



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

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

**SEPARACIÓN Y RECUPERACIÓN DE Pt y Ru DE CATALIZADORES GASTADOS  
MEDIANTE MEMBRANAS POLIMÉRICAS DE INCLUSIÓN**

**PROYECTO DE INVESTIGACIÓN  
PARA OPTAR POR EL GRADO DE**

**MAESTRA EN CIENCIAS**

PRESENTA

Q. Mariana Itzel Benítez Guzmán

Tutora: Dra. Ana Lilia Ocampo Flores  
Facultad de Química UNAM

CDMX, MAYO, 2021



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

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

**SEPARACIÓN Y RECUPERACIÓN DE Pt y Ru DE CATALIZADORES GASTADOS  
MEDIANTE MEMBRANAS POLIMÉRICAS DE INCLUSIÓN**

**PROYECTO DE INVESTIGACIÓN**

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

**MAESTRA EN CIENCIAS**

PRESENTA

Q. Mariana Itzel Benítez Guzmán

Tutora: Dra. Ana Lilia Ocampo Flores  
Facultad de Química UNAM



Ciudad de México, Mayo 2021

## **CONGRESO**

Parte de este trabajo fue presentado en el XXVIII International Materials Research Congress celebrado del 18 al 23 de Agosto del 2019 en Cancún, Quintana Roo bajo la modalidad de póster titulado POLYMER INCLUSION MEMBRANE AS A METHOD FOR SEPARATION AND RECOVERY OF PLATINUM AND RUTHENIUM.

## **AGRADECIMIENTOS**

A la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM).

Al Posgrado en Ciencias Químicas, UNAM.

A la Facultad de Química, UNAM.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada a lo largo de mis estudios de maestría, con número de CVU 888179.

A la Dra. Ana Lilia Ocampo Flores por permitirme formar parte de su grupo de trabajo, por su guía durante todos estos años, por sus consejos y apoyo incondicional.

A la Q. Nadia Munguía Acevedo por su apoyo técnico en la digestión de las membranas y uso del equipo de Absorción Atómica.

A los miembros del jurado: Dra. Josefina De Gyves y Marciniak, Dr. Alberto Rojas Hernández, Dr. Julio César Aguilar Cordero, Dra. Flora Emperatriz Mercader Trejo y Dr. Gustavo Adolfo Zelada Guillén, por la revisión y valiosos aportes a este trabajo.

A mi familia: mi mamá, mi abuelita, Beto, Karen, Daniel, quienes siempre me han apoyado en cada paso que doy y no me dejan caer.

A mis amigos: Fabiola Ocaña, Nabile Magos, Geovanni Muñoz, Omar Montijo, Wendy Sánchez, Agustín Ruiz, Carmina Pérez, Emilie Guerrero, por tanto que hemos pasado y sus palabras de aliento cuando lo necesité.

A Elyan Ramírez por escuchar mis dramas, por las aventuras y todo lo que hemos vivido.

A Esteban Velasco por ayudarme en mis crisis y estar siempre cuando lo llamé, por no dejarme sola y alentarme a escribir este trabajo.

A todas las personas que estuvieron en los laboratorios 113, 115 y 109 durante mi paso por la maestría, en especial a Jeniffer García, Vicente Esquivel y Alejandro Gutiérrez por su amistad e ideas para este trabajo.

**"Sans l'amour de la recherche, le savoir et l'intelligence ne peuvent vraiment faire un savant" Irène Joliot-Curie**

## Contenido

INTRODUCCIÓN .....	1
1. ANTECEDENTES .....	2
OBJETIVOS E HIPÓTESIS.....	6
Objetivo general .....	6
Objetivos particulares.....	7
Hipótesis.....	7
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL .....	7
2.1 Reactivos .....	7
2.2 Metodología .....	8
Preparación de PIMs .....	8
Experimentos de transporte individuales de Pt(IV) y Ru(III) .....	8
Diseños de experimentos de mezcla.....	8
Efecto de la cantidad del plastificante en la separación de Pt(IV)/ Ru(III).....	9
Influencia de la fase de recuperación en la separación de Pt(IV)/ Ru(III) .....	9
Influencia de la naturaleza del soporte polimérico en la separación de los metales .....	9
DOE Doehlert.....	9
Digestión de las membranas .....	10
Cuantificación de los metales.....	10
3. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	11
Experimentos preliminares .....	11
Preparación de PIMs .....	11
Experimentos de transporte individuales de Pt(IV) y Ru(III) .....	11
Diseño de experimentos de mezcla .....	12
Influencia de la cantidad de plastificante en la separación de Pt(IV) y Ru(III) .....	16
Influencia de la naturaleza de la fase de recuperación en la separación de Pt(IV)/Ru(III).....	17
Influencia de la naturaleza de polímero en la separación de Pt(IV)/Ru(III) .....	19
Diseño de experimentos Doehlert.....	20
4. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS .....	24
Fuentes de información .....	25

## INTRODUCCIÓN

La recuperación y reciclaje de metales reduce significativamente la contaminación de agua, aire y la producción de desechos de minería, además de que se ahorra el consumo de energía eléctrica [1-3]. Para los metales del grupo del platino, MGP, (platino, paladio, osmio, iridio, rutenio y rodio), otras razones para su reciclaje son su limitada disponibilidad en la naturaleza, su constante aumento de costo y su creciente demanda a nivel mundial. Aumentar el volumen de reciclaje es esencial para asegurar el suministro de estos metales. La amplia gama de aplicaciones incluye a las industrias química, eléctrica, farmacéutica, de joyería y automotriz. Por ejemplo, el rodio, el paladio y el platino son ampliamente usados en convertidores catalíticos de automóviles. Un reporte de Statista [4] indica que el reciclaje mundial de platino de estos convertidores catalíticos ha aumentado en un 35.6% de 2010 a 2019 (de 30.76 a 41.70 millones de kilogramos). Mientras que para el paladio la proyección de reciclaje para 2019 fue del 73% más que en 2010 [5].

Adicionalmente a estas aplicaciones, los MGP se usan en tecnologías limpias emergentes, como lo son electrolizadores y celdas de combustible. En particular, el platino y el rutenio son indispensables en la composición de los catalizadores en celdas de combustible de baja temperatura para aplicaciones móviles y portátiles [6].

Usualmente se emplean procesos piro/hidrometalúrgicos para la extracción y separación de los MGP. La hidrometalurgia es un conjunto de procesos en los que se llevan a cabo reacciones químicas en soluciones acuosas y no acuosas para la recuperación de metales. Estos procesos pueden agruparse en tres categorías: lixiviación, concentración y purificación de las soluciones (separación) y la recuperación de los metales [7]. La lixiviación es la operación mediante la cual los metales o sus minerales son atacados químicamente para su disolución en soluciones de agua regia o de ácidos como  $H_2SO_4$ ,  $HCl$ ,  $HNO_3$ , en presencia de yoduro de sodio o peróxido de hidrógeno. Posteriormente, los licores de lixiviación se someten a diferentes técnicas de separación, tales como extracción con solventes, intercambio iónico o precipitación, para obtener los metales individuales de manera selectiva [8]. Finalmente, la etapa de recuperación se lleva a cabo por medio de electrólisis o precipitación [7].

Para la etapa de separación, un método prometedor es la tecnología con membranas. La separación por medio de membranas es simple en concepto y operación: las membranas (dependiendo del tipo) son fáciles de escalar, y tanto el consumo de energía, el impacto ambiental y el uso de disolventes en procesos de separación con membranas son relativamente bajos [9]. Las propiedades de las membranas, como la selectividad, pueden regularse cambiando su composición. Para aplicaciones donde se requiere de la recuperación de un metal con alto grado de pureza, el uso de membranas se perfila como una opción viable, además de práctica y eficiente.

## 1. ANTECEDENTES

Una membrana es una película delgada que funciona como barrera semipermeable, la cual limita el paso de algunas especies químicas. Esta separación ocurre debido a una fuerza motriz que se da como resultado de la diferencia de presión, concentración, temperatura o potencial eléctrico [10]. La membrana se sitúa entre dos fases, una conocida como fase de alimentación y la otra como fase de recuperación, lo que permite que la separación se lleve a cabo por el transporte de alguno de los componentes de una fase a otra [11].

Existen distintos criterios para la clasificación de membranas y los más comunes son por su naturaleza y su estructura. Dentro de la clasificación por su naturaleza se encuentran las membranas biológicas y sintéticas, estas últimas son subdivididas en inorgánicas, poliméricas, líquidas y compuestas. Mientras que la clasificación por su estructura se divide en dos: estructura microscópica (porosa, no porosa, simétrica y asimétrica) y estructura macroscópica (laminares, tubulares y fibras hueca). La estructura de la membrana determina su mecanismo de separación, por lo tanto su aplicación [11]. Entre sus aplicaciones se encuentran la eliminación de macromoléculas y coloides de líquidos que contienen especies iónicas, la microfiltración, la ultrafiltración, la purificación de agua, la separación de mezclas de líquidos miscibles, la separación selectiva de gases, el transporte selectivo de especies iónicas y la separación de metales [11-14].

Como se mencionó anteriormente, entre las membranas sintéticas se encuentran las membranas líquidas, las cuales resultan prometedoras para la separación y recuperación de metales. El transporte a través de estas membranas representa una nueva y poderosa herramienta que sobresale de las técnicas de separación convencionales debido a que combina la extracción del metal, purificación del complejo metal/extractante y regeneración del metal en un solo paso [14]. Las membranas líquidas contienen un soporte polimérico y una fase líquida a través de la cual se produce la transferencia de masa selectiva de gases, iones o moléculas por medio de procesos de permeación y transporte [15,16]. La transferencia de masa puede ser por medio de un transporte pasivo o facilitado.

El transporte pasivo ocurre cuando la especie química  $M^+$  migra en función de su gradiente de concentración hasta igualar las concentraciones en ambos lados de la membrana. El transporte facilitado ocurre cuando la membrana contiene un extractante, el cual es un agente complejante que actúa como un acarreador de iones, por lo tanto es importante su naturaleza, porque de ella depende su selectividad [15]. Si el extractante es de naturaleza ácida ( $HX$ ) ocurre un contratransporte, el cual se ve facilitado por un gradiente de pH. Este proceso de extracción del metal hacia la membrana se representa en la ecuación 1.1.



Si el extractante es de naturaleza básica o neutra, el transporte se ve facilitado por un gradiente de concentración del contraion  $X^-$ , el cual junto con el catión metálico entran a la membrana. En este caso el fenómeno de cotransporte se esquematiza en la ecuación 1.2





En el transporte facilitado, el pH y la concentración del contraion son las fuerzas motrices mayormente presentes, por lo que es importante controlar adecuadamente la composición de ambas fases (alimentación y recuperación), para que la especie objetivo pueda difundir así dentro de la membrana, para posteriormente ser transportada a la fase de recuperación. Este tipo de transporte ocurre hasta que todas las especies metálicas que pueden penetrar la membrana hayan sido transferidas desde la fase de alimentación hasta la fase de recuperación, siempre y cuando que la fuerza motriz se mantenga constante [15,17].

Entre las membranas líquidas se encuentran las membranas poliméricas de inclusión (PIMs por sus siglas en inglés), que son las de interés en este trabajo debido a que incorporan la fase líquida (extractante) entre las cadenas del polímero, lo que les da una alta estabilidad ya que el extractante es menos propenso a ser exudado a alguna de las fases acuosas [18].

Con las PIMs la extracción y re-extracción ocurren de forma simultánea, para lo cual el extractante se compleja con el analito objetivo en la interfase fase de alimentación/membrana, y se transporta a continuación a través de la membrana. Posteriormente, el analito es liberado del complejo con el extractante en la fase de recuperación dejando así libre al extractante para que pueda transportar a otra especie del analito [19]. Las PIMs están compuestas, generalmente, por un soporte polimérico, un extractante y un plastificante. Estos componentes se integran en la membrana de forma visiblemente homogénea, sin embargo, se han realizado estudios donde se hace la caracterización morfológica por microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía de fuerza atómica (AFM) y se observa una separación en microdominios [20]. Las cadenas moleculares de las PIMs se mantienen unidas por una combinación de varios tipos de fuerzas atractivas, entre las que se encuentran fuerzas tipo Van der Waals e interacciones polares. Las primeras son abundantes pero débiles, mientras que las interacciones polares son mucho más fuertes pero sólo ocurren en los centros polares de la molécula. Esto último a menudo da como resultado una película delgada rígida que no posee buena flexibilidad [18].

