



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

**“ESTUDIO DE LA SEPARACIÓN DE Au (III) EN HCl 3M  
CON UNA MEMBRANA POLIMÉRICA FOSFATADA”**

TESIS

Que presenta:

LEONARDO CONTRERAS TORAL

Para obtener el grado de Ingeniero Químico

Asesora de tesis:

DRA. MARÍA ELENA NÚÑEZ GAYTÁN

Co-asesora de tesis:

DRA. ANA MARÍA NÚÑEZ GAYTÁN

Morelia, Michoacán, febrero de 2020.

## **AGRADECIMIENTOS.**

El presente trabajo está dedicado a todas aquellas personas que a lo largo de mi formación profesional han estado apoyándome muy de cerca para alcanzar mis objetivos y metas.

A mis padres, por su incondicional presencia y amor, porque el mejor legado que pueden dejarme en la vida es una educación y formación académica de excelencia. Gracias por su ejemplo de dedicación, lucha, esfuerzo y sacrificio.

A mis hermanos por ser la infalible guía a lo largo de mi vida, porque gracias a su ejemplo de rectitud y convicción he logrado traspasar los obstáculos que día a día se anteponen en mi camino. Gracias por todo su apoyo y complicidad.

A mis amigos, que a pesar de tomar caminos diferentes siempre se encuentran con la disposición de ayudarme en los momentos difíciles, así como de compartir los momentos de gloria. Gracias por dejarme formar parte de sus vidas y por formar parte de la mía.

A mis profesores y asesores, a esas personas que con su ejemplo de profesionalismo y dedicación han influenciado en mí para seguir el camino que ahora recorro. Gracias por su tiempo y enseñanzas.

A la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, a esa gran institución que me dio la oportunidad de formar parte de su historia de grandeza, que me dio la oportunidad de pisar el suelo y llenarme de toda la excelencia que en sus aulas y pasillos se encuentra. Gracias por la armonía y el lazo fraterno que me guio hacia la luz del saber, en la paz y en la victoria.

# ÍNDICE DE CONTENIDO

|                                                                                             |           |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>AGRADECIMIENTOS.....</b>                                                                 | <b>2</b>  |
| <b>RESUMEN.....</b>                                                                         | <b>5</b>  |
| <b>ABSTRACT .....</b>                                                                       | <b>6</b>  |
| <b>RELACIÓN DE TABLAS.....</b>                                                              | <b>7</b>  |
| <b>RELACIÓN DE FIGURAS.....</b>                                                             | <b>8</b>  |
| <b>ABREVIATURAS.....</b>                                                                    | <b>9</b>  |
| <b>INTRODUCCIÓN.....</b>                                                                    | <b>11</b> |
| <b>JUSTIFICACIÓN .....</b>                                                                  | <b>12</b> |
| <b>CAPÍTULO 1.....</b>                                                                      | <b>13</b> |
| <b>GENERALIDADES .....</b>                                                                  | <b>13</b> |
| <b>CAPÍTULO 2.....</b>                                                                      | <b>16</b> |
| <b>OBJETIVOS .....</b>                                                                      | <b>16</b> |
| <b>CAPÍTULO 3.....</b>                                                                      | <b>18</b> |
| <b>MARCO TEÓRICO .....</b>                                                                  | <b>18</b> |
| <b>3.1 DEFINICIÓN DE MEMBRANA. ....</b>                                                     | <b>18</b> |
| <b>3.2 FUNCIÓN DE LAS MEMBRANAS. ....</b>                                                   | <b>19</b> |
| <b>3.3 TRANSPORTE SELECTIVO. ....</b>                                                       | <b>19</b> |
| <b>3.4 MEMBRANAS DE TRANSPORTE FACILITADO.....</b>                                          | <b>20</b> |
| <b>3.5 DESARROLLO HISTÓRICO DEL PROCESO DE SEPARACIÓN POR<br/>MEMBRANAS. ....</b>           | <b>21</b> |
| <b>3.6 CLASIFICACIÓN DE LAS MEMBRANAS Y PROCESOS DE FILTRACIÓN. ....</b>                    | <b>24</b> |
| <b>A. Microfiltración (MF).....</b>                                                         | <b>24</b> |
| <b>B. Ultrafiltración (UF).....</b>                                                         | <b>25</b> |
| <b>C. Nanofiltración (NF).....</b>                                                          | <b>26</b> |
| <b>D. Ósmosis Inversa (OI). ....</b>                                                        | <b>26</b> |
| <b>3.7 VENTAJAS Y LIMITACIONES DEL USO DE MEMBRANAS EN PROCESOS DE<br/>SEPARACIÓN. ....</b> | <b>27</b> |
| <b>3.8 MEMBRANAS POLIMÉRICAS DE INCLUSIÓN. ....</b>                                         | <b>28</b> |
| <b>3.8.1 Polímeros base para la preparación de membranas poliméricas de inclusión. ....</b> | <b>30</b> |
| <b>3.9 ACARREADORES.....</b>                                                                | <b>31</b> |
| <b>3.10 PLASTIFICANTES. ....</b>                                                            | <b>31</b> |

|                                         |                                                               |    |
|-----------------------------------------|---------------------------------------------------------------|----|
| 3.10.1                                  | El papel de los plastificantes en las membranas químicas..... | 32 |
| 3.10.2                                  | Concentración del plastificante.....                          | 32 |
| 3.11                                    | CARACTERÍSTICAS DE LAS MEMBRANAS POLIMÉRICAS DE INCLUSIÓN..   | 33 |
| 3.11.1                                  | Morfología de las membranas.....                              | 33 |
| 3.11.2                                  | Permeabilidad.....                                            | 34 |
| 3.12                                    | SELECTIVIDAD.....                                             | 34 |
| 3.13                                    | EL ORO .....                                                  | 35 |
| 3.13.1                                  | Propiedades físicas y atómicas del oro.....                   | 36 |
| 3.14                                    | ESPECTROMETRÍA DE ABSORCIÓN UV-VISIBLE.....                   | 37 |
| 3.15                                    | LONGITUD DE ONDA Y FRECUENCIA.....                            | 39 |
| 3.16                                    | TRANSMITANCIA Y ABSORBANCIA.....                              | 40 |
| CAPÍTULO 4.....                         |                                                               | 45 |
| METODOLOGÍA.....                        |                                                               | 45 |
| 4.1                                     | EQUIPOS UTILIZADOS.....                                       | 45 |
| 4.2                                     | REACTIVOS .....                                               | 45 |
| 4.3                                     | COMPOSICIÓN DE LAS MEMBRANAS POLIMÉRICAS DE INCLUSIÓN.....    | 45 |
| 4.4                                     | PREPARACIÓN DE LAS MEMBRANAS .....                            | 46 |
| 4.5                                     | TRANSPORTE DE Au (III) A TRAVÉS DE LA MEMBRANA.....           | 47 |
| CAPÍTULO 5.....                         |                                                               | 49 |
| ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS..... |                                                               | 49 |
| 5.1                                     | ANÁLISIS DEL MECANISMO DE TRANSPORTE.....                     | 50 |
| 5.2                                     | EFICIENCIA DE LA MEMBRANA.....                                | 51 |
| 5.3                                     | PERMEACIÓN DE Au (III) A TRAVÉS DE LAS MEMBRANAS.....         | 52 |
| 5.4                                     | SELECTIVIDAD.....                                             | 60 |
| 5.5                                     | ESTUDIO DE TRANSPORTE SELECTIVO.....                          | 60 |
| 5.6                                     | ESPESOR DE LA MEMBRANA .....                                  | 64 |
| CAPÍTULO 6.....                         |                                                               | 65 |
| CONCLUSIONES.....                       |                                                               | 65 |
| 6.1                                     | RECOMENDACIONES.....                                          | 66 |
| BIBLIOGRAFÍA.....                       |                                                               | 67 |

## RESUMEN

El oro es un metal precioso que tiene bastantes cualidades y actualmente se tiene interés en la recuperación de este metal, de fuentes primarias como los yacimientos y fuentes secundarias por separación. Un sistema de separación por membranas poliméricas, el cual se considera novedoso ya que es un proceso continuo de extracción-recuperación que se puede aplicar a la concentración y recuperación de trazas de especies metálicas.

En este trabajo en particular, el interés fue estudiar la eficiencia de una membrana polimérica de inclusión que contiene como acarreador y plastificante un fosfato orgánico, el tris (2-etilhexil) fosfato para extraer el Au (III) en medios concentrados de ácido clorhídrico. Se prepararon membranas poliméricas utilizando el triacetato de celulosa como polímero.

Se realizó el estudio de la eficiencia en la separación de Au (III) utilizando membranas poliméricas de diferente composición y empleando una celda de dos compartimentos. En el proceso de separación se utilizó una solución de alimentación que contenía  $2 \times 10^{-4} M$  de Au (III) en un medio de HCl 3M y como solución de recuperación NaCl 0.1M. El ciclo de operación fue de 180 min. La eficiencia de cada membrana en la extracción de oro se evaluó con la determinación de la permeabilidad de la membrana. La mayor eficiencia se reportó con una membrana de composición aproximada del 53% de acarreador y 47% de triacetato de celulosa.

De forma similar se estudió la selectividad respecto al cobre (II), paladio (II) y platino (II) que son metales que frecuentemente se asocian al oro en fuentes primarias y secundarias. Los resultados obtenidos con respecto al cobre, paladio y platino muestran que ninguno de los tres metales es extraído por el TEHP, mostrando de esta manera las excelentes cualidades en cuanto a la selectividad de extracción que presenta este acarreador respecto al oro. Para cuantificar la concentración del metal de interés se desarrolló la metodología analítica por espectrofotometría UV-VIS.

Se observó que la separación del oro se realiza en tiempos cortos y el acarreador demostró ser eficiente para la recuperación del metal en medio concentrado de ácido clorhídrico, 3M.

Palabras clave: Acarreador, eficiencia, permeabilidad, plastificante, selectividad.

## ABSTRACT

Gold is a precious metal, actually there is a wide interest in the recovery of this metal from primary and secondary sources. The system of separation by polymeric membranes is considered novel since it is a continuous process of extraction-recovery that can be applied to the concentration and recovery of traces of metallic species.

In this experimental work, the main interest was to study the efficiency of an inclusion polymer membrane that contains an organic phosphate and plasticizer, tris (2-ethylhexyl) phosphate for extracting the Au (III) in concentrated hydrochloric acid media. Polymeric membranes were prepared using the cellulose triacetate as the polymer.

The study of the separation efficiency of Au (III) was carried out using polymeric membranes of different composition and using two compartment cells. In the separation process, a feed solution containing  $2 \times 10^{-4} M$  Au (III) in a 3M HCl medium and 0.1M NaCl recovery solution was used. The operation cycle was 180 min. The efficiency of each membrane in the extraction of gold was evaluated with the determination of the permeability of the membrane. The highest efficiency was reported with a membrane composition of approximately 53% carrier and 47% cellulose triacetate.

During the work, selectivity was studied with respect to copper (II), palladium (II) and platinum (II) which are metals that are frequently associated with gold in primary and secondary sources. The results obtained with respect to copper, palladium and platinum show that no one of the three metals is extracted by the TEHP, showing the excellent qualities that presents this carrier with respect to gold. To quantify the concentration of the metal of interest, the analytical methodology was developed by UV-VIS spectrophotometry.

It was observed that the separation of the gold takes place in short times and the carrier proved efficient for the recovery of the metal in a concentrated medium of hydrochloric acid, 3M.

## RELACIÓN DE TABLAS.

|                  |                                                                                                                                                                                                                                      |
|------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Tabla 1.</b>  | Desarrollo de los procesos con membranas.                                                                                                                                                                                            |
| <b>Tabla 2.</b>  | Desarrollo histórico de la ultrafiltración.                                                                                                                                                                                          |
| <b>Tabla 3.</b>  | Desarrollo histórico de la Ósmosis inversa                                                                                                                                                                                           |
| <b>Tabla 4.</b>  | Configuraciones de las PIM utilizadas para el transporte de diferentes especies.                                                                                                                                                     |
| <b>Tabla 5.</b>  | Variación de la concentración de Au (III) en un tiempo de operación de 180 min.                                                                                                                                                      |
| <b>Tabla 6.</b>  | Eficiencia de las membranas. Valores de permeabilidad $P_F$ para diferentes composiciones de membranas y la sumatoria de los valores de permeabilidad y el promedio. TAC: triacetato de celulosa. TEHP: tris (2-etil-hexil) fosfato. |
| <b>Tabla 7.</b>  | Resultados correspondientes al balance de materia total después de 180 minutos.                                                                                                                                                      |
| <b>Tabla 8.</b>  | Porcentajes de alimentación/recuperación al variar las concentraciones de TEHP en la PIM. Fase de alimentación 39.4 ppm de Au (III); fase de recuperación 0.1 M de NaCl; tiempo de análisis 180 minutos.                             |
| <b>Tabla 9.</b>  | Comparación de resultados entre 1M y 3M                                                                                                                                                                                              |
| <b>Tabla 10.</b> | Especies estudiadas en el presente trabajo.                                                                                                                                                                                          |
| <b>Tabla 11.</b> | Concentración inicial de los diferentes metales en molaridad (M) y en partes por millón (ppm).                                                                                                                                       |
| <b>Tabla 12.</b> | Resultados obtenidos en la separación/recuperación después del ciclo de operación de 180 minutos para los diferentes metales.                                                                                                        |

## RELACIÓN DE FIGURAS.

|                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
|-------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Figura 1.</b>  | Esquema de un sistema de separación por membrana.                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
| <b>Figura 2.</b>  | Línea del tiempo, evolución de la tecnología de membrana.                                                                                                                                                                                                                                                                                |
| <b>Figura 3.</b>  | Estructura química del polímero triacetato de celulosa (TAC).                                                                                                                                                                                                                                                                            |
| <b>Figura 4.</b>  | Estructura química del acarreador y plastificante tris(2-etil-hexil)fosfato.                                                                                                                                                                                                                                                             |
| <b>Figura 5.</b>  | Diagrama de niveles de energía.                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
| <b>Figura 6.</b>  | El espectro electromagnético.                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |
| <b>Figura 7.</b>  | Disoluciones patrón de la muestra de concentración creciente y conocida.                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| <b>Figura 8.</b>  | Transmitancia y concentración: la ley de Lambert-Beer.                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
| <b>Figura 9.</b>  | Esquema general para la elaboración de la membrana polimérica de unclusión (PIM).                                                                                                                                                                                                                                                        |
| <b>Figura 10.</b> | Sistema de membranas poliméricas de inclusión.                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
| <b>Figura 11.</b> | Regresión lineal de la variación de la concentración de Au (III).                                                                                                                                                                                                                                                                        |
| <b>Figura 12.</b> | Transporte de Au (III) a través de la membrana. Alimentación: Au (III) en HCl 3 M. Recuperación: NaCl 0.1 M. Ciclo de operación: 180 min.                                                                                                                                                                                                |
| <b>Figura 13</b>  | Expresión gráfica de la permeabilidad de la membrana más optima en base a la composición de %TEHP.                                                                                                                                                                                                                                       |
| <b>Figura 14</b>  | Estudio de selectividad. Comparativo del transporte de los diferentes metales utilizando la celda de permeación. Condiciones de experimentación: Fase de alimentación, solución con una concentración de $2 \times 10^{-4} M$ para cada metal en un medio de HCl 3M. Fase de recuperación 0.1M de NaCl. Ciclo de operación: 180 minutos. |

