



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN
NICOLÁS DE HIDALGO**

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

**“ESTUDIO DE LA SEPARACIÓN DE ORO CON UNA
MEMBRANA POLIMÉRICA FOSFATADA”**

TESIS

Que presenta:

RICARDO AGUSTÍN LÓPEZ

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, Mich., noviembre de 2018.



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLÁS
DE HIDALGO

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

Edificio M, Planta Baja, Ciudad Universitaria, Francisco J. Múgica S/N,
Colonia Felicitas del Río, Morelia, Michoacán, C.P. 58030.



Número de Oficio: 57/2018

**P. I. Q. RICARDO AGUSTIN LOPEZ
P R E S E N T E**

En contestación a su atenta solicitud de fecha 17 de Septiembre de 2018 me permito comunicarle a Usted, que se aprueba la opción de **Titulación por TESIS** propuesto para presentar Examen Recepcional en la Carrera de Ingeniero Químico.

El tema aprobado: **ESTUDIO DE LA SEPARACIÓN DE ORO CON UNA MEMBRANA POLIMÉRICA FOSFATADA** el cual se desarrollará bajo el siguiente índice:

- RESUMEN**
- I.- INTRODUCCIÓN (JUSTIFICACIÓN, OBJETIVO(S) E HIPÓTESIS)
 - II.- GENERALIDADES O MARCO TEÓRICO
 - III.- DESARROLLO DEL TRABAJO (METODOLOGÍA)
 - IV.- ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS
 - V.- CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES
- REFERENCIAS**

Además deberá de ajustarse al artículo 39 y 41, y podrá contemplar los puntos necesarios del artículo 40 de la reglamentación interno de la Facultad de Ingeniería Química en su capítulo VI.

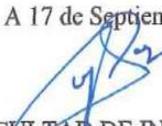
Para tales efectos fungirá como asesor(a) el(la) **DR. NUÑEZ GAYTAN MARIA ELENA** Profesor(a) de la Facultad de Ingeniería Química y como asesor(a) externo(a) el(la) **DRA. ANA MARÍA NÚÑEZ GAYTÁN** de FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA DE LA UMSNH. La mesa de jurado para revisión y realización de este trabajo estará integrada por:

DR. NUÑEZ GAYTAN MARIA ELENA
M. C. NUÑEZ GAYTAN ANA MARIA
M. C. LOPEZ GUTIERREZ BETZAIDA
DR. PONCE ORTEGA JOSE MARIA
DR. CHAVEZ PARGA MA. DEL CARMEN

PRESIDENTE 7901694-4
VOCAL 1 8500007-8
VOCAL 2 9300292-0
SUPLENTE 1 0300282-9
SUPLENTE 2 0700100-2

A T E N T A M E N T E

Morelia, Mich. A 17 de Septiembre de 2018.


DIRECTOR DE LA FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA



1 0 4 3 1 9 1 8 1 7 - 0 9 - 2 0 1 8 1 9 3



FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA



PROGRAMA ACREDITADO

No. Oficio 143/2018/2019
Morelia, Michoacán, a 01 de noviembre de 2018
Asunto: Autorización de Impresión de Tesis

LIC. ULISES GUTIÉRREZ VÁZQUEZ
JEFE DEL DEPARTAMENTO DE TITULACIÓN
DE LA UNIVERSIDAD MICHOACANA
P R E S E N T E.

Por este medio, me estoy permitiendo transcribir a esa Sección de Certificación a su digno cargo la comunicación enviada a esta Dirección por la mesa de jurado de examen Recepcional de esta fecha y que a la letra dice:

Atendiendo a las indicaciones se hizo la revisión de manuscrito de Tesis presentado por el pasante de Ingeniera Química: RICARDO AGUSTÍN LÓPEZ con matrícula 1043191B.

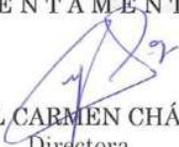
Creemos que es de aceptarse dicho manuscrito con las modificaciones sugeridas verbalmente al interesado: ENTERADOS:

DR. NÚÑEZ GAYTAN MARÍA ELENA
M.C. NÚÑEZ GAYTAN ANA MARÍA
M.D.H. LÓPEZ GUTIÉRREZ BETZAIDA

79016944
85000078
93002920

Comunico a Usted lo anterior para los fines legales a que haya lugar.

ATENTAMENTE


DRA. MA. DEL CARMEN CHÁVEZ PARGA
Directora
de la Facultad de Ingeniería Química de la UMSNH



AGRADECIMIENTOS A:

La Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo que me dio todas las oportunidades de tener una educación superior.

La Facultad de Ingeniería Química por ofrecerme una oportunidad de desarrollo personal y profesional.

Las Dras. María Elena Núñez Gaytán y Ana María Núñez Gaytán, mis gratitudes van dirigidas con alegría y cálido afecto por haber sido mis guías, brindándome la confianza en mi persona para desarrollar este trabajo, así como el asesoramiento y continuas sugerencias, para culminar con éxito este trabajo.

La Mtra. Betzaida López Gutiérrez por revisar y aportar sugerencias para enriquecer aún más este trabajo.

Todos mis amigos y familiares, y compañeros quienes estuvieron dispuestos a apoyarme durante mis estudios y en el desarrollo de este trabajo.

Mis padres por su esfuerzo, sacrificio y ayuda en darme una buena formación académica y humana.

ÍNDICE

AGRADECIMIENTOS A:	4
RESUMEN	8
ABSTRACT	9
ABREVIATURAS.....	12
CAPÍTULO 1	14
1.1 INTRODUCCIÓN	14
1.2 JUSTIFICACIÓN.....	16
1.3 OBJETIVO GENERAL.....	17
1.3.1 Objetivos específicos.....	17
1.4 HIPÓTESIS.....	17
CAPÍTULO 2.....	18
MARCO TEÓRICO.....	18
2.1 MEMBRANAS.....	18
2.2 FUNCIÓN DE LA MEMBRANA	18
2.3 EL TRANSPORTE SELECTIVO	18
2.4 MEMBRANAS DE TRANSPORTE FACILITADO.....	19
2.5 CLASIFICACIÓN DE LAS MEMBRANAS	20
2.6 MEMBRANAS POLIMÉRICAS DE INCLUSIÓN	21
2.6.1 Polímeros base para la preparación de membranas	22
2.6.2 Acarreadores	22
2.6.3 Plastificantes	22
2.6.3.1 El papel de los plastificantes	22
2.6.3.2 Concentración de plastificante	23
2.6.4 Características de las membranas poliméricas de inclusión.....	23
2.6.4.1 Morfología.....	23
2.6.4.2 Permeabilidad	24
2.6.4.3 Selectividad	24
2.7 EL ORO.....	25
2.7.1 Propiedades físicas y atómicas.....	25
2.7.2 Propiedades químicas del oro	26
2.7.3 Oro en minerales.....	27

2.7.4 Tipos de depósitos de oro	27
2.7.5 Depósitos de origen secundario.....	27
2.8 PROCESAMIENTO DE MINERALES DE ORO	28
2.8.1 Tratamientos para minerales auríferos.....	28
2.8.1.1 Trituración	28
2.8.1.2 Amalgamación.....	28
2.8.1.3 Cloruración	28
2.8.1.4 Cianuración.....	28
2.8.1.5 Flotación	29
2.8.1.6 Refinación.....	29
2.9 PRINCIPAL MERCADO PARA EL ORO.	29
2.10 USOS DEL ORO.....	30
2.11 ESPECTROSCOPÍA DE ABSORCIÓN UV-VISIBLE.....	31
2.11.1 El espectro electromagnético	32
2.11.2 Longitud de onda y frecuencia	33
2.11.3 Origen de los espectros UV-visible.....	33
2.11.4 Transmitancia y absorbancia.....	33
2.11.5 Análisis cuantitativo por espectroscopía de absorción UV-visible.....	34
2.11.6 Requisitos de la muestra	35
2.11.7 Ley de Beer	35
2.11.8 Diseño instrumental	37
2.11.8.1 Componentes	37
2.11.8.2 Fuentes	38
2.11.8.3 Dispositivos de dispersión	38
2.11.8.4 Área de muestra.....	38
2.11.8.5 Detectores	39
2.11.8.6 Óptica	39
2.11.8.7 Configuraciones de espectrofotómetros	39
2.12 CARACTERIZACIÓN DE LA SUPERFICIE DE LOS MATERIALES POR MICROSCOPIA DE BARRIDO.....	41
2.12.1 Aplicaciones del microscopio de barrido	43
CAPÍTULO 3.....	44
3.1 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	44

3.1.1 Instrumentación	44
3.1.2 Reactivos	44
3.1.3 Preparación de membranas	44
3.1.4 Estudio de transporte de oro (III) a través de la membrana.....	45
3.1.5 Eficiencia de la membrana	47
3.1.6 Selectividad	47
CAPÍTULO 4	48
ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	48
4.1 IONES COMPLEJOS	48
4.2 ANÁLISIS DEL MECANISMO DE TRANSPORTE	49
4.3 PERMEACION DE ORO (III) A TRAVÉS DE LAS MEMBRANAS	50
4.4 ANALISIS DE LA EFICIENCIA DE LA MEMBRANA.....	54
4.5 ESTUDIO DE TRANSPORTE SELECTIVO	58
4.6 MORFOLOGÍA DE LA MEMBRANA.....	61
4.7 ESPESOR DE LA MEMBRANA	62
CAPÍTULO 5.....	63
5.1 CONCLUSIONES	63
5.2 RECOMENDACIONES	64
BIBLIOGRAFÍA.....	65
APÉNDICE A	69

RESUMEN

El oro es un metal precioso, actualmente se tiene interés en la recuperación de este metal de fuentes primarias y secundarias. Un sistema de separación por membranas poliméricas 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 HAuCl_4 .