El soporte polimérico forma el esqueleto de la membrana y provee de estabilidad mecánica. Generalmente, los polímeros que se usan son termoplásticos que pueden ser disueltos en solventes orgánicos. A pesar de que existe una gran variedad de polímeros, los derivados de celulosa son los más empleados por su fácil distribución y manipulación, principalmente el triacetato de celulosa (CTA) [21]. Las membranas compuestas con CTA son extremadamente resistentes; sin embargo, los enlaces éster en el esqueleto del polímero son susceptibles a la hidrólisis bajo condiciones extremas de pH. En un estudio se demostró que entre más largas las cadenas alquílicas de las membranas formadas por polímeros derivados de celulosa, mayor es la resistencia a la hidrólisis, pero el transporte del ion metálico decrece [19].

La adición de un extractante le confiere la permeabilidad y selectividad a la membrana [16]. El extractante puede ser de naturaleza básica, ácida y quelante o neutra y

solvatante, y su uso depende de la naturaleza del ion metálico que se pretende transportar [18]. Recientemente se ha estudiado a los líquidos iónicos (IL) (sales líquidas a temperatura ambiente) como extractantes [22]. Debido a su carácter iónico pueden actuar con un mecanismo de intercambio iónico para la extracción de los metales [23]. Se ha reportado el uso de PIMs con ILs para la extracción de metales tales como Cd(II), Cu(II) [24] Zn(II) [25], Cr(VI) [26], Au(III) [27,28] y Pd(II) [29] con resultados prometedores. Los ILs se pueden utilizar como extractantes selectivos de iones en membranas líquidas debido a sus propiedades fisicoquímicas únicas e importantes, entre las que se encuentran su baja presión de vapor, lo que reduce las pérdidas de solventes durante los procesos de extracción; su baja inflamabilidad; y su estabilidad química y térmica los hacen especialmente adecuados para aplicaciones en procesos de separación de iones metálicos. Sin embargo, han sido muy poco estudiados en esta aplicación [30].

El plastificante brinda flexibilidad a la membrana, su rol es “neutralizar” los grupos polares del polímero con sus propios grupos polares, penetrando entre las moléculas del polímero e incrementando la distancia entre estas, reduciendo las fuerzas de atracción intermolecular. Como resultado de esta interacción también se aumenta la movilidad entre las cadenas del polímero favoreciendo el flujo de las especies metálicas. Uno de los plastificantes más usados es el 2-nitrofenil octil éter (NPOE), que con soportes poliméricos derivados de celulosa presenta alta compatibilidad. Se ha determinado que la concentración del plastificante influye en la formación de la PIM y en la cantidad de metal extraído y transportado, y un exceso de plastificante implica que este pueda exudar de la membrana, lo cual produciría una barrera para el transporte de iones a través de la membrana [18].

Como ya se mencionó, las PIMs han sido usadas para la separación de varios metales, sin embargo, existen pocos estudios para la recuperación de platino y rutenio. En la tabla 1.1 se muestran las condiciones experimentales de algunos estudios para la recuperación de metales del grupo de platino mediante PIMs.

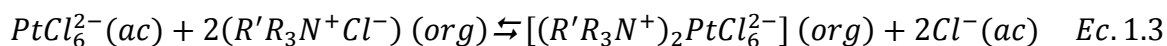
Tabla 1.1 Algunos estudios publicados en la recuperación de algunos MPG, en especial Pt (IV) y Ru (III) por medio de PIMs.

Metal estudiado	Fase de alimentación	Composición membrana	Fase de recuperación	Tiempo del experimento	% Recuperación
<b>Au(III)</b> <sup>(27)</sup>	50 ppm Au(III) + HCl 0.05 mol/L	30% pp Cyphos IL 104 y 70% pp PVDF-HFP	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> 0.5 mol/L	4 h	Au(III) 100%
<b>Pt(IV)</b> <sup>(32)</sup>	10 mg/L PtCl <sub>6</sub> <sup>2-</sup> en NaCl 0.5 mol/L	200 mg CTA, 0.3 mL NPOE y 150 mM Aliquat 336	NaClO <sub>4</sub> 0.5 mol/L pH 2	3 h	Pt(IV) 78.5%
<b>Pt(IV) y Ru(III)</b> <sup>(33)</sup>	20 ppm de Pt(IV) + 20 ppm de Ru(III) en HCl 0.5 mol/L	100 mg CA, 40 mg TBEP y 20 mg Cyanex 272	EDTA 0.01 mol/L pH 5	5 h	Pt(IV) 52.4% Ru(III) 0%

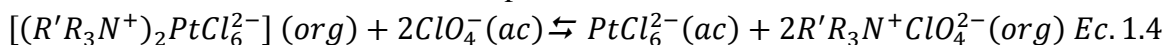
El transporte de Pt(IV) a través de una PIM y de una SLM (membrana líquida soportada, por sus siglas en inglés) se comparó usando al extractante Aliquat 336 en un medio de cloruros a pH 2. El mecanismo de separación ocurre mediante el intercambio

aniónico de la especie  $PtCl_6^{2-}$  y es facilitado por el gradiente de concentración de percloratos presentes en la fase de recuperación (ecuaciones 1.3 y 1.4). Se reporta además que en este caso, las PIMs son más selectivas y estables que las SLM [31].

Interfase: fase de alimentación/membrana



Interfase: membrana/ fase de recuperación



Posteriormente, Resina et al. [32] realizaron otro estudio comparativo empleando también Aliquat 336, pero usando dos tipos diferentes de membranas llamadas membranas activadas compuestas y membranas híbridas (ACM y HM, respectivamente). Este grupo evaluó parámetros tales como la composición de la fase de recuperación del metal y la selectividad de las membranas en presencia de iones de Pd(II). En este caso, las membranas híbridas presentaron un mejor desempeño y mayor selectividad hacia Pt(IV) que hacia Pd(II), lo que se considera promisorio en la separación de metales del grupo del Pt. En un proyecto anterior realizado en nuestro grupo de trabajo se estudió la extracción individual de Pt(IV) y Ru(III) con distintos sistemas de PIMs y fases de recuperación y alimentación, obteniéndose condiciones para la extracción cuantitativa de uno u otro metal. Sin embargo, al aplicar el método en mezclas de ambos metales, la extracción disminuía considerablemente. El mejor resultado se obtuvo con una PIM de composición CA (Acetato de Celulosa), Cyanex 272 (ácido bis (2,4,4-trimetilpentil) fosfínico) y TBEP (2-butoxietil fosfato) con HCl 0.5 mol/L en la fase de alimentación y EDTA (ácido etilendiaminotetraacético) 0.01 mol/L a pH 5 en la fase de recuperación, siendo la extracción y recuperación selectivas al Pt(IV) pero no cuantitativa (52.4%) [33].

Este estudio se enfoca principalmente en lograr la separación cuantitativa de Pt(IV)/Ru(III) de mezclas que contienen ambos metales en disolución acuosa usando PIMs, para su aplicación en la recuperación de catalizadores gastados usados en celdas de combustible. Los sistemas multimetálicos tales como Pt-Ru, Pt-Co, Pt-Sn, Pt-Ru-Ir, etc., no han sido tratados hasta donde se sabe, y en esta cuestión la separación selectiva y eficiente de disoluciones multicomponentes es un proceso mucho más complejo que representa un reto en la recuperación exitosa de los metales nobles presentes en los catalizadores. Así, en este trabajo se propone llevar a cabo la separación de Pt/Ru mediante membranas preparadas con CA y CTA, Cyphos IL 101 y NPOE. Los parámetros a estudiar son la naturaleza de la fase de recuperación y la concentración de los componentes en la membrana mediante el uso de diseños de experimentos para la optimización de las condiciones.

Un diseño de experimentos (DOE) es un modelo estadístico que permite identificar qué factores pueden influir en el resultado de un experimento y al utilizar el análisis estadístico es posible separar y evaluar los efectos de los diversos factores implicados [34,35]. Cuando se habla de un diseño de experimentos es muy común usar términos tales como factor, niveles, respuesta y residual. Un factor es una variable que puede ser

cambiada de forma independiente, por ejemplo, el pH, la temperatura, la concentración. Los diferentes valores que toma un factor se denominan niveles, y al finalizar el diseño los experimentos dan como resultado una respuesta o variable dependiente. Finalmente, un residual es la diferencia entre el valor de la variable dependiente observada y el valor predicho a partir de la regresión, realizar una gráfica de residuos es útil para conocer si los supuestos del modelo de regresión son justificados o no [35,36].

Un tipo de DOE es el diseño de superficie de respuesta (RSM por sus siglas en inglés), que consiste en un grupo de técnicas matemáticas y estadísticas que se basan en el ajuste de modelos empíricos a los modelos obtenidos de manera experimental. Este tipo de diseños responden a tres preguntas: ¿Cómo un conjunto de factores afecta a una respuesta determinada? ¿Qué niveles de los factores estudiados permitirán obtener una producción que satisfaga simultáneamente las especificaciones deseadas? y ¿Qué valores de los factores producirían un máximo, mínimo o valor específico en la respuesta y cómo es la superficie de respuesta en las inmediaciones del valor de la respuesta deseado? Para contestar las preguntas anteriores se emplean funciones polinómicas lineales o cuadráticas que describen el sistema y permiten explorar las condiciones experimentales hasta su optimización en el rango estudiado [35-38]. Entre los DOE de superficie de respuesta, se encuentra el de mezcla, en el cual los factores independientes son proporciones de diferentes componentes de una mezcla y su suma es un 100%, esto significa que los componentes no pueden ser variados de forma independiente [36,39]. También se encuentra el DOE Doehlert, este es un diseño de segundo orden que describe un dominio circular que depende del número de variables, esférica para tres e hiperesférica para más de tres variables, esto hace énfasis en la uniformidad de las variables de estudio, por lo que una de sus ventajas es que se requieren pocos puntos en su aplicación para una alta eficiencia [36].

Es posible que en algunos experimentos nos interese más de una respuesta; por lo tanto, es necesario encontrar un conjunto de condiciones de operación que optimice en cierto sentido todas las respuestas. Un enfoque relativamente directo que funciona bien cuando hay 3 o menos variables, es la superposición de las gráficas de contorno de cada respuesta. Adicionalmente a eso, también es posible usar la función *deseabilidad*, en donde el enfoque general consiste en convertir primero cada respuesta  $y_i$  en una función deseabilidad  $d_i$  que varía en el rango  $0 \leq d_i \leq 1$ , donde si la respuesta  $y_i$  está en su meta y objetivo, entonces  $d_i = 1$ , y si la respuesta está fuera de la región aceptable, entonces  $d_i=0$  [37].

## OBJETIVOS E HIPÓTESIS

### Objetivo general

Desarrollar un sistema de separación selectiva de Pt(IV)/Ru(III) en medios de cloruro, basado en membranas poliméricas de inclusión (PIMs) para su aplicación en la recuperación de estos metales de catalizadores gastados.

## Objetivos particulares

- ▶ Preparar PIMs a base de acetato de celulosa (CA) o triacetato de celulosa (CTA) como soporte polimérico, cloruro de trihexil(tetradecil)fosfonio (Cyphos IL 101) como extractante y 2-nitrofenil octil éter (NPOE) como plastificante.
- ▶ Estudiar la influencia de las composiciones de la membrana (concentración del soporte polimérico, plastificante y extractante) y de la fase de recuperación en la extracción y separación de Pt(IV)/Ru(III).
- ▶ Optimizar la composición de las PIMs mediante la aplicación de diseños de experimentos para lograr la separación selectiva.
- ▶ Evaluar la membrana optimizada con la fase de recuperación más eficiente en la separación de Pt(IV) de Ru(III) en catalizadores gastados previamente digeridos.

