métodos electroquímicos

Los métodos electroquímicos involucran el revestimiento de iones metálicos en una superficie catódica para recuperar el metal en su forma metálica. Uno de estos métodos es la electrocoagulación, la cual consta de la generación de coagulantes *in situ*, el ion metálico se deposita en el ánodo, mientras que en el cátodo se forma gas hidrógeno. Las desventajas de las técnicas electroquímicas es que involucran altos costos y alto consumo de electricidad [11].

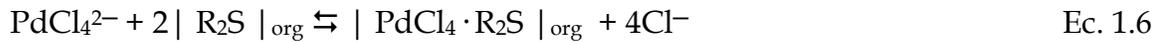
Como un método de recuperación de Ru se ha reportado el electrodeposición realizado por Jayakumar et al. [17], quienes obtuvieron una recuperación del 23.3 % del metal en 8 h, y determinaron que el porcentaje de metal recuperado depende del potencial aplicado en el sistema electroquímico. Para realizar el estudio se empleó un electrodo de trabajo de plata, un electrodo auxiliar de Pt y un electrodo de Pd como electrodo de seudoreferencia.

1.2.4 Extracción líquido-líquido

La extracción líquido-líquido es un proceso de separación en el que uno o más componentes son solubles en dos fases líquidas inmiscibles en contacto, es una técnica en la cual, normalmente, se utiliza una fase acuosa y otra orgánica [18].

El soluto A se disuelve inicialmente en una de las dos fases, para posteriormente distribuirse entre las dos fases. Cuando esta distribución llega al equilibrio, la concentración del soluto es $[A]_{ac}$ en la fase acuosa, mientras que en la fase orgánica tiene una concentración $[A]_{org}$. La relación de distribución del soluto se define como la relación entre la concentración analítica total de la sustancia en la fase orgánica y su concentración analítica total en la fase acuosa, usualmente medidas al equilibrio [18]. La extracción puede llevarse a cabo por tres diferentes tipos de mecanismo: formación de compuestos, formación de pares iónicos y solvatación. Para la extracción de metales del grupo de platino pueden encontrarse los tres mecanismos mencionados, siendo la formación de par iónico el más importante [19].

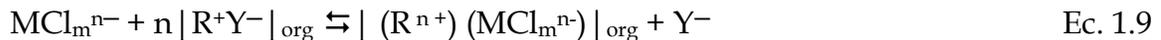
El mecanismo de la formación de compuestos involucra un enlace directo entre el extractante que se encuentra en la fase orgánica y el metal que se encuentra en la fase acuosa. Para que esto suceda la especie complejada que se encuentra en la fase acuosa debe ser susceptible al cambio de ligante. La reacción general de Pd usando sulfuros orgánicos (R_2S) e hidroximas (oxH) como extractante se muestra en las ecuaciones 1.6 y 1.7, respectivamente [19]:



Por otra parte, el mecanismo para la formación del par iónico involucra la formación de una especie eléctricamente neutra entre el complejo aniónico del metal que se encuentra en la fase acuosa y la base protonada (BH^+Cl^-) que se encuentra en la fase orgánica. En la ecuación 1.8 la reacción general [19]:



Por su parte, el mecanismo de solvatación involucra la extracción de cloro-complejos con agentes orgánicos neutros. La reacción general es representada por la ecuación 1.9 [20]:



El gran inconveniente con esta técnica es el alto empleo de disolventes orgánicos, los cuales son altamente dañinos al medio ambiente.

Debido a las diferentes desventajas que tienen los métodos más usados tanto a nivel industrial como a nivel de investigación, se hace necesario recurrir a una tecnología más amigable con el medio ambiente, selectiva en la separación de metales y de bajo costo. Una opción prometedora es la tecnología de membranas, ha sido ampliamente estudiada en los últimos años.

1.3 Membranas poliméricas

Existen diferentes estudios acerca del transporte y separación de metales utilizando membranas de distintos tipos. En general se ha reportado que el transporte es cuantitativo, selectivo y no genera una gran cantidad de residuos, por estas razones es de gran interés su estudio. Sin embargo, existen pocos estudios en los cuales se utiliza esta técnica para la separación y recuperación de metales del grupo de platino [21-25].

La membrana se encuentra entre dos fases fluidas y se considera como una barrera semipermeable y que puede ser selectiva [26]. La figura 1.2 muestra un esquema de la separación por medio de una membrana.

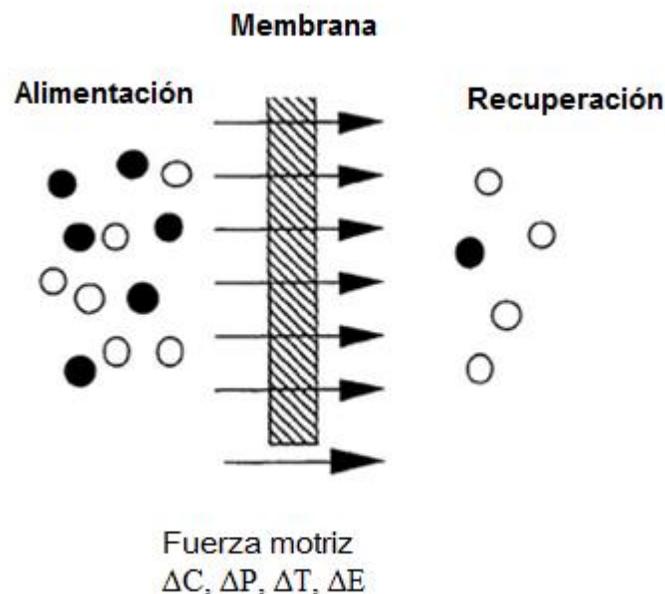


Figura 1.2. Representación esquemática de un sistema de dos fases separadas por una membrana [26].

El sistema para la separación con membranas está compuesto por una membrana que separa a la fase de alimentación de la fase de recuperación. La fase de alimentación es aquella en la que se encuentra el soluto que se desea recuperar, mientras que la fase de recuperación es aquella que recibe el soluto. La recuperación del soluto puede ser posible porque la membrana tiene la capacidad de transportar un componente de la fase de alimentación a la fase de recuperación. Algunas ventajas que se pueden encontrar dentro de la tecnología de membranas son [26]:

- La separación es continua.
- El consumo de energía es generalmente bajo.
- Puede ser combinado fácilmente con otros procesos de separación.
- Usa condiciones suaves para realizar la separación.
- Se puede ajustar alguna propiedad de la membrana ya que son variables.

Sin embargo, tiene algunas desventajas, como son [26]:

- Baja vida útil de la membrana.
- En algunas, baja selectividad.

Existen diferentes tipos de membranas, entre las cuales se pueden encontrar, por ejemplo, las que contienen una estructura homogénea o heterogénea, las naturales o sintéticas y las neutras o cargadas. Las membranas pueden ser gruesas o delgadas y el transporte puede ser activo o pasivo [26]. En un transporte activo las moléculas se transportan contra un gradiente de concentración y se requiere de un gasto de energía para que ocurra [27], mientras que en el transporte pasivo el transporte ocurre a favor del gradiente de concentración, por lo que no existe gasto de energía [28].

La morfología de una membrana es un aspecto importante para diferenciarlas, ya que determina el mecanismo de separación y su aplicación, las membranas pueden ser simétricas y asimétricas. Las membranas simétricas se pueden subdividir en membranas porosas o no porosas. Este tipo de membranas tiene un espesor que oscila entre los 10 y los 200 μm ; cuando el espesor es más pequeño la velocidad de permeación aumenta. Por otra parte, las membranas asimétricas consisten en una capa superior de alta densidad de un espesor entre 0.1 y 0.5 μm soportada en una subcapa porosa con un espesor entre 50 y 150 μm . La ventaja de estas membranas es que combinan la alta selectividad de la membrana densa con la alta velocidad de permeación de la membrana delgada. La figura 1.3 muestra las diferentes morfologías de las membranas mencionadas [26].

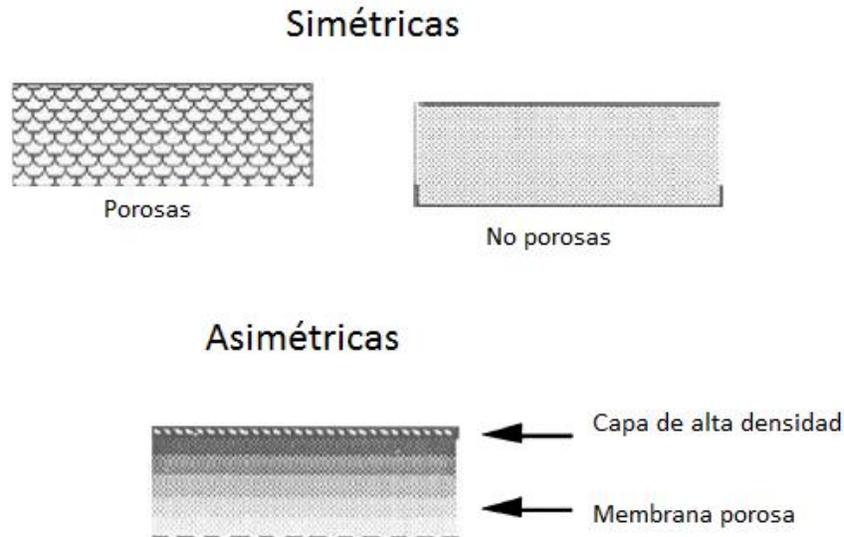


Figura 1.3. Representación sistemática de las secciones transversales de la membrana [26].

1.3.1 Permeabilidad

El transporte del metal a través de la membrana depende de diferentes factores, entre los cuales se incluyen la morfología, la composición de la membrana, la composición de la disolución que hay en la fase de alimentación y en la de recuperación y la temperatura a la que se lleva a cabo el experimento [29]. La eficiencia de la membrana es determinada por el coeficiente de permeabilidad, el cual se define como el volumen que fluye a través de la membrana por unidad de área y tiempo [26].

La descripción cuantitativa del transporte requiere del conocimiento de los parámetros difusionales de las especies que migran y pasan a través de la membrana. Si se asume que [30]:

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

El valor del flujo que pasa a través de la membrana puede ser definido como [31]:

$$J = -\frac{d[M] V}{dt A} = P[M] \quad \text{Ec. 1.10}$$

Donde V corresponde al volumen de la disolución de la fase de alimentación en mililitros, A al área de la membrana en cm^2 , $[M]$ a la concentración de metal y P a la permeabilidad. Al reacomodar la Ec.1.10 resulta:

$$\frac{d[M]}{[M]} = -P \frac{A}{V} dt \quad \text{Ec. 1.11}$$

Integrando, se obtiene la Ec.1.11

$$\int_{[M]_0}^{[M]_t} \frac{d[M]}{[M]} = \int_{t_0}^t -P \frac{A}{V} dt \quad \text{Ec. 1.12}$$

Se asume que P no depende del tiempo cuando se consideran concentraciones pequeñas del catión metálico, por lo tanto, la forma integrada de la Ec.1.12 resulta:

$$\ln \left(\frac{[M]_t}{[M]_0} \right) = -P \frac{A}{V} t \quad \text{Ec. 1.13}$$

Donde $[M]_t$ es la concentración del metal en la disolución de alimentación al tiempo t y $[M]_0$ es la concentración inicial del metal. La Ec.1.13 puede considerarse como una ecuación de la recta, donde se grafica t vs $\ln \left(\frac{[M]_t}{[M]_0} \right)$, y resulta que $-P \frac{A}{V}$ es la pendiente y la ordenada al origen es cero.

La permeabilidad es un factor importante para determinar la eficiencia de la membrana, ya que al ocurrir un transporte de metal puede determinarse el flujo a través de la membrana.

1.4 Membranas poliméricas de inclusión

Se han estudiado diferentes tipos de membrana para la separación de metales, algunas de estas son las membranas líquidas soportadas (SLMs, por sus siglas en inglés), las membranas híbridas semi-interpenetrantes (SIHMs, por sus siglas en inglés), las membranas líquidas de emulsión (ELMs, por sus siglas en inglés) y las membranas poliméricas de inclusión (PIMs, por sus siglas en inglés) [29]. El presente estudio se enfoca en las PIMs.

Las PIMs son películas estables y flexibles que pueden ser usadas para separar distintas sustancias de manera selectiva. Tienen las ventajas de ser estables, permitir flujos altos y la cantidad de extractante puede ser reducida [29]. Además, permiten que la extracción y re-extracción se realicen simultáneamente en los lados opuestos de la membrana, lo cual mejora la velocidad de separación y la selectividad. Las PIMs se preparan con un soporte polimérico y un agente extractante pudiendo agregarse un plastificante [32]. Inicialmente las PIMs eran preparadas únicamente con la base polimérica y con el extractante, pero se ha demostrado que al agregar un plastificante se incrementa el flujo, además de formar una membrana con mayor flexibilidad [33]. Existen estudios en los cuales se han usado PIMs para la extracción de diferentes metales, entre los cuales se encuentran [21,24,34-36].

La composición de las PIMs influye en su estabilidad y flexibilidad. La homogeneidad en una membrana indica que existe una buena compatibilidad entre los componentes; además, se busca que la membrana sea flexible y tenga una alta fuerza mecánica, esto para soportar la flexión y que no sea deformada [32].

1.4.1 Mecanismos de transporte

El mecanismo en las PIMs involucra un transporte selectivo de un soluto en una fase acuosa hacia otra a través de la membrana que las separa. Este mecanismo general de transporte consta de dos procesos, la transferencia del soluto a través de dos interfases y su difusión a través de la membrana [29].

En el mecanismo general de transporte de un soluto a través de una PIM, el soluto difunde a través de una disolución hacia la interfase fase de alimentación/membrana, lo cual puede ocurrir relativamente rápido cuando se mantienen condiciones hidrodinámicas adecuadas cerca de esta interfase mediante la agitación mecánica constante. En este caso, la difusión a través de esta capa ocurre relativamente rápido y puede ser ignorada. Tres pasos son los que describen mejor el transporte de un soluto de la fase de alimentación a la fase de recuperación a través de PIMs. En un primer paso, el soluto reacciona con el extractante en la interfase entre la fase de alimentación y la membrana para formar un complejo, el cual se transporta a través de esta interfase y es entonces reemplazado por otra molécula del extractante. En un segundo paso, el complejo difunde a través de la membrana hacia la disolución de recuperación. Finalmente en la interfase membrana/fase de recuperación, el complejo se disocia y el soluto se libera hacia la disolución [29]. La figura 1.4 representa los mecanismos de transporte de la mayoría de los sistemas de PIMs encontrados en la literatura.

Dentro de la membrana existe un gradiente de concentración del complejo soluto/acarreador o de un par iónico que actúa como fuerza impulsora para el transporte a través de la membrana, despreciando el hecho que la concentración total analítica del soluto en la fase de alimentación sea mayor a la concentración analítica total en la fase de recuperación [29].

1.4.2 Soporte polimérico

Entre los componentes de las PIMs se encuentra el soporte polimérico. Este proporciona fuerza mecánica a las membranas, además de mejorar la estabilidad de éstas y de ofrecer un impedimento mínimo para el transporte de iones metálicos dentro de las PIMs. Generalmente se usan polímeros termoplásticos para la preparación de las membranas dado que al no haber entrecruzamiento entre sus cadenas poliméricas pueden ser disueltos en un disolvente orgánico adecuado [29].

La fuerza mecánica de una película hecha a base de un polímero termoplástico resulta de la combinación de fuerzas intermoleculares y del proceso de entrecruzamiento. Por tanto, se puede formar una película estable a pesar de la ausencia de enlaces covalentes intermoleculares. Sin embargo, es esencial que la masa molecular del polímero usado sea mayor que la masa molecular crítica de entrecruzamiento [29].

Los polímeros más empleados en la preparación de PIMs han sido el policloruro de vinilo (PVC) y el triacetato de celulosa (CTA). Esto se debe básicamente a que ambos polímeros se pueden usar para preparar películas delgadas mediante un procedimiento simple basado en su disolución en un disolvente orgánico y a la escasa información de las propiedades de otros polímeros como soporte mecánico de las membranas [29].

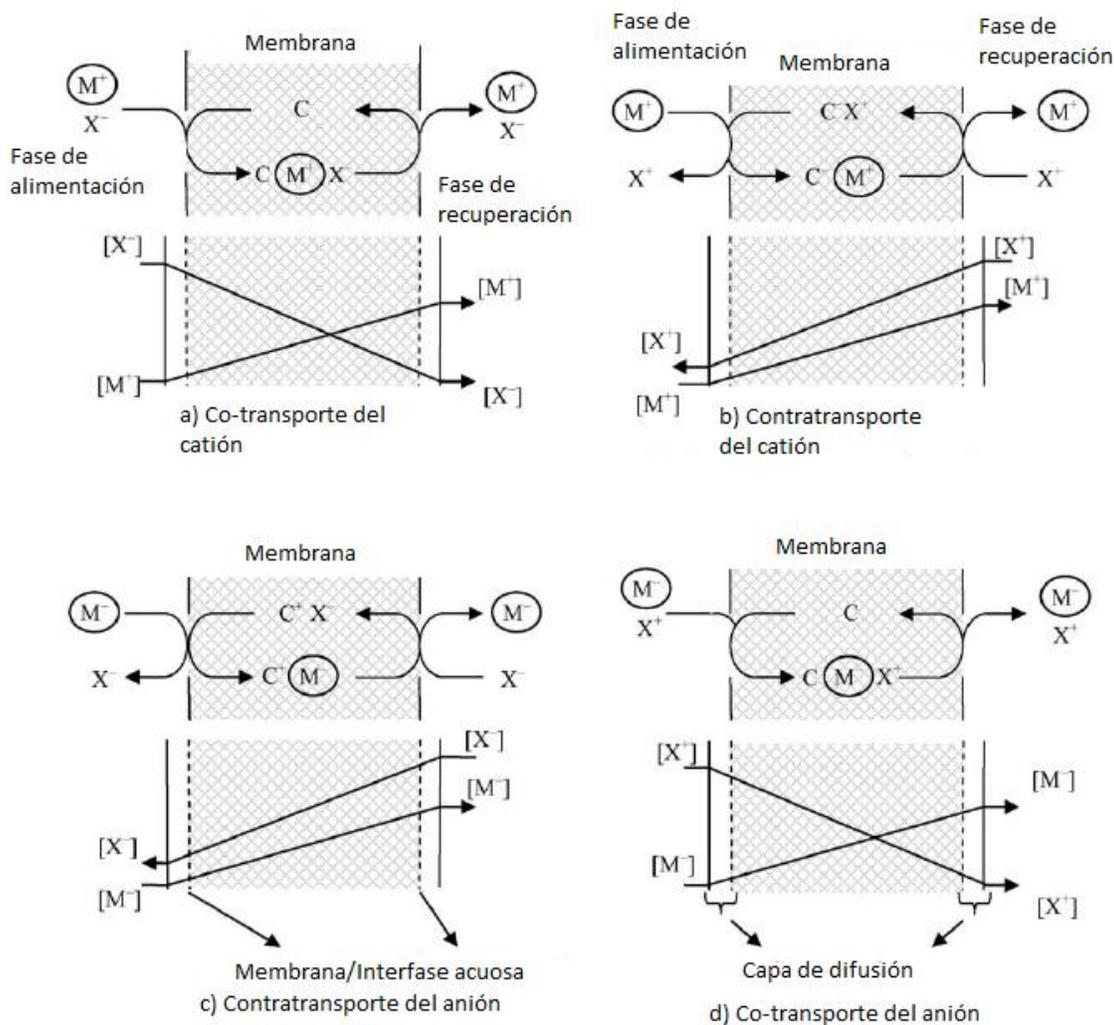


Figura 1.4. Representación esquemática del transporte de una especie aniónica (M^-) o una especie catiónica (M^+) a través de una PIM. Donde C es el acarreador o extractante, X es un ion de transporte acoplado soluble en el agua, $[M^+]$, $[M^-]$, $[X^-]$ y $[X^+]$ representan concentraciones analíticas totales del soluto en la fase de alimentación. a) presenta el catión cuando se transporta simultáneamente mediante co-transporte con un anión. b) presenta el catión cuando se transporta contra corriente con un catión acoplado al transporte, a esto se le conoce como contratransporte del catión. c) presenta el anión cuando se transporta contra corriente con un anión acoplado al transporte, a esto se le conoce como contratransporte del anión. d) presenta el anión cuando se transporta simultáneamente con un acarreador catiónico, esto se conoce como co-transporte de un anión [29].

Existen pocos estudios en los que han empleado otros polímeros basados en celulosa, tales como el acetato propionato de celulosa (CAP), el tributirato de celulosa (CAB) y el acetato de celulosa (CA) [37,38]. En la figura 1.5 se muestran las estructuras químicas del CTA y del PVC, además de algunos de los polímeros a base de celulosa mencionados. Los polímeros basados en celulosa son polímeros polares con grupos

hidroxilo y acetilo que son capaces de formar puentes de hidrógeno altamente orientados. El PVC tiene como grupo funcional al cloruro que es relativamente polar, y forma un polímero amorfo con bajo grado de cristalinidad. Mientras que el PVC no puede hidratarse, los derivados de celulosa sí, lo que los hace propensos a la hidrólisis, particularmente en medios ácidos. Por otra parte, los polímeros basados en celulosa son altamente infusibles, lo que los hace útiles para aplicaciones en PIMs [29].