## ABREVIATURAS

|                          |                                                 |
|--------------------------|-------------------------------------------------|
| <b>NPOE</b>              | 2-nitrofenilooctiléter                          |
| <b>NPPE</b>              | 2-nitrofenilpentiléter                          |
| <b>FFAT</b>              | 5-(4-fenoxifenil)-6H-1,3,4-tiadiazin-2-amina    |
| <b>Cyanex 272</b>        | Ácido Bis(2,4,4-trimetilpentil)fosfinico        |
| <b>Cyanex 302</b>        | Ácido Bis(2,4,4-trimetilpentil)monotiofosfinico |
| <b>HCl</b>               | Ácido clorhídrico                               |
| <b>HAuCl<sub>4</sub></b> | Ácido cloroáurico                               |
| <b>D2EHPA</b>            | Ácido Di(2-ethylhexil)fosfórico                 |
| <b>t-DAPA</b>            | Ácido N-6-(t-dodecilamino)-2-piridincarboxílico |
| <b>Å</b>                 | Angstroms                                       |
| <b>BM</b>                | Azul de metileno                                |
| <b>Cyanex 301</b>        | Bis(2,4,4-trimetilpentil)ditiofosfinico         |
| <b>NaCl</b>              | Cloruro de sodio                                |
| <b>Co</b>                | Concentración inicial                           |
| <b>DOP</b>               | Dioctil ftalato                                 |
| <b>(F)</b>               | Fase de alimentación                            |
| <b>(S)</b>               | Fase de recuperación                            |
| <b>LSI</b>               | Ionóforo selectivo a Pb (II)                    |
| <b>PIM</b>               | Membranas poliméricas de inclusión              |
| <b>nm</b>                | Nanómetros                                      |
| <b>Au (III)</b>          | Oro Valencia +3                                 |
| <b>RO</b>                | Ósmosis inversa                                 |

|                    |                                                  |
|--------------------|--------------------------------------------------|
| <b>TOPO</b>        | Oxido de tri-n-octilfosfina.                     |
| <b>ppm</b>         | Partes por millón                                |
| <b>PVC</b>         | Policloruro de vinilo                            |
| <b>%p/p</b>        | Porcentaje (peso componente 1/peso componente 2) |
| <b>PAC</b>         | Propionato de acetato de celulosa                |
| <b>IR</b>          | Radiación Infrarroja                             |
| <b>UV-vis</b>      | Radiación Ultravioleta Visible                   |
| <b>Rpm</b>         | Revoluciones por minuto                          |
| <b>Cyanex 471X</b> | Sulfuro de tri-isobutilfosfina                   |
| <b>TAC</b>         | Triacetato de celulosa                           |
| <b>TBC</b>         | Tributirato de celulosa                          |
| <b>TBP</b>         | Tri-n-butilfosfato                               |
| <b>TBEP</b>        | Tris(2-butoxietil)fosfato                        |
| <b>TEHP</b>        | Tris(2-etilhexil)fosfato                         |
| <b>IUPAC</b>       | Unión Internacional de Química Pura y Aplicada   |

## INTRODUCCIÓN.

En este trabajo, se pretende mostrar ciertas particularidades de la aplicación técnica de separación de metales por medio de membranas, por ser un tema de actualidad nos parece que es sumamente importante en el desarrollo de la ingeniería química, y por lo mismo nos ha motivado a hacer la investigación como trabajo de tesis.

El trabajo de investigación ha sido organizado bajo los siguientes rubros:

- I. GENERALIDADES
- II. OBJETIVOS
- III. PARTE TEÓRICA
- IV. METODOLOGÍA
- V. RESULTADOS
- VI. CONCLUSIONES
- VII. BIBLIOGRAFIA

Las membranas semipermeables ya se utilizaron en el siglo XIX en el diseño del riñón artificial, por lo tanto, esto no es hablar de una nueva técnica, sino más bien de nuevas aplicaciones para la separación de materiales en lo que concierne al uso de membranas poliméricas.

La utilización de métodos de separación por medio de membranas poliméricas está experimentando un elevado crecimiento motivado fundamentalmente por las severas restricciones a las que están siendo sometidos diversos procesos de extracción en base a disolventes.

Las separaciones por medio de membranas toman cada vez más importancia en las industrias de procesos. En esta operación, la membrana actúa como una barrera semipermeable y la separación ocurre porque la membrana controla la cantidad de movimiento de varias moléculas entre dos fases líquidas, dos fases gaseosas o una fase líquida y una gaseosa.

Se realizaron experimentos para comprobar si resulta eficiente la separación del Au (III) en un medio ácido en las membranas poliméricas de inclusión, especificadas en la investigación.

## JUSTIFICACIÓN

Con el propósito de proteger la integridad ecológica sin poner en riesgo la satisfacción de las necesidades y la seguridad de las generaciones futuras, actualmente es imprescindible el aprovechamiento de los recursos naturales, por medio de la recuperación y el reciclado; y las pequeñas mejoras de eficiencia en el aprovechamiento de recursos naturales, resultan atractivas para el medio ambiente, considerando el costo del proceso en cuyo aprovechamiento se basa, para que el valor de los productos recuperados exceda al valor del tratamiento; lo cual ha llevado al uso incontrolado de sustancias químicas en la gran variedad de actividades que desarrolla la sociedad moderna.

Un claro ejemplo es el uso inmoderado de las sustancias químicas en la extracción de oro, en donde se trabajan con enormes cantidades de solución de cianuro, una sustancia muy tóxica empleada para lavar el oro y que también acaba con cualquier forma de vida en el entorno.

El oro por su gran valor, su recuperación no representa un gran problema, porque siempre hay un mercado dispuesto a adquirirlo. Por ello ha sido necesario ampliar alternativas de mejoras e innovar nuevas prácticas.

La fuerza principal de la tecnología de membranas trabaja con bajo costo y un gran ahorro de energía.

Además, los sistemas de separación por membranas poliméricas de inclusión, a parte del bajo costo, presentan grandes ventajas de operación, utilizan extractantes o acarreadores selectivos, también, disminuyen la cantidad de disolventes orgánicos.

En los últimos años la utilización de métodos de separación por medio de membranas está experimentando un elevado crecimiento motivado fundamentalmente por las severas restricciones a las que están siendo sometidos los procesos de extracción en base a disolventes.

# CAPÍTULO 1

## GENERALIDADES

Este trabajo, fue desarrollado para la separación del Au (III) en un medio de ácido clorhídrico 3M, realizado en el laboratorio de microescala de la facultad de ingeniería química de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo.

Se presentan las gráficas de los resultados obtenido en el análisis de los experimentos realizados y su interpretación objetiva.

En el análisis de resultados se hace una comparación parcial con los resultados de otro trabajo, el cual fue realizado en un medio de ácido clorhídrico 1M, diferente a este, realizado en un medio de ácido clorhídrico 3M, lo que nos da la pauta para reflexionar acerca de la eficiencia de separación considerando como base las concentraciones del medio ácido 1M y 3M.

El oro es un metal precioso que tiene bastantes cualidades y actualmente se tiene interés en la recuperación de este metal, de fuentes primarias como los yacimientos y fuentes secundarias por separación.

El oro se encuentra distribuido por todo el mundo, pero es muy escaso, de tal suerte que es un elemento raro.

El oro natural existe en las rocas y minerales de otros metales, especialmente en el cuarzo y la pirita, o puede estar disperso en arenas y gravas (oro de aluvión).

El agua de mar también contiene concentraciones de oro del orden de diez partes de oro por billón de partes de agua. En el plancton y en el fondo marino se acumulan concentraciones superiores. En la actualidad, no existen procesos económicos adecuados para la extracción del oro marino.

La densidad del oro es 19,3 veces la del agua a 20°C (68°F), se funde a 1,063 °C (1,947.97°F) y ebulle a 2,970 °C (5,180°F). Es algo volátil por debajo de su punto de ebullición. Es un buen conductor del calor y electricidad.

La obtención de minerales es una actividad económica que consiste en extraer un mineral, en nuestro caso, el oro; y han existido varias formas de llevar a cabo dicha obtención.

Algunas técnicas de extracción del oro que se practican actualmente, son las siguientes:

1. Trituración
2. Amalgamación
3. Cianuración
4. Flotación
5. Refinación

Cerca de tres cuartas partes de la producción mundial del oro se consumen en joyería. Sus aplicaciones industriales, especialmente en electrónica, consumen del 10 al 15%. El remanente está dividido entre los empleos médicos y dentales, acuñación y reservas para el gobierno y particulares. Las monedas y demás objetos decorativos de oro son en realidad aleaciones porque el metal es muy blando para ser útil con un manejo frecuente.

Puesto que el oro es soluble en medios de ácido clorhídrico concentrado formando  $\text{HAuCl}_4$ , un sistema novedoso para obtener el oro de algunas fuentes, es la separación por membranas poliméricas, el cual es un proceso continuo de extracción-recuperación que se puede aplicar a la concentración y recuperación de trazas de especies metálicas.

En este trabajo se estudió la eficiencia en la separación y recuperación de trazas de oro en  $\text{HCl}$  3 M mediante un sistema de membranas poliméricas. Para ello, se sintetizaron 14 membranas con diferente composición del soporte polimérico, plastificante y acarreador. El polímero utilizado fue el triacetato de celulosa y como acarreador y plastificante un fosfato orgánico tris (2-etil-hexil) fosfato. Se utilizó una celda de dos compartimentos separados por la membrana polimérica y con una agitación de 500 rpm.

El ciclo de operación del sistema fue de 3 horas. La fase de alimentación contenía  $2 \times 10^{-4}$  M de Au (III) en un medio de ácido clorhídrico 3M y como fase de recuperación una solución salina.

La membrana con mayor eficiencia presentó una composición de 52.65% de tris (2-etil-hexil) fosfato. La concentración de oro se midió con un espectrofotómetro UV-Vis a una longitud de onda de 313 nm. Se observó que la recuperación de oro es del 75% en un ciclo de operación de 180 min. El acarreador demostró ser eficiente para la recuperación del metal en un medio concentrado de ácido clorhídrico 3M.

# **CAPÍTULO 2**

## **OBJETIVOS**

### **2.1 OBJETIVO GENERAL**

El principal objetivo a desarrollar este trabajo es practicar un proceso alternativo de separación de fácil manipulación con bajo costo operacional, eficiente, selectivo y estable para trazas de Au (III) a partir de medios concentrados de ácido clorhídrico empleando un sistema de membranas poliméricas de inclusión con acarreadores novedosos o comercialmente disponibles.

### **2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- ✓ Evaluar la eficiencia de extracción para la separación de oro usando una membrana polimérica de inclusión.
- ✓ Establecer las mejores condiciones de trabajo para la extracción del metal en función de la composición de la membrana polimérica de inclusión.
- ✓ Probar la eficiencia y la selectividad respecto al cobre, paladio, y platino.
- ✓ Implementar la metodología analítica por “Espectrofotometría UV-VIS” para los metales en estudio.

## 2.3 HIPÓTESIS

Puesto que nuestro objetivo esencial es demostrar que se puede lograr una separación eficiente y selectiva de Au (III), es también importante construir una membrana polimérica de inclusión que tenga un acarreador que pueda combinarse muy específicamente con las moléculas del oro presente en uno de los lados de la membrana y transportarlas hasta el lado opuesto. Para tal fin hemos de emplear como acarreador y un plastificante el tris (2-etilhexil) fosfato y esperamos obtener una concentración óptima, tanto de polímero como de plastificante y acarreador en la membrana, la cual deberá alcanzar una máxima velocidad de transporte de Au (III) a través de la misma y una permeabilidad alta que nos permitirá evaluar la eficiencia más alta de la separación de Au (III).

## CAPÍTULO 3

### MARCO TEÓRICO

#### 3.1 DEFINICIÓN DE MEMBRANA.

Una membrana es una barrera o película permeo-selectiva entre dos medios fluidos, que permite la transferencia de determinados componentes de un medio al otro a través de ella y evita o restringe el paso de otros componentes.

En la Figura 1 se ilustra un esquema de un sistema de separación por membranas. La muestra a separar se introduce en un módulo donde existe una membrana y por otro lado se encuentra la parte donde se recupera la parte separada. [1-2]

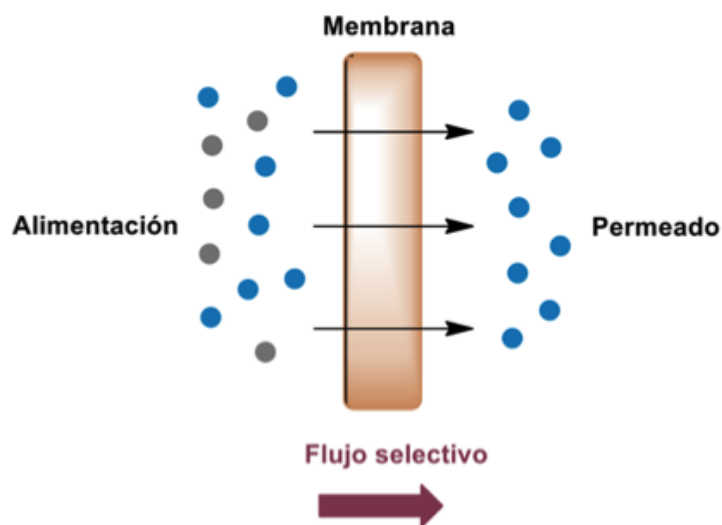


Figura 1 Esquema de un sistema de separación por membrana.

### 3.2 FUNCIÓN DE LAS MEMBRANAS.

La finalidad de la membrana es:

- ✓ Evitar o al menos reducir la transferencia de masa de determinado componente.
- ✓ Actuar como barrera selectiva, o sea permitir el paso de diferentes especies a diferente velocidad. En cualquier caso, el interés de la membrana radica en que actúa gobernando esas velocidades. [3]

### 3.3 TRANSPORTE SELECTIVO.

Respecto a lo que se refiere a las características selectivas de la membrana, indicaremos que la causa básica está en las diferencias en las velocidades de difusión que vienen determinadas por el tamaño de las partículas de soluto, viscosidad del disolvente y propiedades de la membrana, entre otros. Pero realmente estas divergencias en las difusividades no son suficientes para explicar las diferencias en las velocidades de transporte, más bien deben tenerse en cuenta otros factores.

- ✓ El primero de estos factores adicionales es la solubilidad de las especies permeantes en la membrana. La solubilidad viene determinada por factores como la naturaleza química de la membrana y de las especies permeantes. Por ejemplo, en una membrana intercambiadora de iones, las cargas fijas pueden llegar a excluir de la membrana iones con la misma carga.
- ✓ Otros factores, tales como, la existencia de puentes de hidrógeno, interacciones dipolares o impedimentos estéricos pueden influir sobre la solubilidad.
- ✓ Otro factor importante que posiblemente influya en la separación es la adsorción en la interfase membrana-disolución, con el consiguiente aumento o disminución de la concentración de algún componente en esta interfase, respecto a la habida en el seno de las disoluciones. Como consecuencia de esta delgada capa formada en la interfase

membrana-líquido, ciertas membranas pueden presentar propiedades interesantes si en dicha capa hay fuerte disminución en la concentración de un soluto; en particular, si los poros son más pequeños que el doble del espesor de esta capa, dicho soluto se verá excluido de la membrana y no pasará a su través. Ello, debido a que cada poro se verá totalmente ocupado por dicha capa.

- ✓ Otro factor que influye en el transporte de masa es la polarización por concentración, que se presenta como una acumulación de la especie más lenta sobre la superficie de la membrana. Esta región, de concentración mayor que en el seno de la disolución, tiende a reducir el valor de la fuerza generalizada que causa el transporte. La acción simultánea de la difusión y de la convección puede paliar la resistencia al transporte que supone esta capa de polarización, pero nunca la eliminan completamente. [4-7]

### **3.4 MEMBRANAS DE TRANSPORTE FACILITADO.**

Este tipo de membranas son muy interesantes en cuanto a su alta selectividad ya que trabajan con grandes flujos. La alta selectividad se consigue mediante la adición de un acarreador que reacciona de forma reversible con las especies que penetran en la membrana, actuando como mecanismo de transporte a través de ésta. Las especies permeables se disuelven en la primera parte de la pared de la membrana y reaccionan con el agente acarreador dentro de la misma para formar un complejo, éste se difunde a través de la membrana y después libera las especies permeables al otro lado; posteriormente, el acarreador recupera su estado inicial y vuelve al otro lado de la membrana. [8]

### **3.5 DESARROLLO HISTÓRICO DEL PROCESO DE SEPARACIÓN POR MEMBRANAS.**

En la antigüedad ya se utilizaban de manera empírica los procesos de filtración para separar y mejorar la calidad de mezclas líquidas. En el poema filosófico “The Natura Rerum” (60 a. C.) el poeta latino Tito Lucrecio Caro cuenta como el hombre aprendió a purificar el agua filtrándola a través de la tierra o la arena. Durante muchos siglos para separar las sustancias en suspensión de un líquido se utilizaron arcillas, gelatinas, resinas, pergaminos y membranas intestinales.