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 0.2 mM de Au(III) en un medio de HCl 1M 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 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, 1M. La membrana óptima que presentó la mejor eficiencia se caracterizó utilizando un microscopio electrónico de barrido, JEOL JSM-IT500 y un NeoScope JCM-6000.

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

ABSTRACT

Gold is a precious metal, currently there is interest in the recovery of this metal from primary and secondary sources. A 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. Gold is soluble in concentrated hydrochloric acid media forming HAuCl_4 .

In this particular work, the interest was to study the efficiency of an inclusion polymer membrane that contains as an organic phosphate and plasticizer, tris (2-ethylhexyl) phosphate to extract 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 polymer membranes of different composition and using a two compartment cell. In the separation process, a feed solution containing 0.2 mM Au (III) in a 1M 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.

Similarly, 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 none of the three metals is extracted by the TEHP, showing in this way the excellent qualities in terms of the selectivity of extraction 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, 1M. The optimal membrane that presented the best efficiency was characterized using a scanning electron microscope, JEOL JSM-IT500 and a NeoScope JCM-6000.

RELACIÓN DE TABLAS Y FIGURAS

Figura 1.	Representación de un sistema de dos fases separadas por una membrana.	18
Figura 2.	Clasificación de las membranas de acuerdo a su naturaleza, estructura y transporte.	20
Tabla 3.	Configuraciones de las PIM utilizadas para el transporte de diferentes especies.	21
Tabla 4.	Propiedades físicas del oro.	26
Tabla 5.	Minerales de oro.	27
Figura 6.	Diagrama de niveles de energía.	32
Figura 7.	El espectro electromagnético.	32
Figura 8.	Disoluciones patrón del analito de concentración creciente y conocida.	34
Figura 9.	Ejemplo de un ajuste por mínimos cuadrados de los datos obtenidos mediante una espectrofotometría UV-visible.	35
Figura 10.	Transmitancia y concentración: la ley de Bouguer-Lambert.	36
Figura 11.	Transmitancia y paso óptico: ley de Beer.	36
Figura 12.	Esquema de un espectrofotómetro convencional.	40
Figura 13.	Sistema óptico de un espectrofotómetro de doble haz.	40
Figura 14.	Sistema óptico de un espectrofotómetro con división de haz.	41
Figura 15.	Microscopio electrónico de barrido (MEB).	42
Figura 16.	Esquema general para la elaboración de la membrana polimérica de inclusión (PIM).	45
Figura 17.	Sistema de membranas poliméricas de inclusión.	46
Figura 18.	Molécula del agente de transporte tris(2-etilhexil)fosfato.	49
Tabla 19.	Valores de permeabilidad P_F para diferentes composiciones de membranas. TAC: triacetato de celulosa. TEHP: tris(2-etilhexil)fosfato.	53
Figura 20.	Variación de permeabilidad con respecto a la concentración del tris(2-etilhexil)fosfato para el transporte de oro a través de la membrana.	53
Figura 21.	Transporte de Au(III) a través de la membrana. Alimentación: Au(III) en HCl 1 M. Recuperación: NaCl 0.1 M. Ciclo de operación: 180 min.	54
Tabla 22.	Resultados correspondientes al balance de materia total después de 180 minutos.	56
Tabla 23.	Porcentajes de extracción/re-extracción al variar las concentraciones de THEP en la MPI. Fase de alimentación 39.4 ppm de Au^{3+} ; fase de recuperación 0.01 M de NaCl; tiempo de análisis 180 minutos.	56
Figura 24.	La expresión gráfica de recuperación de Au^{3+} en base a la composición de TEHP en la membrana.	57
Tabla 25.	Concentración inicial de los diferentes metales en M y en ppm.	59
Tabla 26.	Resultados obtenidos en la separación/recuperación después del ciclo de operación de 180 minutos para los diferentes metales.	59

Figura 27.	Comparativo de transporte de los diferentes metales utilizando la celda de permeacion. Condiciones de experimentación: Fase de alimentación, solución con una concentración de $2 \times 10^{-4} M$ en HCl 1M para cada metal y fase de recuperación 0.1 M de NaCl. Tiempo de análisis, 180 minutos.	60
Figura 28.	Microscopia electrónica de barrido de la membrana óptima. Composición: 47% TAC, 53% TEHP. Microscopio JEOL JSM-IT500.	61
Figura 29.	Análisis semicuantitativo de la membrana óptima. Microscopio JEOL NeoScope JCM-6000.	62
Figura A1.	Espectrogramas de las soluciones de Au(III) a diferentes concentraciones.	70
Figura A2.	Curva de calibración para Au(III) en HCl 1M $Abs = .0306[Au] + 6.35 * 10^{-4}$ $r=0.9997$.	70
Figura A3.	Espectrograma de Cu(II) en HCl 1M. El espectro nos muestra la longitud de onda donde se alcanza un punto máximo de concentración que es de 270 nm en el cual se hacen las mediciones.	71
Figura A4.	Curva de calibración de Cu(II). $Abs= 0.0052 [Cu(II)] + 0.0149$ $r=0.9998$.	71
Figura A5.	Espectrograma de Pd(II) en HCl 1M. El espectro nos muestra la longitud de onda donde se alcanza un punto máximo de absorción que es de 281.2 nm en el cual se hacen las mediciones.	72
Figura A6.	Curva de calibración: $Abs= 0.1266 [Pd(II)] + 0.0351$ $r= 0.9989$.	72
Figura A7.	Espectrograma de Pt(II) en HCl 1M. El espectro nos muestra la longitud de onda donde se alcanza un punto máximo de concentración que es de 273 nm en el cual se hacen las mediciones.	73
Figura A8.	Curva de calibración (II). $Abs= 0.06399 [Pt(II)] + 0.30$ $r= 0.9924$.	73

ABREVIATURAS

TAC	Triacetato de celulosa
AFM	Microscopía de fuerza atómica
BM	Azul de metileno
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 tri-isobutilfosfina
D2EHPA	Ácido Di(2-ethylhexil)fosfórico
DOP	Dioctil ftalato
EDS	Espectroscopía de Dispersión de Energía
(F)	Fase de alimentación
FCC	Estructura cúbica centrada en las caras
FFAT	5-(4-fenoxifenil)-6H-1,3,4-tiadiazin-2-amina
HAuCl ₄	Ácido cloroáurico
HCl	Ácido clorhídrico
IR	Radiación Infrarroja
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada
Lasalocid A	Sal de sodio C ₃₄ H ₅₃ NaO ₈
LSI	Ionóforo selectivo a Pb (II)
NaCl	Cloruro de sodio
NPOE	2-nitrofeniloctiléter
NPPE	2-nitrofenilpentiléter

PAC	Propionato de acetato de celulosa
PIM	Membranas poliméricas de inclusión
ppm	Partes por millón
%p/p	Porcentaje (peso componente 1/peso componente 2)
PVC	Policloruro de vinilo
rpm	Revoluciones por minuto
RO	Ósmosis inversa
(S)	Fase de recuperación
SEM	Microscopía electrónica de barrido
SLM	Membranas líquidas soportadas
TEHP	Tris(2-etilhexil)fosfato
TBC	Tributirato de celulosa
TBEP	Tris(2-butoxietil)fosfato
TBP	Tri-n-butilfosfato
t-DAPA	Ácido N-6-(t-dodecilamino)-2-piridincarboxílico
TOPO	Oxido de tri-n-octilfosfina.
UV-vis	Radiación Ultravioleta Visible

CAPÍTULO 1

1.1 INTRODUCCIÓN.

Existe una necesidad tecnológica en la industria química de encontrar nuevos métodos en procesos de separación, concentración y purificación de las sustancias presentes en una mezcla. 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. [1, 2] Realmente estos procesos son conocidos desde la antigüedad. El poeta latino Lucrecio en su famoso poema *De natura rerum* (60 años A.C.) cuenta como el hombre aprendió primero a purificar el agua filtrándola a través de la tierra o de la arena. Después y durante muchos siglos para separar las sustancias en suspensión de un líquido se utilizaron arcillas, gelatinas, resinas, pergaminos y membranas intestinales como la vejiga de cerdo. En 1688 La Hire escribía que esta vejiga era más permeable al agua que al alcohol y en 1774 el Abate Nollet, utilizando membranas inorgánicas como barreras semipermeables, descubría los fenómenos osmóticos que condujeron mucho más tarde a la formulación de las leyes coligativas (leyes de Van't Hoff) y culminó con la termodinámica de las soluciones de Gibbs.

Graham en 1861 demostró que existían membranas permeables a las sustancias disueltas de bajo peso molecular, pero prácticamente impermeables a las partículas coloidales. [3]

Las membranas encontraron su primera aplicación significativa en la evaluación del agua potable a finales de la Segunda Guerra Mundial. Los servicios de agua potable en las comunidades de Alemania y en toda Europa habían colapsado, y los filtros para evaluar la calidad del agua eran muy necesarios y urgentes. El esfuerzo de investigación llevó a desarrollar estos filtros, patrocinados por el ejército de Estados Unidos, luego fue explotada por Millipore Corporation, el primer y aún el más grande productor de membranas de microfiltración en Estados Unidos.

La edad de oro de la tecnología de las membranas (1960-1980) comenzó en 1960 con la invención de Loeb y Sourirajan de la primera membrana asimétrica de ósmosis inversa (RO) de acetato de celulosa. Este desarrollo estimuló tanto el interés comercial como académico, primero en la desalinización por ósmosis inversa, y luego en otras aplicaciones y procesos. Durante este período, se lograron avances significativos en prácticamente todas las fases de la tecnología

de las membranas: aplicaciones, herramientas de investigación, procesos de formación de membranas, estructuras y configuraciones químicas y físicas. La ósmosis inversa fue un proceso establecido con plantas industriales instaladas en todo el mundo. Algo que ha generado con posterioridad una tecnología que ha podido satisfacer la demanda y el suministro de agua en vastas zonas del mundo. El consumo de energía en los procesos de ósmosis inversa para aguas salobres y aguas con bajo contenido en sales es mucho menor que en los procesos de destilación.