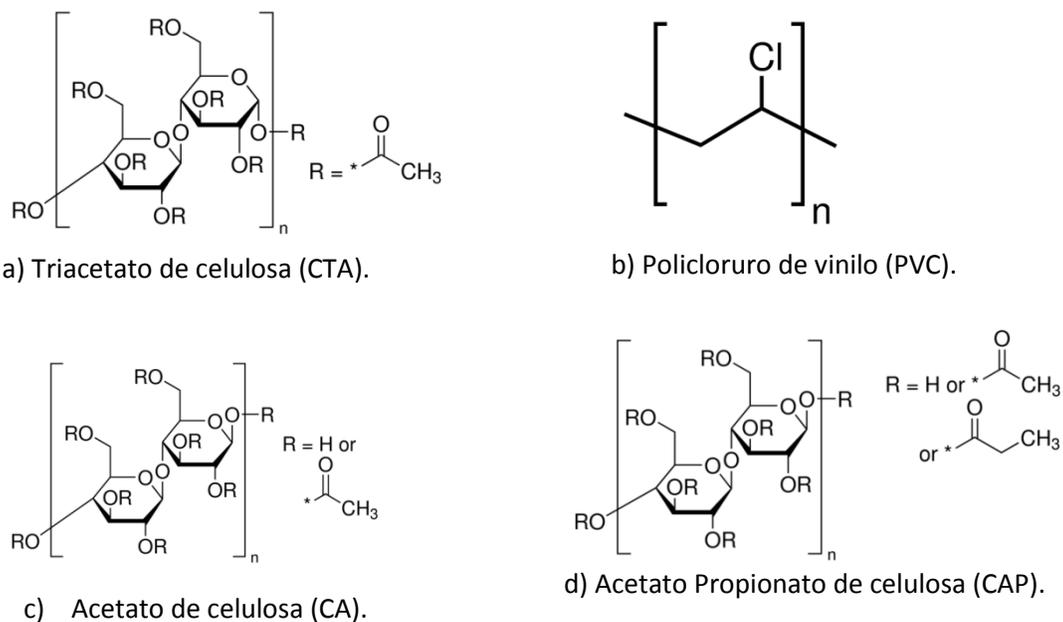


Figura 1.5. Estructuras químicas de algunos polímeros usados en la preparación de PIM's.

De los derivados de celulosa reportados, el CTA presenta un mayor costo y es el de mayor uso en PIMs, por lo que es deseable estudiar la aplicabilidad de otros derivados en el transporte de especies a través de las PIMs.

1.4.3 Extractante

El extractante (o acarreador) es un agente complejante o un intercambiador de iones y facilita el transporte del metal a través de la membrana, debido a la formación de un complejo o de un par iónico entre el ion metálico y el extractante, solubles en la membrana. Diferentes tipos de extractantes han sido usados en estudios con PIMs. En la tabla 1.1 se muestran ejemplos de estos, clasificados como extractantes básicos, ácidos y quelantes, neutros y macrocíclicos y macromoleculares, así como su uso en la recuperación de algunos metales [29].

El transporte en las PIMs es fuertemente influenciado por las propiedades fisicoquímicas del extractante y del soluto y por la composición química de la membrana y las fases de alimentación y recuperación. Se puede esperar que la estructura molecular del extractante pueda marcar una diferencia en el transporte a través de la membrana [29].

Tabla 1.1. Diferentes extractantes usados en PIM's y los metales extraídos con éstos [29].

Tipo de extractante		Ejemplos	Metales
Básicos	Aminas cuaternarias	Aliquat 336	Au(III), Cd(II), Cr(VI), Cu(II), Pd(II), Pt(IV)
	Aminas terciarias	TOA	Cr(VI), Zn(II), Cd(II), Pb(II)
	Piridinas y derivados	TDPNO	Ag(I), Cr(VI), Zn(II), Cd(II)
Ácidos y quelantes	Hidroxioximas	LIX 84-I	Cu(II)
	Hidroxiquinoleina	Kelex 100	Cd(II), Pb(II),
	β -dicetonas	Benzoilacetona, dibenzoilacetona, benzoiltrifluoroacetona	Sc(III), Y(III), La(III), Pr(III), Sm(III), Tb(III), Er(III), Lu(III)
	Ácidos alquilfosfóricos	D2EHPA, D2EHDPTA	Pb(II), Ag(I), Hg(I), Cd(II), Zn(II), Ni(II), Fe(III), Cu(II)
	Ácidos carboxílicos	Ácido láurico, Lasalocid A	Pb(II), Cu(II), Cd(II)
Neutros	Ésteres de ácido fosfórico	TBP	U(VI)
	Ésteres de ácido fosfónico	DBBP	As(V)
	Otros	CMPO, TODGA, TOPO, polietilenglicol	Pb(II), Ce(III), Sr(II), Cs ⁺
Macro cíclicos y macromoleculares	Éter corona y calixareno	DC18C6, BuDC18C6	Na ⁺ , K ⁺ , Li ⁺ , Cs ⁺ , Ba(II), Sr(II), Pb(II), Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Ag(I), Au(III), Cd(II), Zn(II)

Entre los extractantes básicos es posible encontrar aminas terciarias o cuaternarias, tales como los que se muestran en la Figura 1.6, cloruro de tricapril metil amonio (Aliquat 336), tri-N-octilamina (TOA), 4-(1'-n-tridecil)piridina N-oxido (TDPNO) [29].

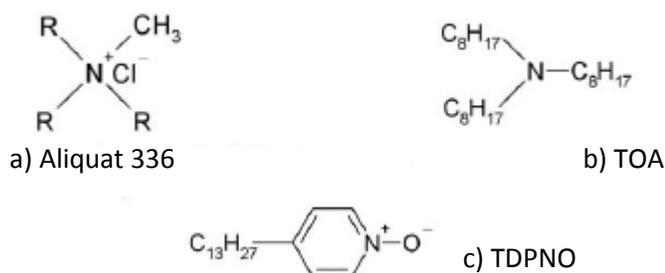


Figura 1.6. Estructura química de algunos extractantes básicos.

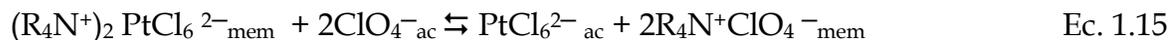
En el caso de sales de amonio cuaternarias, el extractante actúa como un intercambiador aniónico formando un par iónico con el complejo aniónico del metal formado en la fase acuosa, mientras que en el caso de las aminas y otros extractantes básicos, el extractante primero debe ser protonado para reaccionar con el complejo aniónico [29].

Para la extracción de platino (IV) mediante PIMs se reportó el uso de Aliquat 336 como extractante, CTA como base polimérica y como plastificante NPOE. En este estudio la fase de alimentación contenía 10 ppm de PtCl_6^{2-} en 0.5 mol/L de NaCl a pH 2 y en la fase de recuperación 0.5 mol/L de NaClO_4 a pH 2, los autores proponen las siguientes reacciones [21]:

Interfase fase de alimentación/membrana



Interfase membrana/fase de recuperación



La fuerza motriz del transporte de Pt(IV) está dada por un gradiente en la concentración del perclorato que es la especie que se encuentra en la fase de recuperación.

Entre los extractantes ácidos se encuentran ésteres de ácido fosfórico y tiosfosfórico, ácidos carboxílicos y ácidos sulfónicos, por ejemplo: ácido (di-(2-etilhexil) fosfórico (D2EHPA) y ácido bis (2,4,4-trimetilpentil) fosfínico (cyanex 272). Otros extractantes

ácidos también presentan propiedades quelantes, por ejemplo: quinoleinas (kelex 100) y 2 hidroxí-5-nonil acetofenona oxima (LIX-84). En la figura 1.7 se presentan las estructuras químicas de los ejemplos mencionados [29].

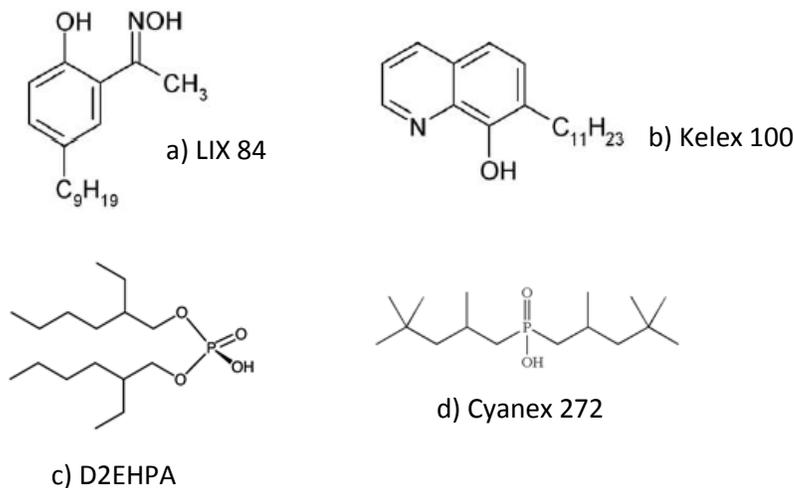
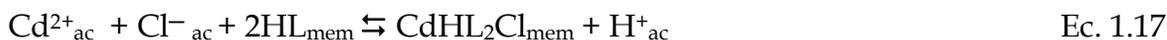
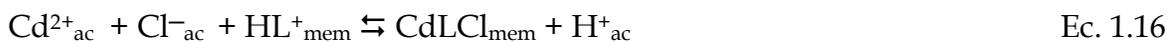


Figura 1.7. Estructuras químicas de algunos extractantes ácidos y quelatantes.

La selectividad de extractantes ácidos es relativamente baja y normalmente, está controlada por el pH, mientras que los extractantes con propiedades quelantes tienen una mayor selectividad debido a sus interacciones específicas y conformacionales con los iones metálicos [39]. El transporte y la extracción de metales por medio de extractantes ácidos está facilitado por el intercambio de iones metálicos por los protones del extractante, existiendo un contratransporte de protones. Como consecuencia, el contratransporte de protones es la fuerza motriz la cual es lograda manteniendo una diferencia de pH entre la fase de alimentación y la de recuperación. El control de pH da como resultado una alta selectividad [29]. Por ejemplo, se ha propuesto para Cd(II) el siguiente mecanismo, usando como extractante Kelex 100 [39].

Fase de alimentación



En este trabajo, los autores propusieron un modelo simplificado en el cual se desprecian las interacciones interfaciales y toman en cuenta la formación de dos especies que tienen la capacidad de migrar. Las suposiciones que hicieron para el transporte de Cd(III) fueron:

- Existe un gradiente de concentración lineal para las especies acuosas en las interfases fase de alimentación/membrana y fase de recuperación/membrana.
- Hay un equilibrio químico en las interfases y éstas se encuentran en condiciones de equilibrio químico local o de estado estacionario.
- Las reacciones interfaciales son rápidas.
- La concentración del metal en la membrana es despreciable respecto a la concentración del extractante.

En el caso de los extractantes neutros, éstos comúnmente son reactivos basados en fósforo, tales como el tri-n- butil fosfato (TBP), el óxido de tri-n-octil fosfina (TOPO) y el dibutil butil fosfonato (DBBP) [29]. Las estructuras químicas de estos compuestos se muestran en la figura 1.8. Sin embargo, estos no son los únicos extractantes, ya que pueden ser incluidos compuestos orgánicos neutros con una fuerte capacidad de solvatación debido a centros ácidos de Lewis o puentes de hidrógeno.

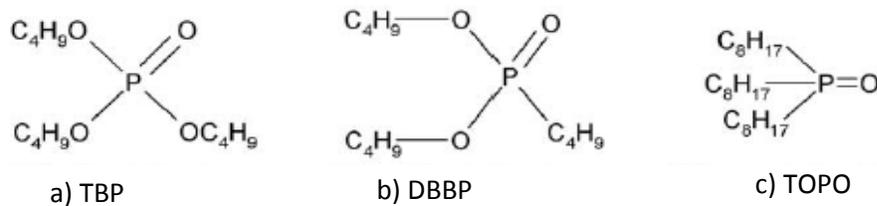


Figura 1.8. Estructura química de algunos extractantes neutros.

Este tipo de extractantes han sido extensamente usados en la extracción de elementos actínidos y lantánidos, igualmente para iones metálicos encontrados en un alto nivel de radioactividad en aguas de desecho industrial. Posiblemente debido a que el uso de este tipo de extractantes se ha enfocado a su empleo en iones de metales radioactivos, existen pocos estudios usando estos extractantes en PIMs [29].

Algunos extractantes macrocíclicos y macromoleculares han sido reportados para la extracción de metales usando PIMs. Este tipo de extractantes generalmente son éteres corona, debido a su alta selectividad de complejación con iones metálicos, como resultado de la presencia de sitios de coordinación encapsulados específicamente adaptados en sus estructuras y a su baja solubilidad en disoluciones acuosas. Ejemplos de la estructura química de este tipo de extractantes son compuestos mostrados en la fig. 1.9, entre los cuales se encuentran el calix[4]areno, di-ter-butil ciclohexano-18-corona-6 (BuDC18C6) y dibenzo 18-corona-6 (DB181C6) [29].

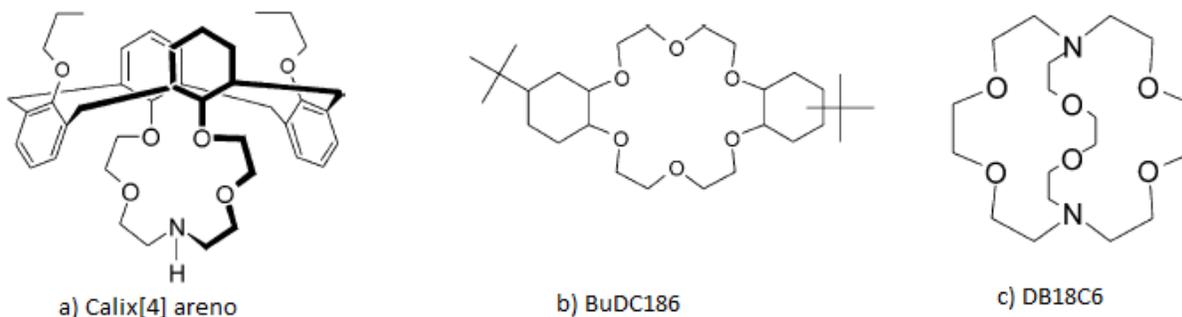


Figura 1.9. Estructuras químicas de tres extractantes macrocíclicos.

Con este tipo de extractantes el transporte en sistemas de membranas es facilitado, e involucra el co-transporte del catión con un anión que se encuentra generalmente en la fase de recuperación. Se ha reportado el transporte de Pb(II) y Sr(II) usando membranas que contienen como extractante dialquil naftalenosulfonato-corona éter ((DC18C6)(DNNS)₂), de acuerdo con las Ecs. 1.18 y 1.19 [40].

Fase de alimentación (metal en HNO₃)



Fase de recuperación (HNO₃)



Se considera co-transporte debido a que mientras que el ion metálico es movido desde una disolución menos ácida a una con mayor acidez, los protones simultáneamente son transportados en la dirección opuesta.

Evidentemente, la concentración del extractante dentro de una PIM influye en el flux del ion metálico, Fontás et al. [22] proponen un esquema de la organización en la estructura de una PIM (con CTA) como función de la concentración de extractante (figura 1.10). En ausencia o a concentraciones por debajo del valor límite de concentración de extractante (figura 1.10 (a) - (d)) el flujo de especies iónicas es nulo o muy bajo. El aumento en el contenido de extractante en la matriz polimérica mejora la interacción entre el plastificante y el acarreador (1.10 (e)) permitiendo mayor interacción entre el polímero y el plastificante, lo que favorece la movilidad del plastificante dentro de las cadenas poliméricas de CTA hacia las moléculas del extractante y ocurre la aparición de microdominios líquidos, donde el extractante está solvatado por el plastificante. Un mayor aumento en la cantidad del extractante (1.10(f)), provoca la

coalescencia de los microdominios líquidos para crear vías continuas conectadas entre las dos interfaces de la membrana [22].

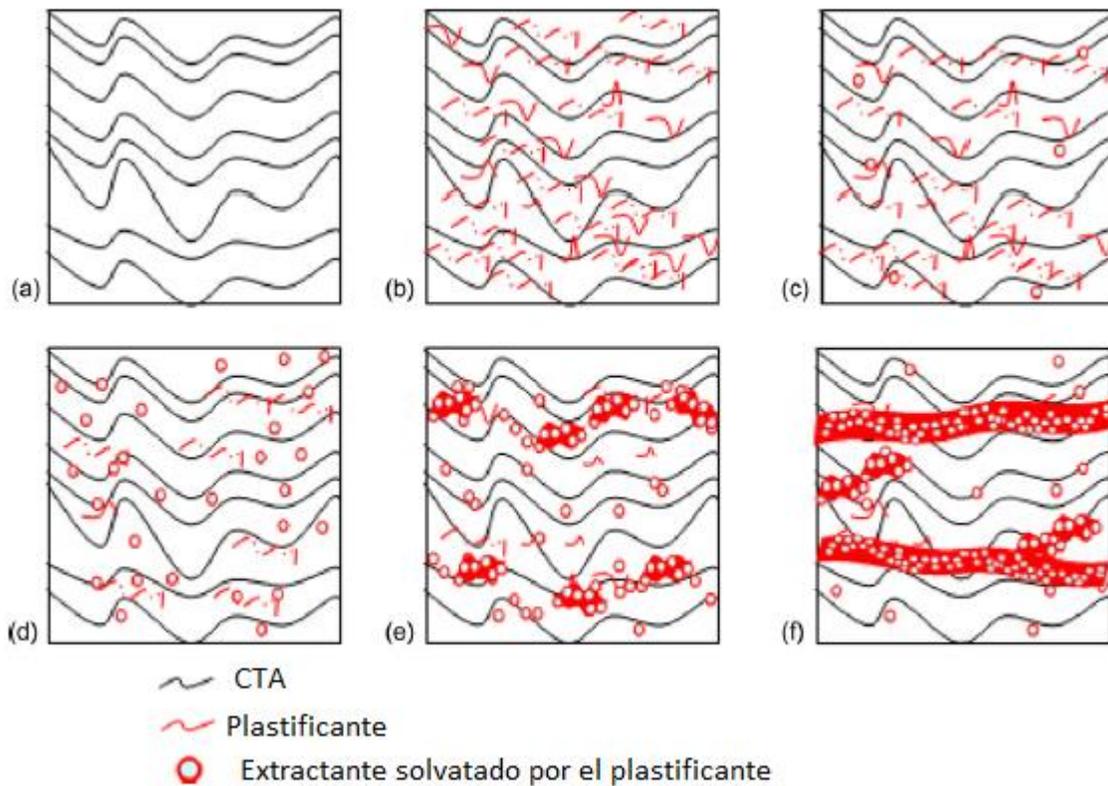


Figura 1.10. Organización de la estructura de una PIM como función de la concentración de acarreador basado en la coalescencia de microdominios líquidos extractante-plastificante [22].

1.4.4 Plastificante

Las cadenas moleculares en una PIM se mantienen unidas debido a la combinación de varios tipos de fuerzas de atracción. Entre ellas, las interacciones tipo Van der Waals son abundantes pero débiles y no específicas, mientras que las interacciones polares son mucho más fuertes pero se presentan únicamente en los centros polares de la molécula. Estas últimas producen membranas rígidas y poco flexibles. Esta rigidez desfavorece el flujo del material a través de la matriz polimérica, y por esta razón se usa frecuentemente un plastificante para incrementar tanto el flujo de las especies, como la flexibilidad de las PIMs. La función del plastificante es la de penetrar entre las moléculas de polímero y “neutralizar” los grupos polares del polímero con sus propios grupos polares o simplemente la de incrementar la distancia

entre las moléculas de polímero y disminuir así la fuerza de las interacciones intermoleculares [29].

Las principales características requeridas de un plastificante para ser usado en PIMs son una buena compatibilidad con el soporte polimérico, baja volatilidad, baja viscosidad, alta constante dieléctrica, baja migración desde el soporte polimérico, bajo costo y baja toxicidad. Cabe mencionar que extractantes tales como sales cuaternarias de amonio y ésteres de ácido fosfórico pueden también desempeñar el papel de plastificante [29].

Los plastificantes más comúnmente usados en PIMs son el 2-nitrofenil octil éter (NPOE), el dioctil ftalato (DOP) y el 2-butoxietil fosfato (TBEP). Sus estructuras químicas se muestran en la figura 1.11. Como se puede observar, los plastificantes generalmente son compuestos orgánicos que contienen cadenas alquílicas hidrofóbicas con uno o varios grupos polares altamente solvatantes. Las cadenas alquílicas controlan la compatibilidad del plastificante con la membrana mientras que los grupos polares interactúan con los grupos polares del soporte polimérico y los “neutralizan”. Por lo tanto, un balance entre las partes polares y no polares de la molécula de plastificante es un factor importante [29].

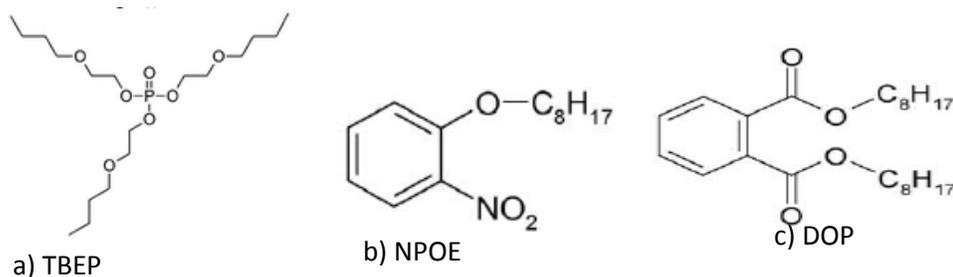


Figura 1.11. Plastificantes usados en la preparación de PIM's.

Se ha reportado que a baja concentración de plastificante la membrana es más rígida y quebradiza, mientras que un exceso de plastificante en la membrana puede provocar su migración hacia la superficie y formar una barrera que impida el transporte de iones metálicos [21,41], por lo que debe existir una concentración óptima para el uso del plastificante, ya que como lo han reportado De Gyves et al. [42] en su estudio del transporte de Cu(II) con PIMs que contienen como soporte polimérico CTA, como plastificante TBEP y como extractante LIX 84-I, existe un máximo en la permeabilidad al aumentar la concentración de plastificante debido a que al usar TBEP, este convierte a la membrana en un mejor medio para el movimiento del plastificante y el extractante. La

plastificación usualmente es atribuida a la habilidad del plastificante de reducir las fuerzas atractivas intermoleculares entre las cadenas del sistema polimérico, a medida que se sigue aumentando la concentración de plastificante la permeabilidad disminuye. Fontás et al. [22] reportan que tanto la naturaleza del plastificante y su concentración influyen en la permeabilidad, ya que la disminución de la permeabilidad al aumentar la concentración la atribuye al incremento en la viscosidad en la membrana.

1.5 Extracción y separación de Pt(IV) y Ru(III)

1.5.1 Extracción de Pt(IV) y Ru(III) usando extracción líquido-líquido

La extracción de Pt(IV) y Ru(III) y su separación en presencia de otros metales de su grupo, ha sido estudiada por diferentes autores empleando distintos extractantes. El método más empleado para extracción de Pt(IV) y Ru(III) ha sido la extracción líquido-líquido.