Los primeros trabajos científicos con membranas fueron realizados por M. La Hire en 1688, quien evaluó la permeabilidad de vejigas de cerdo con relación al agua y al alcohol, encontrando que era más permeable al agua. [9-13]

Desde 1748 hasta inicios del siglo XX, las investigaciones se centraron en estudiar las propiedades de “barrera física”, periodo conocido como “la edad de la inocencia de la membrana”. Donde se desarrollaron teorías fenomenológicas relacionadas con los procesos de membrana y como herramientas de laboratorio para desarrollar teorías físicas y químicas. [9-13]

En 1752, el físico francés Jean Antoine Nollet, estableció los principios básicos de “osmosis”. En 1827, el médico, biólogo y fisiólogo francés René Joachim Henri de Dutrochet Neones descubrió que al someter líquidos de diferentes densidades a través de membranas (usando material inorgánico muy fino de forma cilíndrica, dispuesto en un capilar vertical), uno de ellos tiende a ascender más que los otros, evidenciando así los fenómenos de endosmosis y exosmosis, concluyendo que hay una relación directa entre la permeabilidad preferente de un determinado fluido y la altura que este alcanza en el medio filtrante. [9-13]

En 1855, Adolf Eugen Fick expuso por primera vez las leyes que rigen el transporte de masa a través de medios de difusión. En 1861, Thomas Graham demostró que existían membranas semipermeables, que permitían el paso de sustancias disueltas de bajo peso molecular, pero impedían el de las partículas coloidales, también demostró que la velocidad de difusión de

un gas es inversamente proporcional a la raíz cuadrada de su densidad, relación conocida como ley de Graham. [9-13]

En 1864, Moritz Traube construyó la primera membrana semipermeable artificial, él empleó su tamiz molecular para el desarrollo de la primera teoría fisicoquímica del crecimiento de células de la planta. En 1887, van't Hoff desarrollo la ley límite y la ecuación que lleva su nombre, que explican el comportamiento de soluciones diluidas ideales, basándose en las mediciones realizadas por Traube y Pfeffer. Paralelamente, Maxwell y otros investigadores desarrollaron gran parte de la teoría cinética de los gases, empleando el concepto de una membrana semipermeable perfectamente selectiva. Durante este periodo, las membranas no tuvieron usos industriales o comerciales. [13]

En el siglo XX se destacan varios trabajos. Bechhold desarrolló la primera membrana sintética de ultrafiltración (nitrocelulosa), y fue el primero en medir puntos de burbuja de membrana y también acuñó el término “ultra filtro”. En 1920, Zsigmondy y Bachmann, Ferry y Elford hicieron importantes avances en membranas de ultrafiltración y microfiltración a escala piloto. En 1950 Gerald Hassler introdujo el primer concepto de la desalinización del agua empleando membranas. En 1958, Sindney Loeb y Srivasa Sourirajan comenzaron a trabajar en un proyecto conjunto sobre membranas y dos años después presentaron la primera membrana asimétrica de acetato de celulosa. [13]

La figura 2 representa una línea del tiempo sobre la evolución de la tecnología de membranas.

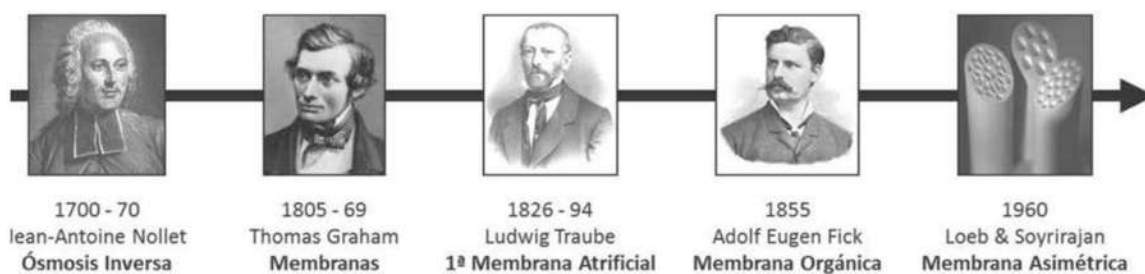


Figura 2. Línea del tiempo, evolución de la tecnología de membrana. [13]

En 1970, Cadotte mejoró las membranas integrales al depositar una película delgada de polímero sobre un soporte poroso por la técnica de solución-evaporación, mejorando la permeo-selectividad de las membranas. [14-15]

En 1990, se mejoró la membrana de microfiltración, que permitió la remoción de esporas en leches y lactosuero, se logró controlar la deposición de partículas mediante discos rotatorios, vibración, vórtices de Dean's, logrando extender la vida útil de la leche. Finalmente, se desarrollaron membranas de intercambio iónico que permitieron fraccionar hidrolizados a través de membranas de ultrafiltración/nanofiltración. En la actualidad, los investigadores fabrican membranas compuestas de capa fina adicionando grupos funcionales químicos a la superficie de la membrana; tales como grupos carboxílicos o sulfónicos, para mejorar la retención de determinadas impurezas. Los trabajos mencionados permitieron la evolución de los métodos de filtración, tal como se describe en la tabla 1: [14-15]

Tabla 1. Desarrollo de los procesos con membranas. [14-15]

| <b>Procesos con membrana</b> | <b>País</b>      | <b>Año</b> | <b>Aplicación</b>                        |
|------------------------------|------------------|------------|------------------------------------------|
| Microfiltración              | Alemania         | 1920       | Uso en laboratorio (filtro de bacterias) |
| Ultrafiltración              | Alemania         | 1930       | Uso de laboratorio                       |
| Hemodiálisis                 | Holanda          | 1950       | Riñón artificial                         |
| Electrodiálisis              | USA              | 1955       | Desalinización                           |
| Osmosis inversa              | USA              | 1960       | Desalinización de agua de mar            |
| Separación de gases          | USA              | 1981       | Concentración de soluciones acuosas      |
| Pervaporación                | Alemania-Holanda | 1982       | Deshidratación de solventes orgánicos    |

### **3.6 CLASIFICACIÓN DE LAS MEMBRANAS Y PROCESOS DE FILTRACIÓN.**

Los procesos de separación por membranas se clasifican de acuerdo al tamaño de las partículas o moléculas que son capaces de retener, en el caso de los líquidos se tiene microfiltración, ultrafiltración, nanofiltración, ósmosis inversa y pervaporación, electrodiálisis, en el caso de los gases existen diferentes tipos de separación a través de membranas de microporos de diferentes tamaños de poro y películas poliméricas. [14-15]

#### **A. Microfiltración (MF).**

Separa partículas con un tamaño comprendido entre 0.05 y 10 $\mu$ m, a presiones comprendidas entre los 0.5 y 3 bar. [14-15]

Usualmente se usa para retener sólidos en suspensión: por lo tanto, se emplea como etapa de limpieza, de concentración o como pretratamiento para la nanofiltración o la ósmosis inversa. [14-15]

El origen de este método se remonta al año 1920 cuyo material de construcción fue la nitrocelulosa, y a partir de entonces muchas compañías de la época iniciaron la producción en masa de éstas. No obstante, la primera aplicación más relevante se dio en Alemania durante la segunda guerra mundial, como un método rápido para monitorear el agua de consumo y hacerla libre de microorganismos. Posteriormente muchas compañías y entidades del gobierno siguieron su interés por desarrollar y aplicar este método dentro de las cuales se encuentra la armada de USA, donde buscaron mejorar prototipos de membranas explorando numerosos materiales celulósicos como PolivinilFluorideno, especialmente con la compañía Millipore. [14-15]

## B. Ultrafiltración (UF).

Es una membrana de poros muy finos cuyo rango está entre 10-1000 Å y su principal función es separar macromoléculas y coloides de una corriente líquida. La primera membrana de ultrafiltración fue desarrollada por Bechhold (nitrocelulosa) quien fue el primero en medir sus puntos de burbuja y utilizó el término “ultrafiltro”. J. D. Ferry realizó una recopilación muy interesante acerca de la ultrafiltración, describiendo su empleo para la concentración de enzimas, análisis de bacteriófagos y virus y preparación de ultrafiltrados libres de células y proteínas a partir de soluciones biológicas, sin embargo, Sidney y Srinivasa desarrollaron la tecnología y crearon un sistema de membranas a escala industrial.

En la tabla 2 se presentan algunos de los avances más destacados de la ultrafiltración a través de la historia. [14-15]

Tabla 2. Desarrollo histórico de la ultrafiltración. [15]

| <b>Año</b> | <b>Desarrollo</b>                                                                                       |
|------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1845       | Investigación sobre la anisotropía de las membranas naturales                                           |
| 1907       | Bechhold prepara membranas de colodión para medir puntos de burbuja y usa el término “ultrafiltro”      |
| 1926       | Membrana Filter GmbH comercializa membranas de ultrafiltración                                          |
| 1966       | Amicon desarrolla membranas de ultrafiltración en material de Polisulfona, PVDF a escala de laboratorio |
| 1967       | Amicon desarrolla la primera membrana de fibra hueca de ultrafiltración                                 |
| 1969       | Abcor instala una planta comercial de membranas tubulares de ultrafiltración                            |
| 1970       | Primeras aplicaciones industriales de ultrafiltración en la pintura electroforética                     |
| 1973       | Romicon desarrolla membranas capilares de fibras huecas en su planta                                    |
| 1980       | Abcor comercializa módulos de ultrafiltración en espiral                                                |
| 1988       | Primera membrana cerámica de ultrafiltración a nivel comercial                                          |

### **C. Nanofiltración (NF).**

Proceso de separación que usa membranas con un diámetro de poro inferior a  $0.001\ \mu\text{m}$  (14nm). Retiene lactosa y otros componentes de gran tamaño, permitiendo permear solo iones minerales monovalentes y agua.

El origen de la nanofiltración se remonta a 1970, como tecnología alterna de la ósmosis inversa, caracterizadas por ser más permeables y utilizar presiones bajas. Los más grandes desarrollos de la nanofiltración se dieron entre 1900 y 2000, con las mejoras de las características de las membranas y el incremento de sus aplicaciones. [15]

### **D. Ósmosis Inversa (OI).**

Se define como la concentración de las soluciones por eliminación de agua; el tamaño de poro se encuentra entre  $5 - 15\ \text{\AA}$  permitiendo obtener retenidos con un contenido máximo de sólidos del 30%. El método consiste en el uso de membranas que son solubles en agua e impermeables para la sal, por ello se usan para desalinizar agua. La Ósmosis Inversa tiene un costo energético elevado debido a las altas presiones usadas, no obstante, sus resultados son óptimos. En la tabla 3 se presentan algunos de los avances más destacados de la Ósmosis Inversa a través de la historia. [15]

Tabla 3. Desarrollo histórico de la Ósmosis inversa [15]

| <b>Año</b> | <b>Desarrollo</b>                                                                                        |
|------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1959       | Demostración de la capacidad de desalinización de las películas de acetato de celulosa por Breton y Reid |
| 1962       | Desarrollo de las membranas asimétricas de Acetato de Celulosa por Loeb y Sourirajan                     |
| 1963       | Primer módulo en espiral general Atomics                                                                 |
| 1963       | Loeb-Sourirajan desarrollan las membranas anisotrópicas de Ósmosis Inversa                               |
| 1967       | Primer éxito comercial del módulo de fibra hueca por Du Pont                                             |
| 1972       | Desarrollo del material de membrana compuesto interfacial                                                |
| 1975       | Primera planta comercial para membranas compuestas                                                       |
| 1978       | Primera película aromática (FT-30) por Cadotte                                                           |
| 1998       | Primera planta para separar solventes refinería Beaumont Texas                                           |

### **3.7 VENTAJAS Y LIMITACIONES DEL USO DE MEMBRANAS EN PROCESOS DE SEPARACIÓN.**

Los procesos de separación por membranas tienden a ser bajos consumidores de energía. Operan mediante diferentes mecanismos con respecto a otros métodos de separación, por lo que son únicos teniendo un perfil de fortalezas y debilidades.

Por lo general, los trabajos con membranas se realizan con un costo de operación bajo, proporcionando productos más valiosos y tienen menos efectos secundarios que otros métodos de separación. La membrana se interpone entre la alimentación y el producto y controla la transferencia de masa entre ellos. Es un proceso cinético, no de equilibrio. Las membranas son selectivas porque permiten el transporte de algunos componentes más rápidos que otros. Otras ventajas muy importantes es que no requiere la aplicación de calor ni la adición de aditivos como agentes floculantes, ni sustancias químicas como ayuda-filtros. Son procesos continuos y sencillos. Las membranas pueden tener un diseño sumamente específico para cada necesidad.

Lo que limita en los procesos de membranas son los problemas de ensuciamiento y saturación de éstas y una vida útil corta.

Probablemente el inconveniente más grande que se puede observar en la tecnología de membranas, es el de la limpieza de ellas, ya que se necesita eliminar todos los restos orgánicos e inorgánicos que se acumulan con cierta frecuencia, en las superficies.

La limpieza es una parte fundamental ya que si no se realiza adecuadamente se pueden modificar propiedades de la misma como son las permeabilidades y, en consecuencia, se pierde la especificidad de su acción.

Finalmente, si la membrana retiene microorganismos, se generarán residuos contaminados que van a requerir un tratamiento complementario. [16,17]

### **3.8 MEMBRANAS POLIMÉRICAS DE INCLUSIÓN.**

En los últimos años, se ha dedicado un esfuerzo considerable en comprender y mejorar la estabilidad de las membranas líquidas.

La formulación de un nuevo tipo de membrana líquida conocida como membrana polimérica de inclusión ha conseguido mejorar la estabilidad de las membranas líquidas.

Una membrana polimérica de inclusión consiste en la mezcla de un polímero base, que proporciona resistencia mecánica, un plastificante o modificador, que proporciona elasticidad y aumenta la solubilidad de las especies extraídas en la fase líquida y un portador (también llamado extractante) para facilitar el transporte selectivo de las especies químicas de interés, que por lo regular tiene un disolvente orgánico. Entre los polímeros más usados para formar la red de tipo gel que atrapa el portador y el plastificante o modificador, se encuentra el poli (cloruro de vinilo) (PVC) y triacetato de celulosa. La naturaleza del plastificante o modificador usado para formar la membrana también es un parámetro clave a considerar. Los plastificantes son compuestos orgánicos que incorporan una cadena alquílica principal hidrófoba y uno o varios grupos polares altamente solventes. [16, 17]

Este tipo de membranas se han utilizado para la eliminación o recuperación de diferentes especies de acuerdo a lo reportado en la Tabla 4. [17] En ella puede observarse, que la mayoría de los estudios se encuentran enfocados al transporte de metales.