El desarrollo principal en los años ochenta fue la aparición de procesos de separación de gas por medio de membranas. El primer avance significativo en la separación de gases fue el desarrollo de la membrana para la separación de H₂ que llevó a cabo Monsanto Prism. Esto fue seguido por la separación de N₂ del aire por Dow, en 1983, Cynara y Separex también fabricaron una membrana de acetato de celulosa, pero para la separación de dióxido de carbono del gas natural. [3, 5]

Las separaciones por medio de membranas y sus múltiples posibilidades de aplicación se van ampliando continuamente, al diversificarse la naturaleza de los materiales utilizados en la confección de las membranas o la fuerza generalizada que gobierna el proceso de separación. La separación por medio de membranas opera mediante un mecanismo diferente a otros métodos de separación, por lo que presentan un perfil único de fortalezas y debilidades. [5]

En comparación con otros procesos de separación, la membrana es simple de instalar y requiere supervisión mínima [6]. Además, ocupa menos espacio y no tiene partes móviles; por lo que casi no necesita mantenimiento [7]. La propiedad clave que se explota es la capacidad de una membrana para controlar la velocidad de permeación de una especie química a través de la membrana. En cada tipo de membrana el mecanismo de separación es diferente, jugando en general un papel importante las interacciones moleculares entre la membrana y los fluidos. En virtud de las diferencias en su grado de afinidad, la velocidad de transporte a través de la membrana será diferente para cada componente, siendo posible pues el transporte selectivo, o sea, la separación. Basado en el material, las membranas sintéticas se clasifican en inorgánicas y poliméricas [8]. Hoy en día, las membranas poliméricas dominan la industria debido a su bajo costo y rendimiento competitivo [9].

1.2 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. Las pequeñas mejoras de eficiencia en el aprovechamiento de recursos naturales, resultan atractivas para el medio ambiente.

En gran medida la recuperación y el reciclado resultan atractivos considerando el costo del proceso, en cuyo aprovechamiento se basa en que el valor de los productos recuperados exceda al valor del tratamiento. Esto ha llevado al uso irracional de sustancias químicas en la gran variedad de actividades que desarrolla la sociedad moderna. Un claro ejemplo es el uso irracional 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, siempre hay un mercado dispuesto a adquirirlo. Por ello es necesario ampliar alternativas de mejoras e innovaciones en la recuperación de este metal precioso en efluentes hidrometalúrgicos ácidos. En muchos casos para recuperar metales valiosos, la utilización del proceso de separación basado en el empleo de membranas será una alternativa eficaz.

La fuerza principal de la tecnología de membranas es el hecho de que trabaja con bajo costo y empleo de energía. Los sistemas de separación por membranas poliméricas de inclusión presentan grandes ventajas como son bajos costos de operación, utilizan extractantes o acarreadores selectivos, además disminuyen la cantidad de disolventes orgánicos. Los anteriores, son algunos de los múltiples ejemplos con los que se cuenta acerca de la sustentabilidad de la tecnología de membranas, que tiene por objeto impedir pérdida de constituyentes valiosos de interés económico, como el oro o platino, del cual se pueden recuperar uno o más constituyentes.

1.3 OBJETIVO GENERAL.

Desarrollar 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.

1.3.1 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 y de la concentración del ácido clorhídrico.
- Establecer la selectividad respecto al cobre, paladio, y platino.
- Implementar la metodología analítica por Espectrofotometría UV-VIS para los metales en estudio.

1.4 HIPÓTESIS.

Haciendo énfasis en lograr una separación eficiente y selectiva de oro (III), se pretende obtener una membrana polimérica de inclusión, que posee un acarreador que puede combinarse muy específicamente con las moléculas del oro presente en uno de los lados de la membrana y transportarlas hasta el lado opuesto. A tal fin se emplea como acarreador y plastificante el tris(2-etilhexil)fosfato. Por tanto se obtendrá una concentración óptima, tanto de polímero como de plastificante y acarreador en la membrana, a la que se alcanza una máxima velocidad de transporte de oro (III) a través de la misma y con esta membrana se estudiará la selectividad.

CAPÍTULO 2

MARCO TEÓRICO

2.1 MEMBRANAS

Una membrana es una barrera física entre dos fluidos (uno del lado de la alimentación y el otro del lado del producto) que permite, en forma selectiva, el paso de ciertos componentes del fluido alimentado. Un esquema de lo anterior se puede observar en la Figura 1. [1-2]

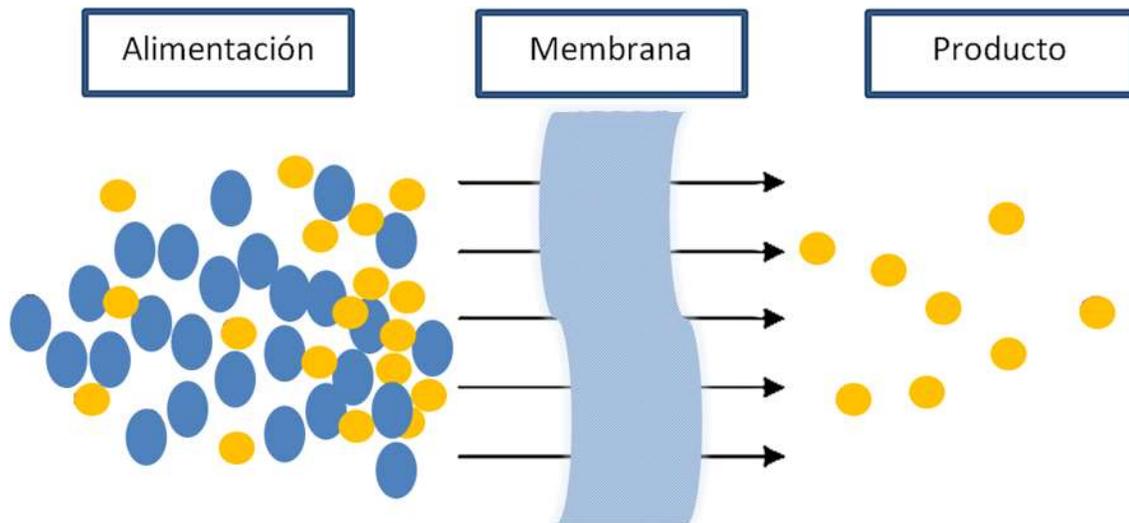


Figura 1. Representación de un sistema de dos fases separadas por una membrana.

2.2 FUNCIÓN DE LA MEMBRANA

La finalidad de la membrana es:

- O bien evitar o al menos reducir la transferencia de masa de determinado componente.
- O más frecuentemente 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. [10-13]

2.3 EL 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 tamaño de las partículas de soluto, viscosidad del disolvente y propiedades de la membrana, entre otros. Pero

realmente estas diferencias en las difusividades no son suficientes para explicar las diferencias en las velocidades de transporte, 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 como la existencia de puentes de hidrógeno, interacciones dipolares o impedimentos estéricos pueden influir sobre la solubilidad.
- Otro factor 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. [11]

2.4 MEMBRANAS DE TRANSPORTE FACILITADO

Este tipo de membranas son muy interesantes en cuanto a su alta selectividad y a 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, este 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. [13]

2.5 CLASIFICACIÓN DE LAS MEMBRANAS

Para incluir una amplia variedad de membranas el tema es aun suficientemente grande y los criterios utilizados para la clasificación de las membranas pueden ser variados, dependiendo de la cualidad o característica tomada como referencia. Parece pues, que lo más útil para nuestros fines es centrarnos en las características y propiedades de las membranas con una clasificación basada en aspectos estructurales, la naturaleza y el mecanismo de transporte como se muestra en la figura 2. [14, 15]

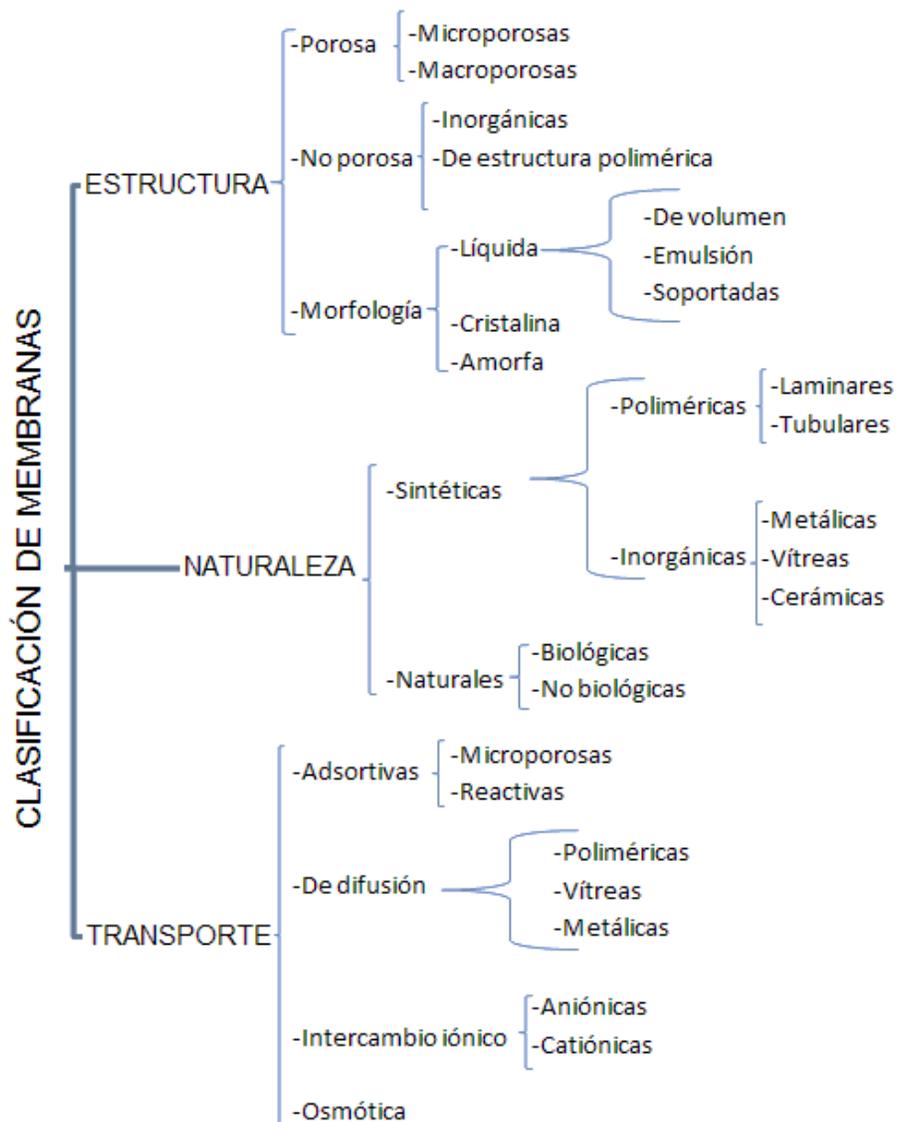


Figura 2. Clasificación de las membranas de acuerdo a su naturaleza, estructura y transporte.