Kumar Jha et al. [43] realizaron una revisión acerca de los diferentes extractantes base amina que han sido usados para la extracción de Pt(IV) y su separación de otros metales y la tabla 1.2 muestra un resumen de esta revisión, que además incluye los reportes de las referencias [44] y [45] en las cuales también se hace uso de este tipo de extractantes. Entre los extractantes base amina más usados se pueden mencionar a la Alamina (300, 304, 308, 336), TOA, Aliquat 336, NBA (N-bencil anilina) y LIX 84-I.

También se ha realizado la extracción de Pt(IV) usando ácidos fosfóricos como extractantes, un ejemplo de ello es un trabajo en el que emplean el ácido éster mono - 2 - etilhexil 2 - etilhexilfosfórico (PC-88A) [46], con el que se estudió el efecto de la concentración de HCl en la fase acuosa en la extracción de Pt(IV) y Pd(II), usando en la fase orgánica PC-88A en tolueno y en la fase acuosa 10 ppm de los metales en HCl con diferentes concentraciones. Se obtuvo que para tener una extracción cuantitativa de Pt(IV) se necesita una concentración entre 0.004 y 0.4 mol/L de HCl, mientras que para la extracción cuantitativa de Pd(II) la concentración debe ir de 0.025 a 0.1 mol/L de HCl. También se estudió el efecto de la concentración de extractante: para Pt(IV) se determinó una concentración óptima de 5×10^{-3} mol/L de PC-88A (99.21 % de extracción), mientras que el Pd(II) se extrae al 100 % usando una concentración de PC-88A igual a 6×10^{-4} mol/L. La separación de Pt(IV) y Pd(III) ocurre cuando la fase acuosa contiene 100 ppm de cada uno de los metales en HCl 0.1 mol/L, HClO₄ 1.0 mol/L y 2.5×10^{-2} mol/L de SnCl₂ y una concentración de 6×10^{-4} mol/L de PC-88A en la fase orgánica. El Pd(II) fue extraído cuantitativamente a la fase orgánica, mientras que el Pt(IV) no.

Tabla 1.2. Detalles sobresalientes de metales del grupo de Pt y otras extracciones de metales asociados con extractantes basados en amina [43].

Extractante	Disolución acuosa	Resultados obtenidos
Alamina 304	Pt(IV) en HCl	Se forma el complejo $[(R_3NH^+)_2PtCl_6^{2-}]$ en la fase orgánica.
TOA en queroseno	0.1 g/L de Pt(IV), Rh(III) y Fe(III) en HCl 0.01 mol/L	Recuperación de Pt(IV) del 97.5 %, mientras que la extracción del resto de los metales es menor al 1 %.
TOA en tolueno	Pt(IV) y Rh(III) en HCl	Se obtuvo una extracción de Pt(IV) del 97 %, mientras que la extracción de Rh(III) fue del 21 %.
TBP para Pd y Aliquat 336 en queroseno para Pt	Pt, Pd, Mn, Ni, Fe y Cr en HCl 3 N	Aliquat 336 (0.011 M) en queroseno extrajo 99.7 % de Pt
Alamina 308 en queroseno	Pt(IV) y Rh(III) en HCl	Cerca del 98 % de Pt(IV) y del 36 % de Rh(III) fue extraído con 0.01 mol/L de Alamina 308.
Aliquat 336 en queroseno	Pt en una disolución de HCl	Pt(IV) es extraído selectivamente usando Aliquat 336 en queroseno, se extrae un 99 %.
Tris-iso-octil amina en tetracloruro de carbono	Pt(IV) en HCl y HBr en presencia de otros iones metálicos como Pd(II), Rh(III), Ir(III) y Au(III)	Pt es selectivamente extraído de la fase acuosa en presencia de varios iones metálicos.
NBA	Pt(IV), Pd(II), Rh(III) y Au(III) en HCl	La extracción y separación selectiva con NBA depende de la concentración de ácido en la fase que contiene el metal. La extracción de Pt(IV) se lleva a cabo cuantitativamente cuando se tiene una concentración de HCl 4 mol/L.
Alamina 336 en queroseno con n-dodecanol y TBP	Pt(IV) y Pd(II) en HCl	Alamina extrae selectivamente Pt, en comparación de TBP.
Alamina 300	Pt(IV) y Pd(II) en HCl	Se extrae un 99.9 % de Pt(IV) con pequeña concentración de Pd(II), cuando se añade NaCl a la fase acuosa la extracción de Pd(II) disminuye [44].
LIX 84-I	Pt(IV) y Pd(II) en HCl	Extracción de Pt (IV) no se lleva a cabo cuantitativamente cuando se encuentra en pH ácidos, sin embargo, es posible separarlo de Pd(II), ya que Pd(II) se extrae cuantitativamente [45].

Kumar et al [47] usaron Ácido bis (2,4,4-trimetilpentil) monotiofosfínico (cyanex 302) para la extracción de Pt(IV), la mayor extracción de Pt(IV) fue del 67.3 % y esta, la cual ocurre cuando se tiene concentraciones 3 mol/L de H₂SO₄ y 0.5 mmol/L de Pt(IV) en la fase acuosa, y de 0.5 mol/L Cyanex 302 en la fase orgánica

Otro de los extractantes del tipo ácido organofosforado que fue estudiado para la separación de Pt(IV) en presencia de metales de su grupo, ha sido el óxido de trioctilfosfina (cyanex 921), el cual han estudiado, entre otros, Mhaske y Dhadke [48]. En este estudio se observó que la mayor extracción de Pt(IV) se alcanza al tener concentraciones de 4 mol/L de HCl y 1 mmol/L del metal en la fase acuosa, y 75 mmol de Cyanex 921 en tolueno en la fase orgánica. Esta extracción tiene un rendimiento del 65 %; sin embargo, teniendo las mismas condiciones y con la presencia de 10⁻² mol/L de SnCl₂ en la fase acuosa, la extracción de Pt(IV) aumenta al 100 %. Cuando se realiza la separación de los metales, los cuales son Rh(III), Pt(IV) y Pd(II), se ajusta en la fase acuosa 1 mmol/L de cada metal en HCl 6 mol/L, y en la fase orgánica 75 mmol de Cyanex 921 en tolueno. Bajo estas condiciones, el único metal que se separa es Pd(II), mientras que Pt(IV) y Rh(III) quedan en la fase acuosa, a la cual se agrega SnCl₂ en una concentración de 10 mmol/L y el Pt(IV) es recuperado cuantitativamente en la fase orgánica realizando dos extracciones con HNO₃ 4 mol/L.

Cieszynka y Wisniewski [49] realizaron un estudio para la separación de Pd(II) y Pt(IV) y la separación de Pd(II) y Ru(III), usando como extractantes el cloruro de trihexilo (tetradecil) fosfonio (cyphos IL 101) y el trihexil (tetradecil) fosfonio bis-2,4,4-(trimetilpentil) (cyphos IL 104), cuando se encuentra en la fase acuosa 2.5 mmol/L de los dos metales (Pd(II) y Pt(IV) o Pd(II) y Ru(III)) y una concentración de HCl 0.1 mol/L y en la fase orgánica alguno de los extractantes con concentración de 2.5 mM en tolueno. Los rendimientos de Pd(II) y Ru(III) son del 99.1 y 9.7 % respectivamente, esto ocurre usando como extractante Cyphos IL 101, cuando el extractante se cambia por Cyphos IL 104 la extracción no tiene un gran cambio, no obstante, la separación con Pd(II) y Pt(IV) no es significativa, ya que al usar cualquiera de los dos extractantes en una concentración de HCl 0.1 mol/L, Pt(IV) se extrae en un 68.3 % y Pd(II) en un 70.3 %.

La extracción de Ru(III) se ha realizado con Alamina 336 y Aliquat 336 [50], en este estudio se realizaron varias pruebas, en las cuales se optimiza el mejor método para obtener la mayor extracción de Ru(III), ésta resulta del 83.73 % usando en la fase acuosa HCl 6 mol/L, NaCl 3 mol/L en presencia del metal, mientras que la fase orgánica contiene 0.5 mol/L de Alamina 336 y al cambiar la fase orgánica por Aliquat 336 con una concentración del 0.5 mol/L, la extracción es de 67 %.

Al igual que Pt(IV), se ha estudiado la separación de Ru(III) de otros metales, uno de los estudios realizados es la separación de Ir(IV), Ru(III) y Rh(III), cuando Ru(III) se encuentra sólo en la fase acuosa, la extracción es de 95 % usando en la fase acuosa una concentración de 50 mg/L del metal en 4 mol/L de HCl y en la fase orgánica 15 % m/m Alamina 336 en queroseno. La separación ocurre cuando se tiene en la fase acuosa HCl 1 mol/L junto con 50 mg/L de los metales, y en la fase orgánica 15 % m/m Alamina 336 en queroseno, la extracción de Ir(IV) es de 76 %, mientras que Ru(III) y Rh(III) quedan en la fase acuosa, para separar los dos metales que quedaron en la fase acuosa, se realizó una segunda extracción, en la cual la fase orgánica contiene 0.1 % de Alamina 336 y 10 % de TBP en queroseno, la extracción de Ru(III) resulta cuantitativa [51].

Otro estudio realizado es la separación de Ir(IV) y Ru(III). Esta se realizó usando como extractante Cyanex 923, la extracción de Ru(III) aumenta cuando se incrementa la concentración de HCl que se encuentra en la fase acuosa, sin embargo, su extracción es menor a la de Ir(IV), al usar en la fase acuosa HCl 1 mol/L y en la fase orgánica 5 % m/m de Cyanex 293 en queroseno, cuando están separados los metales la extracción de Ir(IV) es del 90 %, mientras que la de Ru(III) es del 50%, pero al encontrarse en la fase acuosa los dos metales se necesita múltiples extracciones para lograr una separación exitosa [52].

Mhaske y Dhadke [53] reportaron que, contrariamente al caso de la extracción de Pt(IV), al agregar a la fase acuosa una sal de SnCl₂, la extracción de rutenio disminuye del 100 al 10 % usando en la fase acuosa HCl 1 mol/L y 100 µg del metal, y en la fase orgánica como extractante 10⁻¹ mol/L de Cyanex 925 en tolueno.

1.5.2 Extracción de Pt(IV) y Ru(III) usando PIMs

A pesar de los estudios realizados con metales del grupo del platino, existen muy pocos estudios en los cuales se realiza la separación de Pt(IV) y Ru(III) y hasta la fecha no hay algún reporte en el cual se estudie la extracción de Ru(III) usando PIMs. Así mismo, la separación de estos metales usando PIMs tampoco ha sido reportada.

Fontás et al. [21] realizaron un estudio de comparación del transporte de Pt(IV) a través de Membranas Líquidas Soportadas (SLMs) y Membranas Poliméricas de Inclusión (PIMs). Usaron PIMs que contienen CTA como soporte polimérico, Aliquat 336 como extractante y uno de sus parámetros a estudiar fue la naturaleza del plastificante. En este estudio, en los experimentos de transporte emplearon en la fase de alimentación una disolución de Pt(IV) en HCl ajustada a pH 2, mientras que en la fase de recuperación una disolución 0.5 mol/L de NaClO₄ ajustada a pH 2. Proponen una

reacción del transporte, el cual se mostró en las Ec. 1.14 y 1.15 y llegaron a la conclusión de que la fuerza motriz de este mecanismo se facilita por la presencia de un gradiente de concentración del perclorato (fase de recuperación). También reportan un mayor transporte cuando emplean NPOE como plastificante. La comparación menciona que con las SLMs tienen mayores flujos pero las PIMs resultan ser más selectivas.

La separación y recuperación de Pt(IV) y Ru(III) ha sido poco reportada empleando PIMs. En este trabajo se pretende estudiar usando distintos sistemas de PIMs, a partir de diversos polímeros, extractantes y plastificantes para determinar su posible aplicabilidad. La combinación de componentes así como su cantidad determinará las propiedades físicas y químicas de la PIM obtenida. Además de estudiar los componentes de las PIMs, se estudian las condiciones para la extracción y separación de Pt(IV) y Ru(III).

En la mayoría de estudios relacionados con las PIMs, se utilizan como soporte polimérico CTA y como plastificante NPOE, pero al ser reactivos de elevado costo, en este trabajo se proponen como soportes poliméricos CA (acetato de celulosa) y CAH (acetato hidrogeno ftalato de celulosa), los cuales son polímeros que tienen un bajo costo. En cuanto al plastificante, se propone comparar la eficiencia de NPOE y TBEP, considerando que TBEP tiene un menor costo.

Capítulo 2: OBJETIVOS E HIPÓTESIS

OBJETIVO GENERAL

Desarrollar membranas poliméricas de inclusión que permitan la extracción de Pt(IV) y Ru(III), así como estudiar las condiciones adecuadas para la separación de los metales en disolución acuosa.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Preparar PIMs a base de acetato de celulosa o acetato hidrogeno ftalato de celulosa como soporte polimérico, Cyanex 272, Adogen 364 o Aliquat 336 como extractantes y NPOE o TBEP como plastificantes, en distintas cantidades.
- Estudiar la extracción de Pt(IV) y Ru(III) en disoluciones acuosas de distinta naturaleza y concentración empleando las PIMs obtenidas.
- Determinar las condiciones adecuadas en las fases de alimentación y recuperación para la separación de Pt(IV) y Ru(III) de forma eficiente y selectiva.
- Proponer un mecanismo de transporte para las diferentes condiciones estudiadas en los experimentos de transporte.

HIPÓTESIS

Polímeros a base de celulosa como soporte polimérico (CA o CAH), junto con una adecuada combinación de extractante (Cyanex 272, Adogen 364 o Aliquat 336) y plastificante (TBEP o NPOE) permitirán la formación de PIMs homogéneas y flexibles que pueden ser aplicadas en la extracción cuantitativa de Pt(IV) o Ru(III) en disolución acuosa, así como para su separación por medio de PIMs.

Capítulo 3: DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 Materiales y equipo

Equipo:

- Los reactivos para la preparación de membranas, estándares y disoluciones para los transportes fueron pesados en una balanza analítica Oertling NA164.
- Los experimentos de transporte se realizaron en celdas de transporte de acrílico que tienen un volumen de 100 mL con agitadores mecánicos.
- Para determinar la concentración de las especies metálicas se utilizó un equipo de espectroscopia de absorción atómica de flama (FAAS) Perkin Elmer 3100. Usando los siguientes parámetros para la medición:
Pt: longitud de onda 265.9 nm, intervalo lineal 50 ppm, flama aire: acetileno (2:4), rendija 0.7 nm, lámpara de cátodo hueco de Pt.
Ru: longitud de onda 349.9 nm, intervalo lineal 30 ppm, flama aire: acetileno (2:4), rendija 0.2 nm, lámpara de cátodo hueco de Ru.
- Potenciómetro Hanna Instrument modelo HI 2211 pH/ORP Meter.
- Espectofotómetro UV-visible Perkin-Elmer Lambda 2.
- Micrómetro 25 mm PA-77.

Reactivos:

Preparación de membranas

- Acetato de celulosa (CA), Aldrich 39.8 % m/m de acetato
- Acetato hidrogeno ftalato de celulosa (CAH), Aldrich
- Mezcla de aminas alifáticas terciarias (Adogen 364) Witco, MM promedio 390 g/mol, $\rho = 0.802$ g/mL
- Ácido bis (2,4,4-trimetilpentil) fosfínico (Cyanex 272) Aldrich, MM promedio 773.27 g/mol, $\rho = 0.895$ g/mL,
- Cloruro de tricapril metil amonio (Aliquat 336) Aldrich, MM promedio 404.17 g/mol, $\rho = 0.884$ g/mL
- 2-nitrofenil octil éter (NPOE) Aldrich 99 %, MM 251.32 g/mol, $\rho = 1.04$ g/mL
- 2-butoxiethyl fosfato (TBEP) Aldrich 94 %, MM 398.47 g/mol, $\rho = 1.006$ g/mL
- Tetrahidrofurano (THF) sin inhibidor J.T. Baker 100 % MM 72.11 %, $\rho = 0.88$ g/mL

Disoluciones

- Ácido hexacloroplatínico hexahidratado ($\text{H}_2\text{Cl}_6\text{Pt} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) Sigma Aldrich, MM 517.9 g/mol
- Cloruro de rutenio (III), RuCl_3 Fluka, MM 207.43 g/mol
- Ácido clorhídrico (HCl) Sigma-Aldrich 37 %, MM 36.46, $\rho = 1.2$ g/mL
- Tiocianato de sodio (NaSCN) J.T. Baker 98.6 %, MM 81.076 g/mol
- Ácido (N-morfolino) etanosulfónico (MES) Sigma Aldrich 99.5 %, MM 195.24 g/mol
- Etilendinitrotrilotetracetato disódico dihidratado (EDTA) J.T, Baker 99.8 %, MM 372.252 g/mol
- Hidróxido de sodio (NaOH) Macron 98%, MM 40 g/mol
- Ácido sulfúrico (H_2SO_4) J.T. Baker 97.7% MM 98.06 g/mol, $\rho = 1.84$ g/cm³
- Ácido acético ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$) J.T. Baker 99.7 %, MM 60.05 g/mol, $\rho = 1.05$ g/cm³
- Disolución estándar de Pt (IV) Fluka, 1001 ppm en HCl al 5.1 % m/m
- Disolución estándar de Ru (III) Sigma Aldrich, 980 ppm en HCl 5 % m/m

3.2 Metodología

Preparación de membranas poliméricas de inclusión:

A 100 mg de soporte polimérico (CA o CAH) se agregaron 20 ó 40 mg de plastificante (NPOE o TBEP) y 20 ó 40 mg de extractante (Cyanex 272, Adogen 364 o Aliquat 336) para obtener PIMs con distintas composiciones. Los componentes se disolvieron en 5 mL de THF y se agitaron durante 4 horas, posteriormente la disolución se vertió en una caja Petri y se dejó evaporar el disolvente durante 24 horas. Se retiró la película obtenida con ayuda de una espátula.

Experimentos de transporte

Para realizar estos experimentos se utilizó una celda de transporte que está constituida por dos compartimentos separados por la membrana. Uno contiene a la disolución de alimentación con el metal que se pretende extraer (fase de alimentación) y el otro contiene a la disolución de recuperación (fase de recuperación), que es a la cual el metal debe pasar en la reextracción, la figura 3.1 ilustra el sistema. Durante el experimento, ambas fases se encuentran bajo agitación mecánica constante. Los experimentos se realizaron durante un periodo de 24 h, y durante este tiempo se tomaron alícuotas de ambas fases en diferentes intervalos de tiempo para posteriormente determinar la concentración de los metales y el porcentaje que se extrae.

La tabla 3.1 muestra las condiciones experimentales que se emplearon en los diferentes experimentos de transporte.

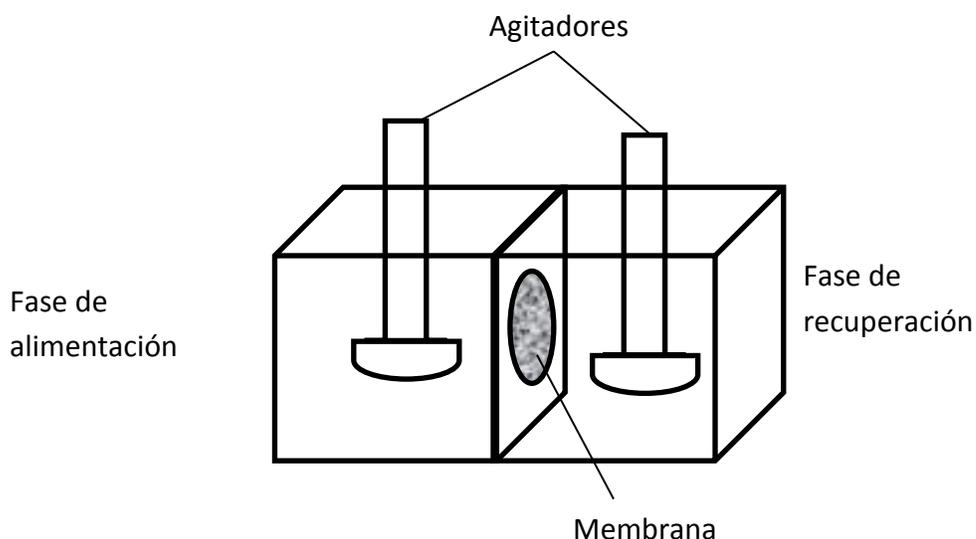


Figura 3.1. Celda usada para los experimentos de transporte

Tabla 3.1. Condiciones usadas en los experimentos de transporte.

Extractante	Fase de alimentación	Fase de recuperación
Cyanex 272	HCl 0.1 mol/L + 20 ppm de Pt(IV) y/o 20 ppm de Ru(III)	NaSCN 0.5 mol/L
		NaSCN 0.1 mol/L
		HCl 0.5 mol/L
		EDTA 0.01 mol/L pH=7
	HCl 0.5 mol/L +20 ppm de Pt(IV) y/o 20 ppm de Ru(III)	EDTA 0.01 mol/L pH=4 (Buffer de acetatos)
EDTA 0.01 mol/L pH=5 (Buffer de acetatos)		
Adogen 364	HCl 1.0 mol/L + Pt(IV) y/o Ru(III)	MES 0.01 mol/L pH=6

Cuantificación de los metales

La determinación de la concentración de los metales en ambas fases se llevó a cabo empleando la técnica de absorción atómica de flama. Primero se realizó una curva de calibración con cinco estándares de los metales por cada condición usada en los experimentos de transporte. Las concentraciones de los estándares fueron de 1, 5, 10, 15 y 20 ppm de Pt(IV) o Ru(III). Posteriormente se ajustó el equipo con las condiciones adecuadas para cada metal (longitud de onda, rendija y flama) para obtener la lectura de la absorbancia de los estándares y realizar la curva de calibración correspondiente, se realizó la lectura de la absorbancia de un blanco que únicamente tiene la matriz sin el metal, este valor se resta a las mediciones de las muestras y estándares, por último se midieron las diferentes alícuotas tomadas durante el experimento de transporte.