Tabla 4. Configuraciones de las PIM utilizadas para el transporte de diferentes especies.  
[17, 18]

| SopORTE Polimérico | Acarreador   | Plastificante/ Modificador | Especie Transportada                                                |
|--------------------|--------------|----------------------------|---------------------------------------------------------------------|
| CTA                | Lasalocid A  | NPOE                       | Cd(II), Pt(IV)                                                      |
|                    | t-DAPA       |                            | Cu(II)                                                              |
|                    | FFAT         |                            | Cr(VI)                                                              |
|                    | LSI          | DOP                        | Pb(II)                                                              |
|                    | Cyanex® 272  | NPPE                       | Zn(II), Cd(II), Pb(II)                                              |
|                    |              | NPOE                       | In(III), Zn(II)                                                     |
|                    | Cyanex® 301  | NPPE                       | Zn(II), Pb(II), Cd(II), Co(II)                                      |
|                    |              | TBP                        | Am(III)                                                             |
|                    | Cyanex® 302  | NPPE                       | Zn(II), Pb(II), Cd(II)                                              |
|                    | Cyanex® 471X | NPOE                       | Hg(II)                                                              |
|                    | D2EHPA       | NPOE                       | BM [9]                                                              |
|                    | TOPO         | NPOE                       | U(VI), Mo(VI), Ce(III), La(III), Eu(III), Lu(III), Cm(III), Am(III) |
|                    | LIX® 84-1    | TBEP                       | Cu(II)                                                              |

Abreviaciones: BM, azul de metileno; CTA, triacetato de celulosa; Cyanex 272, ácido Bis(2,4,4-trimetilpentil)fosfinico; Cyanex 301, Bis(2,4,4-trimetilpentil)ditiofosfinico; Cyanex 302, ácido Bis(2,4,4-trimetilpentil)monotiofosfinico; Cyanex 471X, sulfuro de triisobutilfosfina; t-DAPA, ácido N-6-(t-dodecilamino)-2-piridincarboxílico; D2EHPA, ácido Di(2-ethylhexil)fosfórico; DOP, Dioctil ftalato; FFAT, 5-(4-fenoxifenil)-6H-1,3,4-tiadiazin-2-amina, LSI, ionoforo selectivo a Pb(II); NPOE, 2-nitrofeniloctiléter; NPPE, 2-nitrofenilpentiléter; TBEP, tris(2-butoxietil)fosfato; TBP, tri-n-butilfosfato; TOPO, oxido de tri-n-octilfosfina.

### 3.8.1 Polímeros base para la preparación de membranas poliméricas de inclusión.

Una membrana, es un separador entre dos fluidos de diferente composición, el cual, mediante efectos de selectividad favorece el transporte de especies entre ellos.

Un polímero es un material compuesto principalmente de carbono y el resto de átomos mayoritariamente no metales. En estas cadenas, se localizan unidades que se repiten tanto en estas unidades como entre ellas, la unión principal proviene de un enlace covalente entre átomos de carbono. Los polímeros tienen un papel importante y proporcionan resistencia mecánica a las membranas y mejoran su estabilidad, así como crear un mínimo de obstáculos para el transporte de iones metálicos y compuestos orgánicos muy pequeños dentro de la membrana. A pesar de la gran cantidad de polímeros que se utilizan actualmente para muchos fines de ingeniería, es sorprendente que el PVC y el TAC hayan sido los únicos polímeros principales utilizados para la mayoría de las investigaciones de las membranas poliméricas de inclusión (PIM) realizadas hasta ahora, figura 3. Aunque recientemente se ha estudiado que tan viable resultan derivados de celulosa (es decir propionato de acetato de celulosa (PAC) y tributirato de celulosa (TBC)) como polímeros base para las membranas poliméricas de inclusión, sin explorar un gran número de polímeros que posiblemente puedan usarse para PIM. Hasta cierto punto, esto se debe a que tanto el PVC como el TAC pueden usarse para preparar una película delgada con un procedimiento relativamente simple basado en la disolución en un disolvente orgánico. [19-21]

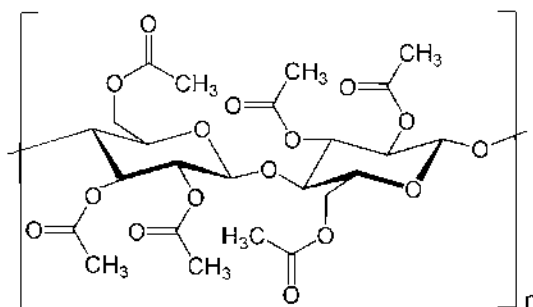


Figura 3. Estructura química del polímero triacetato de celulosa (TAC).

### 3.9 ACARREADORES.

Un acarreador es un componente de la membrana que une determinada sustancia del medio acuoso de un lado hasta el lado opuesto y la libera. La sustancia se mueve a favor de su gradiente de concentración. Cuando la concentración de la sustancia a transportar o del sustrato es lo suficientemente alta el sistema se satura y el flujo o la velocidad de reacción, según corresponda, ya no aumenta. El transporte en membranas poliméricas de inclusión se lleva a cabo por un acarreador que es principalmente un agente complejante o un intercambiador de iones, figura 4. El complejo o par de iones formado entre el ion metálico y el acarreador se solubiliza en la membrana y facilita el transporte de iones metálicos a través de la membrana (transporte facilitado). [21]

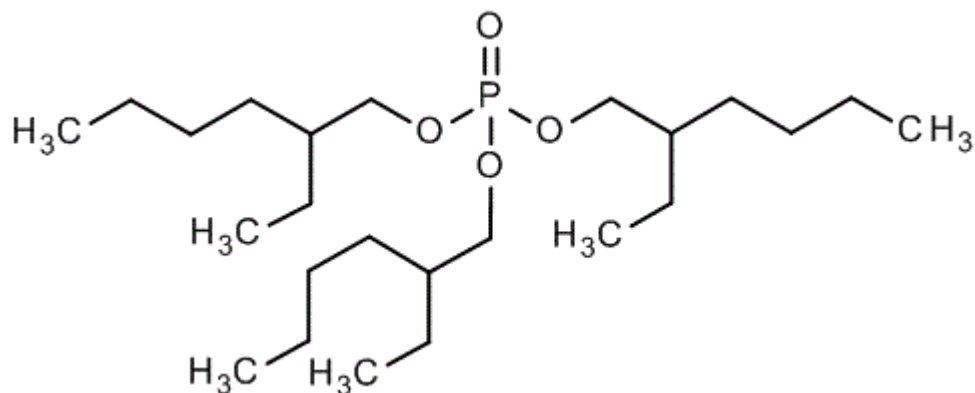


Figura 4. Estructura química del acarreador y plastificante tris(2-etil-hexil)fosfato (THEP).

### 3.10 PLASTIFICANTES.

Un plastificante es un material de baja volatilidad que se agrega a un polímero para aumentar su flexibilidad, elasticidad y fluidez en estado fundido. Incluyen también resistencia al impacto y suavidad. La mayoría de los plastificantes son líquidos orgánicos de alto punto de ebullición. [21,22]

### **3.10.1 El papel de los plastificantes en las membranas químicas.**

Las fuertes fuerzas intermoleculares entre los grupos polares de las moléculas del polímero a menudo dan como resultado una película fina frágil y rígida, inadecuada para aplicaciones de extracción de membrana. Esto se debe a que las cadenas moleculares individuales se mantienen unidas por una combinación de varios tipos de fuerzas atractivas. Las fuerzas de Van der Waals son abundantes pero débiles, mientras que las interacciones polares son mucho más fuertes, pero solo pueden ocurrir en los centros polares de la molécula. Estos últimos resultan en una película delgada rígida no flexible con una estructura tridimensional dentro de su matriz polimérica. Esta rigidez tridimensional de la estructura es, sin embargo, desfavorable para un flujo difusivo de material dentro de la matriz del polímero. En conclusión, un plastificante es usado para aumentar el flujo de especies metálicas, así como también la suavidad y flexibilidad de la membrana. El papel de un plastificante es penetrar entre moléculas de polímero y “neutralizar” los grupos polares del polímero con sus propios grupos polares o simplemente aumentar la distancia entre las moléculas del polímero y, por lo tanto, reducir la fuerza de las fuerzas intermoleculares. [23-24]

### **3.10.2 Concentración del plastificante.**

La baja concentración del plastificante es indeseable, ya que se puede llegar a que la membrana sea más rígida y quebradiza. La concentración mínima del plastificante varía tanto del tipo de plastificante como del polímero base.

Un exceso de plastificante podría migrar a la interfaz de la membrana y la solución y formar una película sobre la superficie de la membrana, lo que crearía una barrera adicional al transporte de iones metálicos a través de la membrana. Este problema depende de la compatibilidad entre el plastificante y el polímero base. El plastificante en exceso, también puede reducir significativamente la resistencia mecánica de la película delgada, por lo que la hace inútil en una situación práctica. [24-25]

### **3.11 CARACTERÍSTICAS DE LAS MEMBRANAS POLIMÉRICAS DE INCLUSIÓN.**

Las membranas poliméricas constituyen el campo más amplio y desarrollado de las membranas, tanto desde el punto de vista de volumen de fabricación como desde el campo de las posibles aplicaciones. El motivo principal que ha llevado esa situación tiene que ver con la característica distinta de los polímeros que los ha hecho imprescindibles en otras aplicaciones tecnológicas e industriales y que se puede resumir en estas tres aportaciones básicas:

- ✓ Existe la posibilidad de ejercer cierto control sobre las configuraciones moleculares de los polímeros, cosa que incide en la permeabilidad y selectividad de las membranas;
- ✓ Los polímeros pueden adoptar con facilidad diferentes formas físicas lo cual presenta una ventaja en el plano tecnológico;
- ✓ La gran variedad de polímeros existentes permite escoger aquellos más interesantes para diseñar una membrana determinada. [26-28]

#### **3.11.1 Morfología de las membranas.**

Desde el punto de vista estructural, las membranas poliméricas se dividen clásicamente en dos grupos haciendo referencia a su estructura interna: membranas porosas y membranas no porosas (densas). El límite para pertenecer una u otra categoría viene dado por la resolución de las técnicas de caracterización de materiales porosos. Así, habitualmente se considera que una membrana es porosa si tiene poros con un diámetro superior a 20 Å. Por el contrario, en caso de no existir evidencia de poros de ese tamaño se considera que la membrana es densa, aunque se admite que puede contener “huecos” con diámetros comprendidos entre 10 y 20 Å. Para las membranas porosas, son los parámetros característicos definidos por la estructura porosa y no la naturaleza del polímero los que determinan principalmente el tipo de transporte que pueden ejercer y los que decidirán su grado de selectividad.

Así entonces, la propiedad de una membrana polimérica dependerá básicamente de dos factores:

- ✓ La naturaleza física y química del polímero.
- ✓ El método de preparación de la membrana.

Estos aspectos tan importantes en la microestructura de los materiales de la membrana determinan la distribución del acarreador en la matriz del polímero y, en última instancia, afecta la eficiencia del transporte de la membrana. [26-28]

### **3.11.2 Permeabilidad**

La permeabilidad es la capacidad que tiene un material de permitir que un flujo lo atraviese sin alterar su estructura interna. Se sabe que un material es permeable cuando éste deja pasar a través de él, una cantidad apreciable de fluido en un tiempo dado, y no permeable cuando la cantidad de fluido es despreciable.

El transporte de iones metálicos a través de la membrana polimérica de inclusión es un factor decisivo que influye en la comercialización de ésta.

El transporte en membranas de este tipo se rige por factores que incluyen la morfología de la membrana, la composición de la membrana, la química de la solución en las fases de alimentación y recuperación, así como también la temperatura. [29]

### **3.12 SELECTIVIDAD.**

La selectividad es un parámetro importante en las membranas poliméricas en estudio. En aplicaciones medio ambientales, la concentración de iones metálicos puede ser bastante baja y una selectividad alta es esencial para un tratamiento efectivo.

Los datos disponibles en la literatura, indican consistentemente que un proceso de extracción de membrana puede alcanzar una selectividad apreciablemente más alta que la encontrada en

la extracción con solvente, aunque los mecanismos subyacentes para este fenómeno no se han estudiado adecuadamente hasta la fecha. [30-31]

### **3.13 EL ORO**

La obtención de minerales de oro es una actividad económica que consiste en extraer el oro del suelo y han existido varias formas de hacer dicha actividad a lo largo de la historia. La extracción del oro, por el valor del mismo, es y ha sido generadora de varios procesos económicos, sociales e históricos en todo el mundo lo cual ha hecho de la minería uno de los motores de desarrollo de varios países. [32,33]

Por mencionar algunas técnicas de extracción del oro son las siguientes:

1. Trituración
2. Amalgamación
3. Cianuración
4. Flotación
5. Refinación

Hay solo un isótopo estable del oro, con número de masa 197.

Cerca de tres cuartas partes de la producción mundial del oro se consumen en joyería. Sus aplicaciones industriales, especialmente en electrónica, consumen del 10 al 15%. El remanente está dividido entre los empleos médicos y dentales, acuñación y reservas para el gobierno y particulares. Las monedas y demás objetos decorativos de oro son en realidad aleaciones porque el metal es muy blando para ser útil con un manejo frecuente. [32-33]

El  $^{198}\text{Au}$  radioactivo se utiliza en radiaciones medicinales, en diagnóstico y en algunas aplicaciones industriales. Las propiedades del oro hacia la energía radiante han permitido el desarrollo de reflectores eficientes para calentadores infrarrojos y hornos, así como para retención y enfoque de calor en procesos industriales. [32-33]

El oro se encuentra distribuido por todo el mundo, pero es muy escaso, de tal suerte que es un elemento raro. El agua de mar contiene concentraciones bajas de oro del orden de diez partes de oro por billón de partes de agua. En el plancton o en el fondo marino se acumulan concentraciones superiores. En la actualidad, no existen procesos económicos adecuados para la extracción del oro marino. El oro metálico, o natural, y varios minerales telúricos son las únicas formas de oro presente en la tierra. El oro natural existe en las rocas y minerales de otros metales, especialmente en el cuarzo y la piritita, o puede estar disperso en arenas y gravas (oro de aluvión). [32-33]

### **3.13.1 Propiedades físicas y atómicas del oro.**

La densidad del oro es 19,3 veces la del agua a 20°C (68°F), se funde a 1,063 °C (1,947.97°F) y ebulle a 2,970 °C (5,180°F). Es algo volátil por debajo de su punto de ebullición. Es un buen conductor del calor y electricidad. Es el metal más dúctil y maleable. El oro se disuelve con facilidad en mercurio para formar amalgamas. Es uno de los metales menos reactivos químicamente. No pierde lustre, ni se quema al aire. Es inerte en soluciones fuertemente alcalinas y en todos los ácidos puros, menos el ácido selénico. [32,33]

El oro puede tener valencia +1 o +3 en sus compuestos. La tendencia a formar complejos es tan fuerte que todos los compuestos de oxidación +3 son complejos. Los compuestos del estado de oxidación +1 no son muy estables y tienden a oxidarse al estado +3 o a reducirse a oro metálico. Todos los compuestos de cualquier estado de oxidación se reducen con facilidad.

En sus complejos, el oro forma enlaces más fácilmente y más estables con los halógenos y el azufre, menos estables con el oxígeno y fósforo y muy débiles con nitrógeno. Los enlaces entre oro y carbono son normalmente estables, como en los compuestos de cianuro y varios compuestos orgánicos.

La ecotoxicidad del oro no ha sido evaluada. Sin embargo, se espera que la degradación del oro abajo condiciones aerobias sea muy pobre y no hay evidencia que sugiera que pueda

crear problemas ecológicos al ser vertido en el medio. Ya que el oro es insoluble, se cree que tiene características mínimas de bioacumulación y biodisponibilidad. [34,35]

### **3.14 ESPECTROMETRÍA DE ABSORCIÓN UV-VISIBLE.**

En el desarrollo del trabajo, esta técnica fue usada para comparar la intensidad de un haz de luz que incide en una muestra de Au (III) y la cantidad de luz que sale de la misma. Esto es, cuanta luz de una longitud de onda particular (color) es absorbida por una muestra de Au (III). La longitud de onda (color) puede correlacionarse con la presencia o la estructura de una sustancia química particular, ya que la absorbancia es una medida fácil y barata de hacer cálculos cualitativos, cuantitativos y estructurales de la muestra en estudio.