2.6 MEMBRANAS POLIMÉRICAS DE INCLUSIÓN

Las membranas poliméricas de inclusión (PIM) son un tipo de membrana, las cuales se elaboran mediante la polimerización de un soporte que al solidificar encapsulan el agente extractante o acarreador el cual es el encargado de proporcionarle la selectividad. El agente extractante es básicamente un complejante o intercambiador iónico, responsable de la unión de las especies de interés en la interfase alimentación/membrana y el transporte de las mismas a través de la PIM. [16]

Este tipo de membranas se han utilizado para la eliminación o recuperación de diferentes especies de acuerdo a lo reportado en la Tabla 3. [17] En ella puede observarse, que la mayoría de los estudios se encuentran enfocados al transporte de metales.

Tabla 3. 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)ditiiofosfinico; 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.

2.6.1 Polímeros base para la preparación de membranas

Los polímeros son macromoléculas formadas por la unión repetida de una o varias moléculas unidas por enlaces covalentes. Los polímeros base juegan un papel crucial en proporcionar resistencia mecánica a las membranas y mejorar su estabilidad, al mismo tiempo que crea un mínimo de obstáculo para el transporte de iones metálicos y compuestos orgánicos pequeños dentro de las membranas. 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 dos únicos polímeros principales utilizados para la mayoría de las investigaciones de PIM realizadas hasta ahora. Aunque recientemente se ha estudiado la viabilidad de varios derivados de celulosa (es decir propionato de acetato de celulosa (PAC) y tributirato de celulosa (TBC)) como polímeros base para PIM, queda 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, 20, 21]

2.6.2 Acarreadores

El transporte en PIM se lleva a cabo por un acarreador que es esencialmente un agente complejante o un intercambiador de iones. 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). [5]

2.6.3 Plastificantes

Según el consejo de la IUPAC: “Un plastificante es una sustancia que se incorpora a un material plástico o elastómero para aumentar su flexibilidad y facilitar su transformación. Un plastificante puede reducir la viscosidad del fundido, rebajar la temperatura de transición vítrea o disminuir el módulo elástico del fundido”. Esta definición pone de manifiesto las múltiples funciones que puede desarrollar un plastificante en un sistema polímero-plastificante. [22]

2.6.3.1 El papel de los plastificantes

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. Entre ellos, las fuerzas de Van der Waals son abundantes pero débiles y no específicas, mientras que las interacciones polares son mucho más fuertes, pero solo pueden ocurrir en los centros polares de la molécula. [23] Estos últimos a menudo 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 consecuencia, los plastificantes se usan a menudo 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]

2.6.3.2 Concentración de plastificante

La baja concentración de plastificante es indeseable, ya que puede hacer que la membrana se vuelva más rígida y quebradiza. La concentración mínima de plastificante varía ampliamente dependiendo tanto del plastificante como del polímero base. [23]

La concentración excesiva de plastificante es problemática porque el exceso de plastificante podría migrar o exudar a la interfaz membrana/acuoso 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. La exudación depende de la compatibilidad entre el plastificante y el polímero base y, por encima del nivel de concentración compatible, la exudación se vuelve más severa. Además, el plastificante excesivo puede reducir significativamente la resistencia mecánica de la película delgada, por lo que la hace inutilizable en una situación práctica. [25]

2.6.4 Características de las membranas poliméricas de inclusión

2.6.4.1 Morfología

Un aspecto importante de las PIM es la microestructura de los materiales de la membrana, que determina la distribución del acarreador en la matriz del polímero y, en última instancia, afecta la eficiencia del transporte de la membrana. En consecuencia, se ha dedicado un considerable esfuerzo de investigación para aclarar este tema. Si bien se han empleado una variedad de técnicas de caracterización de superficie en estos estudios, la microscopía electrónica de barrido (SEM) y la microscopía de fuerza atómica (AFM) han sido las más utilizadas. Los resultados obtenidos de los estudios SEM y AFM indican consistentemente una influencia notable de la composición polimérica sobre la morfología de la membrana.

Aunque ambas técnicas SEM y AFM son versátiles y pueden proporcionar una buena confirmación visual de la superficie de la membrana y hasta cierto punto la estructura interior de la membrana, hasta la fecha, los estudios que emplean estas técnicas no han podido elucidar claramente la distribución del transportador y plastificante dentro de la membrana. [26, 27,28]

2.6.4.2 Permeabilidad

La permeabilidad se puede definir como la capacidad que tiene un material de permitirle a un flujo que lo atraviere sin alterar su estructura interna. La tasa de transporte de iones metálicos a través de la PIM es posiblemente un factor decisivo que influye en la comercialización de esta tecnología. No es sorprendente que la mayoría de los estudios de PIM disponibles hasta la fecha hayan informado sobre este parámetro crucial, aunque a menudo no en forma consistente. El transporte en PIM se rige por una serie de factores que incluyen la morfología de la membrana, la composición de la membrana, la química de la solución en las fases de alimentación y de recuperación y la temperatura. [29]

2.6.4.3 Selectividad

La selectividad es sin duda muy importante en la implementación de las PIM por varias razones. En aplicaciones ambientales, la concentración de los iones metálicos objetivo puede ser bastante baja y una selectividad razonablemente alta es esencial para un tratamiento efectivo. En aplicaciones hidrometalúrgicas, la pureza es un factor clave en la determinación del precio de un metal dado, particularmente para aquellos de alto valor. Las impurezas también pueden afectar el procesamiento posterior, como las operaciones de extracción electrolítica, donde solo se puede tolerar un cierto nivel de impureza.

Los datos disponibles en la literatura SLM y PIM 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. [17, 30, 31]

2.7 EL ORO

El oro es el mineral más preciado del mundo, tiene una abundancia de 0.004 ppm (partes por millón) en la corteza terrestre. [32]

El oro (Au del latín aurum) es el elemento atómico número 79 de la tabla de elementos. Comercialmente el más conocido de los metales. El oro, la plata y el cobre forman el grupo I-B de la tabla periódica de los elementos; los cuales son poco activos cuyas propiedades físicas se derivan de sus átomos y de la pequeña tendencia a ceder el electrón del nivel exterior. [32, 33]

2.7.1 Propiedades físicas y atómicas

En cuanto a sus propiedades atómicas y físicas.

- El oro solo tiene un isótopo estable (^{197}Au).
- El oro es el más electronegativo de todos los metales: su valor de 2.4 (escala Pauling) iguala a del *Se* y se aproxima al del *S* y *I*.
- Presenta estructura fcc en estado sólido. [34]
- El oro es un metal maleable y dúctil, presenta varias tonalidades de color amarillo dependiendo de su pureza, no se corroe y no se empaña; en forma de lingote se le puede martillar, modelar y cortar en frío, en forma de laminado, puede no sobrepasar el espesor de un quinceavo de micra, es decir la décima quinta parte de una milésima de milímetro; con 31 gramos de oro se puede cubrir una superficie de 30 metros cuadrados. En forma de hilo el oro se puede estirar hasta alcanzar longitudes increíbles, 31 gramos de metal alcanzaría más de 90 kilómetros.
- El oro es muy resistente, su límite de elasticidad es de 4 kilogramos por milímetro cuadrado, su carga de ruptura alcanza los 13 kilogramos por milímetro cuadrado.
- Es de fácil soldadura autógena, buen conductor eléctrico y buen aislante del frío y del calor. [34]

Tabla 4. Propiedades físicas del oro.

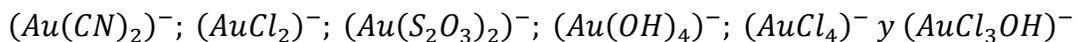
Número Atómico: 79
Densidad: 19.32 g/cm ³
Punto de Fusión: 1,063 °C
Punto de ebullición: 2,970°C
Dureza: 2.5-3 escala de Mohs

2.7.2 Propiedades químicas del oro

Peso atómico: 196.97, núcleo de 79 protones, 1 electrón en la órbita exterior, 18 electrones en la penúltima órbita. Forma cristalográfica: cúbica central, conteniendo cuatro átomos en los vértices.

El efecto del mercurio en el oro, sistema denominado “Amalgamación”, es conocido desde 1554. Se ha comprobado que la solubilidad del oro en el mercurio es muy pequeña; la amalgamación del mercurio sobre el oro es el resultado de un efecto mecánico de mezclas de contacto y de reacción de superficies entre el oro y el mercurio. El oro elemental se encuentra en la naturaleza en forma de partículas finas y como pepitas, y también combinado con elementos del sexto grupo de la tabla periódica, como ejemplo el telurio (Te) y su número atómico es el 52.