Para el tratamiento de datos se trazó la curva de calibración con los estándares preparados, teniendo como eje X la concentración del estándar y eje Y la lectura de absorbancia y mediante una regresión lineal se obtuvo una ecuación de la recta, la cual se muestra en la Ec. 3.1.

$$A = Cm + b \qquad \text{Ec. 3.1}$$

Capítulo 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Estudio de la formación de membranas

Se realizó el estudio de la formación de membranas usando soportes poliméricos que han sido poco reportados para aplicaciones en PIMs. La preparación de las membranas se llevó a cabo mezclando 100 mg del soporte polimérico, 20 ó 40 mg del plastificante y 20 ó 40 mg del extractante en 5 mL de THF. Posteriormente se dejó evaporar el disolvente y se obtuvo la membrana. Para identificar las membranas se estableció una nomenclatura con la que sea más fácil describir su composición: CA o CAH se refiere al polímero (CA para el acetato de celulosa y CAH para el acetato hidrogeno ftalato de celulosa) TB o NP se refiere al plastificante (TB al TBEP y NP al NPOE), Cy, Ad o Al se refiere al extractante (Cy al Cyanex 272, Ad al Adogen 364, Al al Aliquat 336) y los números representan la cantidad agregada, 20 ó 40 mg.

En la tabla 4.1 se presentan tanto las observaciones de la formación de las membranas, como el grosor promedio correspondiente a las membranas preparadas con CA, TBEP y cambiando la naturaleza y cantidad del extractante (Cyanex 272, Adogen 364 o Aliquat 336), dicho grosor se determinó al medir los extremos y el centro de la membrana.

Se observa que las membranas resultantes de las combinaciones entre CA y TBEP, sin importar el tipo de extractante o la cantidad de éste, resultan ser homogéneas y flexibles, debido a lo cual es posible usarlas en experimentos de transporte de metales. Al tener un pequeño grosor, este permite que exista una menor resistencia al paso de iones metálicos [26].

Tabla 4.1. Características de las membranas preparadas usando como soporte polimérico CA, como plastificante TBEP y diferentes extractantes.

Membrana	Plastificante	Extractante	Grosor promedio (μm)	Observaciones
CA/TB40/Cy20	TBEP (40 mg)	Cyanex 272 (20 mg)	57.8 ± 1.9	Homogénea y flexible
CA/TB40/Cy40		Cyanex 272 (40 mg)	61.8 ± 1.5	Homogénea y flexible
CA/TB40/Ad20		Adogen 364 (20 mg)	48.6 ± 1.6	Homogénea y flexible
CA/TB40/Ad40		Adogen 364 (40 mg)	60.2 ± 1.7	Homogénea y flexible
CA/TB40/AI20		Aliquat 336 (20 mg)	59.6 ± 2.3	Homogénea y flexible
CA/TB40/AI40		Aliquat 336 (40 mg)	66.6 ± 1.7	Homogénea y flexible
CA/TB20/Cy20	TBEP (20 mg)	Cyanex 272 (20 mg)	52.0 ± 1.6	Homogénea y flexible
CA/TB20/Cy40		Cyanex 272 (40 mg)	52.6 ± 2.0	Homogénea y flexible
CA/TB20/Ad20		Adogen 364 (20 mg)	49.2 ± 1.9	Homogénea y flexible
CA/TB20/Ad40		Adogen 364 (40 mg)	61.6 ± 2.2	Homogénea y flexible
CA/TB20/AI20		Aliquat 336 (20 mg)	46.6 ± 2.7	Homogénea y flexible
CA/TB20/AI40		Aliquat 336 (40 mg)	64.6 ± 1.4	Homogénea y flexible

La tabla 4.2 muestra las observaciones a las membranas preparadas con el soporte polimérico CA, plastificante NPOE y diferentes extractantes (Cyanex 272, Adogen 364 o Aliquat 336). E cambio de plastificante afecta la compatibilidad de los componentes, a diferencia de las membranas anteriores, no todas se forman. Con NPOE se obtienen membranas en general frágiles y menos homogéneas y sólo en el caso de la combinación con Aliquat 336 las membranas resultan flexibles y homogéneas.

Tabla 4.2. Características de las membranas preparadas usando como soporte polimérico CA, como plastificante NPOE y diferentes extractantes.

Membrana	Plastificante	Extractante	Grosor promedio (μm)	Observaciones
CA/NP40/Cy20	NPOE (40 mg)	Cyanex 272 (20 mg)	—	Opaca y frágil
CA/NP40/Cy40		Cyanex 272 (40 mg)	—	Opaca y frágil
CA/NP40/Ad20		Adogen 364 (20 mg)	—	Opaca y frágil
CA/NP40/Ad40		Adogen 364 (40 mg)	—	Opaca y frágil
CA/NP40/Al20		Aliquat 336 (20 mg)	58.4 ± 1.6	Homogénea y flexible
CA/NP40/Al40		Aliquat 336 (40 mg)	79.6 ± 2.0	Homogénea y flexible
CA/NP20/Cy20	NPOE (20 mg)	Cyanex 272 (20 mg)	—	Homogénea y frágil
CA/NP20/Cy40		Cyanex 272 (40 mg)	55.8 ± 1.4	Homogénea y flexible
CA/NP20/Ad20		Adogen 364 (20 mg)	—	Homogénea y frágil
CA/NP20/Ad40		Adogen 364 (40 mg)	—	Homogénea y frágil
CA/NP20/Al20		Aliquat 336 (20 mg)	32.8 ± 2.0	Homogénea y flexible
CA/NP20/Al40		Aliquat 336 (40 mg)	40.4 ± 1.7	Homogénea y flexible

Pereira et al. [32] realizaron un estudio de la preparación de membranas que contienen como soporte polimérico triacetato de celulosa (CTA) y reportan que existen extractantes que pueden interrumpir los puentes de hidrógeno formados en el CTA y separar las cadenas poliméricas; por lo tanto, pueden tener la función de plastificante. Como consecuencia, los extractantes más polares, en especial aquellos que tienen la capacidad de formar puentes de hidrógeno, pueden formar PIMs homogéneas y transparentes con CTA sin la necesidad de usar un plastificante. En este estudio, al usar como soporte polimérico CA, que al igual que CTA es un polímero a base de celulosa, podría estar sucediendo algo semejante que explique la mala formación de las membranas. Esto es, cuando se emplean los extractantes Cyanex 272 y Adogen 364, los cuales tienen grupos muy polares, estos pueden funcionar como plastificantes, por lo

que al tener el plastificante NPOE, existe un exceso de este último y no se formen las membranas con las propiedades mecánicas adecuadas, mientras que al agregar TBEP, no ocurre esto. Además al usar como TBEP plastificante, la compatibilidad entre los componentes es mayor que con NPOE, dado que las PIMs son homogéneas y flexibles. Por lo tanto, con los resultados obtenidos, es posible decir que existe mayor compatibilidad entre el polímero CA, los extractantes Cyanex 272, Adogen 364 y Aliquat 336 y el plastificante TBEP y cuando se cambia a NPOE la compatibilidad es menor.

Las tablas 4.3 y 4.4 muestran las observaciones de las membranas cuando se usa como plastificante TBEP y NPOE, respectivamente, como soporte polimérico CAH y como extractantes Cyanex 272, Adogen 364 o Aliquat 336.

Al usar TBEP como plastificante, en general las membranas resultan homogéneas y flexibles, pero al cambiar a NPOE algunas membranas no se forman con las características físicas necesarias para ser empleadas en experimentos de transporte (mecánicamente flexibles), en particular las que contienen como extractante Cyanex 272, aunque a bajas cantidades de plastificante y extractante la membrana sí se forma, pero no resulta homogénea, lo que puede indicar poca compatibilidad entre los componentes de la membrana.

Tabla 4.3. Características de las membranas preparadas usando como soporte polimérico CAH, como plastificante TBEP y diferentes extractantes.

Membrana	Plastificante	Extractante	Grosor promedio (μm)	Observaciones
CAH/TB40/Cy20	TBEP (40 mg)	Cyanex 272 (20 mg)	50.4 ± 1.4	Homogénea y flexible
CAH/TB40/Cy40		Cyanex 272 (40 mg)	61.6 ± 1.4	Homogénea y flexible
CAH/TB40/Ad20		Adogen 364 (20 mg)	44.8 ± 1.1	Homogénea y flexible
CAH/TB40/Ad40		Adogen 364 (40 mg)	63.8 ± 1.2	Homogénea y flexible
CAH/TB40/Al20		Aliquat 336 (20 mg)	57.8 ± 1.2	Homogénea y flexible
CAH/TB40/Al40		Aliquat 336 (40 mg)	71.6 ± 1.5	Homogénea y flexible
CAH/TB20/Cy20	TBEP (20 mg)	Cyanex 272 (20 mg)	43.6 ± 1.4	Opaca y flexible
CAH/TB20/Cy40		Cyanex 272 (40 mg)	50.4 ± 1.2	Homogénea y flexible
CAH/TB20/Ad20		Adogen 364 (20 mg)	52.0 ± 1.9	Homogénea y flexible
CAH/TB20/Ad40		Adogen 364 (40 mg)	54.8 ± 1.9	Homogénea y flexible
CAH/TB20/Al20		Aliquat 336 (20 mg)	56.6 ± 2.1	Homogénea y flexible
CAH/TB20/Al40		Aliquat 336 (40 mg)	60.4 ± 2.1	Homogénea y flexible

Tabla 4.4. Características de las membranas preparadas usando como soporte polimérico CAH, como plastificante NPOE y diferentes extractantes.

Membrana	Plastificante	Extractante	Grosor promedio (μm)	Observaciones
CAH/NP40/Cy20	NPOE (40 mg)	Cyanex 272 (20 mg)	—	Opaca y frágil
CAH/NP40/Cy40		Cyanex 272 (40 mg)	—	Opaca y frágil
CAH/NP40/Ad20		Adogen 364 (20 mg)	45.4 ± 1.3	Homogénea y flexible
CAH/NP40/Ad40		Adogen 364 (40 mg)	48.0 ± 1.3	Homogénea y flexible
CAH/NP40/AI20		Aliquat 336 (20 mg)	49.8 ± 1.6	Homogénea y flexible
CAH/NP40/AI40		Aliquat 336 (40 mg)	53.4 ± 1.1	Homogénea y flexible
CAH/NP20/Cy20	NPOE (20 mg)	Cyanex 272 (20 mg)	50.4 ± 1.5	Homogénea y flexible
CAH/NP20/Cy40		Cyanex 272 (40 mg)	—	Opaca y frágil
CAH/NP20/Ad20		Adogen 364 (20 mg)	52.8 ± 1.1	Opaca y flexible
CAH/NP20/Ad40		Adogen 364 (40 mg)	54.0 ± 1.7	Homogénea y flexible
CAH/NP20/AI20		Aliquat 336 (20 mg)	49.8 ± 1.2	Homogénea y flexible
CAH/NP20/AI40		Aliquat 336 (40 mg)	55.0 ± 1.9	Homogénea y flexible

Para continuar con el estudio de los experimentos de transporte, en este trabajo se seleccionaron ocho de las membranas preparadas. Estas son las que contienen como soporte polimérico CA, como plastificante TBEP y como extractantes Cyanex 272 o Adogen 364, debido a que son membranas que se forman homogéneamente y son flexibles. Cabe mencionar que se realizaron algunos experimentos con PIMs que contienen CA, TBEP y Aliquat 336, pero los resultados indican que no hay extracción o transporte de los metales estudiados.

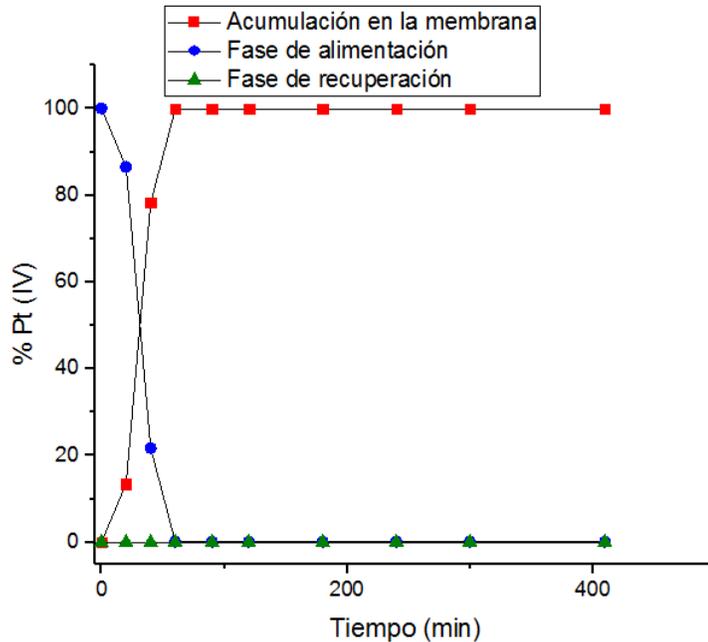
4.2 Experimentos de transporte individual de Pt(IV)

4.2.1 Efecto de la composición de la membrana

Un primer experimento de transporte realizado fue la comparación de la extracción de Pt(IV) con las membranas obtenidas a partir de usar como soporte polimérico CA, como extractante Cyanex 272 y como plastificante TBEP. En este experimento la fase de alimentación fue una disolución de 20 ppm de Pt(IV) en HCl 0.1 mol/L, con el fin de tener iones cloruro en la disolución y mantener formado el complejo PtCl_6^{2-} , mientras que la fase de recuperación consistió de una disolución de NaSCN 0.5 mol/L. Esto, basado en el estudio realizado por Pospiech [24] de la extracción de Pd(II) con Cyanex 471X usando PIMs, quien reporta una extracción del 87.2 % de Pd(II) usando una disolución 0.5 mol/L de SCN^- en la fase de recuperación. Considerando que en este caso se tiene un extractante organofostorado similar (Cyanex 272), se podrían obtener resultados similares.

Bajo las condiciones mencionadas y usando la membrana CA/TB40/Cy20, en la gráfica 4.1 se presentan los resultados obtenidos. Se observa que el metal es cuantitativamente extraído hacia la membrana; sin embargo, no es reextraído hacia la fase de recuperación puesto que el porcentaje de Pt(IV) en esta fase es nulo, mientras que el porcentaje de Pt(IV) en la fase de alimentación disminuye a prácticamente cero. El porcentaje de metal acumulado en la membrana (% extraído) se obtiene de la diferencia entre la cantidad inicial de metal y la cantidad que queda en la fase de alimentación.

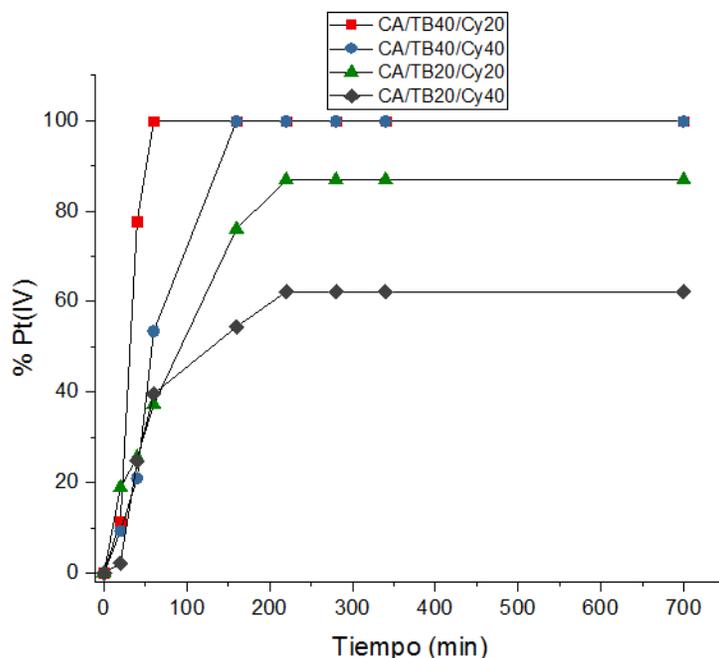
Al término del experimento en la membrana se observó un cambio de coloración hacia amarillo, lo que de forma cualitativa confirma la presencia de metal en la membrana. La determinación cuantitativa del Pt(IV) acumulado dentro de la membrana se realizó mediante la digestión de la misma (en agua regia usando un digestor de microondas Mars 6) y su posterior cuantificación usando la técnica de espectroscopia de emisión atómica por ICP. Como resultado se obtiene que la cantidad de Pt(IV) que se acumula en la membrana prácticamente coincide con la cantidad de Pt(IV) inicial.



Gráfica 4.1. Porcentaje de Pt(IV) que queda en la fase de alimentación, que pasa a la fase de recuperación y que queda acumulado en la membrana, teniendo inicialmente en la fase de alimentación 20 ppm de Pt(IV) en HCl 0.1 mol/L y en la fase de recuperación NaSCN 0.5 mol/L, ambas separadas por la membrana CA/TB40/Cy20.

Al evaluar las membranas con la misma combinación de componentes pero en distintas cantidades, se obtuvieron resultados similares en el sentido de que sólo hay extracción del metal hacia la membrana, por lo que en las gráficas siguientes se reportan únicamente los porcentajes de metal extraído a la membrana.

En la gráfica 4.2 se presentan los perfiles de extracción de Pt(IV) durante los experimentos usando membranas que contienen Cyanex 272, mientras que en la tabla 4.5 se presentan los porcentajes máximos de extracción y el tiempo en el que se llevan a cabo.



Gráfica 4.2. Efecto de la composición de la membrana para la extracción de Pt(IV) teniendo como fase de alimentación 20 ppm de Pt(IV) en HCl 0.1 mol/L y fase de recuperación NaSCN 0.5 mol/L.

Tabla 4.5. Porcentajes máximos de extracción de Pt(IV) y el tiempo en el que ocurren usando PIMs que tiene como soporte polimérico CA, como extractante Cyanex 272 y como plastificante TBEP con diferentes cantidades.

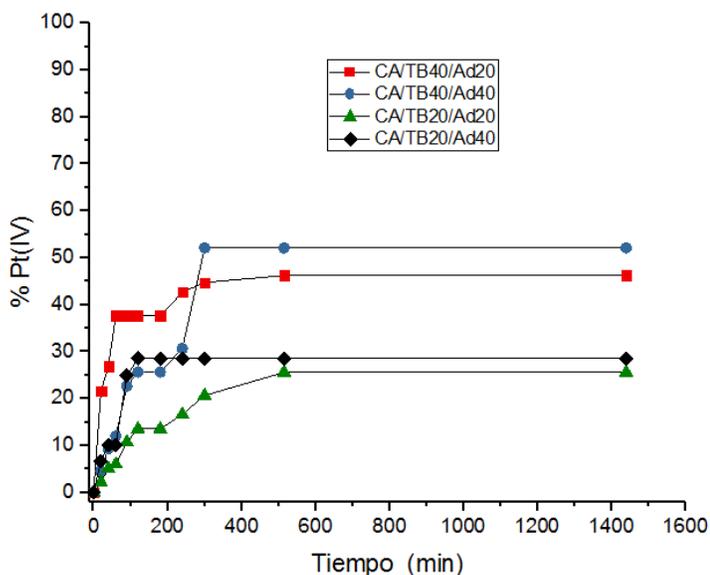
PIM	% máximo de Pt(IV) extraído	Tiempo (min)
CA/TB40/Cy20	99.8	60
CA/TB40/Cy40	99.7	90
CA/TB20/Cy20	86.8	120
CA/TB20/Cy40	62.1	120

Los resultados muestran un efecto importante de la composición sobre la extracción, modificándose tanto el porcentaje de metal extraído como el tiempo al cual ocurre la máxima extracción. Por una parte, una menor cantidad de plastificante disminuye la extracción y por otra, una menor cantidad de extractante aumenta la extracción y disminuye el tiempo en el que se lleva a cabo. Se realizaron réplicas de los experimentos realizados obteniendo resultados similares.

Como lo reporta Kebiche-Senhadji en su estudio de transporte de Cd(II) usando PIMs que tienen CTA, NPOE y como extractante Aliquat 336 o D2EHPA [54], existe una concentración óptima de extractante para alcanzar el máximo porcentaje de extracción,

y por encima de esta concentración la extracción disminuye debido a que aumenta la viscosidad en el interior de la membrana, lo que limita la difusión del complejo formado en la membrana [55]. Al usar PIMs que contienen Cyanex como extractante la máxima extracción ocurre a tiempos menores cuando se tiene una baja cantidad de extractante, debido posiblemente a que al aumentar la cantidad se limita la difusión del complejo por el aumento de la viscosidad dentro de la membrana.

Además de realizar el estudio de la extracción de Pt(IV) con PIMs que contienen Cyanex, se realizó un estudio de la extracción de Pt(IV) usando membranas que contienen como extractante Adogen 364, como soporte polimérico CA y como plastificante TBEP. En estos experimentos las condiciones de la fase de alimentación y la fase de recuperación fueron modificadas, en la fase de alimentación se usó una disolución de 20 ppm de Pt(IV) en HCl 1.0 mol/L, mientras que como fase de recuperación se usó una disolución amortiguadora de MES 0.01 mol/L a pH 6. Los resultados obtenidos se muestran en la gráfica 4.3, y en la tabla 4.6 se presentan el porcentaje de extracción y el tiempo en el que se lleva a cabo con las diferentes membranas. El Pt(IV) también queda acumulado dentro de la membrana, razón por la cual sólo se presentan los porcentajes de extracción y no el porcentaje de Pt(IV) que es transportado.



Gráfica 4.3. Efecto de la composición de la membrana para la extracción de Pt(IV) teniendo como fase de alimentación 20 ppm de Pt(IV) en HCl 1 mol/L y fase de recuperación MES 0.01 mol/L a pH 6.