La palabra color se usa para indicar que la espectrometría de absorbancia no solo trata con la luz en rango visible (fotones con una longitud de onda de aproximadamente 400 a 700 nanómetros), sino también con longitudes de onda que están fuera del rango de la visión humana (infrarrojo, ultravioleta, rayos X). Sin embargo, los principios son bastante similares tanto para la luz visible como para la no visible. [36-38]

En la figura 5 se muestra un diagrama parcial de los niveles de energía, en el que se reflejan los cambios que se producen cuando una molécula absorbe radiación infrarroja, visible y ultravioleta. Las líneas E1 y E2 representan las energías de los distintos niveles electrónicos excitados de una molécula de nivel energético basal o fundamental E0 y las líneas de los números 1 a 4 representan energías de niveles vibracionales asociados a cada estado electrónico. [38]

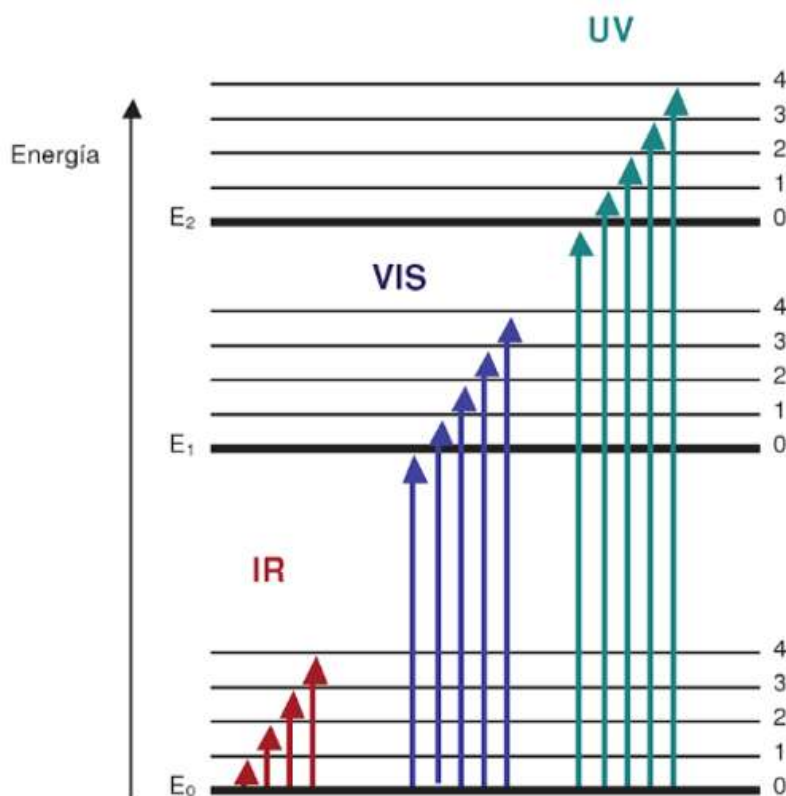


Figura 5. Diagrama de niveles de energía.

Para que se produzcan transiciones entre el estado energético  $E_0$  y  $E_1$  es necesaria la absorción de fotones de longitud de onda del espectro más energéticos que los infrarrojos. Para transiciones electrónicas a un estado excitado superior al  $E_1$ , son necesarios fotones todavía más energéticos, en este caso hablamos de radiación ultravioleta. [38]

Para medir la absorbancia de la solución utilizamos un espectrofotómetro UV- Vis, para que a través del cual y con la longitud de onda adecuada pudiéramos calcular la absorbancia de nuestra muestra. Este espectro puede ser producido directamente con los espectrofotómetros más sofisticados, o bien pueden registrarse los datos de una sola longitud de onda con los instrumentos más simples, figura 6.

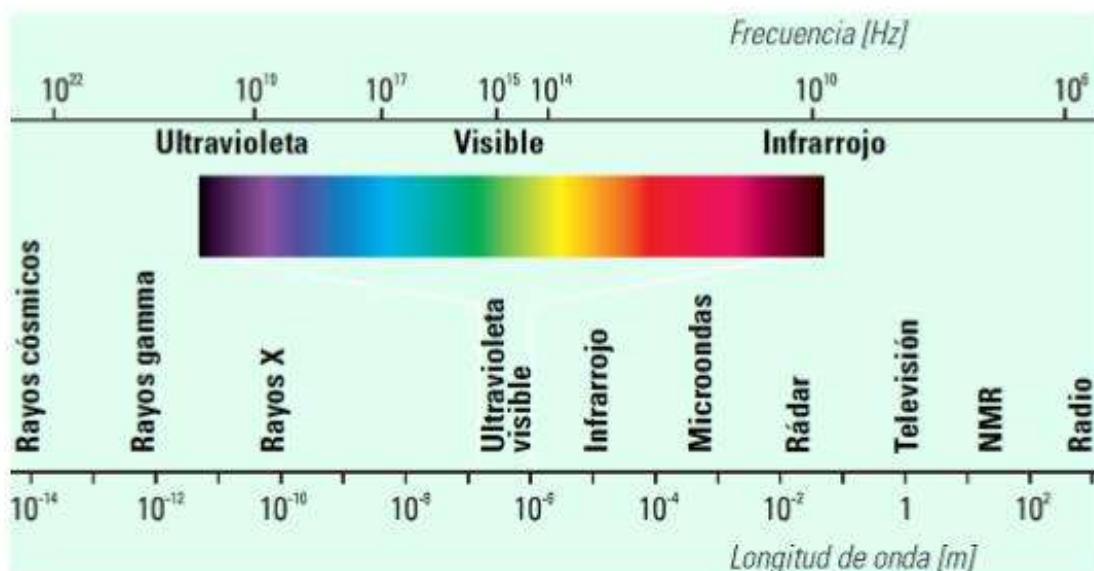


Figura 6. El espectro electromagnético.

### 3.15 LONGITUD DE ONDA Y FRECUENCIA.

La longitud de onda se define como la distancia entre los picos adyacentes de una onda y puede ser medida en metros, centímetros o nanómetros.

La frecuencia es el número de ciclos (picos y valles) por segundo, sus unidades están dadas en Hertz que son ciclos por segundos (Hz).

La radiación electromagnética puede considerarse una combinación de campos eléctricos y magnéticos alternos que viajan por el espacio con un movimiento de onda. Puesto que la radiación actúa como una onda, puede clasificarse según la longitud de esta o la frecuencia, relacionadas por:

$$\nu = c/\lambda \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde  $\nu$  es la frecuencia ( $s^{-1}$ ),  $c$  es la velocidad de la luz ( $3 \times 10^8 \frac{m}{s}$ ) y  $\lambda$  es la longitud de onda (m). En espectroscopia UV-visible, la longitud de onda normalmente se expresa en nanómetros ( $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$ ).

Cuando la radiación interacciona con la materia, pueden ocurrir varios procesos, reflexión, dispersión, absorbancia, fluorescencia/fosforescencia (absorción y reemisión) y una reacción fotoquímica (absorbancia y rotura de enlaces). En general, cuando se miden espectros UV-visible, sólo es deseable que ocurra absorbancia.

### 3.16 TRANSMITANCIA Y ABSORBANCIA.

Otros aspectos importantes y de gran utilidad para la interpretación de nuestros resultados han sido los conceptos de transmitancia y absorbancia; esto explicado brevemente nos dice que cuando la luz atraviesa o se refleja en la muestra, la cantidad de luz absorbida es la diferencia entre la radiación incidente ( $I_0$ ) y la transmitida ( $I$ ). La cantidad de luz absorbida se expresa como transmitancia o absorbancia. La transmitancia normalmente se define en términos de una fracción de la unidad (1) o como porcentaje, y se define como se indica a continuación:

$$T = I/I_0 \quad \text{Ecuación 2}$$

ó

$$\%T = (I/I_0) \times 100 \quad \text{Ecuación 3}$$

La absorbancia se define como:

$$A = -\log T \quad \text{Ecuación 4}$$

En la mayoría de las aplicaciones, se utilizan los valores de absorbancia, y se observa que si la absorbancia aumenta en una unidad la transmitancia disminuye en un factor de diez. [39]

El primer paso a seguir en cualquier análisis cuantitativo mediante espectroscopia de absorción UV-visible, es la selección de la longitud de onda de medida que normalmente será la de máxima absorbancia del compuesto, dado que en las proximidades del máximo de absorbancia es donde la ley de Lambert-Beer se cumple mejor. En esta zona, la absorbancia es prácticamente constante y la sensibilidad del análisis es máxima, es decir, se obtiene la

máxima absorbancia para una concentración dada de una muestra. Una vez seleccionada la longitud de onda óptima, se prepararán disoluciones patrón de concentración creciente y conocida del compuesto a determinar.

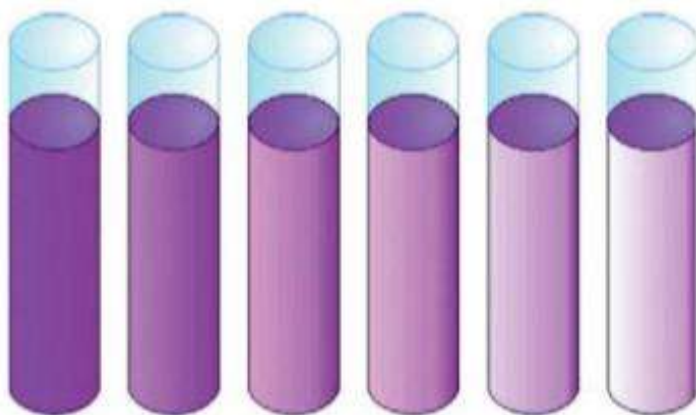


Figura 7. Disoluciones patrón de la muestra de concentración creciente y conocida.

Posteriormente se procede a la medición de su absorbancia a la longitud de onda óptima, y con los valores obtenidos se construye una recta de calibrado representando estas absorbancias frente a las concentraciones de las distintas disoluciones patrón de las muestras medidas (Figura 7). Al realizar el ajuste por el método de mínimos cuadrados nos permite obtener la ecuación de la mejor línea recta que pase por los puntos (cuya pendiente denominaremos  $\epsilon$ ). Al realizar el calibrado, hay que tener en cuenta que cuanto más elevada sea la pendiente, más exactitud tendremos en la medida de la absorbancia. Sin embargo, una pendiente elevada suele llevar asociada una mayor dispersión de los resultados. Finalmente, se medirá la absorbancia de una disolución problema de la muestra y se determinará su concentración utilizando la recta de calibrado. Para ello, habrá que elegir una disolución adecuada de la muestra, de modo que la concentración de la misma quede dentro de la zona en la que se realiza el calibrado.

Es importante considerar que, para resultados exactos, la muestra a analizar debe contener sólo el componente absorbente para el que se ha realizado la calibración. Si la muestra es una disolución, debe utilizarse como blanco el disolvente puro.

Para expresar de qué modo la materia absorbe la luz, la ley de Beer afirma que la totalidad de luz que emana de una muestra puede disminuir debido a tres fenómenos de la física, que son los siguientes:

- 1.1 El número de materiales de absorción en su trayectoria, lo cual se denomina concentración.
- 2.1 Las distancias que la luz debe atravesar a través de la muestra, a este fenómeno se le conoce como distancia del trayecto óptico.
- 3.1 Las probabilidades que hay de que el fotón de esa amplitud particular de onda pueda absorberse por el material. Se conoce como absorbancia o coeficiente de extinción.

Lo cual se puede relacionar expresándose de la siguiente manera (Ley de Beer):

$$A = \epsilon cd \quad \text{Ecuación 5}$$

Donde:

A = Absorbancia

$\epsilon$  = Coeficiente molar de extinción

d = Recorrido (en cm)

c = Concentración molar

Por otro lado, a medida que la luz atraviesa un medio que la absorbe, la cantidad de luz absorbida en cualquier volumen corresponde proporcionalmente a la intensidad de luz que incide. Al parecer no existe una relación lineal entre transmitancia y concentración, sino que la transmitancia decae en forma exponencial con la concentración, lo cual se ilustra en la gráfica de la figura 8.



Figura 8. Transmitancia y concentración: la ley de Lambert-Beer.

Cuando esta relación se expresa como la ley de Lambert-Beer, tenemos que:

$$T = 10^{-\epsilon cd} \quad \text{Ecuación 6}$$

ó

$$T = 10^{-A} \quad \text{Ecuación 7}$$

Donde:

T = Transmitancia

$\epsilon$  = Coeficiente molar de extinción

c = Concentración molar del absorbente

d = Recorrido (en cm)

Con la finalidad de obtener óptimos resultados, la experimentación la realizamos en dos etapas; la primera etapa para construir las membranas y verificar sus características esenciales; en la segunda etapa, aplicamos la técnica de espectrofotometría UV-Vis para medir la concentración de Au (III) a una longitud de onda de 313 nm. [40-41]

## **CAPÍTULO 4**

### **METODOLOGÍA.**

#### **4.1 EQUIPOS UTILIZADOS.**

- ✓ Espectrofotómetro UV-Vis, Lambda 40, marca Perkin-Elmer
- ✓ Cubetas espectrofotométricas de 1,0 cm de paso óptico
- ✓ Balanza analítica
- ✓ Motores para agitador
- ✓ Agitador magnético
- ✓ pH-metro

#### **4.2 REACTIVOS**

- ✓ Solución de oro certificada de 1025 ppm en HCL al 5% marca Aldrich
- ✓ Ácido clorhídrico 37%, Aldrich
- ✓ Cloruro de Sodio 99%, Aldrich
- ✓ Triacetato de celulosa (soporte polimérico)
- ✓ Tris(2-etil-hexil) fosfato como acarreador y plastificante
- ✓ Diclorometano como solvente orgánico

#### **4.3 COMPOSICIÓN DE LAS MEMBRANAS POLIMÉRICAS DE INCLUSIÓN**

Las membranas poliméricas de inclusión están compuestas de un polímero, que le proporciona fuerza mecánica a la membrana, un plastificante, quien le provee la elasticidad

y flexibilidad, y un componente acarreador quien se encarga esencialmente del transporte de la especie de interés a través de la membrana.

#### **4.4 PREPARACIÓN DE LAS MEMBRANAS**

Para la preparación de las membranas se siguió la siguiente metodología:

##### **PASO 1**

Se disolvió el triacetato de celulosa (soporte polimérico) en diclorometano (diluyente orgánico volátil) a temperatura ambiente.

##### **PASO 2**

Se añadió el acarreador y el plastificante tris (2-etil-hexil) fosfato y la solución se agitó con agitadores magnéticos durante 30 minutos para obtener una solución homogénea.

##### **PASO 3**

En seguida se procedió a colocar la mezcla en un molde de vidrio circular de 10 cm de diámetro aproximadamente.

##### **PASO 4**

Finalmente, el disolvente orgánico de la solución se dejó evaporar en el molde de vidrio circular por 48 horas aproximadamente y a temperatura ambiente. La membrana se ha formado después de la evaporación del disolvente y se procede, entonces a desprender la membrana del molde según se ilustra en la figura 9.



Figura 9. Esquema general para la elaboración de la membrana polimérica de unclusión (PIM).

#### 4.5 TRANSPORTE DE Au (III) A TRAVÉS DE LA MEMBRANA.

El estudio de transporte de Au (III) consistió en una solución de Au (III) de concentración  $2 \times 10^{-4}$  M (39.4 ppm) en HCl 3M. Los pasos a seguir fueron los siguientes:

- ✓ Se prepararon soluciones de alimentación y de recuperación. La solución de la alimentación contiene Au (III) de concentración  $2 \times 10^{-4}$  M (39.4 ppm) en HCl 3M y la de recuperación contiene NaCl 0.1 M.
- ✓ La descripción del aparato de separación es el siguiente; dos compartimentos de forma cúbica con un orificio circular en uno de los lados, en la que la película de la membrana se sujeta firmemente entre los dos compartimentos y que sirve como área de transporte en el proceso, adicionalmente está provisto de dos motores con agitadores los cuales se introducen cuidando que no toquen el fondo de cada uno de los compartimentos. Los motores colocados en la parte superior de cada uno de los agitadores ayudan a hacer el trabajo de agitación a una velocidad de 450 rpm para asegurar que las fases tengan un mezclado uniforme. El ciclo de operación fue de 180 min. En la figura 10 se ilustra la configuración de la celda de separación.