El oro es uno de los metales menos activos químicamente, los principales estados de oxidación son el Au (I) o auroso y el Au (III) o áurico, observándose estos estados bajo la forma de complejos del tipo:



El oro en aleaciones importantes con la plata y con el cobre; no se oxida ni se quema en el aire, ni en el agua a ninguna temperatura, tampoco actúan sobre él los ácidos clorhídricos, sulfúricos y nítricos. Sólo lo hacen los ácidos telúricos y selénicos. Para disolverlo químicamente se requiere de un agente oxidante con otro capaz de formar complejos, como ocurre con la mezcla de ácido nítrico y clorhídrico, denominada “agua regia” porque puede disolver al rey de los metales. [35]

2.7.3 Oro en minerales

El oro se encuentra asociado con plata, arsénico, antimonio, mercurio, selenio y telurio, en depósitos de metales preciosos y con hierro, cobre y zinc en depósitos de sulfuros, formando telururos. [35]

Tabla 5. Minerales de oro.

Sistema de cristalización	Nombre	Fórmula	Clase química
Cúbico	Oro	Au	Nativo
Monoclínico	Silvanita	$(Au, Ag)Te_2$	Telururo
Monoclínico	Calaverita	$Au Te_2$	Telururo
Ortorrómbico	Krennerita	$(Au, Ag)Te_2$	Telururo
Monoclínico	Muthmannita	$(Au, Ag)Te$	Telururo
Cúbico	Petzita	$(Au, Ag)_2Te$	Telururo
Ortorrómbico	Nagyagita	$(Au, Po)(Te, S)_2$	Sulfotelururo

2.7.4 Tipos de depósitos de oro

Depósitos de origen primario. El oro en su estado nativo se encuentra en diferentes depósitos, los principales yacimientos primarios son de tres tipos:

- a) Vetas masivas de cuarzo con oro nativo.
- b) Vetas de cuarzo que contienen pirita abundante.
- c) Zonas piritosas con oro en lavas cizalladas, sin cuarzo. [34]

2.7.5 Depósitos de origen secundario

En estos depósitos el oro se concentra en yacimientos eluviales y aluviales. Se destacan los que se derivan en los cinturones de rocas verdes y de conglomerados de cuarzo y guijarros. Entre estos se tienen los lateríticos, en suelos que constituyen perfiles residuales de fuerte meteorización (actividad geológica que ayuda a destruir o desmenuzar la roca) y enriquecimiento supergénico, que ha ocurrido con formación de goethita, hematita y limonita. Durante la mineralización de las rocas que contienen oro, el metal tiende a concentrarse en forma de partículas incluidas en los detritos, formando yacimientos eluviales, en algunos sitios de Suramérica como en el norte de Brasil,

Guayana Francesa, Surinam y en la República de Guayana, y también en otras partes del mundo. Así como también se encuentra en depósitos de placeres eluviales, fluviales y aluviales. [34, 35]

2.8 PROCESAMIENTO DE MINERALES DE ORO

2.8.1 Tratamientos para minerales auríferos

El oro nativo se presenta en granos y partículas sedimentadas y en ocasiones con bajo porcentaje de plata. Suele presentarse en pequeñas cantidades formando parte de varias menas de plomo, cobre y zinc; el oro que se encuentra en estas condiciones no puede recuperarse con facilidad, a menos que se aplique alguno de los siguientes procedimientos: trituración, amalgamación, cloruración, cianuración, flotación y refinación. [32,33]

2.8.1.1 Trituración

Antes de que el mineral pueda ser tratado por alguno de los procesos antes citados, debe quebrarse y triturarse hasta alcanzar un grado de subdivisión para que las partículas de oro queden en libertad, para que puedan concentrarse y luego ser sometidas a la acción de un disolvente.

2.8.1.2 Amalgamación

Es un proceso de recuperación del oro libre. Se realiza en molinos o quimbaletes agregando el mercurio durante la molienda.

Cuando el oro está limpio, entra en contacto con el mercurio (azogue) líquido se amalgama, es decir el mercurio crea una aleación con el oro al entrar en contacto y forma una partícula revestida de mercurio con las propiedades superficiales de metal: estas partículas amalgamadas se adhieren a otras y forman una masa plástica de la cual se puede separar el oro por medio de una destilación.

La eficiencia de recuperación del oro es baja (40 a 50%), debido a que principalmente se recupera el oro libre y grueso. Este método aparte de ser ineficiente, ocasiona daños a la salud y al medio ambiente ya que es un proceso que se realiza en circuito abierto.

2.8.1.3 Cloruración

El proceso de cloruración para la recuperación del oro en los últimos tiempos ha caído en desuso. Éste se basa en el hecho que el cloro se combina con facilidad con el oro, para obtener así un cloruro soluble.

2.8.1.4 Cianuración

Es el procedimiento más utilizado para extraer el oro de la roca mineralizada. La cianuración emplea una solución diluida de cianuro potásico sódico para

extraer el oro del mineral, que en algunos casos debe someterse primero a un tratamiento metalúrgico previo de flotación, tostación y en ocasiones ambos, una vez disuelto el oro, la solución se separa por filtración y el oro se precipita por la adición de polvo de zinc, dando por resultado el precipitado de oro y zinc, que contiene desde un 70% hasta un 90% de oro, y éste se refina nuevamente.

2.8.1.5 Flotación

Este método se emplea para minerales en sulfuros, para los minerales de baja calidad y minerales que requieran una molienda más fina para que éstos puedan ser liberados. Este es un proceso físico químico que consiste en la separación de partículas por adherencia de su superficie a una burbuja de aire o a un líquido. Esta adherencia es estimulada mediante reactivos químicos, los cuales modifican las superficies de las partículas activándolas. Las partículas adheridas a las burbujas de aire suben a la superficie a través de la pulpa y crea una espuma de la cual es extraído el concentrado. En el proceso de flotación, las partículas de la mena que contienen oro se recuperan en forma de concentrado, que se destina a fundición o a cianuración.

2.8.1.6 Refinación

Para refinar y obtener un lingote (bullion) de oro bien rico, se utiliza uno de los métodos siguientes:

- 1) Separación con ácido sulfúrico.
- 2) Separación con ácido nítrico.
- 3) Electrólisis.
- 4) Separación con gas-cloro.

Este lingote puede ser impuro según el contenido de plata y cobre de la mena original, su ley oscila desde 700 y 900 milésimas (17 a 22 quilates). [35]

2.9 PRINCIPAL MERCADO PARA EL ORO.

Con un 24% del consumo mundial. La India es el principal mercado del oro, que se utiliza en cultos religiosos y en la ostentosa joyería que se utiliza para los grandes festejos tradicionales. En pleno corazón histórico de Delhi, se levanta la emblemática calle Dariba Kalan donde desde más de tres siglos cientos de joyeros comercian con hermosas piedras preciosas y mucho oro. Con el tiempo, la explosión demográfica ha trasladado el comercio de joyería a otras áreas, pero Dariba Kalan sigue siendo un gran mercado para la compra y venta de oro sólido, lingotes y monedas que se adquieren en el mercado internacional. Quizá por ello los ciudadanos acuden aún a este lugar, situado entre la majestuosa Mezquita

Jama y el Fuerte Royo en busca de collares, medallas y anillos en el laberinto de vitrinas, espejos y llamativa del medio millar de tiendas.

Todo mundo quiere comprar oro en la India, sea rico o pobre. Independientemente de su casta, religión o sexo. En estos establecimientos comerciales trabajan cientos de personas atendiendo a diversos visitantes, principalmente mujeres que compran con frecuencia collares, anillos, broqueles, arracadas y pulseras de oro para regalo. Desde épocas antiguas, las mujeres están locas por comprar oro para invertir en seguridad futura. Con facilidad se puede conocer o valorar la prosperidad de una familia, al “ver las joyas de la mujer”. En cualquier tiempo se puede comprar y vender oro. Este producto ofrece mucha seguridad, y ningún otro metal tiene la pujanza sin límites del oro. En la India hasta los guantes se revisten de este precioso metal.

Según el Consejo Mundial del Oro, en territorio Indio se compró, entre abril de 2011 y marzo de 2012, 854 toneladas de oro y se invirtieron US\$44,920 millones de dólares para adquirirlas. También, La India tiene el capital mayor de oro del mundo, atesorado en privado. La existencia de oro en poder de particulares se estima en 5,000 toneladas, con un valor aproximado de US\$257, 205.78 millones de dólares a un precio promedio de US\$1600 dólares la onza; y los indios aumentan su patrimonio cada año en 60 a 70 toneladas más de oro.

Joyereros británicos están fabricando teléfonos celulares con superficie de oro y diamantes, con valor de 15, 300, 000 pesos. [33]

2.10 USOS DEL ORO

Las propiedades químicas y físicas del oro hacen de este metal un producto insustituible en una amplia gama de aplicaciones tecnológicas, e inclusive en la medicina. La alta conductividad eléctrica, su maleabilidad y su resistencia a la corrosión hacen del oro un metal fundamental para la manufactura de componentes utilizados en diversos productos y equipos electrónicos, incluidas las computadoras, teléfonos, telefonía celular, y usos en el hogar. Por ser biológicamente inactivo, el oro es un insumo fundamental para la investigación médica y es utilizado inclusive, directamente en el tratamiento de artritis y otras enfermedades. Sin embargo, su mayor utilización se da en la rama de la joyería, la cual representa más del 70% de la demanda mundial. El oro es completamente reciclable. [37]

Un grupo de científicos que lidera Romain Quidant ha presentado en Chicago la técnica llamada oncología plasmónica. Se tratan partículas de oro en el laboratorio para que puedan ser fijadas en células afectadas por el cáncer. Posteriormente

con un rayo láser se calientan estas partículas hasta que se consigue quemar las células tumorales.