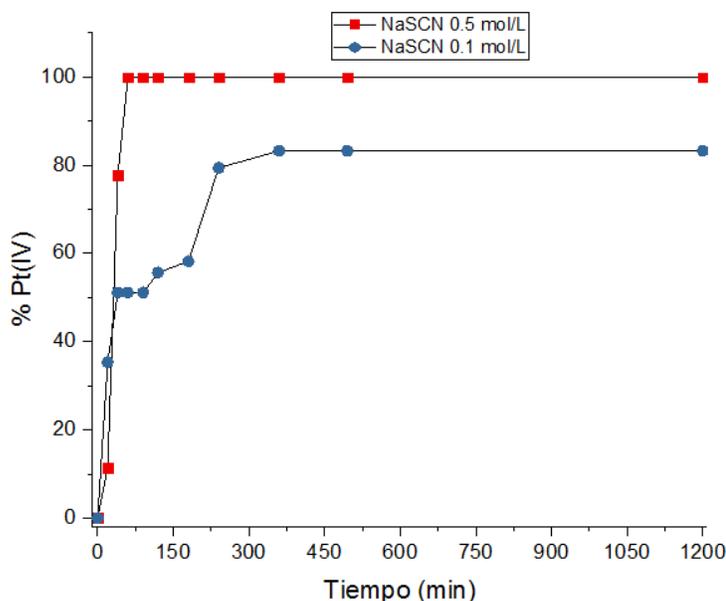
Tabla 4.6. Porcentajes máximos de extracción de Pt(IV) y el tiempo en el que ocurren usando PIMs que tiene como soporte polimérico CA, como extractante Adogen 364 y como plastificante TBEP con diferentes cantidades.

PIM	% máximo de Pt(IV) extraído	Tiempo (min)
CA/TB40/Ad20	46.2	515
CA/TB40/Ad40	52.1	300
CA/TB20/Ad20	25.6	515
CA/TB20/Ad40	28.5	120

Al usar membranas que contienen Adogen 364 como extractante la mayor extracción se da cuando hay una alta cantidad de extractante y plastificante, mientras que la menor extracción ocurre cuando hay una baja cantidad de estos componentes. Cabe destacar que la extracción que ocurre con este tipo de PIMs es menor a la que se da cuando se tienen PIMs que contienen Cyanex 272.

4.2.2 Efecto del cambio en la fase de recuperación

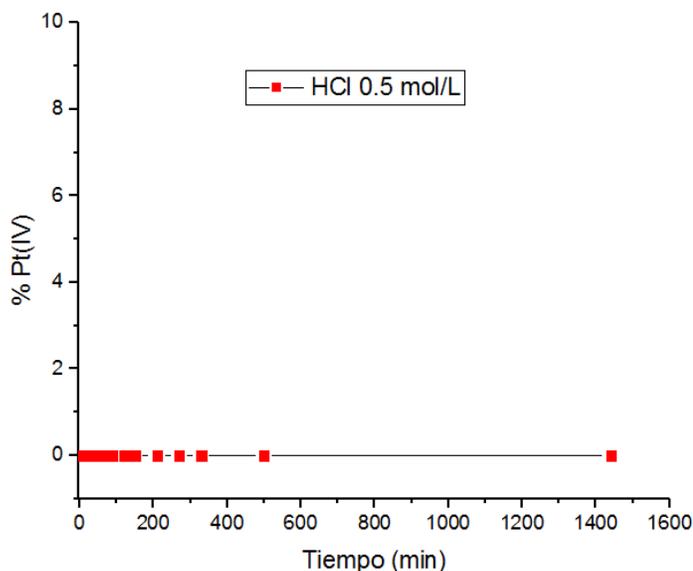
Además de estudiar el efecto que tiene la composición de la membrana en la extracción de Pt(IV) se realizó un estudio del efecto que tiene la naturaleza de la fase de recuperación en la extracción del metal. En estos experimentos se usó la membrana CA/TB40/Cy20, que es con la que se obtuvo la mayor cantidad de Pt(IV) extraído en un menor tiempo. La gráfica 4.4 muestra la extracción de Pt(IV) teniendo en la fase de alimentación 20 ppm de Pt(IV) en HCl 0.1 mol/L y en la fase de recuperación NaSCN 0.5 mol/L o NaSCN 0.1 mol/L.



Gráfica 4.4. Efecto del cambio de concentración de la fase de recuperación en la extracción de Pt(IV). Se muestra la extracción de este metal usando la membrana CA/TB40/Cy20 y teniendo como fase de alimentación 20 ppm de Pt(IV) en HCl 0.1 mol/L y en la fase de recuperación NaSCN 0.5 mol/L o NaSCN 0.1 mol/L.

Al usar en la fase de recuperación una disolución de NaSCN 0.5 mol/L se extrae el 99.8 % de Pt(IV) en 60 min, mientras que al disminuir la concentración de NaSCN a 0.1 mol/L existe una menor extracción de Pt(IV) la cual es de 83.2 % aumentando el tiempo a 330 min, el resultado indica que existe una dependencia en la concentración de NaSCN con la extracción de Pt(IV). Hidalgo et al. [56] mencionan en su estudio de la extracción de Pd(II), en el que usan PIMs que tienen como extractante Cyanex 471X, que es posible la formación de las especies PdCl(SCN) Cyanex 471X, PdCl(SCN) 2 Cyanex 471X, Pd(SCN)₂ Cyanex 471X y Pd(SCN)₂ 2 Cyanex 471X, por lo que debido a la formación de complejos que contienen SCN⁻, metal y extractante, existe una dependencia de la extracción con la concentración de SCN⁻. En este caso es posible que se tenga un comportamiento similar, por esa razón hay una dependencia de la concentración de SCN⁻ con la extracción de Pt(IV).

Con las condiciones usadas el metal no es transportado hacia la fase de recuperación, por lo que se cambió la composición de la fase de recuperación por HCl 0.5 mol/L con el fin de que el metal no quede dentro de la membrana al terminar el experimento. El gradiente de pH puede favorecer el transporte de Pt(IV) hacia la fase de recuperación. Sin embargo, el resultado muestra que la extracción bajo estas condiciones es nula, como se puede observar en la gráfica 4.5



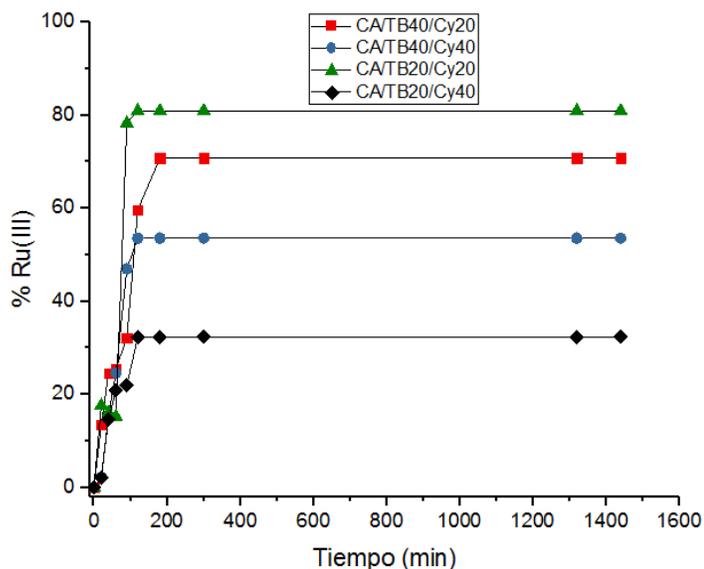
Gráfica 4.5. Efecto de la naturaleza de la fase de recuperación en la extracción de Pt(IV). Se muestra la extracción de este metal usando la membrana CA/TB40/Cy20 y teniendo como fase de alimentación 20 ppm de Pt(IV) en HCl 0.1 mol/L y en la fase de recuperación HCl 0.5 mol/L.

4.3 Experimentos de transporte individual de Ru(III)

4.3.1 Efecto de la composición de la membrana

Se realizaron experimentos para la extracción de Ru(III) usando las mismas condiciones que fueron empleadas para la extracción de Pt(IV), esto con el fin de comparar los resultados para la posterior separación de los metales. Primero se realizó el estudio del efecto que tiene el cambio de la composición de las membranas con la combinación CA-TBEP-Cyanex 272 en la extracción de Ru(III). En estos experimentos se usó en la fase de alimentación 20 ppm de Ru(III) en HCl 0.1 mol/L y en la fase de recuperación NaSCN 0.5 mol/L.

La gráfica 4.6 muestra el efecto que tiene el cambio de la composición de la membrana en la extracción de Ru(III) y en la tabla 4.7 se muestran los porcentajes máximos de extracción y el tiempo en el que se llevaron a cabo. El Ru(III) tampoco se reextrae hacia la fase de recuperación, sino que se acumula en la membrana.



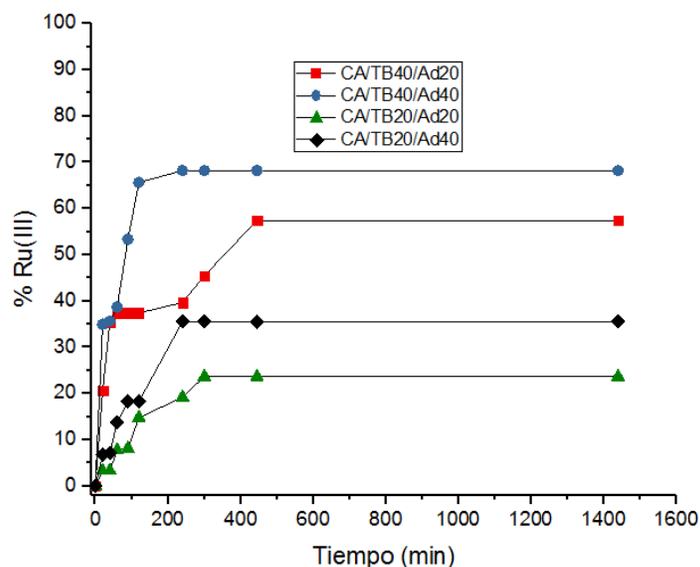
Gráfica 4.6. Efecto del cambio de la composición de la membrana para la extracción de Ru(III) teniendo como fase de alimentación 20 ppm de Ru(III) en HCl 0.1 mol/L y como fase de recuperación NaSCN 0.5 mol/L.

Tabla 4.7. Porcentajes máximos de extracción de Ru(III) y el tiempo en el que ocurren usando PIMs que tiene como soporte polimérico CA, como extractante Cyanex 272 y como plastificante TBEP con diferentes cantidades.

PIM	% máximo de Ru (III) extraído	Tiempo (min)
CA/TB40/Cy20	70.8	180
CA/TB40/Cy40	53.6	120
CA/TB20/Cy20	80.9	120
CA/TB20/Cy40	32.4	120

Los resultados indican una menor extracción a tiempos mayores que en el caso de Pt(IV) y se observa que, para ambos metales, al tener una mayor cantidad de extractante ocurre una menor extracción, mientras que al tener una menor cantidad ocurre la máxima extracción. La extracción ocurre de esa manera probablemente debido a que al tener una alta cantidad de extractante la viscosidad dentro de la membrana aumenta y limita el paso de una mayor cantidad de metal.

También se realizaron los experimentos de transporte para determinar el efecto que tiene la composición de la membrana en la extracción de Ru(III) usando membranas que tienen como extractante Adogen 364. En dichos experimentos se usó en la fase de alimentación 20 ppm de Ru(III) en HCl 1.0 mol/L y en la fase de recuperación una disolución amortiguadora de MES 0.01 mol/L a pH 6. Los resultados se presentan en la gráfica 4.7 y en la tabla 4.8.



Gráfica 4.7. Efecto del cambio de la composición de la membrana para la extracción de Ru(III) teniendo como fase de alimentación 20 ppm de Ru(III) en HCl 1 mol/L y como fase de recuperación MES 0.01 mol/L pH 6.

Tabla 4.8. Porcentajes máximos de extracción de Ru(III) y el tiempo en el que ocurren usando PIMs que tiene como soporte polimérico CA, como extractante Adogen 364 y como plastificante TBEP con diferentes cantidades.

PIM	% máximo de Ru(III) extraído	Tiempo (min)
CA/TB40/Ad20	57.4	440
CA/TB40/Ad40	68.2	240
CA/TB20/Ad20	23.6	300
CA/TB20/Ad40	35.5	240

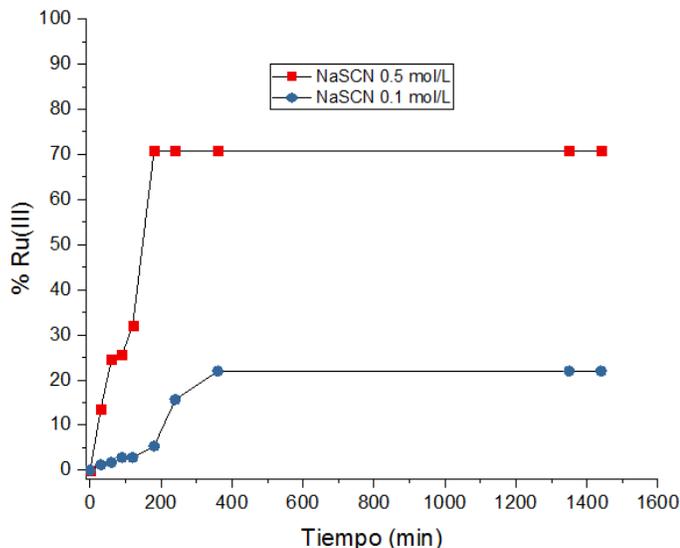
Similar al caso de la extracción de Pt(IV), una mayor cantidad de plastificante favorece la extracción de Ru(III). La membrana que contiene una mayor cantidad, tanto de extractante como de plastificante, es la que extrae en mayor cantidad Ru(III), esto probablemente se deba a que existe una mayor cantidad de sitios disponibles para que sean ocupados por el metal, por el contrario, la membrana que contiene menor cantidad tanto de extractante como de plastificante es la que extrae una menor cantidad de Ru(III). Al comparar los resultados con los obtenidos con Pt(IV) se observa que con Adogen 364 se extrae una mayor cantidad de Ru(III) y a menores tiempos que en los experimentos individuales de Pt(IV).

En el caso de Ru(III) al usar PIMs que tienen como extractante Cyanex 272, la extracción es mayor a la que ocurre cuando se usan PIMs que contienen Adogen 364 y ésta depende de la composición de la membrana.

4.3.2 Efecto del cambio en la fase de recuperación

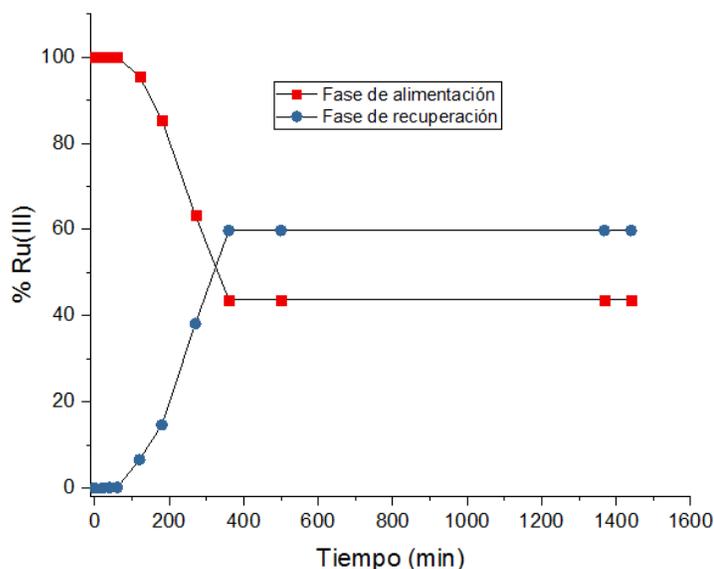
Otro experimento realizado fue el cambio de la naturaleza en la fase de recuperación para la extracción individual de Ru(III). En la gráfica 4.8 se presenta el porcentaje de extracción de Ru(III) teniendo en la fase de alimentación una disolución de 20 ppm de Ru(III) en HCl 0.1 mol/L, mientras que en la fase de recuperación se modificó la concentración de NaSCN.

Al usar en la fase de recuperación NaSCN 0.5 mol/L se obtiene una extracción del 70.8 % en un tiempo de 180 minutos, mientras que al usar NaSCN 0.1 mol/L la extracción de Ru(III) es del 21.9 % en 360 minutos, lo que concuerda con los resultados obtenidos para platino, la extracción depende de la concentración de NaSCN en esta disolución.



Gráfica 4.8. Efecto de la concentración de la fase de recuperación en la extracción de Ru(III), se muestra la extracción de este metal usando la membrana CA/TB40/Cy20 y teniendo como fase de alimentación 20 ppm de Ru(III) en HCl 0.1 mol/L y en la fase de recuperación NaSCN 0.5 mol/L o NaSCN 0.1 mol/L.

El perfil de transporte de Ru(III) con HCl 0.5 mol/L en la fase de recuperación se presenta en la gráfica 4.9. En este caso sí hay reextracción del metal (59.8 % en 360 minutos) sin presentarse acumulación en la membrana. El transporte puede ocurrir por la diferencia de pH en ambas fases, por lo que el transporte puede ser favorecido por un contra transporte de protones. Además, al tener una mayor concentración de Cl^- en la recuperación con respecto a la alimentación, se favorece la formación de un complejo con Ru(III), más fuerte que el que se forma en la membrana con el Cyanex. La comparación con el experimento realizado con Pt(IV) indica que el complejo formado con Ru(III) podría ser más fuerte que el que puede ser formado con Pt(IV). Razón por la cual existe transporte de Ru (III) y no de Pt(IV), sin embargo, esto no puede ser confirmado teóricamente por la falta de constantes de formación de complejos de Cl^- con estos metales.

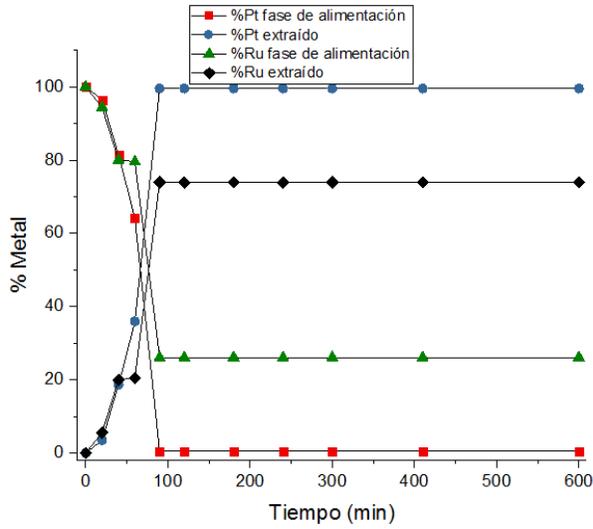


Gráfica 4.9. Efecto del cambio de la naturaleza de la fase de recuperación en la extracción de Ru(III), se muestra la extracción de este metal usando la membrana CA/TB40/Cy20 y teniendo como fase de alimentación 20 ppm de Ru(III) en HCl 0.1 mol/L y en la fase de recuperación HCl 0.5 mol/L.

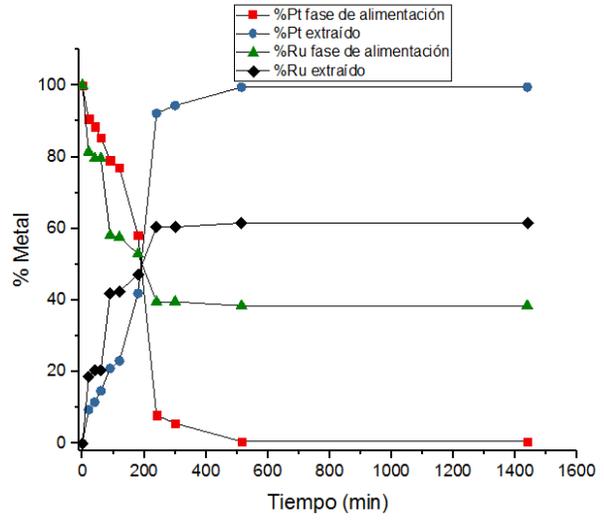
4.4 Experimentos de transporte para la separación de Pt(IV) y Ru(III)

4.4.1 Efecto de la composición de la membrana en la separación de Pt(IV) y Ru(III)

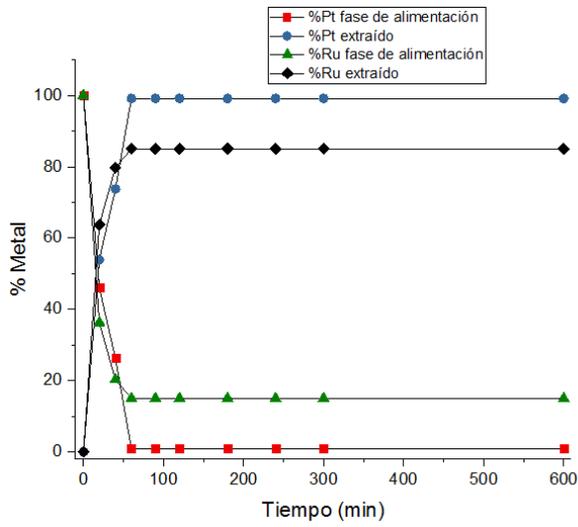
Se realizaron experimentos de transporte con el fin de poder separar Pt(IV) y Ru(III), como en los estudios anteriores. Evaluando el efecto de la composición de la membrana sobre la separación de los metales. La gráfica 4.10 muestra los resultados de los experimentos realizados con las diferentes membranas que contienen Cyanex 272 como extractante, CA como soporte polimérico y TBEP como plastificante y en la tabla 4.9 se presentan tanto los porcentajes máximos extraídos de cada metal como el tiempo en el que se llevaron a cabo. La fase de alimentación contiene 20 ppm de Pt(IV) y 20 ppm de Ru(III) en una disolución de HCl 0.1 mol/L, mientras que la fase de recuperación contiene NaSCN 0.5 mol/L.



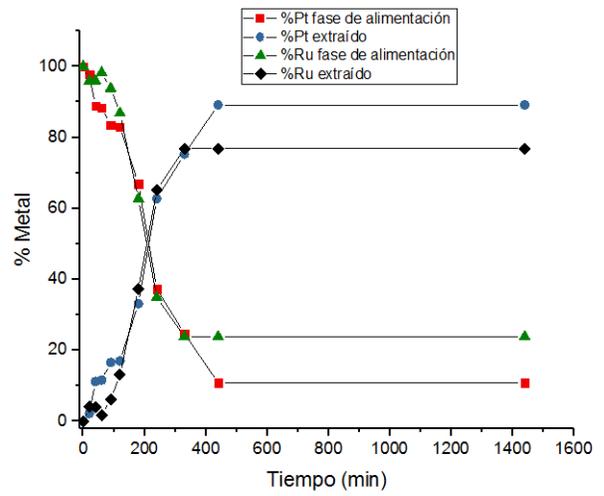
a) Membrana CA/TB40/Cy20.



b) Membrana CA/TB40/Cy40.



c) Membrana CA/TB20/Cy20.



d) Membrana CA/TB20/Cy40.