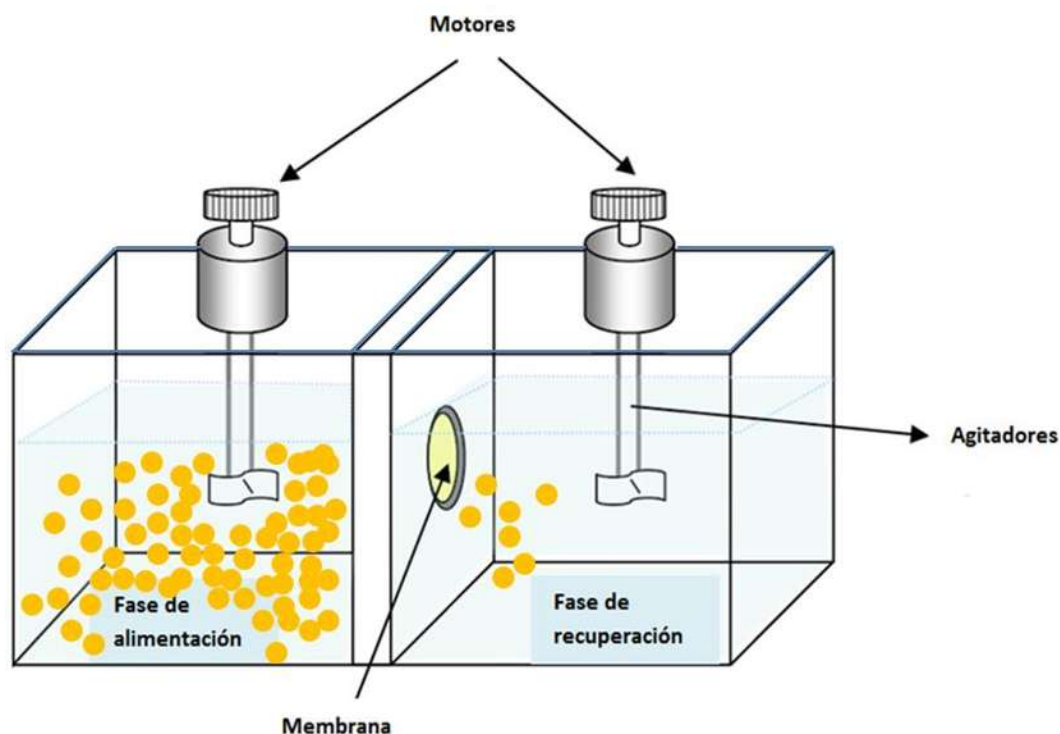


Figura 10. Sistema de membranas poliméricas de inclusión.

- ✓ En la fase de alimentación se introducen 81 mL de la solución de Au (III)  $2 \times 10^{-4}$  M y en la fase de recuperación se introducen otros 81 mL de NaCl 0.1M, es decir, se utilizan volúmenes iguales.
- ✓ Las muestras de las fases de alimentación y recuperación se extraen periódicamente cada 30 minutos a través de un puerto de muestreo con una pipeta Pasteur y después se depositaron en frascos de 5 mL para posteriormente determinar las concentraciones de iones metálicos.
- ✓ Para determinar la concentración de Au (III) presentes en ambos compartimentos se aplicó la técnica de espectrofotometría UV-VIS y la ley de Beer-Lambert establece de qué modo la materia absorbe la luz y que la absorbancia de una solución es directamente proporcional a la concentración de la solución, por lo que para determinar la concentración de oro en la solución utilizamos el espectrofotómetro UV-Vis Lambda 40; y se seleccionó una longitud de onda de 313 nm para realizar las medidas que corresponde a un máximo de absorbancia de Au (III).

## CAPÍTULO 5

### ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

El oro es un metal precioso que tiene bastantes aplicaciones y actualmente se tiene interés en la recuperación de este metal, de fuentes primarias como los yacimientos y fuentes secundarias por separación. Un sistema de separación por membranas poliméricas, el cual se considera novedoso ya que es un proceso continuo de extracción-recuperación que se puede aplicar a la concentración y recuperación de trazas de especies metálicas. El oro es soluble en medios de ácido clorhídrico concentrado formando  $\text{HAuCl}_4$ .

De acuerdo a los resultados obtenidos, la membrana con mayor eficiencia presentó una composición de 52.65% de tris (2-etil-hexil) fosfato. La concentración de oro se midió con un espectrofotómetro UV-Vis a una longitud de onda de 313 nm. Se observó que la recuperación de oro es del 75% en un ciclo de operación. El acarreador demostró ser eficiente para la recuperación del metal en un medio concentrado de ácido clorhídrico 3 M.

Los metales de transición tienen una tendencia particular a formar iones complejos porque poseen más de un estado de oxidación, por lo general tienen los orbitales *d* incompletos. Un ion complejo contiene un ion metálico central enlazado a uno o más iones o moléculas, estos iones se forman en disolución por la combinación del catión metálico con una base de Lewis.

Las moléculas o iones que rodean al metal en un ion complejo se denominan ligandos. Cada uno de los átomos donadores de los ligandos contribuye con un par de electrones para el ion metálico central en el complejo y el átomo de un ligando unido directamente al átomo del metal se llama átomo donador.

Los iones complejos experimentan reacciones de intercambio de ligandos en disolución, cuando experimentan reacciones rápidas de intercambio de ligandos se denominan complejos lábiles. Un ion complejo que experimenta reacciones de intercambio muy lentas (del orden horas o incluso días) es un complejo inerte.

Una medida de la tendencia de un ion metálico a formar un ion complejo particular está dada por la constante de formación  $K_f$  (también conocida como constante de estabilidad), que es la constante de equilibrio de la formación del ion complejo y cuanto mayor sea la  $K_f$ , más estable es el ion complejo.

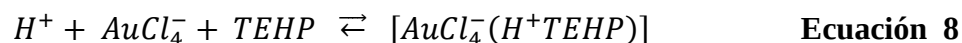
El efecto que produce la formación de un ion complejo es, por lo general, aumentar la solubilidad de una sustancia.

La solubilidad de muchas sustancias también depende del pH de la disolución. Por ello, las bases insolubles tienden a disolverse en disoluciones ácidas. De igual forma, los ácidos insolubles se disuelven en disoluciones básicas.

## 5.1 ANÁLISIS DEL MECANISMO DE TRANSPORTE.

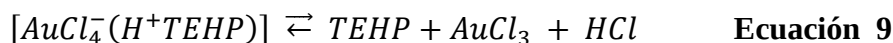
Para estudiar las propiedades que presentan las membranas desde el punto de vista químico hay que considerar la naturaleza química de la membrana y de las especies permeantes, en primer lugar, las especies permeantes deben penetrar en la membrana, a continuación atravesar la membrana y finalmente salir de la misma. Aunque es lo que sucede en la segunda etapa lo que determinará fundamentalmente el transporte, para comprender totalmente el proceso, es necesario saber cómo las especies entran y abandonan la membrana y este proceso de transporte es mediado por el acarreador.

En primer lugar el ácido cloroáurico ( $\text{HAuCl}_4$ ) en la solución de la fase de alimentación da lugar a un ion complejo  $\text{AuCl}_4^-$  con afinidad hacia el acarreador TEHP luego se forma un complejo “acarreador + especie a separar” en la superficie de la membrana.



El complejo  $\text{AuCl}_4^-(H^+\text{TEHP})$  puede moverse en la superficie de la membrana y asomarse al lado opuesto, el cual se equilibrará ahora con la concentración de la sustancia en el lado

de recuperación de la membrana en donde la especie  $AuCl_4^-$  es convertida en  $AuCl_3$  a bajas concentraciones del ion cloruro. La estabilidad efectiva de la mayoría de los complejos es función de la concentración del ligando y del pH de la solución.



Debido a que existe un gradiente de concentración, este acarreador acopla el flujo de dos especies. Debido a este acoplamiento, una de las especies puede moverse contra su gradiente de concentración, siempre que el gradiente de concentración de la segunda especie acoplada sea suficientemente grande, en este caso trasladará una cantidad neta de protones  $H^+$  del lado de la alimentación al lado de la recuperación.

El poder de extracción de este acarreador se deriva principalmente de su grupo fosforil, el átomo de oxígeno es el responsable en la coordinación del enlace formado con el metal.



## 5.2 EFICIENCIA DE LA MEMBRANA.

Para el estudio de la eficiencia:

- ✓ Se sintetizaron 14 membranas poliméricas de inclusión con diferente concentración del fosfato orgánico y del triacetato de celulosa.
- ✓ Las membranas se colocan en medio de una celda de permeación de dos compartimientos, separando las fases de alimentación y recuperación.
- ✓ Ambas fases se agitan mediante unos motores colocados en la parte superior a una velocidad de 450 rpm para asegurar que las fases tengan un mezclado uniforme. Se tomaron muestras a intervalos de 30 minutos de tiempo durante el transcurso del experimento para evaluar la separación del metal.

- ✓ La siguiente fase del trabajo experimental se centró exclusivamente en la determinación de la eficiencia. La eficiencia de cada membrana en la extracción de oro se evaluó con el análisis de la permeabilidad de la membrana y el porcentaje de oro obtenido en la fase de recuperación.
- ✓ El ciclo de operación del sistema fue de 3 horas.

### **5.3 PERMEACIÓN DE Au (III) A TRAVÉS DE LAS MEMBRANAS.**

Con la finalidad de estudiar el transporte de Au (III) influenciado por los componentes de la membrana, se determinó el transporte de oro para membranas poliméricas de inclusión (PIM) a diferente composición de triacetato de celulosa (polímero) y del fosfato orgánico (plastificante y acarreador) en una celda de permeación. La fase de alimentación contenía trazas de Au (III) en el nivel de  $2 \times 10^{-4}$  M en ácido clorhídrico 3M. La solución de recuperación fue de 0.1M en medio cloruro. Se demostró que el medio cloruro es eficiente en la recuperación del Au (III).

Fue posible determinar la composición óptima de los componentes en la membrana. La membrana óptima es la que presenta un mayor transporte de oro lo que corresponde al valor de permeabilidad más elevado.

Con la variación de la concentración de Au (III) en un intervalo de tiempo de 0 a 180 minutos representados en la tabla 5 nos hemos basado para calcular el valor de permeabilidad de la membrana más óptima:

Tabla 5. Variación de la concentración de Au (III) en un tiempo de operación de 180 min.

| t(min) | Absorbancia | $[Au]_F$ , ppm | $[Au]_F/[Au]_0$ | $\ln\{[Au]_F/[Au]_0\}$ |
|--------|-------------|----------------|-----------------|------------------------|
| 0      | 1.1657      | 39.4           | 1               | 0                      |
| 30     | 0.85973     | 29.0583872     | 0.73752252      | -0.304458657           |
| 60     | 0.5984      | 20.2255812     | 0.51333962      | -0.666817617           |
| 90     | 0.422       | 14.2633611     | 0.36201424      | -1.01607173            |
| 120    | 0.32551     | 11.0020537     | 0.27923994      | -1.275683861           |
| 180    | 0.18868     | 6.37727717     | 0.16185983      | -1.821024586           |

Se grafica  $\ln\{[Au]_F/[Au]_0\}$  contra t (min) y obtenemos la figura 11:

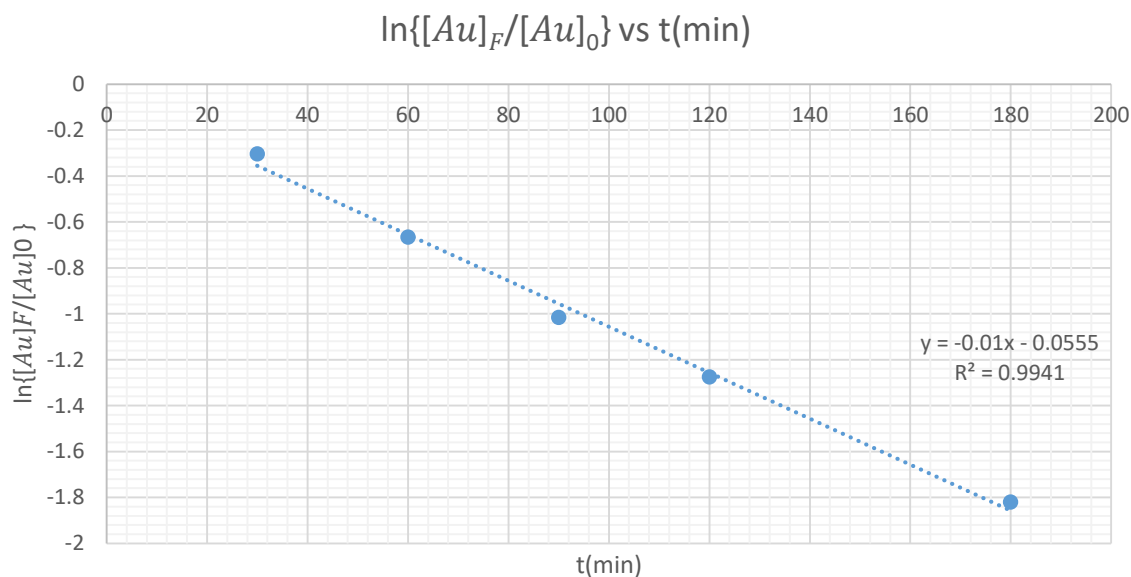


Figura 11. Regresión lineal de la variación de la concentración de Au (III).

Podemos hacer una semejanza de una línea recta de acuerdo a la figura 11:

$$y = mx + b$$

**Ecuación 11**

$$y = -0.01x - 0.0555$$

**Ecuación 12**

Donde:

m = Pendiente de la línea recta = 0.01

La permeabilidad está representada por la siguiente ecuación:

$$\text{Permeabilidad [cm/min]} = \frac{m \times V}{A} \quad \textbf{Ecuación 13}$$

Donde:

m = Pendiente de la línea recta = 0.01

V (cm<sup>3</sup>) = Volumen utilizado de Au (III) = 81

A (cm<sup>2</sup>) = Área de transferencia.

Se conoce que el área de una circunferencia está dada por la siguiente ecuación:

$$A = \frac{\pi}{4} D^2 \quad \textbf{Ecuación 14}$$

Al medir el diámetro de la membrana obtenemo un valor de 2.3 cm, el cual sustituyendo nos da la ecuación 15:

$$A = \frac{\pi}{4} (2.3 \text{ cm})^2 \quad \textbf{Ecuación 15}$$

Obteniendo así el área de transferencia:

$$A = 4.1547 \text{ cm}^2 \quad \textbf{Ecuación 16}$$

Sustituyendo en la ecuación 13, tenemos que:

$$\text{Permeabilidad [cm/min]} = \frac{0.01 \times 81}{4.1547} \quad \text{Ecuación 17}$$

$$\text{Permeabilidad [cm/min]} = 0.1949 \quad \text{Ecuación 18}$$

La tabla 6, muestra los valores de permeabilidad para las diferentes membranas. Por motivo del trabajo de investigación la membrana más óptima es aquella que tiene la permeabilidad más alta, se comprueba que la composición del acarreador es del 52.65% aproximadamente y se observa que la permeabilidad es de 0.1949 cm/min. Se observa que la membrana de composición 47.35% de triacetato de celulosa y un 52.65% de tris (2-etilhexil) fosfato es la más eficiente. La membrana óptima separó un 75% del metal en un ciclo de operación de 180 minutos.

Tabla 6. Eficiencia de las membranas. Valores de permeabilidad  $P_F$  para diferentes composiciones de membranas y la sumatoria de los valores de permeabilidad y el promedio. TAC: triacetato de celulosa. TEHP: tris (2-etil-hexil) fosfato.

| MEMBRANA | %TAC  | %TEHP | $P_F$ cm/min |
|----------|-------|-------|--------------|
| M1       | 49.04 | 50.96 | 0.1540       |
| M2       | 47.94 | 52.06 | 0.1558       |
| M3       | 47.35 | 52.65 | 0.1949       |
| M4       | 49.13 | 50.87 | 0.1910       |
| M5       | 48.46 | 51.54 | 0.1598       |
| M6       | 48.15 | 51.85 | 0.1910       |
| M7       | 49.25 | 50.75 | 0.1715       |
| M8       | 50    | 50    | 0.1579       |
| M9       | 48.41 | 51.59 | 0.1501       |
| M10      | 49.76 | 50.24 | 0.1832       |
| M11      | 50.32 | 49.68 | 0.1774       |
| M12      | 49.5  | 50.5  | 0.1676       |
| M13      | 48.92 | 51.08 | 0.1540       |
| M14      | 48.95 | 51.05 | 0.1579       |

La figura 12, representa el perfil de concentraciones de la variación de Au (III) en las fases de alimentación y recuperación de la membrana óptima que corresponde a la membrana M3. La concentración se expresa en fracción molar del metal en cada fase,  $F/C_0$  para la fase de alimentación y  $S/C_0$  para la fase de recuperación.