El sistema se fundamenta en la habilidad de los investigadores de llevar a cabo ingeniería de las nanopartículas de manera que, primero, sepan reconocer las células enfermas; y, en segundo lugar, se conviertan en unas excelentes nanofuentes de calor. El primer resultado se obtiene revistiendo las nanopartículas de moléculas que detectan y penetran las células enfermas. El segundo, diseñando las minúsculas estructuras metálicas de manera que su forma optimice la generación de calor en respuesta a la iluminación externa. El proyecto está todavía en fase de investigación y se desarrolla en colaboración con especialistas en medicina y biología. Unos de los momentos clave del proceso de investigación es la selección, para su posterior inserción, de las partículas en las células enfermas, así como la minimización de su posible toxicidad. [36, 37]

El oro es biocompatible, lo que permite evacuarlo fácilmente a través de los fluidos corporales. El tamaño de las partículas metálicas que se emplean en el procedimiento es infinitamente minúsculo: tiene un diámetro 10 000 veces inferior al grueso de un cabello, una millonésima parte de un metro. [36]

2.11 ESPECTROSCOPÍA DE ABSORCIÓN UV-VISIBLE

La espectroscopía de absorción UV-visible es una técnica instrumental que se basa en la absorción de radiación electromagnética por parte de los analitos en la zona ultravioleta y visible del espectro. Cuando la radiación de esta zona del espectro incide sobre un compuesto, si esta tiene la energía adecuada, será absorbida por dicho compuesto y se producirá la promoción de un electrón a un nivel de energía superior, es decir, la molécula pasa a un estado excitado de mayor energía.

En la figura 6 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 E_1 y E_2 representan las energías de los distintos niveles electrónicos excitados de una molécula de nivel energético basal o fundamental E_0 y las líneas de los números 1 a 4 representan energías de niveles vibracionales asociados a cada estado electrónico. [38]

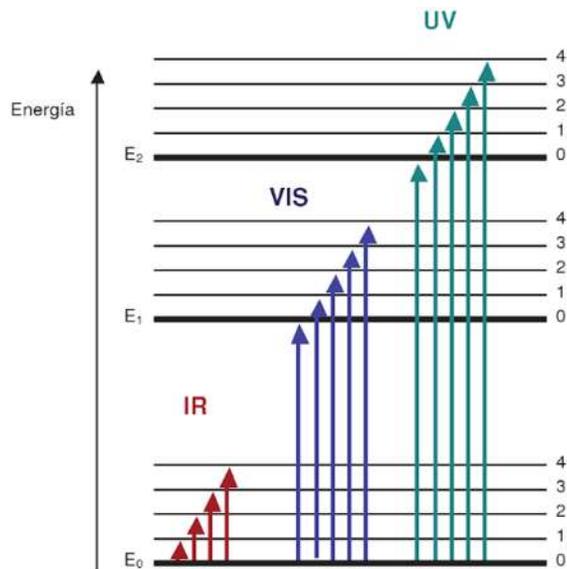


Figura 6. Diagrama de niveles de energía.

Para que se produzcan transiciones entre el estado energético E₀ y E₁ es necesaria la absorción de fotones de longitud de onda del visible, más energéticos que los infrarrojos. Para transiciones electrónicas a un estado excitado superior al E₁, son necesarios fotones todavía más energéticos, en este caso hablamos de radiación ultravioleta.

2.11.1 El espectro electromagnético

La radiación ultravioleta (UV) y visible comprende sólo una pequeña parte del espectro electromagnético, que incluye otras formas de radiación como radio, infrarrojo (IR), cósmica y rayos X (Figura 7).

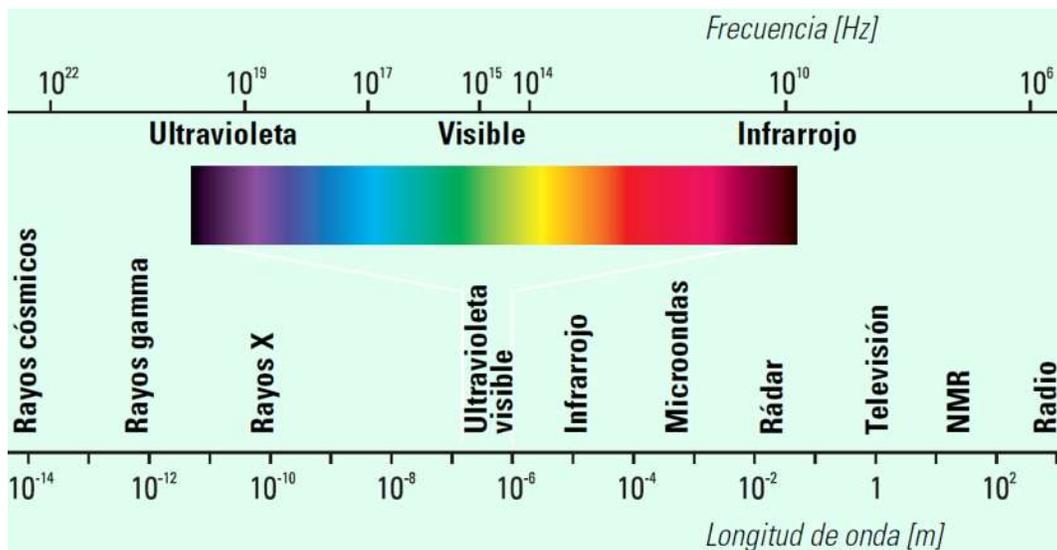


Figura 7. El espectro electromagnético.

La energía asociada con la radiación electromagnética se define por la siguiente ecuación:

$$E = h\nu \quad \text{Ecuación 2.1}$$

Donde E es la energía (en julios), h es la constante de Planck ($6.62 \times 10^{-34} \text{Js}$) y ν es la frecuencia (en s^{-1}).

2.11.2 Longitud de onda y frecuencia

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

$$\nu = c / \lambda \quad \text{Ecuación 2.2}$$

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

De las ecuaciones anteriores se deduce que radiación con longitud de onda más corta tiene mayor energía. En espectroscopía UV-visible, la luz UV de longitud de onda más pequeña tiene la energía más alta. En algunos casos, esta energía es suficiente para causar reacciones fotoquímicas no deseadas al medir los espectros (es el componente UV de la luz el que causa las quemaduras solares).

2.11.3 Origen de los espectros UV-visible

Cuando la radiación interacciona con la materia, pueden ocurrir varios procesos como reflexión, dispersión, absorbanza, 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 absorbanza. Como la luz es una forma de energía, la absorción de la luz por la materia causa que aumente el contenido de energía de las moléculas (o átomos).

2.11.4 Transmitancia y absorbanza

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 da en términos de una fracción de 1 o como porcentaje, y se define como se indica a continuación:

$$T = I/I_0 \quad \text{ó} \quad \% T = (I/I_0) \times 100 \quad \text{Ecuación 2.3}$$

La absorbancia se define:

$$A = -\log T \quad \text{Ecuación 2.4}$$

Para la mayoría de las aplicaciones se utilizan valores de absorbancia, ya que la relación entre ésta y tanto la concentración como el paso óptico es, normalmente lineal. [39]

2.11.5 Análisis cuantitativo por espectroscopía de absorción UV-visible

El primer paso a seguir en cualquier análisis cuantitativo mediante espectroscopía 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 analito. Una vez seleccionada la longitud de onda óptima, se prepararán disoluciones patrón de concentración creciente y conocida de compuesto a determinar (figura 8).

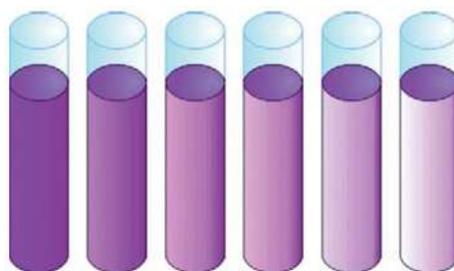


Figura 8. Disoluciones patrón del analito de concentración creciente y conocida.

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 del analito medidas (Figura 9). El ajuste, por el método de mínimos cuadrados permite obtener la ecuación de la mejor línea recta que pase por los puntos (cuya pendiente será ϵ). Cuando se realice el calibrado, hay que tener en cuenta que

cuando más elevada sea la pendiente, más exactitud tendremos en la medida, ya que concentraciones cercanas van a ser fácilmente diferenciables en la lectura que proporcionan. Sin embargo, una pendiente elevada suele llevar asociada una mayor dispersión de los resultados. Por tanto, para obtener un calibrado adecuado, es necesario llegar a una situación de compromiso entre ambos casos. 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 dilución adecuada de la muestra, de modo que la concentración de la misma quede dentro de la zona en la que se realiza el calibrado. [38]

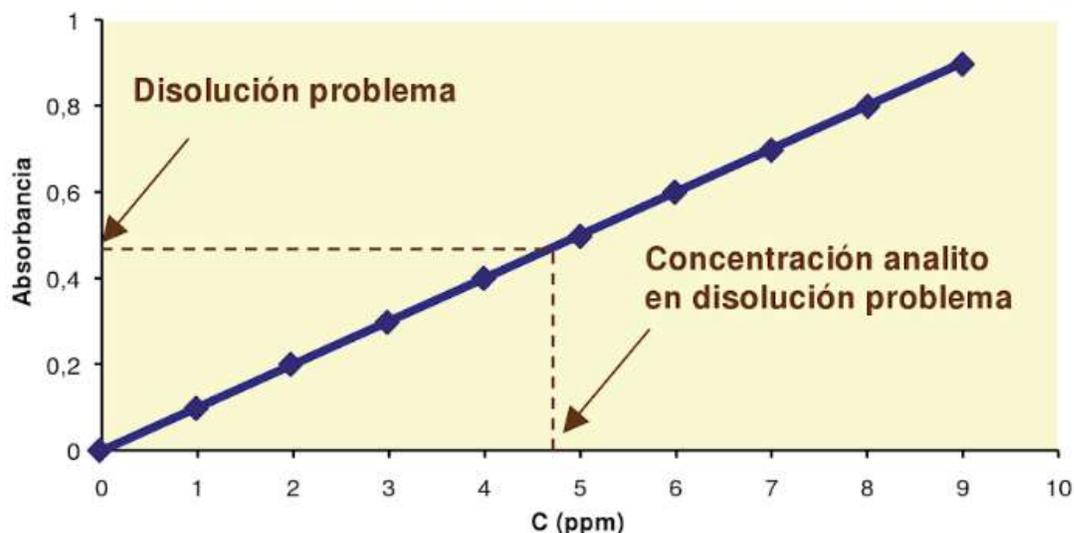


Figura 9. Ejemplo de un ajuste por mínimos cuadrados de los datos obtenidos mediante una espectrofotometría UV-visible.