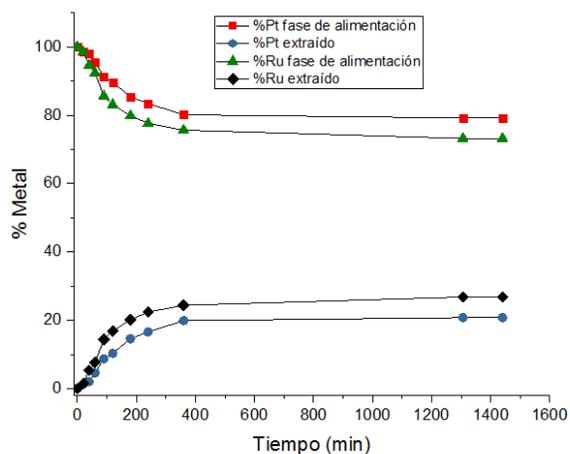
Gráfica 4.10. Efecto de la composición de la membrana en la separación de Pt(IV) y Ru(III). En los experimentos de transporte se tiene en la fase de alimentación 20 ppm de Ru(III) + 20 ppm de Pt(IV) en HCl 0.1 mol/L y en la fase de recuperación NaSCN 0.5 mol/L.

Tabla 4.9. Porcentajes máximos de extracción de Pt(IV) y Ru(III) y el tiempo en el que ocurren usando PIMs que contienen CA y diferentes cantidades de Cyanex 272 y TBEP.

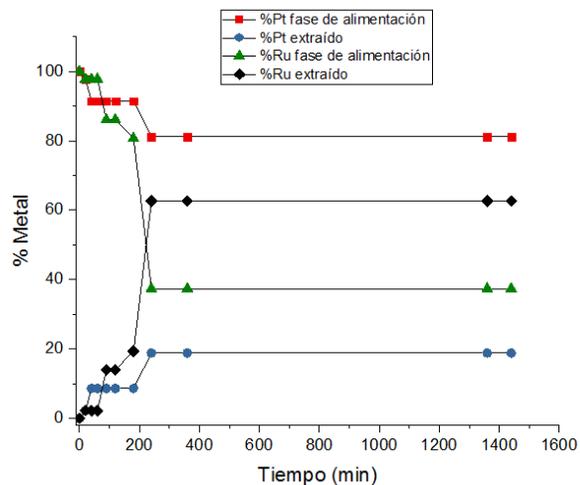
PIM	% máximo de Pt(IV) extraído	Tiempo (min)	% máximo de Ru(III) extraído	Tiempo (min)
CA/TB40/Cy20	99.5	90	73.9	90
CA/TB40/Cy40	99.4	517	61.5	517
CA/TB20/Cy20	99.1	60	85.0	60
CA/TB20/Cy40	89.1	440	76.8	330

De forma general se observa que ambos metales son extraídos y en mayor porcentaje que en los experimentos individuales. El tiempo al que se obtiene la máxima extracción también se modifica respecto a los resultados de transporte individual. Las condiciones usadas no son adecuadas para la separación de los metales ya que ambos se quedan acumulados en la membrana.

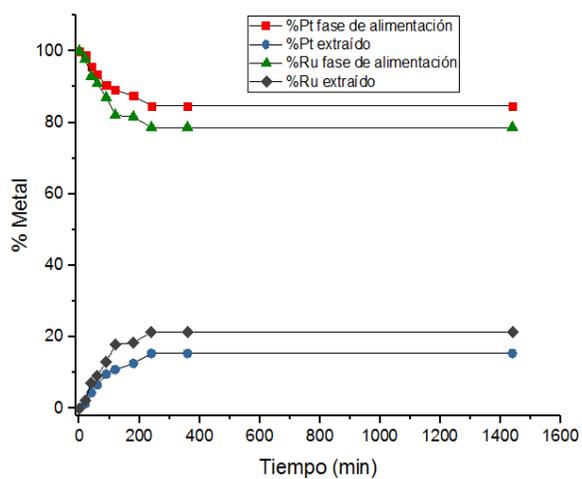
También se realizó la comparación de la extracción de Pt(IV) y Ru(III) con las diferentes membranas preparadas al usar como extractante Adogen 364, los resultados de dichos experimentos se muestran en la gráfica 4.11 en la cual se muestran los porcentajes de los metales que quedan en la fase de alimentación y el porcentaje que es extraído. En la tabla 4.10 se presentan los porcentajes máximos de extracción y el tiempo en el que se llevan a cabo. En los experimentos en la fase de alimentación se usó una disolución de 20 ppm de Pt(IV) y 20 ppm de Ru(III) en HCl 1.0 mol/L, mientras que como fase de recuperación fue usada una disolución amortiguadora de MES 0.01 mol/L a pH 6.



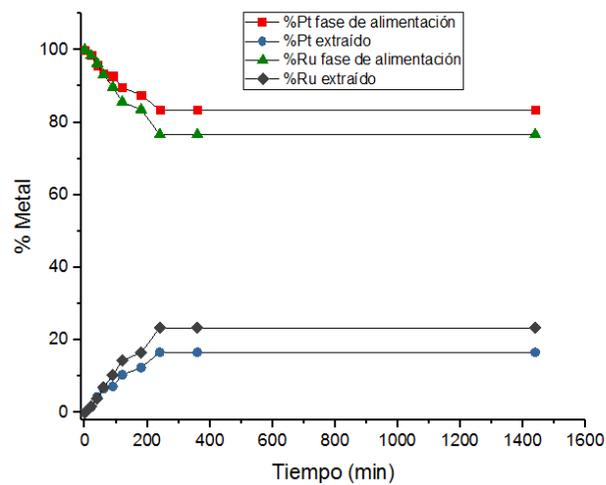
a) Membrana CA/TB40/Ad20.



b) Membrana CA/TB40/Cy40.



c) Membrana CA/TB20/Ad20.



d) Membrana CA/TB20/Ad40.

Gráfica 4.11. Efecto de la composición de la membrana en la separación de Pt(IV) y Ru(III). En los experimentos de transporte se tiene en la fase de alimentación 20 ppm de Ru(III) + 20 ppm de Pt(IV) en HCl 1 mol/L y en la fase de recuperación MES 0.01 mol/L pH 6.

Tabla 4.10. Porcentajes máximos de extracción de Pt(IV) y Ru(III) y el tiempo en el que ocurren usando PIMs que contienen CA y diferentes cantidades de Adogen 364 y TBEP.

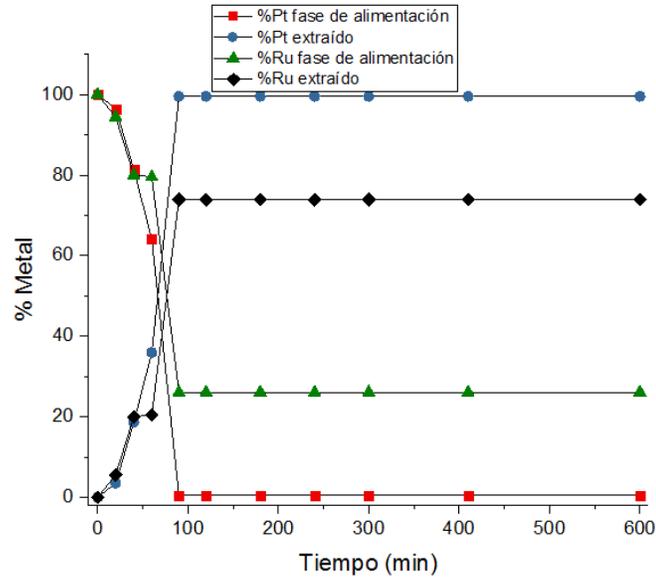
PIM	% máximo de Pt(IV) extraído	Tiempo (min)	% máximo de Ru(III) extraído	Tiempo (min)
CA/TB40/Ad20	22.3	1 306	27.8	1 306
CA/TB40/Ad40	30.6	300	64.6	300
CA/TB20/Ad20	16.4	240	24.2	240
CA/TB20/Ad40	17.9	240	26.3	240

La mayor extracción de Ru(III) y Pt(IV) es dada cuando se usa la membrana que tiene una mayor cantidad de extractante y de plastificante, mientras que la menor extracción ocurre cuando se usa la membrana que tiene en baja cantidad al extractante y al plastificante, este comportamiento es similar al que se obtiene cuando se realizan los experimentos de transporte individuales.

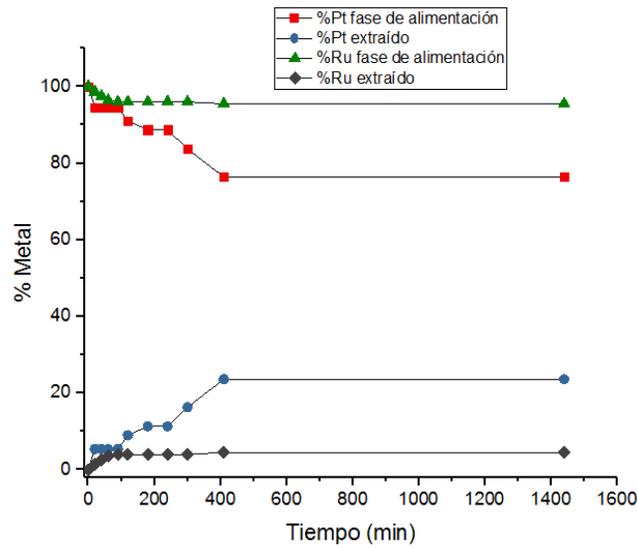
Sin embargo, la extracción de los metales es menor a la que ocurre cuando se realizan los experimentos de transporte individuales, esto puede ser consecuencia de que al tener la presencia de dos metales en la fase de alimentación, los sitios vacantes se ocupan con mayor rapidez porque hay una competencia por ellos y la acumulación de los metales en la membrana impide el paso de una mayor cantidad de metal. Tampoco se da la separación cuando se usan PIMs que tienen como extractante Adogen 364 ya que ambos metales quedan acumulados en la membrana.

4.4.2 Efecto de la fase de recuperación en la separación de Pt(IV) y Ru(III)

La gráfica 4.12 muestra los perfiles de extracción resultantes del efecto que tiene la naturaleza de la fase de recuperación en la separación de Pt(IV) y Ru(III) teniendo la membrana CA/TB40/Cy20, en la fase de alimentación Pt(IV) y Ru(III) en HCl 0.1 mol/L y en la fase de recuperación NaSCN 0.1 mol/L o NaSCN 0.5 mol/L.



a) NaSCN 0.5 mol/L.

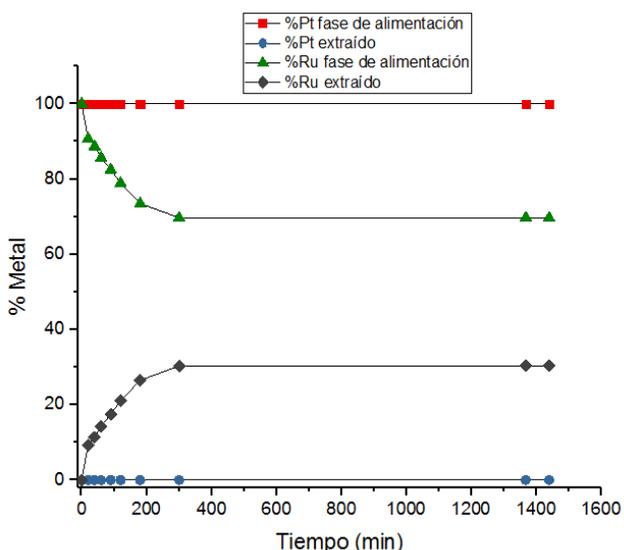


b) NaSCN 0.1 mol/L.

Gráfica 4.12. Efecto de la concentración de la fase de recuperación en la separación de Pt(IV) y Ru(III), usando la membrana CA/TB40/Cy20 teniendo en la fase de alimentación 20 ppm de Pt(IV) + 20 ppm de Ru(III) en HCl 0.1 mol/L y en la fase de recuperación NaSCN 0.5 mol/L o NaSCN 0.1 mol/L.

Como ocurre en los experimentos de transporte individual, al disminuir la concentración de NaSCN, la extracción de los metales también disminuye pero la extracción es aún menor a la que se obtiene con las pruebas de transporte individuales. Con NaSCN 0.5 mol/L en la fase de recuperación la extracción de Pt(IV) y de Ru(III) es de 99.5 y 73.9 %, respectivamente en 90 minutos, mientras que al tener en la fase de recuperación NaSCN 0.1 mol/L, la extracción de Pt(IV) y de Ru(III) es de 23.6 y de 4.5 %, respectivamente, ambos en 440 minutos. Con estas condiciones tampoco ocurre la separación de los metales.

El perfil de transporte que se obtiene cuando se emplea en la fase de recuperación HCl 0.5 mol/L se muestra en la gráfica 4.13. Se puede observar que al usar esta condición la extracción de Pt(IV) no procede, mientras que el Ru(III) se reextrae hacia la fase de recuperación en un 30.3 % en 300 min. Esta reextracción es menor a la que ocurre cuando se realiza el experimento de transporte individual (que era del 60 % aproximadamente). En este caso si existe una separación del 30.3%. Bajo estas condiciones experimentales el transporte es selectivo a Ru(III).

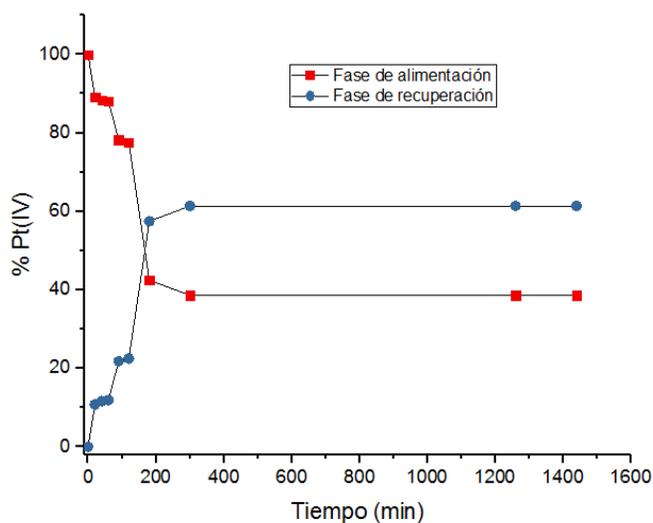


Gráfica 4.13. Efecto de la naturaleza de la fase de recuperación en la separación de Pt(IV) y Ru(III), usando la membrana CA/TB40/Cy20 teniendo en la fase de alimentación 20 ppm de Pt(IV) + 20 ppm de Ru(III) en HCl 0.1 mol/L y en la fase de recuperación HCl 0.5 mol/L

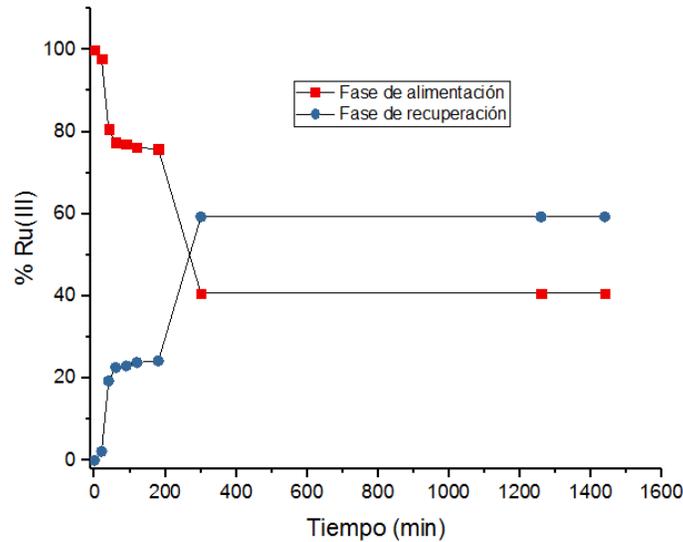
4.5 Efecto del EDTA en la extracción y separación de Pt(IV) y Ru(III)

Como en los resultados obtenidos no existe una separación de los metales mayor del 31.8 % se decidió cambiar la fase de recuperación por EDTA para intentar obtener una mayor separación. De acuerdo con lo reportado por Ayres y Glass [57], el complejo que se forma con Pt(IV) y EDTA es en el intervalo de pH de 1.7 a 5.4, teniendo una formación más cuantitativa en el intervalo de pH de 3.0 a 4.5 y por encima de pH 7 no ocurre la formación del complejo, mientras que el estudio que realizaron Toma y Tsuramaki [58] acerca de la formación del complejo de Ru(III) con EDTA muestra que este complejo es formado en el intervalo de pH de 3.0 a 7.0. Por lo anterior se decidió ajustar la fase de recuperación a un pH 7 con el fin de que Ru(III) sea el metal que se transporte a la fase de recuperación y Pt(IV) se quede, ya sea en la membrana o en la fase de alimentación, para así tener una mayor separación de los metales.

Los resultados de los experimentos de transporte individual se muestran en la gráfica 4.14. En la gráfica 4.14 a) se muestra la extracción y transporte de Pt(IV) que es del 61.4 % en 330 minutos, mientras que la extracción de Ru(III) se muestra en la gráfica 4.14 b) y es del 59.3 % en 360 minutos. Los resultados indican la formación de los complejos Pt(IV)-EDTA y Ru(III)-EDTA, respectivamente, ya que ambos metales pasan a la fase de recuperación, como consecuencia probablemente de que estos complejos metal-EDTA son más fuertes que los que se forman en la membrana con el extractante. Por lo que no existe acumulación de metal dentro de la membrana.



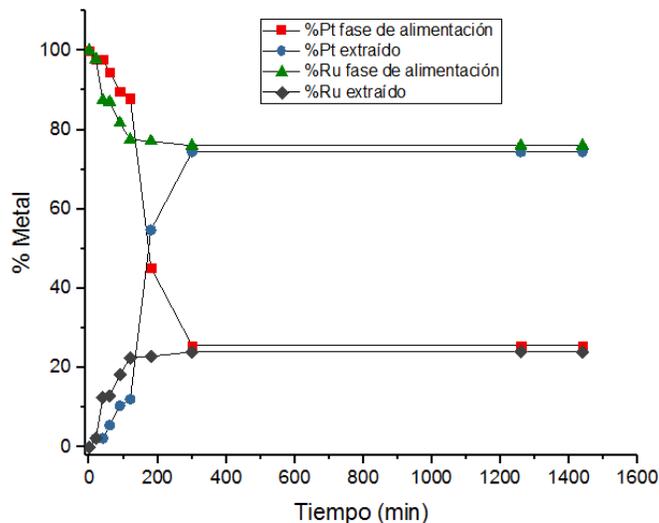
a) Extracción de Pt(IV).



b) Extracción de Ru(III).

Gráfica 4.14. Perfiles de transporte de la extracción de Pt(IV) y Ru(III) de forma individual, teniendo la fase de alimentación 20 ppm de Pt(IV) o 20 ppm de Ru(III) en HCl 0.1 mol/L y en la fase de recuperación EDTA 0.01 mol/L a un pH 7, ambas fases separadas por la PIM CA/TB40/Cy20.

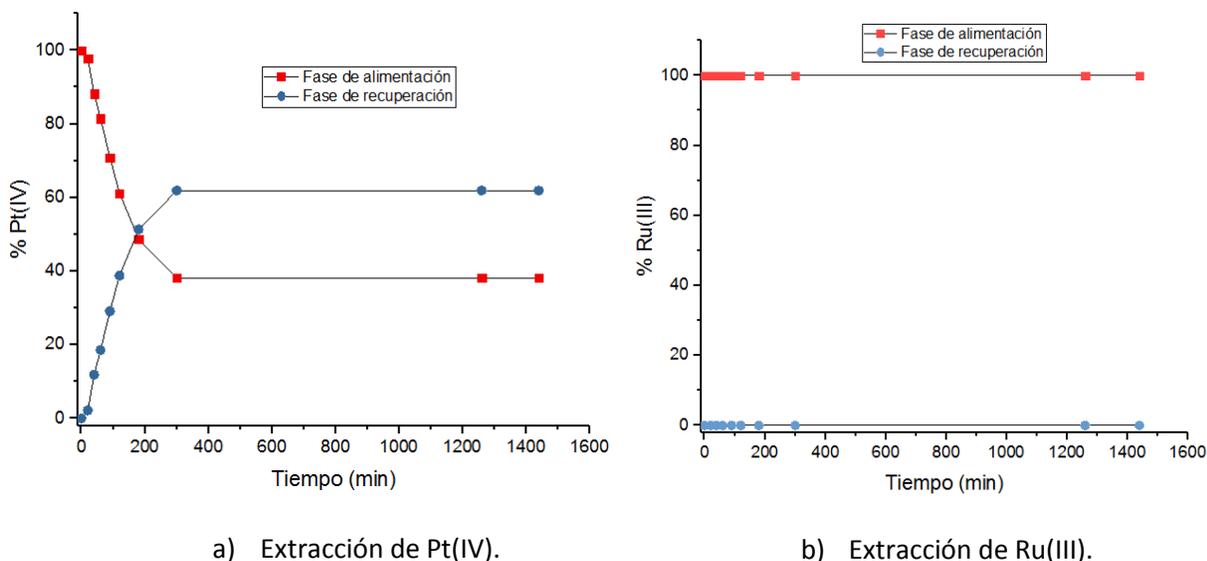
Cuando se tiene en la fase de alimentación 20 ppm de Pt(IV) y 20 ppm de Ru(III) en HCl 0.1 mol/L y en la fase de recuperación EDTA 0.01 mol/L a pH 7, resulta que la extracción máxima de Ru(III) es de 24.0 % en 120 minutos, mientras que la de Pt(IV) es de 74.4 % en 300 minutos, dichos resultados se pueden observar en la gráfica 4.15.



Gráfica 4.15. Estudio del efecto que tiene el EDTA en la fase de recuperación en la separación de Pt(IV) y Ru(III), usando la membrana CA/TB40/Cy20 y teniendo en la fase de alimentación 20 ppm de Pt(IV) + 20 ppm de Ru(III) en HCl 0.1 mol/L y en la fase de recuperación EDTA 0.01 mol/L pH 7.