## Hipótesis

La recuperación de metales preciosos presentes en distintos tipos de catalizadores puede llevarse a cabo mediante sistemas de separación con membranas, cuya eficiencia depende de la composición de la membrana y de las fases de alimentación y recuperación cuya optimización para la separación selectiva platino/rutenio en disoluciones acuosas se ve facilitada por el uso de diseños de experimentos.

## 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

### 2.1 Reactivos

#### 2.1.1 Preparación de membranas.

- Acetato de celulosa (CA), Aldrich 39.8% m/m de acetato.
- Triacetato de celulosa (CTA), Sigma-Aldrich.
- Cloruro de trihexiltetradecilfosfonio (Cyphos IL 101) Aldrich  $\geq 95.0\%$ , MM 519.31 g/mol.
- 2-nitrofenil octil éter (NPOE) Aldrich 99.0%, MM 251.32 g/mol,  $\rho = 1.04$  g/mL.
- Tetrahidrofurano (THF) sin inhibidor J.T. Baker 100.0% MM 72.11 g/mol,  $\rho = 0.88$ g/mL.
- Diclorometano (DMFC) Química Rique S.A. de C.V. 99.5%, MM 84.933g/mol.

#### 2.1.2 Disoluciones para la fase de alimentación y fase de recuperación.

- Ácido hexacloroplatínico hexahidratado ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) Sigma Aldrich, MM 517.9 g/mol.
- Cloruro de rutenio (III),  $\text{RuCl}_3$  Fluka, MM 207.43 g/mol.
- Ácido clorhídrico (HCl) Sigma-Aldrich 37%, MM 36.46,  $\rho = 1.2$  g/mL.
- Sulfito de sodio anhidro ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) Mallinckrodt Baker 98%, MM 123.06 g/mol.
- Tiocianato de sodio ( $\text{NaSCN}$ ) J.T. Baker 98.6%, MM 81.076 g/mol.
- Cloruro de sodio (NaCl) J.T.Baker 99.0%, MM 58.44 g/mol.

#### 2.1.3 Estándares.

- Disolución estándar de platino para ICP Sigma-Aldrich,  $1000 \pm 2$  ppm en HCl al 5% m/m.

- Disolución estándar de rutenio para absorción atómica, Sigma Aldrich, 1000 ppm en HCl 5 %m/m.

## 2.2 Metodología

### Preparación de PIMs

En una balanza analítica Oertling NA164 se pesaron las cantidades necesarias de los componentes; el extractante Cyphos IL 101 (10 mg-50 mg), el plastificante NPOE (10 mg-40 mg) y el soporte polimérico CA (40 mg-70 mg) o CTA (35 mg-55 mg). Posteriormente, la mezcla se disolvió en 5 mL de tetrahidrofurano (THF) o diclorometano (DMC) y se dejó en agitación aproximadamente 4 h para obtener una disolución homogénea, esta disolución se vació en una caja Petri y se dejó evaporar el disolvente por 24 h. Una vez desprendida la membrana se midió su grosor con un micrómetro 25 mm PA-77.

### Experimentos de transporte individuales de Pt(IV) y Ru(III)

Los experimentos de transporte se llevaron a cabo en celdas de acrílico con dos compartimentos de 100 mL separados por la membrana. Cada uno cuenta con un agitador mecánico (figura 2.1). Un compartimento contiene la fase de alimentación y el otro la fase de recuperación.

Los experimentos de transporte individual tienen como finalidad determinar si las condiciones propuestas inicialmente en un sistema de PIM favorecen la extracción de uno u otro metal. En la fase de alimentación se agregaron 20 ppm de Pt(IV) ó 20 ppm de Ru(III) en HCl 0.1 mol/L y en la fase de recuperación  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  0.5 mol/L. La selección de las concentraciones de estudio de Pt (IV) y Ru (III) fue porque es la cantidad aproximada que contiene un catalizador usado en una celda de combustible. Durante los experimentos de transporte se tomaron alícuotas en diferentes intervalos de tiempo durante 24 h (cada 2 h y después de las 8h de experimentación, se tomaron alícuotas a las 22 y 24 h), las cuales se cuantificaron posteriormente mediante espectroscopia de absorción atómica de flama (FAAS). En los experimentos se usaron disoluciones de sales de platino ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Sigma Aldrich) y de rutenio ( $\text{RuCl}_3$  Fluka).

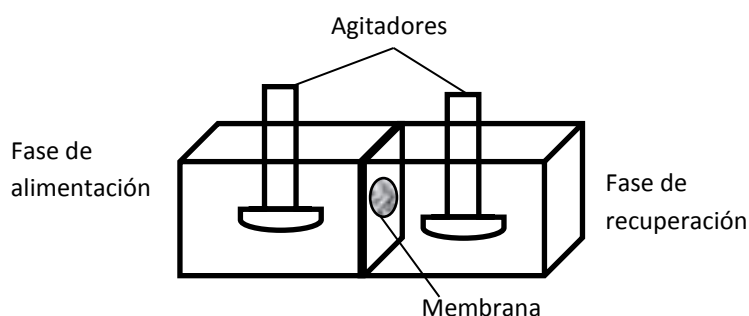


Figura 2.1. Representación de la celda usada para los experimentos de transporte.

### Diseños de experimentos de mezcla

Dado que en este trabajo se desea estudiar la influencia de la naturaleza de la fase de recuperación y de la composición de la membrana sobre la separación de Pt(IV)/Ru(III) se propone el uso de diseños de experimentos. Debido a que la composición de la fase de recuperación es una variable cualitativa y se proponen dos medios distintos se realizó un

diseño de mezcla para cada medio. En ambos, las variables son la cantidad de los componentes de la PIM y las respuestas son los porcentajes de Pt(IV) y Ru(III) que se extraen durante el experimento de transporte.

Las matrices correspondientes a los diseños de experimentos se formaron aleatoriamente con ayuda del software Statgraphics. Cada experimento corresponde a una composición distinta de membrana. La fase de alimentación contiene una disolución de 20 ppm de Pt(IV) y 20 ppm de Ru(III) en HCl 0.1 mol/L y la fase de recuperación Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 0.5 mol/L para el diseño 1 y HCl 0.5 mol/L para el diseño 2.

#### **Efecto de la cantidad del plastificante en la separación de Pt(IV)/ Ru(III)**

Se varió la cantidad de plastificante en las membranas (0, 5, 10, 15, 20 y 25 mg de NPOE) dejando fijos 29 mg de Cyphos IL101 y 52 mg de CA (cantidades obtenidas del diseño 2 de mezcla para una mayor separación). Los experimentos de transporte se realizaron usando disoluciones de 20 ppm de Pt(IV) y 20 ppm de Ru(III) en HCl 0.1 mol/L en la fase de alimentación, esto porque en estas condiciones se forma el hexacloro complejo de platino, el cual es fácilmente transportado por el extractante elegido y de HCl 0.5 mol/L en la fase de recuperación. Es importante mencionar que este y todos los experimentos siguientes se realizaron con réplica.

#### **Influencia de la fase de recuperación en la separación de Pt(IV)/ Ru(III)**

Con el fin de evaluar la influencia que tiene la naturaleza de la fase de recuperación en la separación de Pt(IV)/ Ru(III), se usaron disoluciones de NaSCN 0.5 mol/L o NaCl 0.5 mol/L, mientras que la fase de alimentación se mantuvo como en los experimentos anteriormente descritos.

#### **Influencia de la naturaleza del soporte polimérico en la separación de los metales**

Otra manera de mejorar la recuperación de platino es cambiando el soporte polimérico, ya que se sabe que la naturaleza del polímero influye en el transporte de los metales. En este caso se cambió a CTA, manteniendo Cyphos IL 101 como extractante y NPOE como plastificante. La mezcla se disolvió en 10 mL de diclorometano (DCM). Con las membranas obtenidas se repitieron experimentos de transporte con 20 ppm de Pt(IV) + 20 ppm de Ru(III) en HCl 0.1 mol/L en la fase de alimentación y NaCl 0.5 mol/L en la fase de recuperación.

#### **DOE Doehlert**

Para optimizar con esta nueva membrana, se utilizó el diseño de experimentos Doehlert de tres variables. En los experimentos de transporte la composición de la fase de alimentación se mantuvo igual, mientras que en la fase de recuperación se usó una disolución de NaCl 0.5 mol/L, y al igual que en los diseños de mezcla, las variables estudiadas son las cantidades de los componentes de la membrana. Se decidió usar este diseño porque permite estudiar las tres variables en diferentes niveles. Además, con el programa Statgraphics es posible visualizar los diagramas de pareto individuales, que muestran cuales variables tienen efecto positivo y cuales tienen efecto negativo en la respuesta. La matriz utilizada para el experimento se propuso de acuerdo con lo reportado por Bezerra et al. [36], adicionalmente, el diseño se aumentó con dos puntos centrales. Es

importante mencionar que se replicaron los 15 experimentos para realizar la digestión de las membranas.

### Digestión de las membranas

En algunos experimentos el metal extraído se acumuló en la membrana (no hubo reextracción o fue incompleta) por lo que, para cuantificar el metal acumulado, las membranas se sometieron a un proceso de digestión en un horno de microondas MARS 6 CEM. Las membranas se cortaron en varios pedazos para homogeneizar la cantidad de platino y realizar un muestreo, se pesaron aproximadamente 20 mg y se trasvasaron a un tubo. A cada tubo se le agregó 10 mL de agua regia y se pusieron en un carrusel dentro del horno. La digestión se llevó a cabo con una potencia de 1030-1800W, un tiempo de rampa de 20-25 min a una temperatura de 210 °C y un tiempo de espera de 15 min. Después de la digestión con agua regia se agregaron 2 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en cada tubo para asegurar la descomposición de la materia orgánica presente, y se repitió el programa de calentamiento.

### Cuantificación de los metales

La cuantificación de los metales se llevó a cabo utilizando un equipo de espectroscopia de absorción atómica de flama (FAAS) Perkin Elmer 3100. Las curvas de calibración se prepararon en un intervalo de concentración de 2 ppm a 22 ppm de Pt(IV) y Ru(III) en los diferentes medios usados. El equipo se ajustó con los parámetros adecuados para cada metal (tabla 2.1) y se realizó la lectura de un blanco (matriz sin metal) para realizar las correcciones correspondientes.

Tabla 2.1.- Parámetros para la cuantificación de platino y rutenio en absorción atómica.

	Platino	Rutenio
Lámpara	Cátodo hueco de platino	Cátodo hueco de rutenio
Longitud de onda	265.9 nm	349.9 nm
Flama	Aire: Acetileno (2:4)	Aire: Acetileno (2:4)
Rendija	0.7 nm	0.2 nm
Tipo de flujo	Bola de impacto	Bola de impacto

Algunas de las disoluciones usadas contienen sodio, el cual interfirió en la medición de platino; por lo tanto, para su correcta cuantificación se realizaron curvas de adiciones estándar. Se agregó una misma cantidad de disolución final de la fase de recuperación (3.0 mL) a 6 matraces y diferentes cantidades de estándar de platino salvo en uno, el cual sólo contenía la disolución final de la fase de recuperación.

En este trabajo se reporta el porcentaje de metal en la fase de alimentación, calculado de acuerdo a la ecuación 2.1

$$\% M_{alimentación} = \frac{C_{M,alimentación}}{C_{M,i,alimentación}} \times 100\% \quad Ec. 2.1$$

En donde  $C_{M,alimentación}$  es la concentración del metal en la fase de alimentación a un tiempo  $t_x$  y  $C_{M,i,alimentación}$  es la concentración del metal en un tiempo  $t_0$  (inicial). También se reporta el porcentaje total de metal extraído (ecuación 2.2), este incluye el metal que se acumula en la membrana y el que pasa a la fase de recuperación.

$$\% M_{total\ extraído} = 100 - \% M_{alimentación} \quad Ec. 2.2$$



En la ecuación 2.3 se muestra que los porcentajes de metal en la fase de alimentación, en la fase de recuperación y lo acumulado en la membrana suman un 100%, por lo tanto, cuando fue necesario, se hizo uso de esta ecuación para determinar el porcentaje no conocido.

$$100\% M = \% M_{alimentación} + \% M_{recuperación} + \% M_{acumulado} \quad Ec. 2.3$$

Los experimentos se realizaron con su réplica y los resultados se muestran con su desviación estándar.