2.11.6 Requisitos de la muestra

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. Puede que sea posible corregir una interferencia con una segunda longitud de onda.

2.11.7 Ley de Beer

Si 100 fotones de luz entran en una cubeta y sólo 50 salen por el otro lado, la transmitancia es 0.5, o del 50 %. Si estos 50 fotones atraviesan, entonces, una cubeta idéntica, sólo saldrán 25, etc.

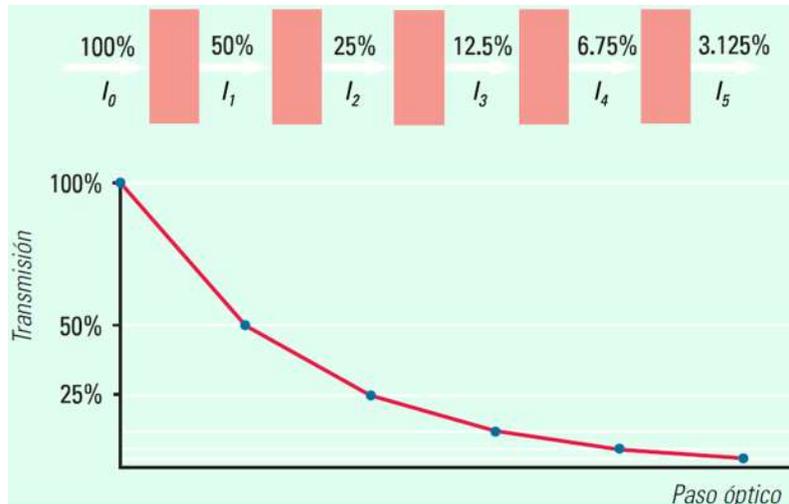


Figura 10. Transmitancia y concentración: la ley de Bouguer-Lambert

Generalmente se piensa que Lambert (1760) formuló la primera ecuación matemática sobre este efecto, aunque ahora parece que se le adelantó Bouguer en 1729. La expresión matemática es:

$$T = (I/I_0) = e^{-kb} \quad \text{Ecuación 2.5}$$

Donde I_0 es la intensidad incidente, I es la intensidad transmitida, e es la base de los logaritmos naturales, k es una constante y b es el paso óptico (normalmente en centímetros).

La ley de Beer es idéntica a la ley de Bouguer, excepto porque está expresada en términos de la concentración. La cantidad de luz absorbida es proporcional al número de moléculas absorbentes por las que pasa la luz. La Figura 11 muestra una representación de la transmitancia frente al paso óptico. [39]

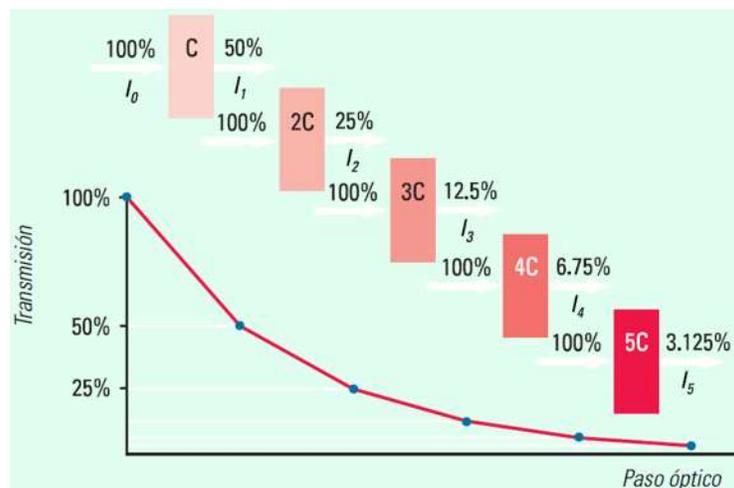


Figura 11. Transmitancia y paso óptico: ley de Beer

Combinando las dos leyes se obtiene la ley Beer-Bouguer-Lambert:

$$T = (I/I_0) = e^{-kbc} \quad \text{Ecuación 2.6}$$

Donde c es la concentración de las especies absorbentes (normalmente expresada en gramos por litro o miligramos por litro). Esta ecuación puede transformarse en una expresión lineal tomando el logaritmo y, normalmente, se expresa en la forma decádica:

$$A = -\log T = -\log \left(\frac{I}{I_0} \right) = \log \left(\frac{I_0}{I} \right) = \epsilon bc \quad \text{Ecuación 2.7}$$

Donde ϵ es la absorción molar o coeficiente de extinción. Esta expresión se conoce como ley de Beer.

El coeficiente de extinción (ϵ) es característico de una sustancia en condiciones definidas de longitud de onda, disolvente y temperatura. En la práctica, el coeficiente de extinción medido también depende de las características del instrumento utilizado. Por esta razón, normalmente no se utilizan valores predeterminados del coeficiente de extinción para análisis cuantitativo. En su lugar, se construye una curva de calibración o curva de trabajo para la sustancia a analizar, utilizando una o dos disoluciones patrón con concentraciones conocidas del analito.

Para transiciones electrónicas, la diferencia de energía entre los estados fundamental y excitado, es relativamente grande. Por tanto, a temperatura ambiente, es muy probable que todas las moléculas estén en estado electrónico fundamental. La absorción y vuelta al estado fundamental, son procesos rápidos y el equilibrio se alcanza muy rápidamente. Por consiguiente, la absorción de luz UV-visible es cuantitativamente muy exacta. La simple relación lineal entre la absorbancia y la concentración y la relativa facilidad de medida de la luz UV visible, ha hecho de la espectroscopía UV-visible la base de miles de métodos analíticos cuantitativos.

2.11.8 Diseño instrumental

2.11.8.1 Componentes

Un espectrofotómetro es un instrumento para medir la transmitancia o absorbancia de una muestra, en función de la longitud de onda de la radiación electromagnética. Los componentes clave de un espectrofotómetro, son:

- una fuente que genera una banda ancha de radiación electromagnética

- un dispositivo de dispersión que selecciona una longitud de onda particular (o más correctamente, una banda de ondas) de la radiación de la fuente
- un área de muestra
- uno o más detectores para medir la intensidad de la radiación
- Otros componentes ópticos, como lentes o espejos, transmiten la luz a través del instrumento.

2.11.8.2 Fuentes

La fuente ideal de luz sería aquella que generara una intensidad constante a todas las longitudes de onda, con bajo ruido y gran estabilidad. Sin embargo, estas fuentes no existen. Dos son las fuentes utilizadas, comúnmente, en los espectrofotómetros UV-visible, la primera fuente, la lámpara de arco de deuterio, la segunda fuente, la lámpara halógena de wolframio. La mayoría de los espectrofotómetros utilizados para medir el rango UV-visible contienen ambos tipos de lámparas. En estos instrumentos, se utiliza un selector de fuente para cambiar de lámpara según corresponda, o se mezcla la luz procedente de las dos fuentes para dar lugar a una sola banda ancha.

2.11.8.3 Dispositivos de dispersión

Estos dispositivos causan que diferentes longitudes de onda de luz sean dispersadas con ángulos distintos. Cuando se combinan con una rendija adecuada de salida, pueden utilizarse para seleccionar una longitud de onda (o, más exactamente, una estrecha banda de onda) de luz de una fuente continua. Comúnmente, se utilizan dos dispositivos de dispersión, prismas y redes holográficas de difracción, en los espectrofotómetros UV-visible.

Un monocromador consta de una rendija de entrada, un dispositivo de dispersión y una rendija de salida. Idealmente, lo que sale es luz monocromática. En la práctica, sin embargo, es una banda, óptimamente, simétrica. La anchura de la banda a la mitad de su altura, es la anchura de banda instrumental (IBW).

2.11.8.4 Área de muestra

En esta técnica, una cubeta debe contener el líquido o disolución en el área de muestra. Las cubetas de cuarzo fundido son razonablemente transparentes por debajo de 210 nm. Las mejores cubetas son de sílice fundida sintética de alta pureza, siendo razonablemente transparentes por debajo de 190 nm. La cubeta más utilizada es la rectangular abierta. Estas cubetas pueden tener pasos ópticos de 1 a 100 mm, pero el más popular es 10 mm. Cuando se coloca en el haz, una cubeta se transforma en un componente óptico activo. Superficies ópticas no planas o no paralelas pueden desviar el haz y causar errores de absorbancia.

Las mejores cubetas tienen superficies ópticas muy planas y paralelas que minimizan su influencia como componente óptico. La cubeta siempre debe colocarse en la misma dirección en el soporte para asegurar que los efectos ópticos son idénticos en las medidas de blanco y muestra.

Las cubetas deben manejarse cuidadosamente para evitar arañarlas. Debe evitarse tocar las superficies ópticas con los dedos, ya que la grasa de las huellas dactilares puede absorber significativamente.

2.11.8.5 Detectores

Un detector convierte una señal de luz en una señal eléctrica. Idealmente, debe ofrecer una respuesta lineal en un amplio rango, con bajo ruido y alta sensibilidad. Normalmente, los espectrofotómetros contienen un tubo fotomultiplicador o un tubo fotodiodo, como detector.

2.11.8.6 Óptica

Para transmitir y enfocar la luz por el instrumento, se utilizan lentes o espejos cóncavos.