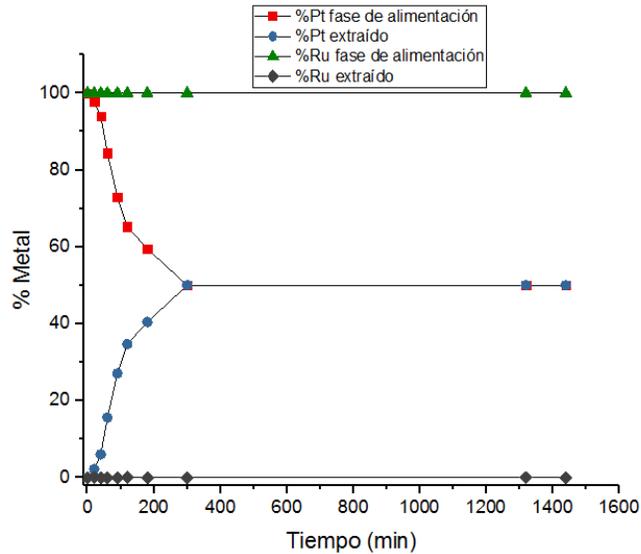
Al tener los dos metales existe una inhibición en el transporte de Ru(III) y el transporte de Pt(IV) aumenta comparado con los experimentos de transporte individuales. Con esta condición experimental no se obtiene la separación de los metales, sin embargo, una mayor cantidad de Pt(IV) pasa hacia la fase de recuperación, es decir, pasa un 50.4 % más de Pt(IV) que de Ru(III).

Considerando estos resultados y debido a que en experimentos anteriores, Ru(III) pasa a la fase de recuperación cuando se encuentra HCl 0.5 mol/L y Pt(IV) no, se decidió mantener en la fase de alimentación HCl 0.5 mol/L y en la fase de recuperación EDTA a pH 4, con el fin de favorecer el complejo EDTA-Pt(IV). Los resultados de los experimentos de manera individual se muestran en la gráfica 4.16.



Gráfica 4.16. Perfiles de transporte de la extracción de Pt(IV) y Ru(III) de forma individual, teniendo la fase de alimentación 20 ppm de Pt(IV) o 20 ppm de Ru(III) en HCl 0.5 mol/L y en la fase de recuperación EDTA 0.01 mol/L a un pH 4, ambas fases separadas por la PIM CA/TB40/Cy20.

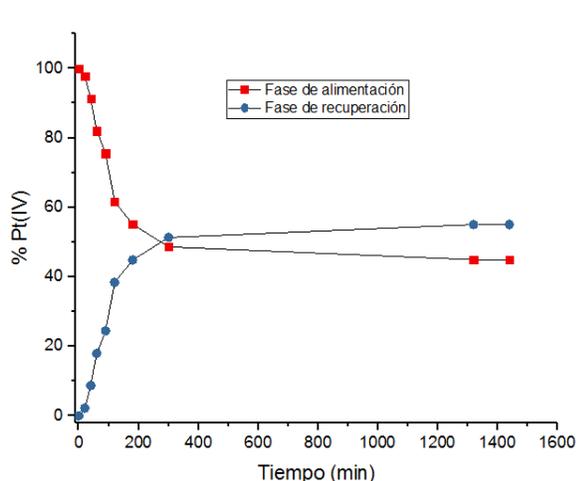
En los experimentos individuales Ru(III) queda en la fase de alimentación y Pt(IV) es extraído (61.9 % en 300 min) sin acumulación en la membrana. Los resultados del transporte en el cual se tiene en la fase de alimentación a ambos metales se presentan en la gráfica 4.17.



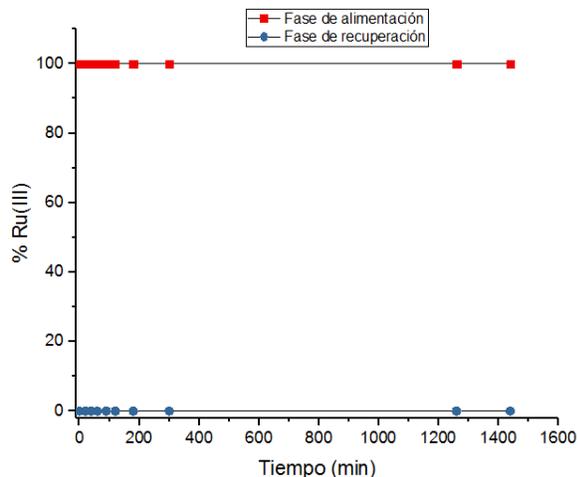
Gráfica 4.17. Estudio del efecto que tiene el EDTA en la fase de recuperación en la separación de Pt(IV) y Ru(III), usando la membrana CA/TB40/Cy20 y teniendo en la fase de alimentación 20 ppm de Pt(IV) + 20 ppm de Ru(III) en HCl 0.5mol/L y en la fase de recuperación EDTA 0.01 mol/L pH 4.

Es posible observar que existe la separación selectiva de los metales, Pt(IV) es el metal que es extraído en un 50.0 % y Ru(III) queda en la fase de alimentación. Sin embargo, no es posible cuantificar el platino en la fase de recuperación porque se forma un precipitado tanto en los estándares como en las alícuotas tomadas durante el experimento (que habría que redisolver), lo que indica que al tener EDTA con un pH de 4 se favorece la formación y precipitación de un complejo con Pt(IV). Al no contar con constantes de formación no es posible saber con certeza de qué complejo se trata. Sin embargo, hay que considerar que en la disolución hay un buffer de acetatos, por lo que también podría tratarse de un compuesto de Pt con acetato. En este caso sólo se cuantificó el metal en la fase de alimentación y por diferencia se obtuvo el porcentaje de metal extraído.

En un siguiente experimento se mantuvo la fase de alimentación con HCl 0.5 mol/L y se cambió la fase de recuperación a EDTA 0.01 mol/L a pH 5, el ajuste se realizó para determinar si se puede separar en mayor cantidad los metales. Los resultados de la extracción individual de Pt(IV) y Ru(III) se muestran en la gráfica 4.18.



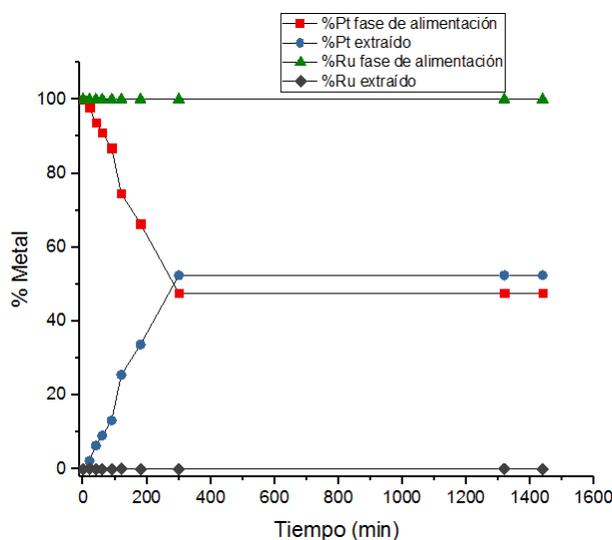
a) Extracción de Pt(IV).



b) Extracción de Ru(III).

Gráfica 4.18. Perfiles de transporte de la extracción de Pt(IV) y Ru(III) de forma individual, teniendo la fase de alimentación 20 ppm de Pt(IV) o 20 ppm de Ru(III) en HCl 0.5 mol/L y en la fase de recuperación EDTA 0.01 mol/L a un pH 5, ambas fases separadas por la PIM CA/TB40/Cy20.

De manera individual existe un transporte de Pt(IV) del 55.0 % en 300 minutos mientras que Ru(III) queda en la fase de alimentación, razón por la cual se realizó el experimento teniendo en la fase de alimentación 20 ppm de los dos metales (Pt(IV) y Ru(III)) en HCl 0.5 mol/L y en la fase de recuperación EDTA 0.01 mol/L pH 5, los resultados se muestran en la gráfica 4.19.



Gráfica 4.19. Estudio del efecto que tiene el EDTA en la fase de recuperación en la separación de Pt(IV) y Ru(III), usando la membrana CA/TB40/Cy20 y teniendo en la fase de alimentación 20 ppm de Pt(IV) + 20 ppm de Ru(III) en HCl 0.5mol/L y en la fase de recuperación EDTA 0.01 mol/L pH 5.

Como resultado se transporta un 52.4 % de Pt(IV) en 300 minutos y el Ru(III) queda en la fase de alimentación. Al igual que cuando se tiene un pH de 4 en la fase de recuperación, se forma un precipitado con Pt que no se puede cuantificar con la técnica de absorción atómica.

4.6 Permeabilidad y flujo

La permeabilidad (P) es un parámetro que permite caracterizar cuantitativamente la eficiencia de la membrana para el transporte del metal mediante la recta resultante al graficar el tiempo en minutos vs $\ln ([M]_t/[M]_0)$, donde [M] es la concentración del metal Ru(III) o Pt(IV) en un tiempo 0 ó en un tiempo "t". La gráfica resultante es $\ln \left(\frac{[M]_t}{[M]_0} \right) = -P \frac{A}{V} t$, debido a que la pendiente es $-P \frac{A}{V}$, al despejar P y sustituir el valor del área de contacto y el volumen usado se obtiene la permeabilidad. La tabla 4.11 y 4.12 muestran la permeabilidad de las membranas preparadas con Cyanex 272 y Adogen 364, respectivamente, el área de contacto de la membrana con la disolución es de 4.5 cm², mientras que el volumen usado para los experimentos fue de 90 cm³.

Cuando no existe acumulación de metal en la membrana se considera que la permeabilidad es la misma en las interfases fase de alimentación/membrana y membrana/fase de recuperación. Dado que en los experimentos realizados hubo varios casos de acumulación de metal, la permeabilidad corresponderá sólo a la primera interfase.

Tabla 4.11. Permeabilidad de las membranas preparadas con Cyanex 272 usando en los experimentos individuales en la fase de alimentación 20 ppm de Pt(IV) o 20 ppm de Ru(III) en HCl 0.1 mol/L y en la fase de recuperación NaSCN 0.5 mol/L.

Membrana	P _{Pt} (m/s)	P _{Ru} (m/s)
CA/TB40/Cy20	1.27x10 ⁻⁴	2.73x10 ⁻⁵
CA/TB40/Cy40	9.00x10 ⁻⁵	2.40x10 ⁻⁵
CA/TB20/Cy20	3.07x10 ⁻⁵	2.77x10 ⁻⁵
CA/TB20/Cy40	2.27x10 ⁻⁵	1.93x10 ⁻⁵

Tabla 4.12. Permeabilidad de las membranas preparadas con Adogen 364 usando en los experimentos individuales en la fase de alimentación 20 ppm de Pt(IV) o 20 ppm de Ru(III) en HCl 1.0 mol/L y en la fase de recuperación MES 0.01 mol/L pH 6.

Membrana	P_{Pt} (m/s)	P_{Ru} (m/s)
CA/TB40/Ad20	1.60×10^{-5}	2.50×10^{-5}
CA/TB40/Ad40	1.93×10^{-5}	3.05×10^{-5}
CA/TB20/Ad20	4.00×10^{-6}	3.33×10^{-6}
CA/TB20/Ad40	1.32×10^{-5}	1.40×10^{-5}

Los resultados concuerdan con lo discutido en secciones anteriores, con Cyanex 272 se obtienen mayores permeabilidades para Pt(IV) que con Adogen 364, mientras que para Ru(III) son similares con ambos extractantes.

La tabla 4.13 muestra la permeabilidad de la membrana CA/TB40/Cy20 teniendo en la fase de alimentación 20 ppm de Pt(IV) o 20 ppm de Ru(III) en HCl 0.1 mol/L usando diferentes composiciones en la fase de recuperación, tales como NaSCN 0.5 mol/L, NaSCN 0.1 mol/L, HCl 0.5 mol/L o EDTA 0.01 mol/L (a pH 7). También se incluyen las permeabilidades cuando se tiene en la fase de alimentación HCl 0.5 mol/L y en la fase de recuperación EDTA 0.01 mol/L a un pH de 4 ó 5.

Tabla 4.13. Permeabilidad de la PIM CA/TB40/Cy20 con diferente composición en la fase de recuperación, usando en la fase de alimentación Pt(IV) o Ru(III) en HCl 0.1 mol/L o HCl 0.5 mol/L.

Composición en la fase de alimentación	Composición de la fase de recuperación	P_{Pt} (m/s)	P_{Ru} (m/s)
HCl 0.1 mol/L	NaSCN 0.5 mol/L	1.27×10^{-4}	2.73×10^{-5}
	NaSCN 0.1 mol/L	1.30×10^{-5}	3.00×10^{-6}
	HCl 0.5 mol/L	—	8.00×10^{-6}
	EDTA 0.01 mol/L pH 7	1.95×10^{-5}	9.67×10^{-6}
HCl 0.5 mol/L	EDTA 0.01 mol/L pH 4	1.20×10^{-5}	—
	EDTA 0.01 mol/L pH 5	9.00×10^{-6}	—

Para los experimentos en los que no hay acumulación de metal en la membrana, el mejor resultado es con EDTA 0.01 mol/L a pH 4 en la fase de recuperación.

Además de realizar el cálculo de la permeabilidad en los transportes individuales, se realizó cuando se tienen los dos metales en la misma disolución, estos resultados son

mostrados en las tablas 4.14, 4.15 y 4.16, donde se observa el efecto de la composición de las membranas preparadas con Cyanex 272, de las membranas preparadas con Adogen 364 y el cambio de la fase de recuperación, respectivamente.

Tabla 4.14. Permeabilidad de las membranas preparadas con Cyanex 272 usando en los experimentos en la fase de alimentación 20 ppm de Pt(IV) y 20 ppm de Ru(III) en HCl 0.1 mol/L y en la fase de recuperación NaSCN 0.5 mol/L.

Membrana	P_{Pt} (m/s)	P_{Ru} (m/s)
CA/TB40/Cy20	1.30×10^{-4}	3.33×10^{-5}
CA/TB40/Cy40	1.53×10^{-4}	1.67×10^{-5}
CA/TB20/Cy20	1.08×10^{-4}	6.93×10^{-5}
CA/TB20/Cy40	9.30×10^{-5}	3.47×10^{-5}

Tabla 4.15. Permeabilidad de las membranas preparadas con Adogen 364 usando en los experimentos en la fase de alimentación 20 ppm de Pt(IV) y 20 ppm de Ru(III) en HCl 0.1 mol/L y en la fase de recuperación MES 0.01 mol/L pH 6.

Membrana	P_{Pt} (m/s)	P_{Ru} (m/s)
CA/TB40/Ad20	5.00×10^{-6}	5.67×10^{-6}
CA/TB40/Ad40	5.67×10^{-6}	6.33×10^{-6}
CA/TB20/Ad20	2.00×10^{-6}	2.33×10^{-6}
CA/TB20/Ad40	2.33×10^{-6}	4.00×10^{-6}

Tabla 4.16. Permeabilidad de las membranas preparadas con Cyanex 272 usando en los experimentos en la fase de alimentación Pt(IV) o Ru(III) en HCl 0.1 mol/L o HCl 0.5 mol/L y modificando la fase de recuperación.

Composición en la fase de alimentación	Composición de la fase de recuperación	P_{Pt} (m/s)	P_{Ru} (m/s)
HCl 0.1 mol/L	NaSCN 0.5 mol/L	1.30×10^{-4}	3.33×10^{-5}
	NaSCN 0.1 mol/L	1.67×10^{-6}	3.33×10^{-7}
	HCl 0.5 mol/L	—	1.27×10^{-5}
	EDTA 0.01 mol/L pH 7	1.12×10^{-5}	5.33×10^{-6}
HCl 0.5 mol/L	EDTA 0.01 mol/L pH 4	8.33×10^{-6}	—
	EDTA 0.01 mol/L pH 5	7.67×10^{-6}	—

Con los resultados de las diferentes condiciones experimentales se obtienen permeabilidades con distinto orden de magnitud y se encuentran dentro de los valores reportados para PIMs con otros metales.

De todas las condiciones usadas únicamente en cuatro de ellas es cuando se lleva a cabo el transporte de alguno de los metales estudiados, esto permite determinar el flujo con el que pasa el metal de una fase hacia otra a través de la membrana. El flujo inicial es presentado en la tabla 4.1, el cual es calculado de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$J = [M]_0 P.$$

Tabla 4.17. Flujo en los experimentos de transporte donde se lleva a cabo la reextracción del metal.

Condiciones usadas	Flujo ($\mu\text{mol} / \text{s m}^2$) experimentos de transporte individuales		Flujo ($\mu\text{mol} / \text{s m}^2$) de experimentos de separación de Pt(IV) y Ru(III)	
	Pt(IV)	Ru(III)	Pt(IV)	Ru(III)
Fase de alimentación Pt(IV) y/o Ru(III) en HCl 0.1 mol/L	—	2.30	—	1.58
Fase de recuperación HCl 0.5 mol/L				
Fase de alimentación Pt(IV) y/o Ru(III) en HCl 0.1 mol/L	2.14	1.11	1.16	0.97
Fase de recuperación EDTA 0.01 mol/L pH 7				
Fase de alimentación Pt(IV) y/o Ru(III) en HCl 0.5 mol/L	1.22	—	0.96	—
Fase de recuperación EDTA 0.01 mol/L pH 4				
Fase de alimentación Pt(IV) y/o Ru(III) en HCl 0.5 mol/L	0.97	—	0.82	—
Fase de recuperación EDTA 0.01 mol/L pH 5				

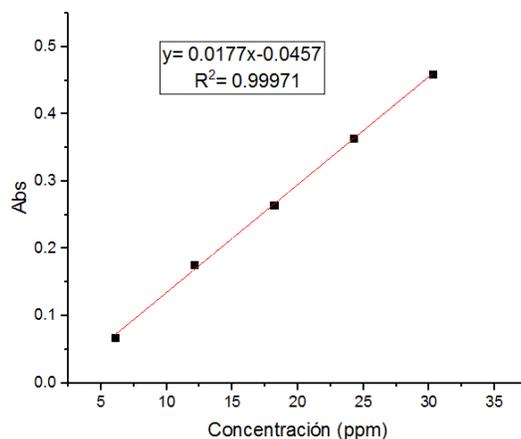
El flujo es mayor cuando se tienen un mayor transporte del metal, esto es porque pasa con una mayor velocidad a través de la membrana.

4.7 Esquemas propuestos para la extracción de Pt(IV) y Ru(III) con las PIMs usadas

Se sabe que en la extracción de metales con PIMs el mecanismo de transporte depende de las condiciones usadas durante el experimento (composición de la membrana, metal a transportar y composición de las fases de alimentación y recuperación). En el caso del estudio realizado con Pt(IV) y Ru(III), el transporte de los metales se obtiene cuando se tiene en la fase de alimentación 20 ppm de los metales en HCl 0.1 ó 0.5 mol/L, en la fase de recuperación HCl 0.5 mol/L o EDTA 0.01 mol/L a pH 7, pH 4 o pH 5 y son usadas PIMs que contienen como extractante Cyanex 272, mientras que al usar las demás condiciones estudiadas (fase de alimentación 20 ppm de metal en HCl 0.1 mol/L, en la fase de recuperación NaSCN usando membranas que contienen Cyanex 272 o en la fase de alimentación 20 ppm de metal en HCl 1.0 mol/L, fase de recuperación MES 0.01 mol/L con membranas que tienen Adogen 364 como extractante) el metal queda acumulado en la membrana. Donde no hay reextracción, no se puede hablar de esquemas de transporte sino de extracción.

En el caso de la extracción de Pt(IV) con membranas que contienen Cyanex 272 y en la fase de recuperación un medio de SCN^- , existe una acumulación del metal dentro de la membrana y una dependencia de la extracción con la concentración de SCN^- . Por esta razón, se considera que el SCN^- interviene en la extracción, e inicialmente se consideró la formación de un complejo de Pt(IV) dentro de la membrana conteniendo SCN^- , Cl^- y extractante.

Con el fin de determinar la presencia de SCN^- dentro de la membrana, se propuso determinar la cantidad de SCN^- que hay al final del experimento de transporte en las fases de alimentación y de recuperación. Una forma de cuantificación del SCN^- es mediante la formación del complejo con Fe^{3+} (FeSCN^{2+}) que tiene una coloración roja y puede ser medido por la técnica de espectroscopia UV-Vis. La gráfica 4.20 muestra la curva de calibración realizada para cuantificar el SCN^- .



Gráfica 4.20. Curva de calibración para la cuantificación de la especie FeSCN^{2+} por medio de la técnica de UV-Vis. Longitud de onda máxima 458 nm.

En la tabla 4.18 se muestran los resultados obtenidos al realizar la cuantificación de la especie SCN^- en ambas fases, se determinó la cantidad en mol de SCN^- que está presente en la fase de recuperación al inicio y al término del experimento y la cantidad que se transporta hacia la fase de alimentación al final del experimento.

Tabla 4.18. Cuantificación de SCN^- en la disolución de la fase de recuperación al inicio y al final del experimento de transporte y de la fase de alimentación al final del experimento de transporte.

	Absorbancia en la $\lambda = 458 \text{ nm}$	mol de SCN^-
Fase de recuperación inicial	0.3242	0.04594
Fase de recuperación final	0.1864	0.03915
Fase de alimentación final	0.2469	6.426×10^{-3}

El experimento demostró que se lleva a cabo el transporte de SCN^- hacia la fase de alimentación, que existe una acumulación de SCN^- dentro de la membrana y que esta acumulación es un exceso con respecto a la cantidad de Pt (IV) que queda dentro. Por otra parte, también se determinó (por los cambios de pH en las disoluciones) que existe el transporte de H^+ de la fase de alimentación a la de recuperación, esta última pasa de un pH inicial de 6.05 a un pH al final del experimento de 5.63, mientras que la fase de alimentación pasa de un pH inicial de 1.87 a 2.15.