### 3. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

#### Experimentos preliminares

##### Preparación de PIMs

La formación y el buen funcionamiento de las PIMs en la separación de metales dependen de la compatibilidad entre sus componentes. Inicialmente, se prepararon PIMs con diferentes cantidades de acetato de celulosa, Cyphos IL 101 y NPOE con la finalidad de determinar si se forman membranas.

En la tabla 3.1 se muestra bajo qué combinaciones de los componentes se obtienen membranas. Se observa que el componente que limita la formación de las membranas es el soporte, pues con 20% m/m no se obtienen y con el 33% m/m ya se forman. Esto es porque el soporte polimérico provee fuerza mecánica a las membranas y al no tener suficiente material no es posible la formación de una película.

Tabla 3.1.- Formación de PIMs con diferentes composiciones.

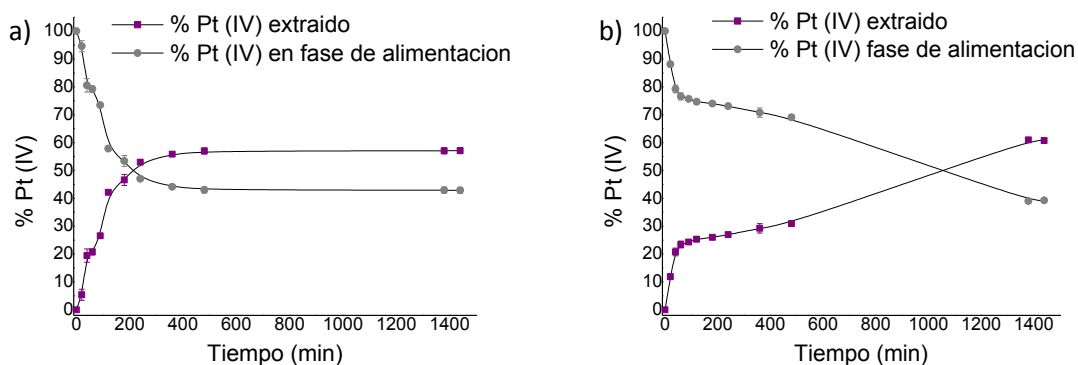
Número de PIM	Soporte (CA)	Extractante (Cyphos IL 101)	Plastificante (NPOE)	Formación
1	20% m/m	40% m/m	40% m/m	No
2	60% m/m	20% m/m	20% m/m	Si
3	20% m/m	60% m/m	20% m/m	No
4	40% m/m	40% m/m	20% m/m	Si
5	20% m/m	20% m/m	60% m/m	No
6	40% m/m	20% m/m	40% m/m	Si
7	33% m/m	33% m/m	33% m/m	Si

##### Experimentos de transporte individuales de Pt(IV) y Ru(III)

Se seleccionaron dos de las membranas obtenidas en el experimento anterior para los experimentos de transporte individual, PIM 7 (33% m/m CA, 33% m/m Cyphos IL 101 y 33% m/m NPOE) y PIM 4 (40% m/m CA, 40% m/m Cyphos IL 101, 20% m/m NPOE), debido a que una es la que contiene la menor cantidad de soporte y la otra porque contiene la mayor cantidad de extractante. Para los experimentos de transporte se usó 20 ppm de Pt(IV) en HCl 0.1 mol/L en la fase de alimentación y Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 0.5 mol/L en la fase de recuperación. En la gráfica 3.1 se muestran los perfiles de extracción para Pt(IV) con las PIMs 7 (gráfica 3.1a) y 4 (gráfica 3.1b).

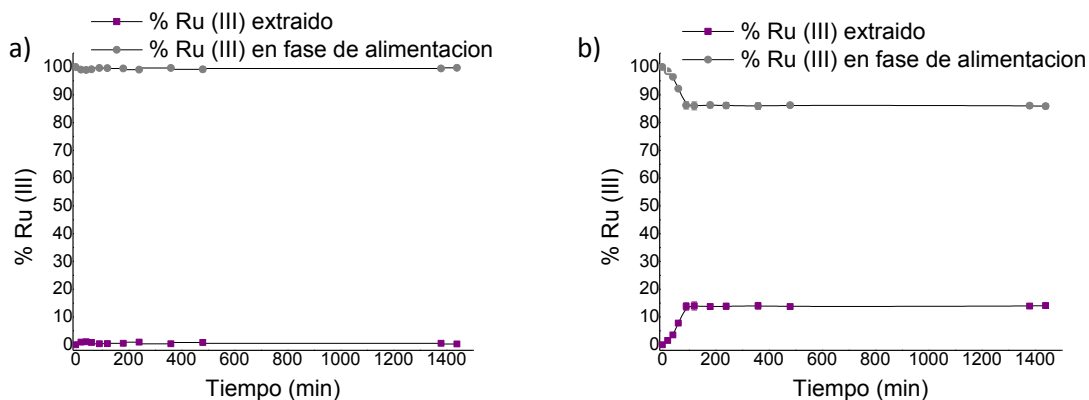
Se observa la disminución de la cantidad de Pt(IV) en la fase de alimentación conforme avanza el experimento, siendo inicialmente la disminución más pronunciada para la PIM 7, sin embargo, la extracción máxima con la PIM 7 es del 57.12% ± 1.08% (a las 8

h), mientras que para la PIM 4 es del  $60.74 \pm 0.62\%$  (a las 24 h). Los resultados indican que las condiciones usadas permiten la extracción de Pt(IV) por lo que se requiere saber si el Ru(III) también se extrae o se da una separación selectiva bajo las mismas condiciones.



Gráfica 3.1.- Perfiles de extracción de Pt(IV). Fase de alimentación 20 ppm de Pt(IV) en HCl 0.1 mol/L y fase de recuperación Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 0.5 mol/L. a) PIM 7 y b) PIM 4. Las barras de error corresponden a la desviación estándar de dos repeticiones, mientras que la línea es una interpolación de los puntos.

Se repitieron los experimentos de transporte, pero con 20 ppm de Ru(III) en HCl 0.1 mol/L en la fase de alimentación. Se observa que con la PIM 7 no hay extracción de Ru(III) (fig. 3.2a), mientras que con la PIM 4 la extracción es del  $14.09 \pm 0.93\%$  (fig. 3.2b).



Gráfica 3.2.- Perfiles de extracción de Ru(III). Fase de alimentación 20 ppm de Ru(III) en HCl 0.1 mol/L y fase de recuperación Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 0.5 mol/L. a) PIM 7, b) PIM 4. Las barras de error corresponden a la desviación estándar de dos repeticiones, mientras que la línea es una interpolación de los puntos.

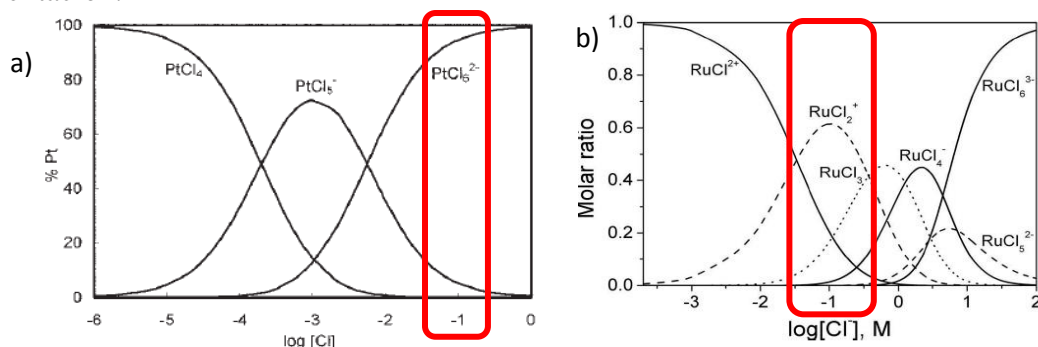
Ya que la extracción de Pt(IV) sí ocurre y la extracción de Ru(III) es mínima se considera que este sistema de PIMs puede ser optimizado (en términos de la cantidad de los componentes de la PIM y de la naturaleza de la fase de recuperación) para determinar las mejores condiciones de máxima separación.

### Diseño de experimentos de mezcla

Se eligió el diseño de mezcla porque es aplicable cuando se desea realizar una mezcla con diferentes proporciones de los componentes y la suma de ellos es un 100%. Este diseño permite encontrar las mejores condiciones (entre las estudiadas) para obtener la respuesta

deseada. Se fijó la cantidad de 100 mg como el total de la suma de las cantidades de los tres componentes para que las membranas no sean muy delgadas y se rompan o tan gruesas que impidan el paso del metal objetivo. Inicialmente no se realizó un diseño de experimentos considerando todas las variables porque se estudian tanto variables cuantitativas como variables cualitativas, lo cual complicaría el estudio.

La fase de recuperación debe favorecer la formación de un complejo con el metal objetivo para que ocurra el transporte del metal de la membrana hacia la fase de recuperación (reextracción) [16]. Para seleccionar las disoluciones adecuadas debe identificarse a las especies químicas presentes en la fase de alimentación en las condiciones dadas. En la siguiente gráfica se muestran diagramas de distribución de los complejos de Pt (IV) (gráfica 3.3 a) y Ru (III) (gráfica 3.3 b) formados en medio de cloruros. En las condiciones de la fase de alimentación (HCl 0.1 mol/L) el complejo de platino que predomina es  $[PtCl_6]^{2-}$ , mientras que el complejo de Ru(III) es  $[RuCl_2]^+$ , por lo tanto es más factible que ocurra el transporte de Pt(IV) por medio de un mecanismo de intercambio aniónico entre el platino y el extractante y que el Ru(III) permanezca en la fase de alimentación.



Gráfica 3.3.- Diagramas de distribución de Pt(IV) y Ru(III) en medio de cloruros. a) Diagrama de especiación Pt(IV) [40] y b) diagrama de fracción de especies de Ru(III) [41].

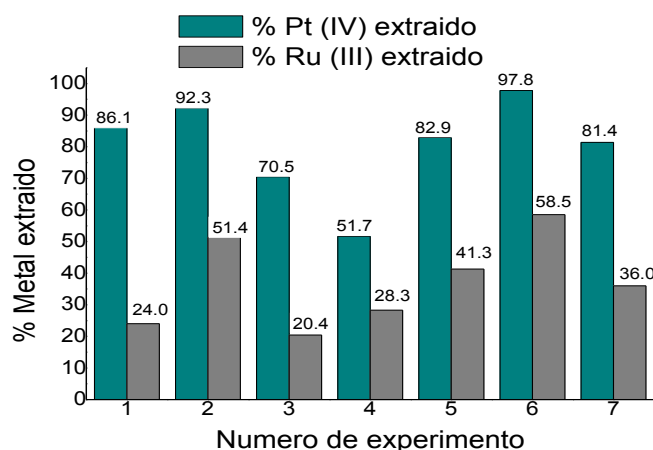
Se proponen dos medios como fases de recuperación (Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 0.5 mol/L y HCl 0.5 mol/L) por lo que se hará un diseño para cada uno, las variables son la cantidad de cada componente de la PIM. En ambos diseños la fase de alimentación es una disolución de 20 ppm de Pt(IV) y 20 ppm de Ru(III) en HCl 0.1 mol/L. La matriz del diseño 1 se presenta en la tabla 3.2.

Tabla 3.2.- Matriz de diseño 1 (con Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 0.5 mol/L) con los porcentajes de cada componente de las PIMs. Cada experimento tuvo una duración de 24 h.