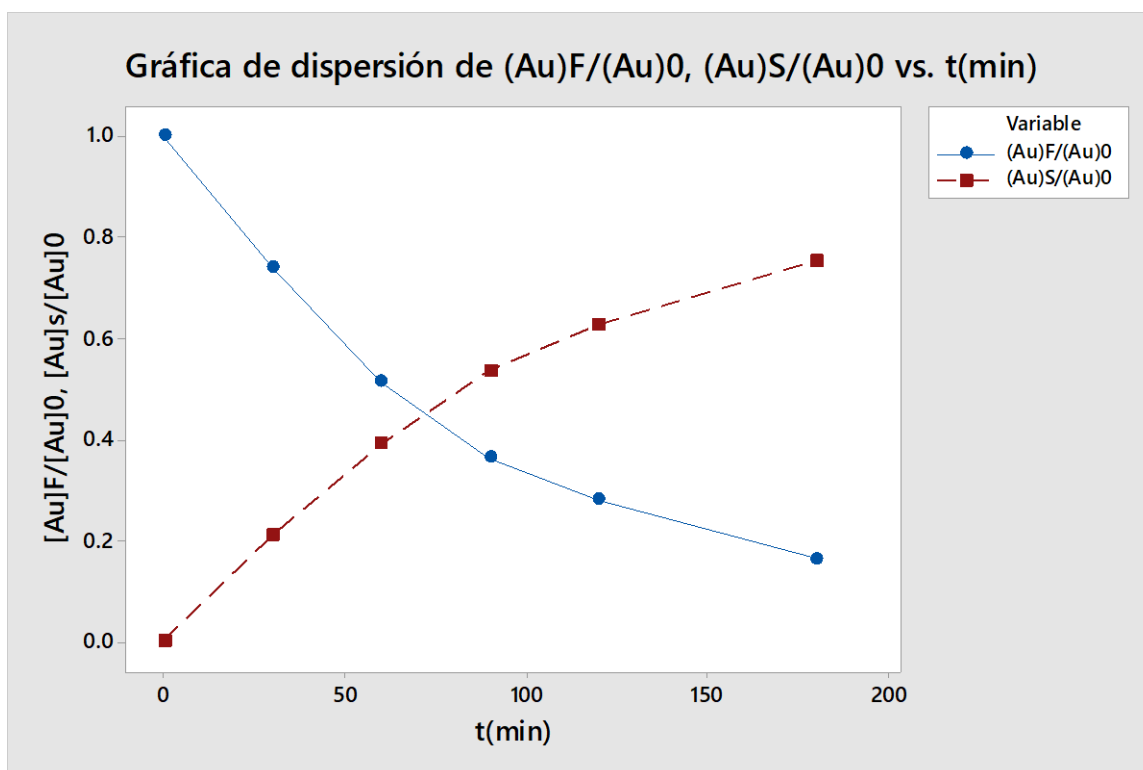


Figura 12. Transporte de Au (III) a través de la membrana. Alimentación: Au (III) en HCl 3 M. Recuperación: NaCl 0.1 M. Ciclo de operación: 180 min.

El estudio de la eficiencia de la membrana se realizó mediante la obtención de resultados cuantitativos de concentraciones de oro, tanto en la fase de alimentación (F) como de recuperación (S).

Con los resultados obtenidos se pretende estudiar la capacidad de la membrana para permitir el flujo de oro, es decir que se puede observar variaciones en los porcentajes de recuperación para las diferentes composiciones de las membranas.

Un balance de masa de oro es necesario para el estudio y análisis, particularmente en lo que respecta al rendimiento y al funcionamiento de la membrana. Se plantea el siguiente balance de materia: total y de los dos compartimentos alimentación y recuperación:

Balance de materia total:

$$[Au]_0 = [Au]_F + [Au]_S \quad \text{Ecuación 19}$$

Donde:

$[Au]_0$  = concentración molar de oro inicial.

$[Au]_F$  = concentración molar de oro en la fase de alimentación.

$[Au]_S$  = concentración molar de oro en la fase de recuperación.

La concentración molar de Au en cada compartimento a un tiempo  $t$ , definida como la proporción entre concentración molar de Au en cualquiera de las fases respecto a la concentración molar de oro inicial, se designa por el símbolo  $X$  (fracción molar). Considerando entonces la fase de alimentación:

$$X_F = \frac{[Au]_F}{[Au]_0} \quad \text{Ecuación 20}$$

Y para la fase de recuperación:

$$X_S = \frac{[Au]_S}{[Au]_0} \quad \text{Ecuación 21}$$

Para determinar el porcentaje en fracción molar en ambas fases:

$$[\%Au]_{F,S} = X_{F,S} \cdot 100 \quad \text{Ecuación 22}$$

En este estudio se considera satisfactorio el cumplimiento del balance de masa si el error no excede el 7%. Es decir que la suma de las concentraciones de los dos compartimentos tiene que ser aproximadamente a la concentración inicial de Au a 39.4 ppm que se uso en todo momento, más o menos con un error de 7%.

Así el número 39.4 con el 7 por ciento de su valor es igual a 2.758 por lo tanto conlleva la implicación de  $[Au]_0 = 39.4 \pm 2.758$ , lo que significa que es aceptable una suma de 42.158 ó 36.642, los resultados obtenidos se recogen en la tabla 7.

Tabla 7. Resultados correspondientes al balance de materia total después de 180 minutos.

| MEMBRANA | %TAC  | %THEP | [Au] <sub>F</sub> ,<br>ppm | [Au] <sub>s</sub> ,<br>ppm | P <sub>F</sub> , cm/min |
|----------|-------|-------|----------------------------|----------------------------|-------------------------|
| M1       | 49.04 | 50.96 | 9.3466                     | 26.7841                    | 0.154                   |
| M2       | 47.94 | 52.06 | 8.0841                     | 28.2806                    | 0.1558                  |
| M3       | 47.35 | 52.65 | 6.3773                     | 29.633                     | 0.1949                  |
| M4       | 49.13 | 50.87 | 7.3647                     | 34.5592                    | 0.191                   |
| M5       | 48.46 | 51.54 | 7.6605                     | 31.3036                    | 0.1598                  |
| M6       | 48.15 | 51.85 | 6.0952                     | 29.9473                    | 0.191                   |
| M7       | 49.25 | 50.75 | 8.6633                     | 32.9016                    | 0.1715                  |
| M8       | 50    | 50    | 9.3365                     | 32.9541                    | 0.1579                  |
| M9       | 48.41 | 51.59 | 9.6202                     | 31.6343                    | 0.1501                  |
| M10      | 49.76 | 50.24 | 7.6348                     | 28.4832                    | 0.1832                  |
| M11      | 50.32 | 49.68 | 7.2664                     | 28.0967                    | 0.1774                  |
| M12      | 49.5  | 50.5  | 8.8568                     | 28.1682                    | 0.1676                  |
| M13      | 48.92 | 51.08 | 10.2737                    | 28.5311                    | 0.154                   |
| M14      | 48.95 | 51.05 | 10.0035                    | 30.1947                    | 0.1579                  |

El incremento del acarreador en la PIM produce un incremento en la recuperación de oro; como se puede observar en la figura 13, los niveles más altos de permeabilidad se presenta en una composición de TEHP de 50.87% y 52.65%. La membrana que presenta mayor valor de permeabilidad (0.1949 cm/min), cuya composición de tris(2-etilhexil)fosfato es de 52.65%.

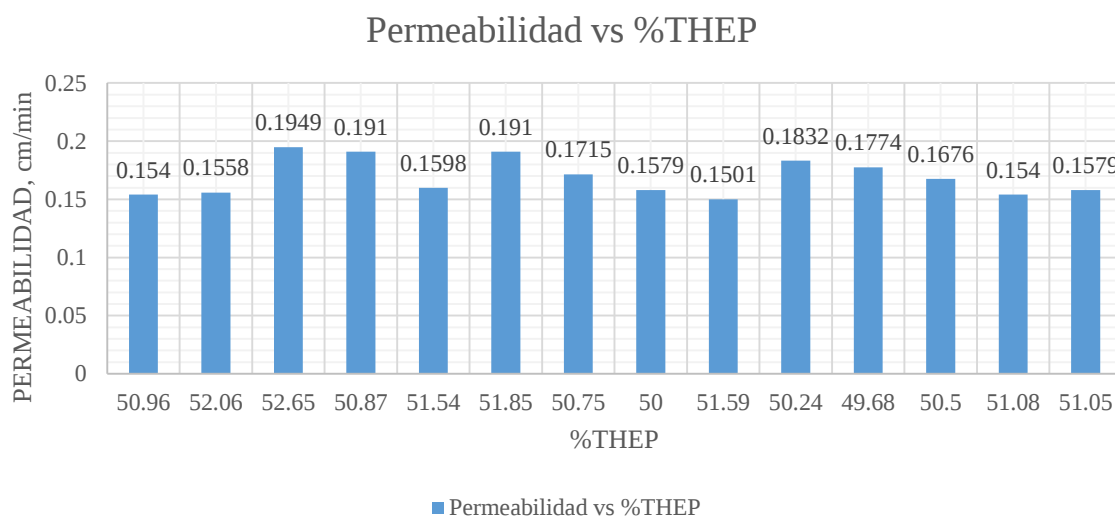


Figura 13. Expresión gráfica de la permeabilidad de la membrana más óptima en base a la composición de %TEHP.

Considerando los resultados obtenidos en un trabajo previamente realizado para un medio ácido cuya concentración fue de 1M y comparandolo con los resultados que se presentan en este trabajo y cuya concentración del medio ácido es 3M, según se presentan en la tabla 8, podemos observar que para una concentración casi igual de THEP y TAC en ambas concentraciones molares la recuperación de Au (III) tiene una diferencia notable, lo cual nos da idea de que el medio ácido 1M y 3M tiene una influencia significativa, puesto que la eficiencia de recuperación en cada caso tiene valores diferentes.

Tabla 8.- Comparación de resultados entre 1M y 3M [42]

| MEDIO ÁCIDO CLORHÍDRICO 1M |       |          |                          | MEDIO ÁCIDO CLORHÍDRICO 3M |       |          |                          |
|----------------------------|-------|----------|--------------------------|----------------------------|-------|----------|--------------------------|
| %TAC                       | %TEHP | $[Au]_s$ | Permeabilidad,<br>cm/min | %TAC                       | %TEHP | $[Au]_s$ | Permeabilidad,<br>cm/min |
| 47.06                      | 52.94 | 87.37    | 0.275                    | 47.35                      | 52.65 | 75.21    | 0.1949                   |

#### 5.4 SELECTIVIDAD.

- ✓ Para estudiar la selectividad del acarreador THEP, el sistema de membrana descrito anteriormente para el oro, se aplica nuevamente, pero, esta vez el estudio está centrado principalmente en la recuperación de los metales que son: platino, paladio y cobre, metales que frecuentemente se asocian al oro en fuentes primarias y secundarias.
- ✓ Para cada metal se mide la absorbancia a la longitud de onda óptima, y con los valores obtenidos se construye la curva de calibración representada como el cambio de absorbancia con respecto a las concentraciones de las distintas disoluciones patrón de las muestras medidas.

#### 5.5 ESTUDIO DE TRANSPORTE SELECTIVO.

Debemos enfatizar que aunque en este estudio se demuestra que las membranas y el acarreador son permeables al oro, es conocido que el mecanismo selectivo de transporte varía de una membrana a otra, dependiendo de factores tales como la naturaleza química de la membrana y de las especies permeantes. Teniendo en cuenta este hecho será, pues, necesario examinar el funcionamiento de la membrana para separar especies metálicas que frecuentemente se asocian al oro.

Para estudiar la selectividad de este acarreador, el sistema de membrana descrito anteriormente para el oro se aplica, pero esta vez el estudio está centrado principalmente en la recuperación de los metales que son: platino, paladio y cobre, metales que frecuentemente se asocian al oro en fuentes primarias y secundarias.

El cambio del estado de oxidación de algún elemento facilita a menudo los procedimientos de separación. La estabilidad (y la solubilidad) de los complejos metálicos varía también con

el estado de oxidación del ion metálico, habiéndose aprovechado este hecho para la separación de mezclas de iones metálicos.

El oro se oxida a +I y +III, en ambos casos es un metal “clase b” o “soft” y por tanto coordina preferentemente con ligandos clasificados como bases blandas. La estructura y la carga del complejo formado varía considerablemente de un metal a otro, así como su estabilidad, y depende del estado de oxidación del metal. A continuación se presentan las especies estudiadas en la tabla 9.

Tabla 9. Especies estudiadas en el presente trabajo.

| METAL | No. DE OXIDACIÓN | ESPECIE       |
|-------|------------------|---------------|
| Au    | III              | $AuCl_4^-$    |
| Pt    | II               | $PtCl_4^{2-}$ |
| Pd    | II               | $PdCl_4^{2-}$ |
| Cu    | II               | $CuCl_4^{2-}$ |

Para estudiar la selectividad del acarreador en la separación/recuperación de los diversos metales, el análisis se llevó a cabo utilizando membranas de composición 47.35% de triacetato de celulosa y un 52.65% de tris(2-etilhexil)fosfato. En la fase de alimentación se utilizó una solución de concentración  $2 \times 10^{-4}$  M para cada metal en un medio de HCl 3M. En la fase de recuperación se empleó una solución de NaCl 0.1M. En la tabla 10 se indican las concentraciones iniciales de los metales estudiados.

Tabla 10. Concentración inicial de los diferentes metales en molaridad (M) y en partes por millón (ppm).

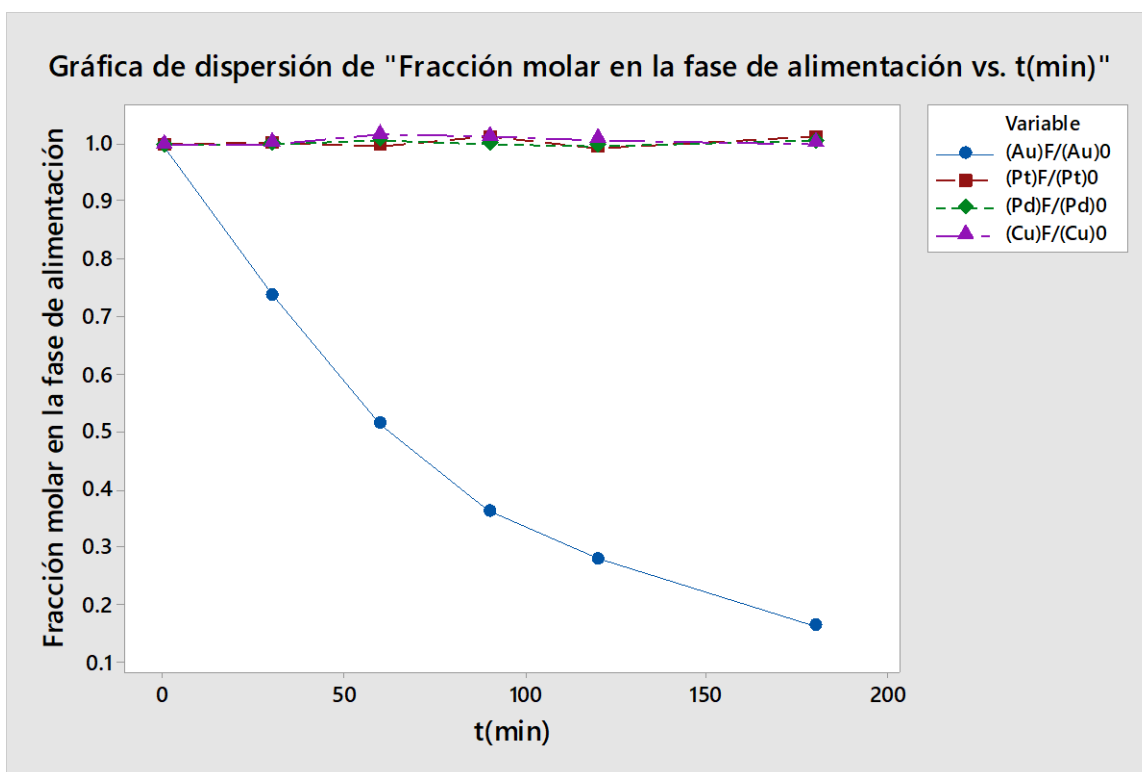
| Metal   | Concentración inicial en la fase de alimentación (M) | Concentración inicial en la fase de alimentación (ppm) |
|---------|------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|
| Platino | $2 \times 10^{-4}$ M                                 | 39.018 ppm                                             |
| Paladio | $2 \times 10^{-4}$ M                                 | 21.284 ppm                                             |
| Cobre   | $2 \times 10^{-4}$ M                                 | 12.71 ppm                                              |
| Oro     | $2 \times 10^{-4}$ M                                 | 39.40 ppm                                              |

En la tabla 11 se muestran las concentraciones de cada metal en la fase de alimentación y la fase de recuperación obtenidas después de un ciclo de operación de 180 minutos.