Dados los resultados y sabiendo que deben formarse especies eléctricamente neutras para ser solubles en la membrana, no ha sido posible hasta ahora proponer un

mecanismo que tome en cuenta las evidencias obtenidas. Por lo que se requiere de un estudio más profundo. Sin embargo, la reacción de formación de un complejo en la interfase fase de alimentación/membrana se puede esquematizar sabiendo que inicialmente se tiene en la fase de alimentación al complejo PtCl_6^{2-} en un medio con H^+ y Cl^- , un primer paso puede ser la formación del complejo entre el extractante y la especie PtCl_6^{2-} (figura 4.1), la cual se acumula en la membrana. Como posibles especies se propone la formación de $2\text{H}^+\cdot\text{Cy}\cdot\text{PtCl}_6^{2-}$ y de $3\text{H}^+\cdot\text{Cy}^-\cdot\text{PtCl}_6^{2-}$ dado que la desprotonación de Cyanex puede ocurrir en la interfase dependiendo del pH de la fase de alimentación y considerando que el pKa del Cyanex 272 es de 3.38 [59]. En este caso el pH inicial es de 1.87 por lo que predominará la forma neutra. Simultáneamente la especie SCN^- que se encuentra en la fase de recuperación entra a la membrana, una cantidad de esta especie se queda (posiblemente formando parte del complejo) y el resto es transportado a la fase de alimentación (esto ya no se considera en el esquema).

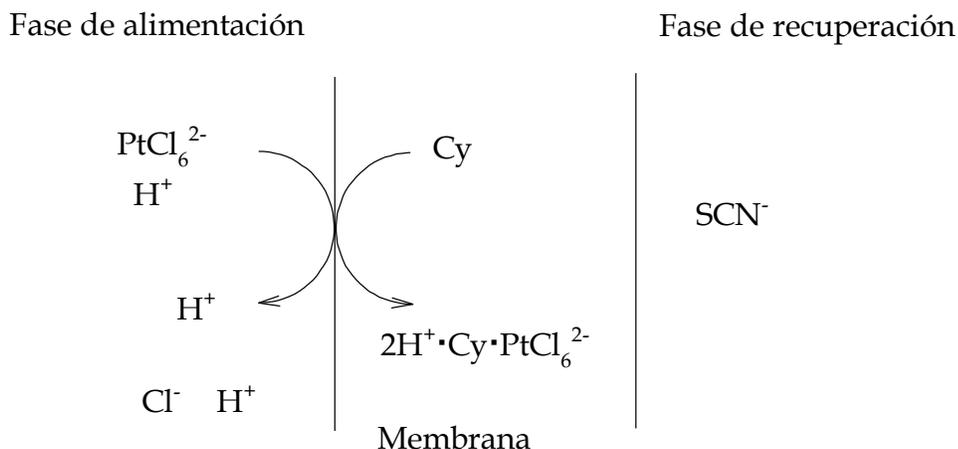


Figura 4.1. Esquema de extracción propuesto al usar PIMs que contienen como extractante Cyanex 272 para la extracción de Pt(IV) teniendo en la fase de recuperación la especie SCN^- .

Se considera que la extracción de Ru(III) con PIMs con Cyanex 272 es similar al que ocurre con Pt(IV), debido a que al tener una mayor concentración de iones SCN^- es cuando existe una mayor extracción, hasta el momento no se sabe cuál es la estequiometría ni la composición de los complejos formados en cada uno de los experimentos de transporte, se requiere de más experimentación.

Con Adogen 364 para la extracción de Pt(IV), el esquema propuesto es mostrado en la figura 4.2.

transporte propuesto es mostrado en la figura 4.4. El transporte es facilitado por el gradiente de iones H^+ que es el que permite el transporte de la especie metálica. El pH de la fase de alimentación disminuye de 1.96 a 1.24, mientras que el de recuperación aumenta de 0.67 a 1.47.

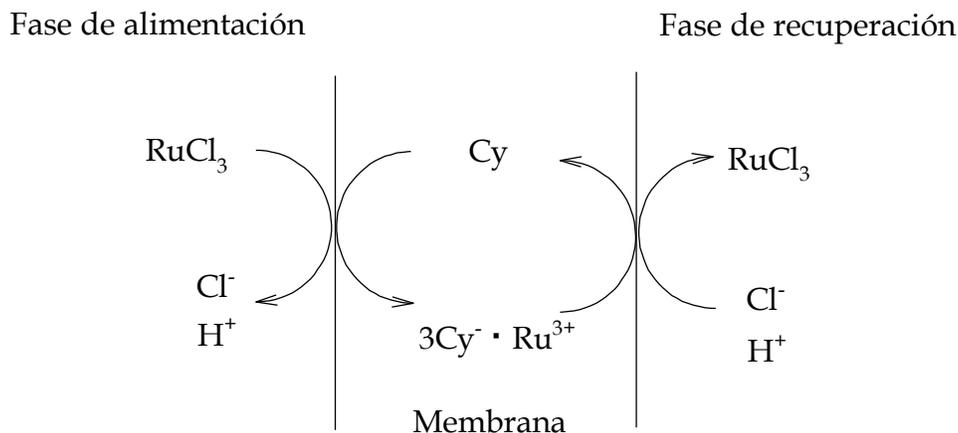


Figura 4.4 Esquema del transporte propuesto al usar PIMs que contienen como extractante Cyanex 272 para la extracción de Ru(III) teniendo en la fase de recuperación HCl 0.5 mol/L.

Se propone que para que ocurra el transporte, Cyanex se desprotona en la interfase fase de alimentación/membrana, mientras que rutenio se libera de los iones Cl^- para formar dentro de la membrana el complejo $3Cy^- \cdot Ru^{3+}$. El complejo se transporta a través de la membrana para liberar en la interfase membrana/fase de recuperación al Ru^{3+} y formar un complejo con los iones Cl^- presentes en la fase de recuperación, simultáneamente, se regenera Cyanex con los iones H^+ en la interfase membrana/fase de recuperación, para que pueda estar eléctricamente neutro.

Finalmente, los mecanismos de extracción para las condiciones en que están presentes ambos metales se consideran similares a los de los experimentos de transporte individual.

Para la elucidación de las reacciones involucradas en la extracción y transporte de Pt(IV) y Ru(III) es necesario llevar a cabo un estudio más profundo y específico que permita determinar las especies que se forman.

Capítulo 5: CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

Se determinó que las membranas preparadas con CA, TBEP y Cyanex 272, Adogen 364 o Aliquat 336 resultan factibles, es decir, son visualmente homogéneas y mecánicamente flexibles, lo que las hizo adecuadas para realizar experimentos de transporte de metales. Mientras que las membranas preparadas con la misma base polimérica pero usando como plastificante NPOE, se forman mecánicamente estables únicamente las que contienen Aliquat 336. El cambio de soporte polimérico afecta la formación de la PIM, con CAH se obtienen membranas con prácticamente todas las combinaciones usadas pero en la combinación con NPOE y Cyanex 272 las membranas son frágiles y quebradizas. Para el estudio de la extracción y separación de Pt(IV) y Ru(III) se seleccionaron las membranas con CA, TBEP y Cyanex 272 o Adogen 364 en sus distintas combinaciones.

Se realizaron experimentos de transporte individual y de separación de Pt(IV) y Ru(III) bajo distintas condiciones experimentales. Los resultados indican que la eficiencia en la extracción, transporte y separación de los metales depende de la composición de las PIMs, de la naturaleza de las fases de alimentación y recuperación, así como de su concentración. En el caso del transporte individual, se determinó que la mayor extracción (99.8% en una hora) se obtuvo para el Pt(IV) con la membrana CA/TB40/Cy20 en un medio de recuperación con SCN^- 0.5 mol/L, sin embargo, no se obtuvo la reextracción del metal (transporte), éste se queda acumulado en la membrana. En los experimentos de separación, bajo estas mismas condiciones, ambos metales se extraen hacia la membrana sin lograrse la separación.

Se obtuvieron resultados de transporte selectivo cuando se empleó HCl 0.5 mol/L en la fase de recuperación (con la PIM CA/TB40/Cy20), ya que el Pt(IV) no se extrajo, mientras que el Ru(III) se transportó en un 59.8 % en los experimentos individuales y cuando se realizaron los experimentos de separación el transporte disminuyó a un 30.3 % sin acumulación de metal en la membrana.

La máxima separación (52.4 %) se obtuvo cuando se empleó en la fase de alimentación HCl 0.5 mol/L y en la fase de recuperación EDTA 0.01 mol/L a pH 5 (con la misma PIM anterior). Bajo estas condiciones el Ru(III) se queda en la fase de alimentación, mientras que Pt(IV) se transporta hacia la fase de recuperación (sin

acumulación en la membrana), lo que constituyó una separación selectiva pero no cuantitativa.

Considerando los resultados se propusieron esquemas de extracción de los metales dependiendo de las condiciones usadas, tanto de la fase de alimentación, como de la fase de recuperación y los componentes de la PIM. Los mecanismos de transporte y de extracción dependen de un gradiente, ya sea de pH o de concentración de las especies involucradas. Sin embargo, se requiere profundizar en esta parte del estudio.

Los resultados obtenidos servirán como base para optimizar las condiciones experimentales y aumentar la cuantitatividad en la separación de los metales con el objetivo de posteriormente aplicar este método de separación en la recuperación y reciclaje de platino y rutenio de catalizadores gastados empleados en celdas de combustible.

FUENTES DE INFORMACIÓN

1. Earnshaw A. y Greenwood N. (1997). Cap 27 Nickel, Palladium and Platinum. En Chemistry of the elements (Second Edition), Oxford: Butterworth-Heinemannp 1144-1172.
2. <http://www.lenntech.com/periodic/elements/pt.htm> (consultado 01/03/2017).
3. <http://www.rsc.org/periodic-table/element/78/platinum> (consultado 01/03/2017).
4. <http://www.lenntech.com/periodic/elements/ru.htm> (consultado 01/03/2017).
5. <http://www.rsc.org/periodic-table/element/44/ruthenium>(consultado 01/03/2017).
6. Earnshaw A. y Greenwood N. (1997). Cap 25 Iron, Ruthenium and Osmium. En Chemistry of the elements (Second Edition), Oxford: Butterworth-Heinemannp 1689-1699.
7. Yuming Hu, A. Z. (2016). Preparation of PtRu/C core-shell catalyst with polyI method for alcohol oxidation. *Int. J. Hydrog. Energy*, 41 (26), 11359-11368.
8. James, B. D., Moton, J. M., y Colella, W. G. (2014). Mass Production Cost Estimation of Direct H₂ PEM Fuel Cell Systems for Transportation Applications: 2012 Update. *Strateg. Anal. Inc.*
9. <http://www.ecomotriz.com/2011/11/pila-combustible-bateria-alcalina> (consultado 02/03/2017).
10. M. Valacárcel Cases y A. Gómez Hens (1988). *Técnicas analíticas de separación*. Barcelona: Reverté
11. Fu, F., y Wang, Q. (2011). Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *J. Environ. Manage.*, 92 (3), 407-418.
12. Mulwanda, J., y Dorfling, C. (2015). Recovery of dissolved platinum group metals from copper sulphate leach solutions by precipitation. *Miner. Eng.*, 80, 50-56.
13. Berman, S. S., McBryde W.A.E (1958). Separations of the platinum metals by ion exchange, *Can. J. Chem.*, 36 (8), 835-847.

14. Hubicki, Z., and Kołodyńska D. (2015.). Selective Removal of Heavy Metal Ions from Waters and Waste Waters Using Ion Exchange Methods. En Hubicki Z., Wawrzekiewicz M., Wójcik G., Kołodyńska D. y Wołowicz A., *Ion Exchange Method for Removal and Separation of Noble Metal Ions* (193-240). InTech.
15. Kovacheva, P., y Djingova, R. (2002). Ion-exchange method for separation and concentration of platinum and palladium for analysis of environmental samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, 464 (1), 7-13.
16. Macnevin, W. M., y Crummett, W. B. (1953). Behavior of platinum group metals toward ion exchange resins. *Anal. Chem.*, 25 (11), 1628-1630.
17. Jayakumar, M., Venkatesan, K. A., Sudha, R., Srinivasan, T. G., y Vasudeva Rao, P. R. (2011). Electrodeposition of ruthenium, rhodium and palladium from nitric acid and ionic liquid media: Recovery and surface morphology of the deposits. *Mater. Chem. Phys.*, 128 (1-2), 141-150.
18. Rydberg, J., Choppin, G. R., Musikas, C., y Sekine, T. (2004). *Solvent Extraction Principles and Practice*. USA: Marcel Dekker Marcel Dekker, Inc
19. Demopoulos, G. P. (1986). Solvent Extraction in Precious Metals Refining. *J.O.M.*, 38 (6), 13-17.
20. Cleare, M. J., Charlesworth, P., y Bryson, D. J. (1979). Solvent Extraction in Platinum Group Metal Processing. *J. Chem. Tech. Biotech.*, 29, 210-214.
21. Fontàs, C., Tayeb, R., Tingry, S., Hidalgo, M., y Seta, P. (2005). Transport of platinum(IV) through supported liquid membrane (SLM) and polymeric plasticized membrane (PPM). *J. Membr. Sci.*, 263 (1-2), 96-102.
22. Fontàs, C., Tayeb, R., Dhahbi, M., Gaudichet, E., ThomINETTE, F., Roy, P., y Seta, P. (2007). Polymer inclusion membranes: The concept of fixed sites membrane revised. *J. Membr. Sci.*, 290 (1-2), 62-72.
23. Resina, M., Fontàs, C., Palet, C., y Muñoz, M. (2008). Comparative study of hybrid and activated composite membranes containing Aliquat 336 for the transport of Pt(IV). *J. Membr. Sci.*, 311(1-2), 235-242.

24. Pospiech, B. (2015). Highly efficient facilitated membrane transport of palladium(II) ions from hydrochloric acid solutions through plasticizer membranes with cyanex 471x. *Physicochem. Probl. Miner. Process.*, 51(1), 281–291.
25. Fontàs, C., Salvadó, V., e Hidalgo, M. (2003). Selective enrichment of palladium from spent automotive catalysts by using a liquid membrane system. *J. Membr. Sci.*, 223(1–2), 39–48.
26. Mulder M. (1996), *Basic Principles of Membrane Technology*, Kluwer Academic Netherlands: Publishers.
27. <https://www.khanacademy.org/science/biology/membranes-and-transport/active-transport/a/active-transport> (consultado 16/03/2017).
28. <https://www.khanacademy.org/science/biology/membranes-and-transport/passive-transport/a/diffusion-and-passive-transport> (consultado 16/03/2017).
29. Nghiem, L. D., Mornane, P., Potter, I. D., Perera, J. M., Cattrall, R. W., y Kolev, S. D. (2006). Extraction and transport of metal ions and small organic compounds using polymer inclusion membranes (PIMs). *J. Membr. Sci.*, 281 (1–2), 7–41.
30. Rodríguez de San Miguel, E., *Estudio del equilibrio de extracción de In (III) de medios concentrados en HCl con Adogen 364 sobre membranas líquidas de soporte sólido*. (Tesis de maestría), Facultad de Química, UNAM, México 1994.
31. Mora Tamez L., *Estudio comparativo de nuevas membranas poliméricas híbridas y membranas poliméricas de inclusión empleando Adogen 364 para el transporte de cadmio*, (Tesis de maestría), Facultad de Química, UNAM, México 2010.
32. Pereira, N., St John, A., Cattrall, R. W., Perera, J. M., y Kolev, S. D. (2009). Influence of the composition of polymer inclusion membranes on their homogeneity and flexibility. *Desalination*, 236 (1–3), 327–333.
33. Walkowiak, W., Bartsch, R. A., Kozłowski, C., Gega, J., Charewicz, W. A., y Amiri-Eliasi, B. (2000). Separation and removal of metal ionic species by polymer inclusion membranes. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 246 (3), 643–650.
34. Almeida, M. I. G. S., Cattrall, R. W., y Kolev, S. D. (2017). Polymer inclusion membranes (PIMs) in chemical analysis - A review. *Anal. Chim. Acta*, 987, 1–14.

35. Almeida, M. I. G. S., Cattrall, R. W., y Kolev, S. D. (2012). Recent trends in extraction and transport of metal ions using polymer inclusion membranes (PIMs). *J. Membr. Sci.*, 415–416, 9–23.
36. Ambashta, R. D., y Sillanpää, M. E. T. (2012). Membrane purification in radioactive waste management: A short review. *J. Environ. Radioact*, 105, 76–84.
37. Ocampo, A. L., Aguilar, J. C., Rodríguez de San Miguel, E., Monroy, M., Roquero, P., y de Gyves, J. (2009). Novel proton-conducting polymer inclusion membranes. *J. Membr. Sci.*, 326 (2), 382–387.
38. Ulewicz, M., Walkowiak, W., Gega, J., y Pospiech, B. (2003). Zinc(II) Selective Removal from Other Transition Metal Ions by Solvent Extraction and Transport through Polymer Inclusion Membranes with D2EHPA. *Ars Separatoria Acta*, 2, 47–55.
39. Aguilar, J. C., Sánchez-Castellanos, M., Rodríguez De San Miguel, E., y De Gyves, J. (2001). Cd(II) and Pb(II) extraction and transport modeling in SLM and PIM systems using Kelex 100 as carrier. *J. Membr. Sci.*, 190 (1), 107–118.
40. Nazarenko, A. Y., y Lamb, J. D. (1997). Selective transport of lead (II) and strontium(II) through a crown ether-based polymer inclusion membrane containing. *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.*, 29 (1), 247–258.
41. Rodríguez de San Miguel, E., Aguilar, J. C., y de Gyves, J. (2008). Structural effects on metal ion migration across polymer inclusion membranes: Dependence of transport profiles on nature of active plasticizer. *J. Membr. Sci.*, 307 (1), 105–116.
42. De Gyves, J., Hernández-Andaluz, A. M., y Rodríguez de San Miguel, E., (2006). LIX-loaded polymer inclusion membrane for copper(II) transport: 2. Optimization of the efficiency factors (permeability, selectivity, and stability) for LIX 84-I. *J. Membr. Sci.*, 268 (2), 142–149.
43. Jha, M. K., Gupta, D., Lee, J. C., Kumar, V., y Jeong, J. (2014). Solvent extraction of platinum using amine based extractants in different solutions: A review. *Hydrometallurgy*, 142 (2), 60–69.
44. Swain, B., Jeong, J., Kim, S. K., y Lee, J. C. (2010). Separation of platinum and palladium from chloride solution by solvent extraction using Alamine 300. *Hydrometallurgy*, 104 (1), 1–7.

45. Rane, M. V., y Venugopal, V. (2006). Study on the extraction of palladium(II) and platinum(IV) using LIX 84I. *Hydrometallurgy*, 84 (1-2), 54-59.
46. Bandekar, S. V., y Dhadke, P. M. (1998). Solvent extraction separation of platinum (IV) and palladium (II) by 2-ethylhexyl phosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester (PC-88A). *Sep. Purif. Technol.*, 13 (2), 129-135.
47. Kumar, J. R., Lee, H. I., Lee, J. Y., Kim, J. S., y Sohn, J. S. (2008). Comparison of liquid-liquid extraction studies on platinum(IV) from acidic solutions using bis(2,4,4-trimethylpentyl) monothiophosphinic acid. *Sep. Purif. Technol.*, 63 (1), 184-190.
48. Mhaske, A. A., y Dhadke, P. M. (2001). Extraction separation studies of Rh, Pt and Pd using Cyanex 921 in toluene - A possible application to recovery from spent catalysts. *Hydrometallurgy*, 61 (2), 143-150.
49. Cieszynska, A., y Wisniewski, M. (2011). Selective extraction of palladium(II) from hydrochloric acid solutions with phosphonium extractants. *Sep. Purif. Technol.*, 80 (2), 385-389.
50. Panigrahi, S., Dash, T., Nathasarma, K. C., y Sarangi, K. (2014). Extraction of Ruthenium using Both Tertiary and Quaternary Amine from Chloride Media. *Sep. Purif. Technol.*, 49 (4), 545-552.
51. Goralska, E., Coll, M. T., Fortuny, A., Kedari, C. S., y Sastre, A. M. (2007). Studies on the Selective Separation of Ir(IV), Ru(III) and Rh(III) from Chloride Solutions using Alamine 336 in Kerosene. *Solvent Extr. Ion Exch.*, 25 (1), 65-77.
52. Kedari, C. S., Coll, M. T., Fortuny, A., Goralska, E., y Sastre, A. M. (2006). Recovery and partitioning of Ir(IV) and Ru(III) from chloride solutions by solvent extraction using Cyanex 923/kerosene. *Hydrometallurgy*, 82 (1-2), 40-47.
53. Mhaske, A., y Dhadke, P. (2002). Extraction studies of platinum group metals with cyanex 925 in toluene – role of tin(II) chloride in their separation, . *Sep. Purif. Technol.*, 37 (8), 1861-1875.
54. Kebiche-Senhadji, O., Mansouri, L., Tingry, S., Seta, P., & Benamor, M. (2008). Facilitated Cd(II) transport across CTA polymer inclusion membrane using anion (Aliquat 336) and cation (D2EHPA) metal carriers. *J. Membr. Sci.*, 310 (1-2), 438-445.

55. Moreno Ostertag, L. M., *Transporte de Cadmio en Membranas Poliméricas de Inclusión y Membranas Híbridas Semi-Interpenetrantes empleando Aliquat 336 como acarreador*. (Tesis de licenciatura), Facultad de Química, UNAM, México 2012.
56. Hidalgo, M., Masana, A., Salvado, V., Muñoz, M., y Valiente, M. (1991). Extraction of palladium with tri-isobutylphosphine sulphide (cyanex 471) in toluene from chloride solutions containing thiocyanate. *Talanta*, 38 (5), 483–488.
57. G. H. Ayres y P. W. Glass. The EDTA Complex of platinum (IV) a trimeric and spectrophotometric study. *Chem, Analytical*. 357-364
58. H. E. Toma y M. Tsuramaki. (1989). Oxidative Dehydrogenation of the 2-Aminomethylpyridone -EDTA Ruthenium (III) Complex. *J. Braz, Chem. Soc*, 1 (1), 17-21.
59. Yilmaz, A., Arslan, G., Tor, A., y Akin, I. (2011). Selectively facilitated transport of Zn(II) through a novel polymer inclusion membrane containing Cyanex 272 as a carrier reagent. *Desalination*, 277(1-3), 301–307.
60. Kedari, C. S., Coll, M. T., Fortuny, A., Goralska, E., y Sastre, A. M. (2006). Recovery and partitioning of Ir(IV) and Ru(III) from chloride solutions by solvent extraction using Cyanex 923/kerosene. *Hydrometallurgy*, 82(1-2), 40–47.