Experimento	% CA	% Cyphos IL 101	% NPOE
1	50	30	20
2	40	35	25
3	55	20	25
4	70	20	10
5	55	35	10
6	40	50	10
7	40	20	40

Se decidió usar  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  en la fase de recuperación con base en el reporte de Bonggotgetsakul et al. [27], quienes realizaron experimentos de transporte para la recuperación de Au(III) usando PIMs con Cyphos IL 104. En dicho trabajo, se emplearon diferentes medios en la fase de recuperación siendo  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  con el que se obtuvo una mayor reextracción del metal y el mecanismo de reextracción involucra un intercambio aniónico entre el anión del reactivo en la fase de recuperación y el clorocomplejo de oro ( $\text{AuCl}_4^-$ ).

En la gráfica 3.4 se muestran los resultados correspondientes al diseño 1. Cada experimento corresponde a una composición de membrana, y se observa que con todas las membranas se extrae tanto Pt(IV) como Ru(III), siendo mayoritaria la extracción de Pt(IV). La cuantificación de los metales solo se llevó a cabo en la fase de alimentación, ya que el sodio presente en la fase de recuperación interfiere en la medición por absorción atómica de platino y rutenio.



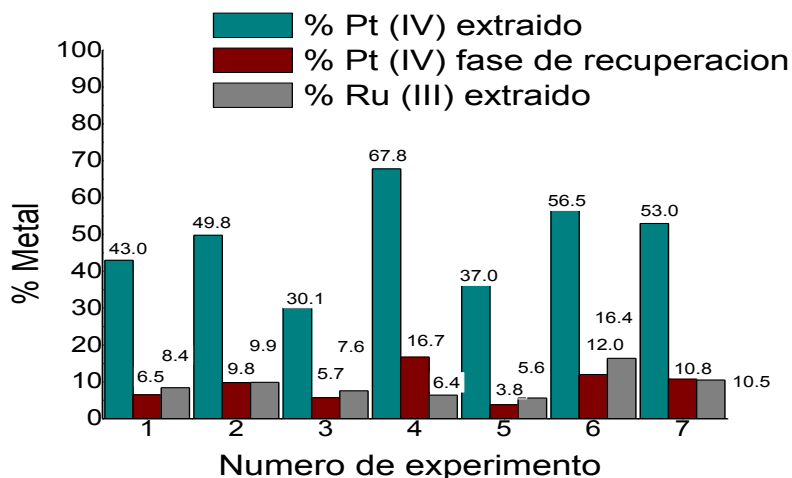
Gráfica 3.4.- Porcentajes de extracción de Pt(IV) y Ru(III). Fase de alimentación 20 ppm de Pt(IV) y 20 ppm de Ru(III) en HCl 0.1 mol/L y en la fase de recuperación  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  0.5 mol/L. Diseño de experimentos 1.

En el diseño 2 se propone usar HCl 0.5 mol/L en la fase de recuperación, considerando que con el gradiente de concentración de cloruros entre ambas fases se favorezca el transporte de Pt(IV) hacia la fase de recuperación. En la tabla 3.3 se presenta la matriz del diseño 2.

Tabla 3.3.- Matriz de diseño 2 (con HCl 0.5 mol/L) con los porcentajes de cada componente de las PIMs. Cada experimento tuvo una duración de 24 h.

Experimento	%CA	%Cyphos IL 101	%NPOE
1	40	20	40
2	55	35	10
3	70	20	10
4	50	30	20
5	55	20	25
6	40	35	25
7	40	50	10

En la gráfica 3.5 se muestran los resultados del diseño 2. En este caso la cuantificación de los metales en la fase de recuperación (%recuperado) sí pudo llevarse a cabo. El Pt(IV) se extrae en todos los experimentos en distintas cantidades, aunque solo una parte es recuperada en el medio de HCl 0.5 mol/L. Sin embargo, el Ru(III) extraído se queda completamente en la membrana, por lo que hay una cierta separación de los metales, pero se requiere aumentar la cantidad de platino que pasa a la fase de recuperación.



Gráfica 3.5.- Porcentajes de extracción de Pt(IV) y Ru(III). 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 HCl 0.5 mol/L. Diseño de experimentos 2.

Con el objetivo de aumentar la separación de Pt(IV)/Ru(III), se realizó la optimización de las cantidades de los componentes de la membrana. La función deseabilidad es una función que permite la optimización de las condiciones para tener una máxima o mínima respuesta. En este caso se maximizó la extracción de Pt(IV) y se minimizó la extracción de Ru(III). La figura 3.1 muestra un gráfico de superficie de respuesta de la optimización del diseño experimental de mezcla, el cual es una representación gráfica que permite visualizar las interacciones que tienen entre si los componentes y conocer cual combinación es en la que se tiene una máxima deseabilidad. Se observa que el valor de deseabilidad óptimo es entre 0.6 y 0.7, la cual es la región en donde se maximiza la separación de los metales.

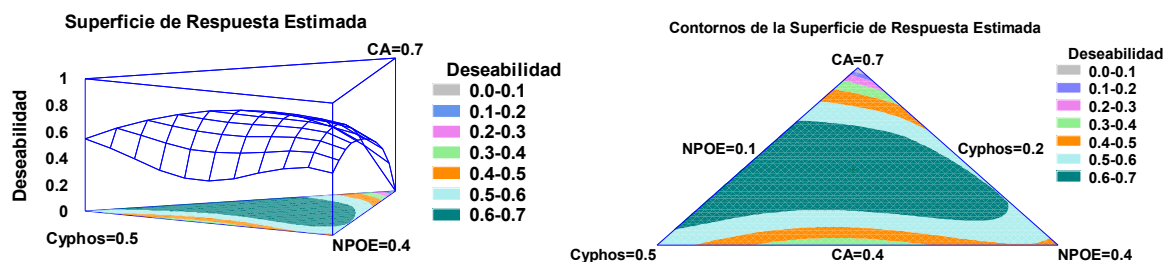
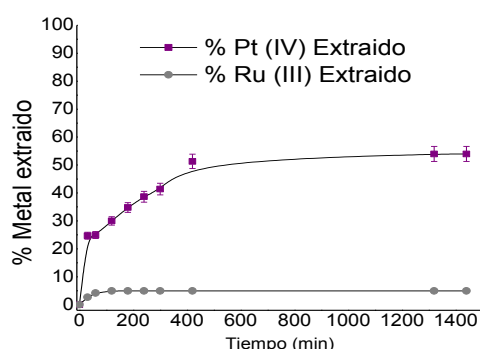


Figura 3.1.- Superficie de respuesta estimada y contorno de superficie de la optimización de los experimentos de transporte del diseño de mezcla. Fase de alimentación con 20 ppm de Pt(IV) y 20 ppm de Ru(III) en HCl 0.1 mol/L y fase de recuperación con HCl 0.5 mol/L. Las variables son las cantidades de los componentes de las membranas.

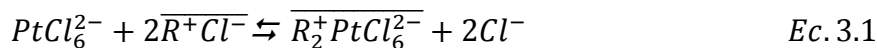
La función deseabilidad arroja que la composición de la membrana para obtener una mayor separación de los metales es de: 52 mg CA, 29 mg Cyphos IL 101 y 19 mg NPOE. Se estima que el porcentaje de extracción de Pt(IV) sea del 54.5% mientras que el de Ru(III) sea del 8.4%. Para comprobar que se obtienen los resultados estimados se preparó la membrana con la composición resultante de la optimización del diseño de experimentos y se evaluó empleando como fase de alimentación 20ppm de Pt(IV) + 20ppm de Ru(III) en HCl 0.1 mol/L y como fase de recuperación HCl 0.5 mol/L. En la gráfica 3.6 se muestran los perfiles de extracción de Pt(IV) y Ru(III), se observa que se extrajo  $4.9 \pm 0.5\%$  de Ru(III), mientras que de Pt(IV) un  $54.0 \pm 2.7\%$ , pasando a la fase de recuperación un  $24.36 \pm 0.09\%$  del 100% inicial, lo que indica que hay todavía una pobre separación de los metales.



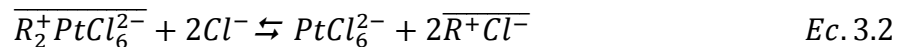
Gráfica 3.6.- Perfiles de extracción con la PIM de composición 52% CA, 29% Cyphos IL 101 y 19% NPOE. Fase de alimentación: Pt(IV) 20 ppm + Ru(III) 20 ppm en HCl 0.1 mol/L y fase de recuperación: HCl 0.5 mol/L. Las barras de error corresponden a la desviación estándar de dos repeticiones, mientras que la línea es una interpolación de los puntos.

El transporte de Pt(IV) ocurre por medio de un intercambio aniónico (ecuaciones 3.1 y 3.2), en donde se intercambian los iones cloruro de Cyphos IL 101 por el cloro complejo formado de Pt(IV) [42].

Interfase fase de alimentación/membrana



Interfase membrana/fase de recuperación



Con las condiciones estudiadas se obtiene una baja separación de Pt(IV)/Ru(III), por lo que es necesario realizar modificaciones y aumentar la separación. En diferentes estudios se ha demostrado que el plastificante juega un rol muy importante en el transporte de algunos metales, por esta razón se decidió estudiar su efecto en la separación de los metales de interés.

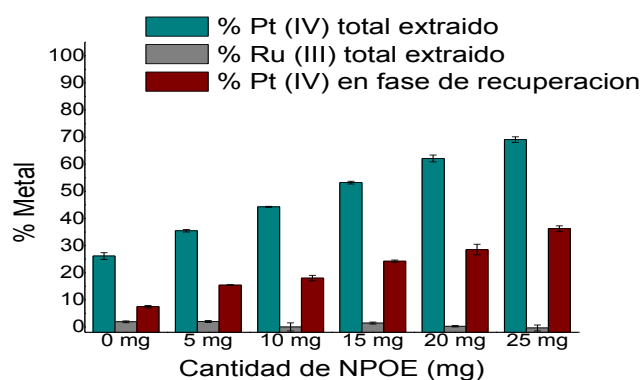
### Influencia de la cantidad de plastificante en la separación de Pt(IV) y Ru(III)

La plastificación de la membrana es usualmente atribuida a la habilidad del plastificante para reducir las fuerzas de atracción entre las cadenas del sistema polimérico e influenciar la movilidad de los iones metálicos [31]. Se prepararon membranas variando la

cantidad de NPOE (0, 5, 10, 15, 20 y 25 mg) manteniendo fijas la cantidad del soporte polimérico y del extractante (52 mg CA y 29 mg Cyphos IL 101). Se realizaron los experimentos de transporte con las mismas fases de alimentación y recuperación (20 ppm de Pt(IV) + 20 ppm de Ru(III) en HCl 0.1 mol/L y HCl 0.5 mol/L, respectivamente).

En la gráfica 3.7 se muestran los porcentajes de extracción de Pt(IV) y de Ru(III) al finalizar los experimentos de transporte (24 h), la extracción de Ru(III) es muy baja y en general disminuye con el aumento de NPOE. Mientras que tanto la extracción de Pt(IV) como su reextracción a la fase de recuperación aumenta con el aumento de la cantidad de plastificante. Al aumentar la cantidad de plastificante hay una disminución en la viscosidad y el coeficiente de difusión aumenta debido a que son inversamente proporcionales entre sí. Tanto la viscosidad como la constante dieléctrica son propiedades fisicoquímicas que influyen en la estabilidad de los complejos de iones metálicos formados en la membrana. En medios donde la constante dieléctrica es alta, los pares iónicos se disocian fácilmente y se ve influenciado el equilibrio entre la eficiencia de las etapas de asociación y disociación para la absorción del metal por el extractante y su liberación en la fase de recuperación [43,44]

Con este estudio se logró aumentar la selectividad en la separación de los metales y la cantidad de platino extraído y recuperado, con 25 mg de NPOE se extrajo un  $66.6 \pm 2.7\%$  de platino (del cual aproximadamente el 45% se queda en la membrana y el 55% es reextraído hacia la fase de recuperación) sin detectar rutenio en la fase de recuperación.