Tabla 11. Resultados obtenidos en la separación/recuperación después del ciclo de operación de 180 minutos para los diferentes metales.

| Metal   | Tiempo (min) | Fase de alimentación (ppm) | Fase de recuperación (ppm) |
|---------|--------------|----------------------------|----------------------------|
| Platino | 180          | 38.4356                    | 0.5824                     |
| Paladio | 180          | 21.0209                    | 0.2631                     |
| Cobre   | 180          | 12.4729                    | 0.2371                     |
| Oro     | 180          | 6.3773                     | 29.633                     |

A partir de los resultados anteriores se puede afirmar que la selectividad del extractante TEHP con respecto al oro es excelente. Se observa que bajo las mismas condiciones experimentales el TEHP (acarreador y plastificante) es un agente de extracción selectivo para el Au (III). En la figura 14 se puede observar las fracciones molares de los diferentes metales tanto en la fase de alimentación como en la de recuperación. Este hecho es lo que determina la selectividad.



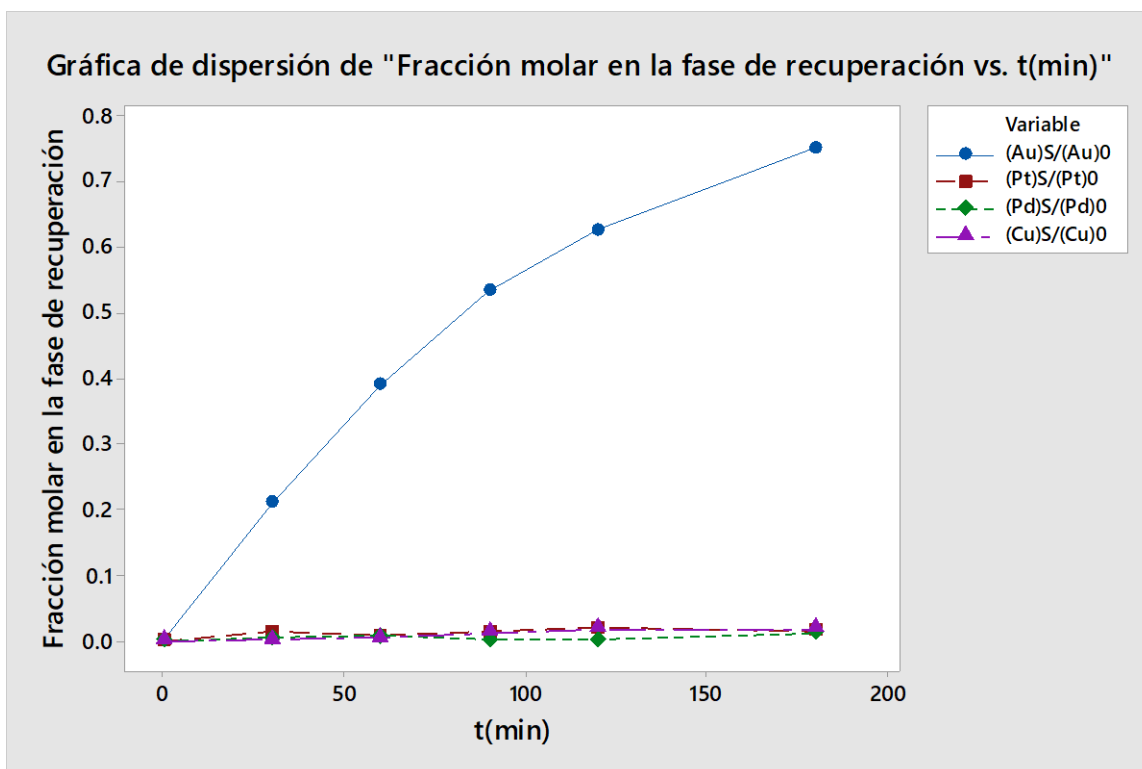


Figura 14. Estudio de selectividad. Comparativo del transporte de los diferentes metales utilizando la celda de permeación. Condiciones de experimentación: Fase de alimentación, solución con una concentración de  $2 \times 10^{-4} M$  para cada metal en un medio de HCl 3M. Fase de recuperación 0.1M de NaCl. Ciclo de operación: 180 minutos.

## 5.6 ESPESOR DE LA MEMBRANA

Evidentemente, tratándose de un problema de difusión, cuanto mayor sea el camino a recorrer, es decir el espesor de la membrana, menor será la velocidad de transporte. Pero al disminuir mucho el espesor tiene un problema mecánico debido a que la película es demasiado delgada y se rompen. Una forma ingeniosa de resolver este problema es optimizando la cantidad de triacetato de celulosa.

## CAPÍTULO 6

### CONCLUSIONES

Después del análisis de resultados de esta investigación, se puede afirmar que se cumple la hipótesis de trabajo llegando a las siguientes conclusiones:

1. El tris (2-etilhexil) fosfato (TEHP) funciona como acarreador y plastificante; y demostró ser eficiente para la recuperación de trazas de oro en medios concentrados de ácido clorhídrico mediante la separación con membranas poliméricas de inclusión. La separación del oro se realizó en tiempos relativamente cortos, obteniendo una recuperación del 75% del metal en un ciclo de operación de 180 minutos.
2. Se optimizó la composición de la membrana polimérica de inclusión con el fin de permitir el transporte eficiente de los iones Au (III) de la fase de alimentación hacia la disolución de recuperación.
3. Se conoce que una cantidad excesiva de plastificante y acarreador puede conducir a una pérdida de éste de la membrana debido a las condiciones hidrodinámicas del sistema; mientras que una cantidad insuficiente de plastificante puede conducir a permeabilidades muy bajas.
4. La membrana polimérica de inclusión más eficiente contiene una composición óptima de 47.35% (p/p) de triacetato de celulosa (polímero, TAC) y 52.65% (p/p) de acarreador y plastificante (TEHP), por lo que la permeabilidad de la membrana es de 0.1949 cm/min.
5. En el caso del estudio de la selectividad con relación a otros metales como cobre (II), paladio (II) y platino (II), los resultados que se obtienen muestran que ninguno de los metales mencionados es extraído en estas condiciones experimentales. Respecto a la extracción del oro (III) por parte del acarreador, se demostró que la separación es excelente y se consigue en un tiempo relativamente corto, por lo tanto, se deduce que el TEHP es un agente de extracción selectivo para el Au (III).
6. Finalmente y en base a un trabajo existente realizado en el laboratorio de microescala de la facultad de ingeniería química de la UMSNH para una separación en un medio ácido de una concentración 1M; al comparar ambos resultados se observó que la eficiencia de separación de 1 M con respecto a 3M es menor en el segundo medio (3M); lo cual nos

hace pensar y hacer una inferencia parcial de que la eficiencia de separación se da inversamente proporcional al incremento de la concentración del medio ácido. Sin embargo, esto no es una afirmación definitiva, por lo que sería necesario hacer otros experimentos con concentraciones mayores.

## **6.1 RECOMENDACIONES**

Para subsecuentes estudios en lo que respecta a la permeabilidad y selectividad, es aconsejable:

- ✓ Estudiar estas propiedades de la membrana, cuya composición presentó la eficiencia más alta, en función de la variación de la concentración de HCl en la fase de alimentación del sistema de separación, por lo que es necesario realizar experimentos con concentraciones mayores.
- ✓ Analizar la eficiencia de la membrana a composiciones cercanas a la óptima, entre 50.87%-52.65% de TEHP en HCl 5M.
- ✓ Comparar la selectividad del sistema para separar Au (III) del cobre (II), platino (II) y paladio (II) en HCl 5 M.

## **BIBLIOGRAFÍA**

1. Geankoplis C.J., Procesos de Transporte y Operaciones Unitarias, 3ª Edición, ed. CECSA, 2005.
2. WANKAT, PHILLIP C., Ingeniería de procesos de separación, Segunda edición, Ed. PEARSON EDUCACIÓN, México, 2008.
3. A. Ismail, K. Khulbe, and T. Matsuura, Gas Separation Membranes: Polymeric and Inorganic, Springer, 2015.
4. M. Stewart and K. Arnold, Gas Sweetening and Processing Field Manual, Gulf Professional Publishing, 2011.
5. A. Basile and F. Gallucci, Membranes for membrane Reactors: Preparation, Optimization and Selection, John Wiley & Sons, 2011.
6. D. Green and R. Perry, Perry's Engineers' Handbook, McGraw-Hill Education, 8th edition, 2007.
7. KAUSHIK NATH, MEMBRANE SEPARATION PROCESSES, Second edition, PHI, 2017.
8. Suzana Pereira Nunes, Klaus-Viktor Peinemann, Membrane Technology in the Chemical Industry, Second, Revised and Extended Edition, WILEY-VCH 2006.
9. Baker, Membrane Technology and Applications, John Wiley & Sons, 2012.
10. A. Hernández, F. Tejerina J. I. Arribas, L. Martínez y F. Martínez, Microfiltración, ultrafiltración y ósmosis inversa, Murcia: Universidad, Secretariado de Publicaciones, 1990.
11. José A. Ibáñez Mengual, Fundamentos de los Procesos de Transporte y Separación en Membranas, Universidad de Murcia, 1989.
12. Mercè Raventós Santamaría, INDUSTRIA ALIMENTARIA: TECNOLOGIAS EMERGENTES, EDICIONES UPC, 2005.
13. Vladimir S. Kislik, LIQUID MEMBRANES: PRINCIPLES & APPLICATIONS IN CHEMICAL, SEPARATIONS & WASTEWATER TREATMEN, First edition 2010, ELSEVIER.
14. Sun-Tak, K. Kammermeyer, R. E. Krieger; Membranes in separations, Publish Company, Malabar, Florida, 1984.

15. Suzana Pereira Nunes and Klaus-Viktor Peinemann, Membrane Technology, Second Edition, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2006.
16. L. Bromberg, G. Levin, and O. Kedem, Transport of metals through gelled supported liquid membranes containing carrier. *J. Membr. Sci.*, 1992. 71(1-2): p. 41-50.
17. A.J. Schow, R.T. Peterson, and J.D. Lamb, Polymer inclusion membranes containing macrocyclic carriers for use in cation separations. *J. Membr. Sci.*, 1996. 111(2): p. 291-295.
18. L. Wang, R. Paimin, R.W. Cattrall, S. Wei, and S.D. Kolev, the extraction of cadmium(II) and copper(II) from hydrochloric acid solutions using an Aliquat 336/PVC membranes. *J. Membr. Sci.*, 2000. 176(1): p. 105-111.
19. J.S. Gardner, J.O. Walker, and J.D. Lamb, Permeability and durability effects of cellulose polymer variation in polymer inclusion membranes. *J. Membr. Sci.*, 2004. 229(1-2): p.87-93.
20. F.W. Billmeyer, Textbook of polymer science. 3rd ed. 1984, New York: Wiley.
21. R.P. Wool, Polymer Entanglements. *Macromolecules*, 1993. 26(7): p. 1564-1569.
22. Maribel Beltrán Rico, Antonio Marcilla Gomis, Tecnología de polímeros. Procesado y propiedades, Publicaciones de la Universidad de Alicante Campus de San Vicente, 2012.
23. J.K. Sears and J.R. Darby, Technology of plasticizers. 1982, New York: John Wiley & Sons. 1174.
24. P.J. Flory, Principles of polymer chemistry. 1953, Ithaca: Cornell University Press.
25. D.A. Lannon and E.J. Hoskins, Effect of plasticizers, fillers, and other additives on physical properties, in *Physics of plastics*, P.D. Ritchie, Editor. 1965, Iliffe Books Ltd: London.
26. A. Gherrou, H. Kerdjoudj, R. Molinari, and P. Seta, Preparation and characterization of polymeric plasticized membranes (PPM) embedding a crown ether carrier application to copper ions transport. *Mater. Sci. Eng., C*, 2005. 25(4): p. 436-443.
27. O. Arous, H. Kerdjoudj, and P. Seta, 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. Membr. Sci.*, 2004. 241(2): p. 177-185.

28. C.A. Kozłowski and W. Walkowiak, Transport of Cr(VI), Zn(II), and Cd(II) Ions Across Polymer Inclusion Membranes with Tridecyl(pyridine) Oxide and Tri-n-Octylamine. *Sep. Sci. Technol.*, 2004. 39(13): p. 3127-3141.
29. J.S. Kim, S.K. Kim, J.W. Ko, E.T. Kim, S.H. Yu, M.H. Cho, S.G. Kwon, and E.H. Lee, Selective transport of cesium ion in polymeric CTA membrane containing calixcrown ethers. *Talanta*, 2000. 52(6): p. 1143-1148.
30. J.S. Kim, S.K. Kim, M.H. Cho, S.H. Lee, J.Y. Kim, S.-G. Kwon, and E.-H. Lee, Permeation of silver ion through polymeric CTA membrane containing acyclic polyether bearing amide and amine end-group. *Bull. Korean Chem. Soc.*, 2001. 22(10): p. 1076-1080.
31. [http://200.74.197.135/orobcv/index.php?option=com\\_content&view=article&id=61&Itemid=184](http://200.74.197.135/orobcv/index.php?option=com_content&view=article&id=61&Itemid=184), El oro y el BCV. Diversidad Económica y Armonía Ambiental. Banco Central de Venezuela. 2010.
32. Isidro Hernández Pompa, Gambusinos Y Mineros Mexicanos, Palibrio, 2013.
33. Elena Barreiro Magdaleno, 3(aril)-2-Sulfanilpropenoatos de plata y oro con potencial actividad farmacológica, Universidad de Santiago de Compostela, Facultad de Ingeniería Química, Departamento de Química Inorgánica.
34. Dr. Manuel Viladevall i Solé, LA PROSPECCIÓN GEOQUÍMICA (La prospección geoquímica y sus métodos), Facultad de Geología. Universidad de Barcelona, 2008.
35. Alejandrina Gallego Picó, Rosa María Garcinuño Martínez, María José Morcillo Ortega, Experimentación en Química Analítica, Universidad Nacional de Educación a Distancia, Madrid 2015.
36. Tony Owen, Fundamentos de la Espectroscopia UV-visible Moderna, Agilent Technologies, 2000.
37. Burgess, C.; Knowles, A., Practical Absorption Spectrometry, Techniques in Visible and Ultraviolet Spectrometry: Volume 3, Eds.; Chapman and Hall: London, 1984.
38. <http://www.cciqs.uaemex.mx/index.php>.
39. Skoog Holler Nieman, Principios de Análisis Instrumental, McGraw-Hill/INTERAMERICANA de España, 2001.
40. Raymond Chang, Williams College, Química séptima edición, 2002.
41. W. F. Pickering, Química analítica moderna, editorial reverté s. a., 1980.

42. Ricardo Agustín López; Estudio de la separación de oro con una membrana polimérica fosfatada; tesis (2018).