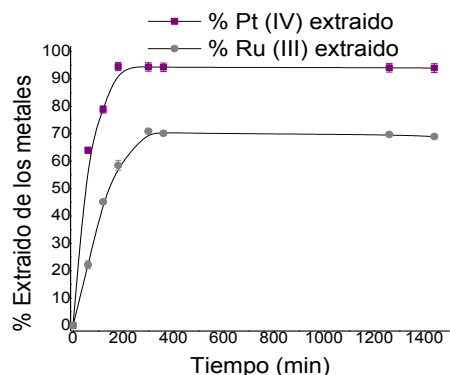
Gráfica 3.7.- Porcentajes de extracción y re-extracción a las 24 horas de los experimentos de transporte. Fase de alimentación: Pt(IV) 20 ppm + Ru(III) 20 ppm en HCl 0.1 mol/L y fase de recuperación: HCl 0.5 mol/L. Composición de la PIM: 29 mg Cyphos IL 101, 52 mg CA, variando la cantidad de NPOE.

### Influencia de la naturaleza de la fase de recuperación en la separación de Pt(IV)/Ru(III)

Se ha visto cómo la composición de la fase de recuperación influye sobre la extracción, recuperación y selectividad de la separación de los metales de interés, por lo que con el objetivo de mejorar estos procesos se propone ampliar el estudio a otros medios. Nguyen, V.T., et al. [45] reportan la recuperación cuantitativa de Pt(IV) de un medio ácido de cloruros usando Cyphos IL 101 en xileno y NaSCN 0.1 mol/L como medio de recuperación selectivo. Con base en este reporte se propone como fase de recuperación

NaSCN 0.5 mol/L para que la formación del complejo  $Pt(SCN)_6^{2-}$  favorezca la mayor reextracción hacia esa fase.

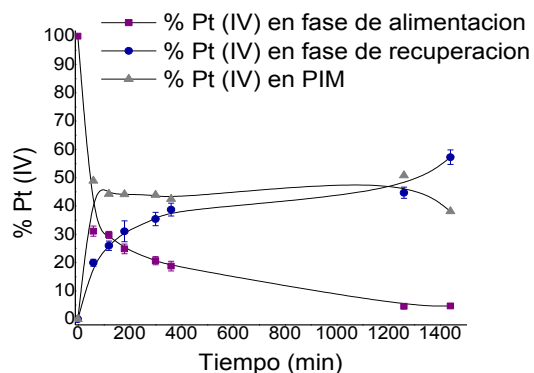
En los experimentos de transporte se mantuvo la fase de alimentación igual que en los experimentos anteriores y se usó la PIM de composición 52 mg CA, 29 mg Cyphos IL 101 y 25 mg NPOE. Los perfiles de extracción de Pt(IV) y Ru(III) correspondientes se presentan en la gráfica 3.8, se observa que se extraen altamente ambos metales, un  $94.4 \pm 1.5\%$  de Pt(IV) y un  $70.9 \pm 0.7\%$  de Ru(III), por lo que no se da la separación. En la imagen insertada se observa que gran cantidad de platino y rutenio se quedó embebida dentro de la membrana. Por la presencia de sodio no pudo cuantificarse la fase de recuperación.



Gráfica 3.8.- Perfiles de extracción con la PIM de composición: 52 mg CA, 29 mg Cyphos IL 101 y 25 mg NPOE. Fase de alimentación: Pt(IV) 20 ppm + Ru(III) 20 ppm en HCl 0.1 mol/L y fase de recuperación: NaSCN 0.5 mol/L. Se muestra la imagen de la PIM al finalizar el experimento de transporte. Las barras de error corresponden a la desviación estándar de dos repeticiones, mientras que la línea es una interpolación de los puntos.

Considerando los resultados positivos que se tienen con HCl 0.5 mol/L en la fase de recuperación, se propone cambiar la fuente de iones cloruro y usar NaCl 0.5 mol/L. La PIM y la fase de alimentación son iguales a las del experimento anterior. En la gráfica 3.9 se muestra el perfil de transporte de Pt(IV), se cuantificaron las fases de alimentación y de recuperación, esta última por el método de adiciones estándar para eliminar la interferencia de sodio, por diferencia se obtuvo lo retenido en la PIM. El Ru(III) se quedó en la fase de alimentación.





Gráfica 3.9.- Perfiles de transporte de Pt(IV) con la PIM de composición: 52 mg CA, 29 mg Cyphos IL 101 y 25 mg NPOE. Fase de alimentación: Pt(IV) 20 ppm + Ru(III) 20 ppm en HCl 0.1 mol/L y fase de recuperación: NaCl 0.5 mol/L. Las barras de error corresponden a la desviación estándar de dos repeticiones, mientras que la línea es una interpolación de los puntos.

Se recuperó el  $57.2 \pm 2.4\%$  de Pt(IV) y el  $38.1\%$  se quedó en la membrana para un total de metal extraído del  $95.3 \pm 2.0\%$  (a las 24 h), aumentándose así la selectividad y la recuperación de Pt(IV).

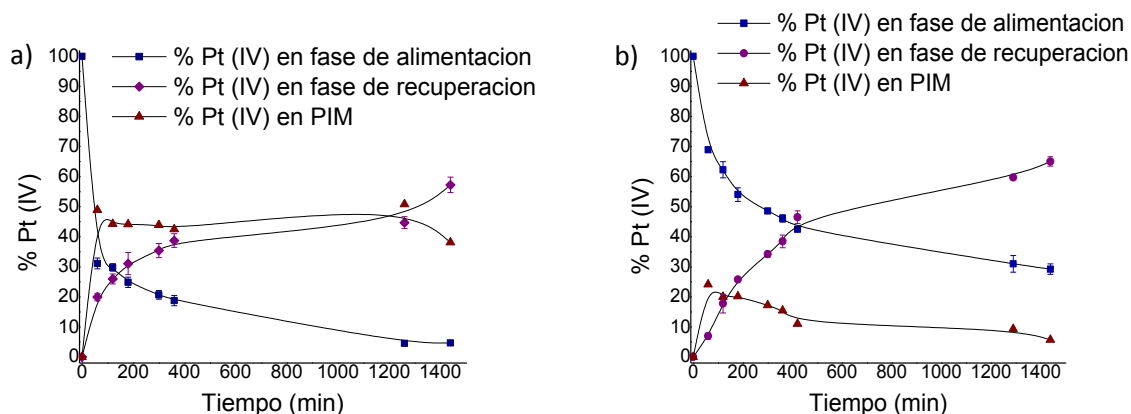
### Influencia de la naturaleza de polímero en la separación de Pt(IV)/Ru(III)

El soporte polimérico es un componente clave en la formación de las PIMs ya que provee la fuerza mecánica y le da estabilidad estructural a la membrana [18]. Hasta este momento se ha usado acetato de celulosa (CA) y se propone comparar con triacetato de celulosa (CTA), uno de los polímeros más empleados en la preparación de PIMs.

Se prepara una PIM con composición de 52 mg CTA, 29 mg Cyphos IL 101 y 25 mg NPOE. Las condiciones de los experimentos de transporte se mantienen como en el de la sección anterior. En la gráfica 3.10 se presenta la comparación de los resultados con ambos soportes poliméricos. Es importante mencionar que sólo se muestran los perfiles de Pt(IV) porque el Ru(III) se queda en la fase de alimentación.

Se puede observar que la disminución de Pt(IV) en la fase de alimentación depende del polímero usado, con la PIM que contiene CA se recupera el  $57.2 \pm 2.4\%$  y se queda en la membrana el  $38.1\%$  para un total de extracción del  $95.3 \pm 2.0\%$ . Mientras que con CTA se recupera un  $65.0 \pm 1.5\%$ , quedando el  $5.6\%$  retenido en la membrana para un total de extracción del  $70.6 \pm 3.2\%$ . Al tener polímeros a base de celulosa es importante la cantidad de grupos acetato presentes en ellos, en la gráfica 3.10 se observa que si se tiene una mayor cantidad de grupos acetato dentro del polímero disminuye la extracción del metal, esto es porque la permeabilidad disminuye debido a que una mayor cantidad de grupos acetatos dificultan la difusión del metal de una fase a otra [46]. Sin embargo, con la membrana que tiene CTA, se queda una menor cantidad de metal en la membrana y se recupera una mayor la cantidad de platino, esto es posiblemente porque con CTA se favorece el movimiento del plastificante dentro de las cadenas de polímero hacia las moléculas del extractante, lo que conduce a la coalescencia de los micro-dominios líquidos para crear vías continuas

conectadas entre las dos interfaces de la membrana y así facilitar el transporte del metal de una fase a otra [47].



Gráfica 3.10.- Perfiles de transporte de Pt(IV). Fase de alimentación: Pt(IV) 20 ppm + Ru(III) 20 ppm en HCl 0.1 mol/L y fase de recuperación: NaCl 0.5 mol/L. a) PIM con 52 mg CA, 29 mg Cyphos IL 101, 25 mg NPOE b) PIM con 52 mg CTA, 29 mg Cyphos IL 101, 25 mg NPOE. Las barras de error corresponden a la desviación estándar de dos repeticiones, mientras que la línea es una interpolación de los puntos.

Con los diferentes experimentos realizados se ha logrado la separación de Pt(IV) de la disolución que contiene inicialmente ambos metales, ya que el Ru(III) permanece en la fase de alimentación, sin embargo, una parte de Pt(IV) se queda en la membrana y la otra es transportada hacia la fase de recuperación. Con los siguientes experimentos se tratará de determinar las condiciones adecuadas para que el metal pase a la fase de recuperación y de esta manera tener a ambos metales en disoluciones acuosas distintas para después recuperarlos y si es posible reutilizarlos.

### Diseño de experimentos Doehlert

Un diseño de experimentos permite la modificación de diferentes variables para el estudio de la interacción entre ellas. En este caso se usó un diseño de experimentos Doehlert, que es un diseño de superficie de respuesta. El diseño Doehlert se usa para la optimización de diferentes variables porque ofrece una distribución uniforme de los puntos sobre toda la región experimental, además tiene como ventaja el estudio de las variables en diferentes niveles [48]. Las variables del diseño son las cantidades de cada componente en la PIM, ahora con CTA como soporte polimérico y con varios niveles para cada uno. Las fases de alimentación y recuperación se mantuvieron como en la sección anterior Pt(IV) 20 ppm + Ru(III) 20 ppm en HCl 0.1 mol/L y NaCl 0.5 mol/L, respectivamente). La matriz utilizada en el diseño y las respuestas obtenidas (%Pt(IV) extraído y %Pt(IV) retenido en la PIM al finalizar las 24 horas del experimento) se muestran en la tabla 3.4. Las variables codificadas y reales se muestran en la tabla 3.5.

Tabla 3.4.- Matriz usada en el diseño de experimentos Doehlert.

Número de experimento	Cyphos IL 101	NPOE	CTA	%Pt(IV) extraído	%Pt(IV) en la PIM
1	0	0	0	75.8	14.0
2	-1	0	0	78.4	21.7
3	0	1	0	82.6	5.7
4	1	0	0	96.6	48.5
5	0	-1	0	60.6	28.9
6	-0.5	-0.5	0.707	59.7	9.5
7	-0.5	0.5	0.707	54.8	13.7
8	0.5	0.5	0.707	91.2	46.3
9	0.5	-0.5	0.707	56.4	44.5
10	-0.5	-0.5	-0.707	80.4	12.2
11	-0.5	0.5	-0.707	55.9	10.7
12	0.5	0.5	-0.707	72.7	21.1
13	0.5	-0.5	-0.707	77.1	26.5
14	0	0	0	75.5	14.0
15	0	0	0	76.1	14.1

Tabla 3.5.- Valores reales y codificados usados en el diseño de experimentos

<b>Cyphos IL 101</b>					
<b>Codificada</b>	-1.0	-0.5	0	0.5	1.0
<b>Real</b>	10 mg	20 mg	30 mg	40 mg	50 mg
<b>NPOE</b>					
<b>Codificada</b>	-1.0	-0.5	0	0.5	1.0
<b>Real</b>	15 mg	20 mg	25 mg	30 mg	35 mg
<b>CTA</b>					
<b>Codificada</b>	-0.707		0	0.707	
<b>Real</b>	35 mg		45 mg	55 mg	

Se cuantificó el Pt(IV) en la fase de alimentación y lo retenido en cada membrana a partir de su digestión. El Ru(III) permanece en la fase de alimentación en todos los experimentos. Los resultados varían en función de la composición de la PIM.

En un diseño de experimentos, una forma gráfica de visualizar los efectos que tienen las diferentes variables es por medio de un diagrama de Pareto. Un diagrama de Pareto muestra los valores absolutos de los efectos estandarizados, estos son estadísticos “t” que prueban la hipótesis nula de que el efecto es 0, además traza una línea que indica qué efectos son estadísticamente significativos para la respuesta a un nivel de confianza (generalmente  $\alpha=0.05$ ) [49]. La figura 3.2a corresponde al diagrama de Pareto del porcentaje de Pt(IV) extraído, el cual muestra que Cyphos IL 101 y las interacciones Cyphos IL 101:NPOE y NPOE:CTA tienen un efecto positivo en esta respuesta, es decir, al aumentar el efecto, se favorece la extracción de Pt(IV), pero la interacción CTA:CTA tiene un efecto negativo.

Cyphos IL 101 juega un papel fundamental en la extracción de Pt(IV), ya que para que el metal sea extraído se necesita formar un par iónico entre el metal y el extractante

resultado del intercambio aniónico del anión del extractante por el clorocomplejo de platino ( $PtCl_6^{2-}$ ), una mayor cantidad de extractante favorece la formación del par iónico metal/extractante para facilitar su transporte hacia la membrana.

También es posible observar que la interacción Cyphos IL 101:NPOE es importante para la extracción de Pt(IV). Esto se confirma en la sección en donde se estudió la influencia que tiene la cantidad de plastificante en la extracción de Pt(IV). Además al aumentar las cantidades de plastificante y extractante mejora la interacción entre estos dando paso a la interacción entre el polímero y plastificante (CTA:NPOE), por lo tanto se favorece el movimiento del plastificante dentro de las cadenas poliméricas hacia las moléculas del extractante para dar lugar a la aparición de microdominios líquidos donde el extractante es solvatado por el plastificante (en esta etapa actúa como medio de solvatación) y estos microdominios líquidos crean vías continuas conectadas entre las dos interfases de las membranas, lo cual favorece la extracción del metal [47]. La figura 3.2b muestra el diagrama de Pareto para el porcentaje de Pt(IV) que queda retenido en la PIM al finalizar el experimento de transporte y se observa que Cyphos IL 101 y la interacción Cyphos IL 101: Cyphos IL 101 tienen un efecto positivo en la respuesta, es decir, cuando se tiene una mayor cantidad de extractante es más fácil que el metal quede retenido en la membrana al finalizar el experimento. Esto puede ser porque al aumentar la cantidad de extractante, se favorece el complejo extractante/metal y dificulta la liberación del metal hacia la fase de recuperación.

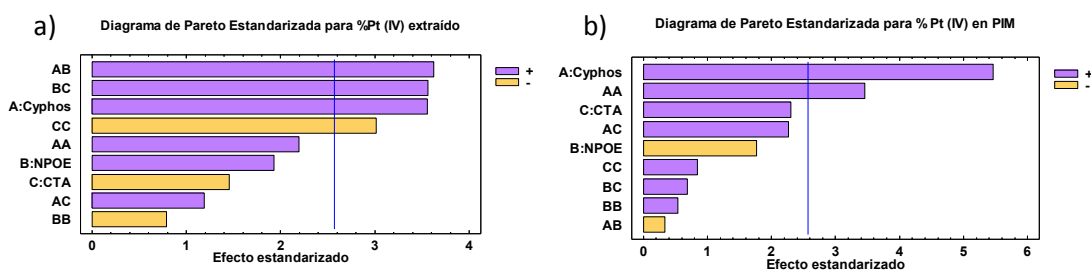


Figura 3.2. Diagramas de Pareto a) para el porcentaje de Pt (IV) extraído, b) para el porcentaje de Pt (IV) retenido en PIM. Barras violetas efectos positivos y barras amarillas efectos negativos. Codificación de las variables: A: Cyphos IL 101, B: NPOE, C: CTA.

Después de analizar las respuestas de manera individual, se realizó la optimización de la función deseabilidad: se aumentó el porcentaje de Pt(IV) extraído y se disminuyó el porcentaje de Pt(IV) que queda en la PIM para obtener una mayor separación de Pt(IV) y Ru(III) en donde ambos metales al finalizar el experimento, queden en una fase acuosa. Una forma muy visual de conocer la influencia que tienen las variables en la función deseabilidad es por medio de una gráfica de superficie de respuestas, la cual es una representación tridimensional basada en una ecuación del modelo y se utiliza para establecer las condiciones deseables para obtener un valor alto de deseabilidad. En este tipo de gráficas únicamente se representan dos variables y la otra se deja en un nivel fijo. Se observa que por ejemplo cuando se tiene un nivel fijo de -0.18 de CTA (nivel bajo), valores

altos de NPOE y de Cyphos IL 101 son los que aumentan la deseabilidad (figura 3.3a), algo similar se observa cuando se fija el nivel de NPOE en 1.0 (nivel alto), valores altos de Cyphos IL 101 y bajos de CTA son los que aumentan la deseabilidad (figura 3.3a). Esto muestra que al tener un nivel bajo de CTA, alto de NPOE y de Cyphos IL 101, el valor deseabilidad aumenta, lo que indica que la separación de los metales aumenta porque se retiene menor cantidad de Pt(IV) en la membrana, teniendo así una mayor cantidad de este metal en la fase de recuperación.

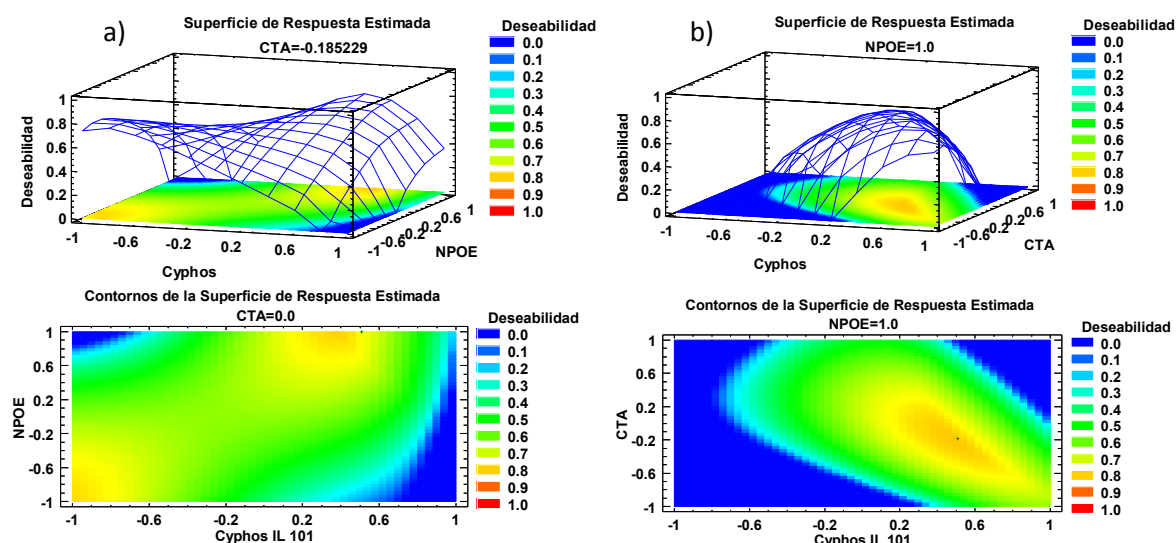


Figura 3.3. Gráfico de superficie de respuesta y contornos de la superficie de la optimización del diseño Doehlert a) -0.18 nivel codificado de CTA, b) 1.0 nivel codificado de NPOE.

En la tabla 3.6 se muestran los valores optimizados de cada factor para aumentar la deseabilidad, el valor de deseabilidad óptimo es 0.80 y de acuerdo al diseño realizado la mayor cantidad de Pt (IV) que puede ser extraída es del 96% quedando un 20.9% de metal inicial en la PIM.

Tabla 3.6. Valores optimizados de cada factor.

Valor óptimo de deseabilidad = 0.80

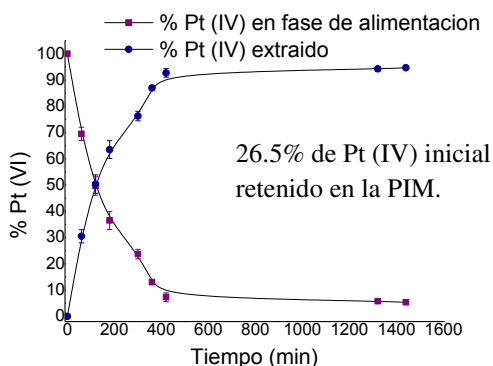
<i>Factor</i>	<i>Bajo</i>	<i>Alto</i>	<i>Óptimo codificado</i>	<i>Óptimo real</i>
<b>Cyphos IL 101</b>	-1.0	1.0	0.51	20 mg
<b>NPOE</b>	-1.0	1.0	1.00	35 mg
<b>CTA</b>	-0.707	0.707	-0.18	43 mg

<i>Respuesta</i>	<i>Óptimo</i>
%Pt(IV) extraído	96.36
% Pt(IV) en PIM	21.00

Para comprobar los resultados del diseño se realizó el experimento de transporte con la composición de PIM optimizada (gráfica 3.11). El porcentaje de Pt(IV) recuperado es del 68.15%, mientras que un 26.5% queda retenido en la PIM para un total de metal extraído de  $94.65 \pm 0.07\%$ , lo que concuerda con lo hallado durante la optimización del experimento. Algo muy importante de mencionar es que el tiempo de extracción disminuyó con respecto

a los anteriores experimentos, porque este era casi de 24 horas y después de realizar la optimización es de 7 horas.



Gráfica 3.11. Perfil de extracción para los experimentos realizados, teniendo en fase de alimentación Pt (IV) 20 ppm + Ru (III) 20 ppm en HCl 0.1 mol/L y en la fase de recuperación NaCl 0.5 mol/L usando una PIM con composición 20 mg Cyphos IL 101, 35 mg NPOE y 45 mg CA. Las barras de error corresponden a la desviación estándar de dos repeticiones, mientras que la línea es una interpolación de los puntos.

#### 4. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

Se desarrolló un sistema selectivo de separación de mezclas acuosas Pt(IV)/Ru(III) mediante el uso de membranas poliméricas de inclusión, recuperando Pt(IV) en la fase de recuperación y quedando Ru(III) en la fase de alimentación.

La eficiencia de las membranas depende tanto de su composición como de la naturaleza de la fase de recuperación y para determinar las condiciones más adecuadas para su aplicación en la separación de Pt(IV) y Ru(III) se usaron diseños de experimentos.

Se realizaron distintos estudios variando la cantidad de plastificante, la naturaleza de la fase de recuperación, el tipo de soporte polimérico y con la ayuda de diseños de experimentos se optimizó la composición de la PIM de acuerdo a las respuestas obtenidos en los experimentos de transporte.

Respecto a la influencia de la naturaleza de fase de recuperación se obtuvo que con disoluciones de Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 0.5 mol/L y NaSCN 0.5 mol/L ambos metales se extraen altamente por lo que no hay separación entre estos. Mientras que con HCl 0.5 mol/L se extrae mayoritariamente al Pt(IV) pero se recupera un poco más del 20%, quedando retenido en la membrana la mayor parte. Los mejores resultados se obtienen con NaCl 0.5 mol/L, el Ru(III) no se extrae y se aumenta la cantidad Pt(IV) recuperado (57%), sin embargo, aún se retiene en la membrana un 38% para un total extraído de 95%.

El aumento en la cantidad de plastificante tiene un efecto positivo, ya que al aumentar la cantidad (desde cero hasta 25 mg) en las membranas con CA también se obtuvo un aumento en la cantidad de platino extraído y recuperado.

Para mejorar los resultados obtenidos se cambió el CA por CTA, con lo que se aumentó el porcentaje de Pt(IV) recuperado (65%) y se disminuyó la acumulación en la membrana (6%) aunque la extracción total disminuyó (71%) por lo que se realizó la

optimización de la composición de la PIM con CTA. Se utilizó un DOE Doehlert modificando en 3 diferentes niveles los componentes de la membrana, la mejor composición entre las estudiadas fue la PIM con 20 mg de Cyphos IL 101, 35 mg de NPOE y 45 mg de CTA. Con esta PIM se recuperó un 68% de platino, mientras que un 26.5% se retuvo en la membrana para un total de extracción del 95%. Estos resultados indican la separación selectiva de Pt(IV) de disoluciones en medios de cloruros aunque lo desable es eliminar la acumulación de metal en la membrana y aumentar su recuperación. Es posible profundizar en el estudio del sistema para lograr lo mencionado.

Está pendiente la aplicación del sistema obtenido en la separación y recuperación de Pt y Ru de catalizadores, un ejemplo es el bicatalizador Pt-Ru/C el cual es usado en celdas de combustible de metanol directo (DMFC por sus siglas en inglés) o en otras aplicaciones donde exista la mezcla de estos dos metales.

### Fuentes de información

1. Hageluken, C. (2006). Precious metals process catalysts-material flows and recycling. *Chimica oggi*, 24(2), 14-17.
2. Ayres, R. U. (1997). Metals recycling: economic and environmental implications. *Resources, Conserv. Recycl.*, 21(3), 145-173.
3. Lu, Y., & Xu, Z. (2017). Precious metals recovery from waste printed circuit boards: A review for current status and perspective. *Resources, Conserv. Recycl.* 113, 28–39.
4. <https://www.statista.com/statistics/593072/platinum-recycled-worldwide-by-former-use/#:~:text=In%202019%2C%20there%20was%201.47,of%20platinum%20recycled%20from%20jewelr y consultado el 30/10/2020>.
5. <https://oroinformacion.com/el-reciclaje-de-catalizadores-permite-recuperar-cada-vez-mas-metales-del-grupo-de-platino consultado el 30/10/20>.
6. Tiwari J.N., Tiwari R.N., Singh G. & Kim K.S.(2013). Recent progress in the development of anode and cathode catalysts for direct methanol fuel cells. *Nano Energy*, 2(5), 553-578.
7. Jadhav, U. U., & Hocheng, H. (2012). A review of recovery of metals from industrial waste. *J. Achiev. Mater. Manuf. Eng.* 54(2), 159-167.
8. Kumar, M., Kumari, A., Panda, R., Rajesh, J., Yoo, K., & Young, J. (2016). Review on hydrometallurgical recovery of rare earth metals. *Hydrometallurgy*, 165, 2–26.
9. Kislik, V. S. (2010). Introduction, General description, definitions, and classification. Overview en Kislik, V. S. (Ed.) *Liquid Membranes: Principles and Applications in Chemical Separations and Wastewater Treatment* (pp. 1-15). Oxford, UK. Elsevier.
10. Scott, K. & Hughes, R. (1996). *Industrial membrane separation technology* (1<sup>a</sup> ed). UK, Springer Science & Business Media
11. Mulder, M. (1991). *Basic principles of membrane technology*. (1<sup>a</sup> ed). Netherlands, Springer Science & Business Media.
12. Watson, J. S. (1999). *Separation methods for waste and environmental applications*. (1<sup>a</sup> ed ) Nueva York, Estados Unidos: Marcel Dekker, Inc.
13. Nene, S., Patil, G., & Raghavarao, K. (2010). Membrane Distillation in Food Processing en Pabby, A., Rizvi, S., & Sastre, A. (Ed.) *Handbook of Membrane Separations* (pp. 635-670) US, Taylor & Francis Grup.
14. Sastre, A. M., Kumar, A., Shukla, J. P., & Singh, R. K. (1998). Improved techniques in liquid membrane separations: An overview. *Sep. Purif. Methods*, 27(2), 213–298.
15. De Gyves, J., & De San Miguel, E. R. (1999). Metal ion separations by supported liquid membranes. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38(6), 2182–2202.
16. San Roman, M. F., Bringas, E., Ibanez, R., & Ortiz, I. (2010). Liquid membrane technology: fundamentals and review of its applications. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 85, 2-10.

17. Danesi, P. R. (1984). Separation of metal species by supported liquid membranes. *Sep. Sci. Technol.*, 19(11-12), 857-894.
18. Nghiem, L. D., Mornane, P., Potter, I. D., Perera, J. M., Catrall, R. W., & Kolev, S. D. (2006). Extraction and transport of metal ions and small organic compounds using polymer inclusion membranes (PIMs). *J. Memb. Sci.*, 281(1-2), 7-41.
19. Almeida, M. I. G. S., Catrall, R. W., & Kolev, S. D. (2017). Polymer inclusion membranes (PIMs) in chemical analysis - A review. *Anal. Chim. Acta*, 987, 1-14.
20. O. Arous, H. Kerdjoudj, P. Seta, (2004) Comparison of carrier-facilitated silver (i) and copper (ii) ions transport mechanisms in a supported liquid membrane and in a plasticized cellulose triacetate membrane, *J. Membr241 (2)* 177-185.
21. Anthony, R. (2001). *Encyclopedia of Chemical Processing and Design*, ( Vol. 69). New York: Marcel Dekker, Inc.
22. MacFarlane, D. R., Kar, M., & Pringle, J. M. (2017). *Fundamentals of Ionic Liquids: From Chemistry to Applications (1<sup>o</sup> ed.)*. Wiley-VCH.
23. Janssen, C. H. C., Macías-Ruvalcaba, N. A., Aguilar-Martínez, M., & Kobrak, M. N. (2015). Metal extraction to ionic liquids: the relationship between structure, mechanism and application. *Int. Rev. Phys. Chem.*, 34(4), 591-622.
24. Pospiech, B. (2015). Application of Phosphonium Ionic Liquids as Ion Carriers in Polymer Inclusion Membranes (PIMs) for Separation of Cadmium(II) and Copper(II) from Aqueous Solutions. *J. Solution Chem.*, 44(12), 2431-2447.
25. Baczyńska, M., Waszak, M., Nowicki, M., Prządka, D., Borysiak, S., & Regel-Rosocka, M. (2018). Characterization of Polymer Inclusion Membranes (PIMs) Containing Phosphonium Ionic Liquids as Zn(II) Carriers. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 57(14), 5070-5082.
26. Rodríguez de San Miguel, E., Vital, X., & de Gyves, J. (2014). Cr(VI) transport via a supported ionic liquid membrane containing CYPHOS IL101 as carrier: System analysis and optimization through experimental design strategies. *J. Hazard. Mater.*, 273, 253-262.
27. Bonggotgetsakul, Y. Y. N., Catrall, R. W., & Kolev, S. D. (2016). Recovery of gold from aqua regia digested electronic scrap using a poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropene) (PVDF-HFP) based polymer inclusion membrane (PIM) containing Cyphos® IL 104. *J. Memb. Sci.*, 514, 274-281.
28. Bonggotgetsakul, Y. Y. N., Catrall, R. W., & Kolev, S. D. (2015). Extraction of gold(III) from hydrochloric acid solutions with a PVC-based polymer inclusion membrane (PIM) containing cyphos® IL 104. *Membranes*, 5(4), 903-914.
29. Regel-Rosocka, M., Rzelewska, M., Baczyńska, M., Janus, M., & Wisniewski, M. (2015). Removal of palladium(II) from aqueous chloride solutions with cyphos phosphonium ionic liquids as metal ion carriers for liquid-liquid extraction and transport across polymer inclusion membranes. *Physicochem. Probl. Miner. Process.*, 51(2), 621-631.
30. Pospiech, B. & Kujawski, W., (2015). Ionic liquids as selective extractants and ion carriers of heavy metal ions from aqueous solutions utilized in extraction and membrane separation. *De Gruyter* , 31(2), pp.179-191.
31. Fontàs, C., Tayeb, R., Tingry, S., Hidalgo, M., & Seta, P. (2005). Transport of platinum(IV) through supported liquid membrane (SLM) and polymeric plasticized membrane (PPM). *J. Mem. Sci.*, 263(1-2), 96-102.
32. 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. Mem. Sci.*, 311(1-2), 235-242.
33. Benítez, G. M. I, (2018) Desarrollo de membranas poliméricas de inclusión para extracción y separación de platino (IV) y rutenio (III) (Tesis de licenciatura): UNAM, Facultad de Química, CDMX.
34. Candiotti, L. V., De Zan, M. M., Cámara, M. S., & Goicoechea, H. C. (2014). Experimental design and multiple response optimization. Using the desirability function in analytical methods development. *Talanta*, 124, 123-138.
35. Miller, J. N., & Miller, J. C. (2002). *Estadística y quimiometría para química analítica*. (4<sup>a</sup> ed.) Madrid, España. Pearson Educación.



36. Bezerra, M. A., Santelli, R. E., Oliveira, E. P., Villar, L. S., & Escaleira, L. A. (2008). Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. *Talanta*, 76(5), 965–977.
37. Montgomery, D. C. (2005). *Diseño y análisis de experimentos*. (2ª ed.) Arizona. Limusa Wiley.
38. Box, G. E., Hunter, J. S., & Hunter, W. G. (2008). *Estadística para investigadores*. (2ª ed.) Barcelona, España. Editorial Reverté.
39. Leardi, R. (2009). Experimental design in chemistry: A tutorial. *Anal Chim. Acta*, 652(1–2), 161–172.
40. Adhikari, C. R., Parajuli, D., Inoue, K., Ohto, K., Kawakita, H., & Harada, H. (2008). Recovery of precious metals by using chemically modified waste paper. *New J. Chem.*, 32(9), 1634–1641.
41. Rzelewska, M., Wiśniewski, M., & Regel-Rosocka, M. (2018). Effect of composition and ageing of chloride solutions on extraction of Rh (III) and Ru (III) with phosphonium ionic liquids Cyphos IL 101 and IL. *Sep. Sci. Technol.*, 53(8), 1249–1260.
42. Fontás, C., Tayeb, R., Dhahbi, M., Gaudichet, E., Thominet, F., Roy, P., et. al. (2007). Polymer inclusion membranes: The concept of fixed sites membrane revised. *J. Mem. Sci.*, 290 (1–2), 62–72.
43. Kaya, A. et al., 2016. Removal of Cr(VI) through calixarene based polymer inclusion membrane from chrome plating bath water J., 283, pp.141–149.
44. See, H.H. & Hauser, P.C., 2011. Electric field-driven extraction of lipophilic anions across a carrier-mediated polymer inclusion membrane. *Chem.*, 83(19), pp.7507–7513.
45. Nguyen, V. T., Lee, J., Cote, G., Chagnes, A., Kim, M., Jeong, J., & Cote, G. (2016). Highly selective separation of individual platinum group metals (Pd, Pt, Rh) from acidic chloride media using phosphonium-based ionic liquid in aromatic diluent. *RSC Adv.*, 6(67), 62717–62728.
46. Gardner, J. S., Walker, J. O., & Lamb, J. D. (2004). Permeability and durability effects of cellulose polymer variation in polymer inclusion membranes. *J. Mem. Sci.*, 229(1–2), 87–93.
47. de San Miguel, E. R., Aguilar, J. C., & de Gyves, J. (2008). Structural effects on metal ion migration across polymer inclusion membranes: dependence of transport profiles on nature of active plasticizer. *J. Mem. Sci.*, 307(1), 105–116.
48. Candela, A. M., Coello, J., & Palet, C. (2013). Doehlert experimental design as a tool to study liquid-liquid systems for the recovery of Uranium (VI) traces. *Sep. Purif. Technol.*, 118, 399–405.
49. <https://support.minitab.com/en-us/minitab/18/help-and-how-to/modeling-statistics/doe/how-to/factorial/analyze-factorial-design/interpret-the-results/all-statistics-and-graphs/effects-plots/> consultado 21/01/2020.