2.11.8.7 Configuraciones de espectrofotómetros

Comercialmente, existen varias configuraciones de espectrofotómetros. Cada una de ellas tiene ventajas y desventajas. En las figuras 12, 13 y 14, se muestran las distintas configuraciones instrumentales posibles.

Como la mayoría de las muestras medidas en espectroscopía UV-visible están en disolución, debe medirse el blanco en una cubeta que contenga el disolvente puro utilizado para preparar la muestra. Este proceso elimina de la medida de la muestra, cualquier absorbancia debida al disolvente. Con un instrumento de haz simple, la cubeta con el disolvente se coloca en el espectrofotómetro y se mide el blanco. Entonces, se mide la disolución de muestra en la misma cubeta. Todos los instrumentos modernos almacenan automáticamente los valores de referencia I_0 , que se usan para calcular los valores de absorbancia de la muestra.

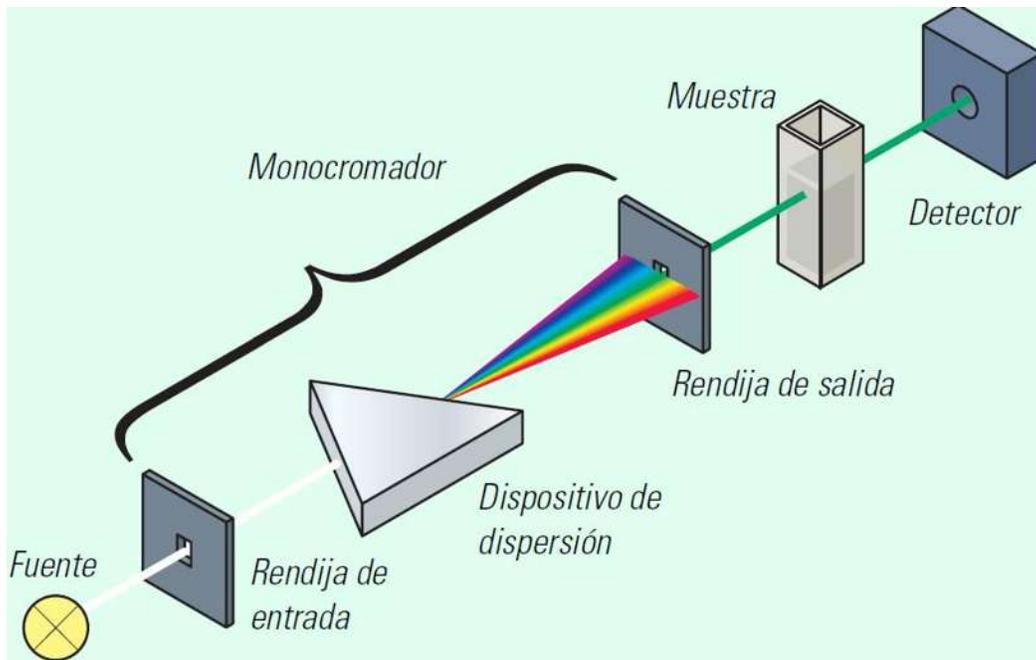


Figura 12. Esquema de un espectrofotómetro convencional

Con un instrumento de doble o haz dividido, se necesitan dos cubetas. Ambas se llenan inicialmente con disolvente puro y se realiza la denominada medida de balance. Esta medida refleja la diferencia de absorbancia entre los dos pasos ópticos utilizados. Entonces, se llena una cubeta con disolución de muestra y se miden I_0 e I , de modo prácticamente simultáneo. [38, 39, 40]

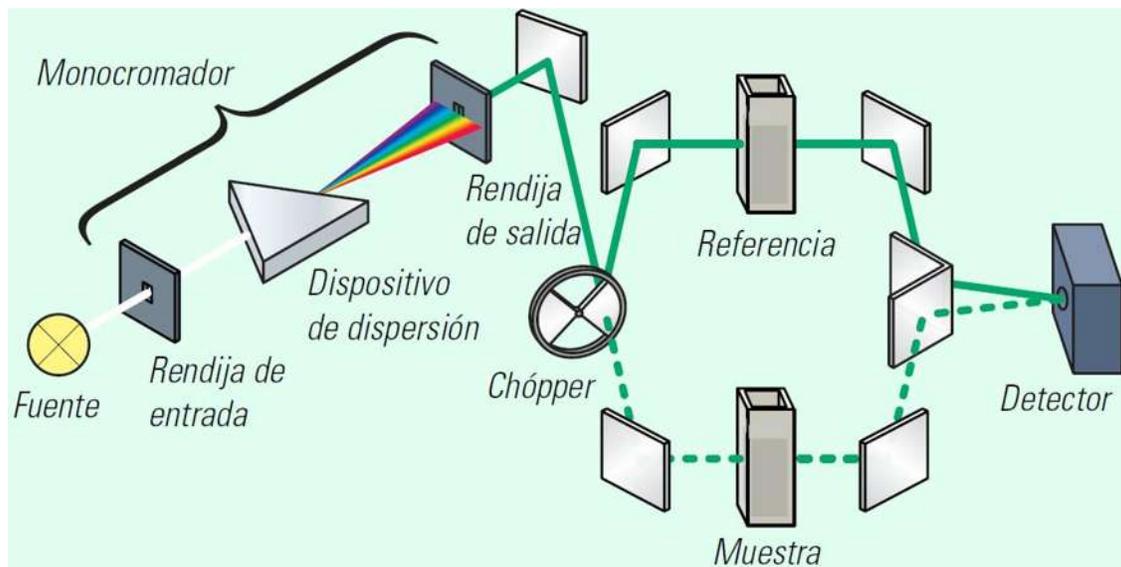


Figura 13. Sistema óptico de un espectrofotómetro de doble haz

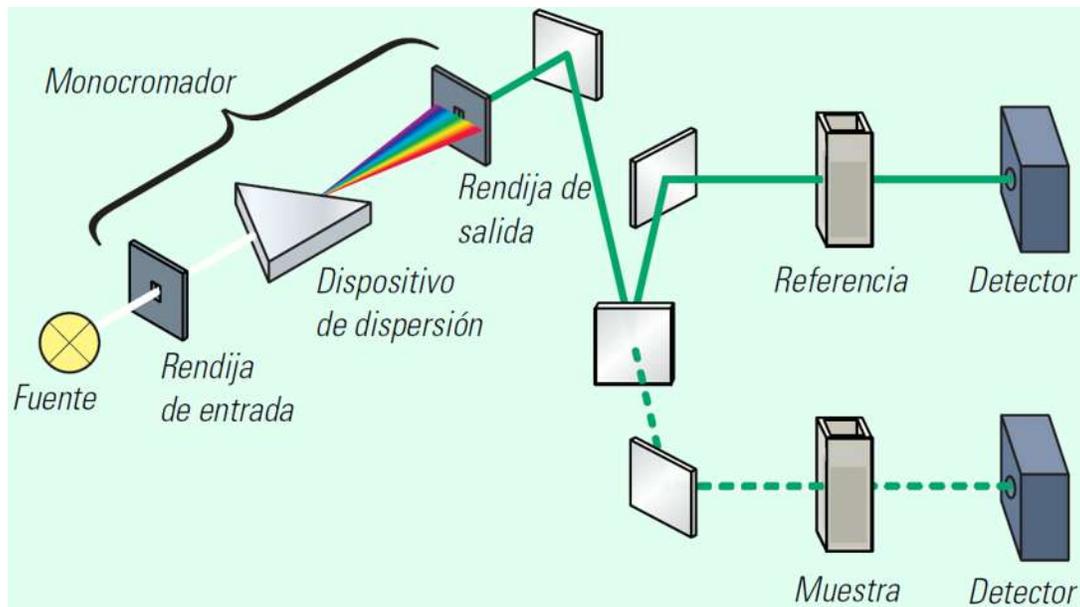


Figura 14. Sistema óptico de un espectrofotómetro con división de haz

2.12 CARACTERIZACIÓN DE LA SUPERFICIE DE LOS MATERIALES POR MICROSCOPIA DE BARRIDO.

La microscopía electrónica de barrido es una técnica que sirve para analizar la morfología de materiales sólidos de todo tipo (metales, cerámicos, polímeros, biológicos, etc.), con excepción de muestras líquidas. La resolución nominal del equipo es de 3 nm lo cual permite estudiar características de los materiales a una escala muy pequeña. Este microscopio cuenta con la técnica de Espectroscopía de Dispersión de Energía (EDS) que sirve para hacer análisis elemental. Con esta técnica se pueden detectar todos los elementos químicos con número atómico mayor a 4 de manera cualitativa y semicuantitativa. Una de las grandes ventajas respecto a otro tipo de microscopía es la facilidad de preparación de muestras ya que sólo en casos especiales se puede tornar laboriosa. [41,42]

La preparación de las muestras es relativamente sencilla las principales características son: muestra sólida, conductora. Caso contrario, la muestra es recubierta con una capa de carbón o una capa delgada de un metal como el oro para darle propiedades conductoras a la muestra. De lo contrario, las muestras no conductoras se trabajan en bajo vacío.

En un microscopio electrónico de barrido se barre mediante un rastreo programado de la superficie de sólido con un haz de electrones de energía

elevada y como consecuencia de ello se producen en la superficie diversos tipos de señales. Estas señales incluyen electrones retrodispersados, secundarios y Auger; fotones debidos a la fluorescencia de rayos X y otros fotones de diversas energías. Todas estas señales se han utilizado en estudios de superficies, pero las más usuales son las que corresponden a: (1) electrones retrodispersados y secundarios, en los que se fundamenta el microscopio de barrido de electrones y (2) la emisión de rayos X, que se utiliza en el análisis con microsonda de electrones.

La figura 15 muestra el esquema de un microscopio electrónico de barrido. Se observa que se utiliza un cañón de electrones y un sistema de focalización de electrones y utiliza un detector de electrones.

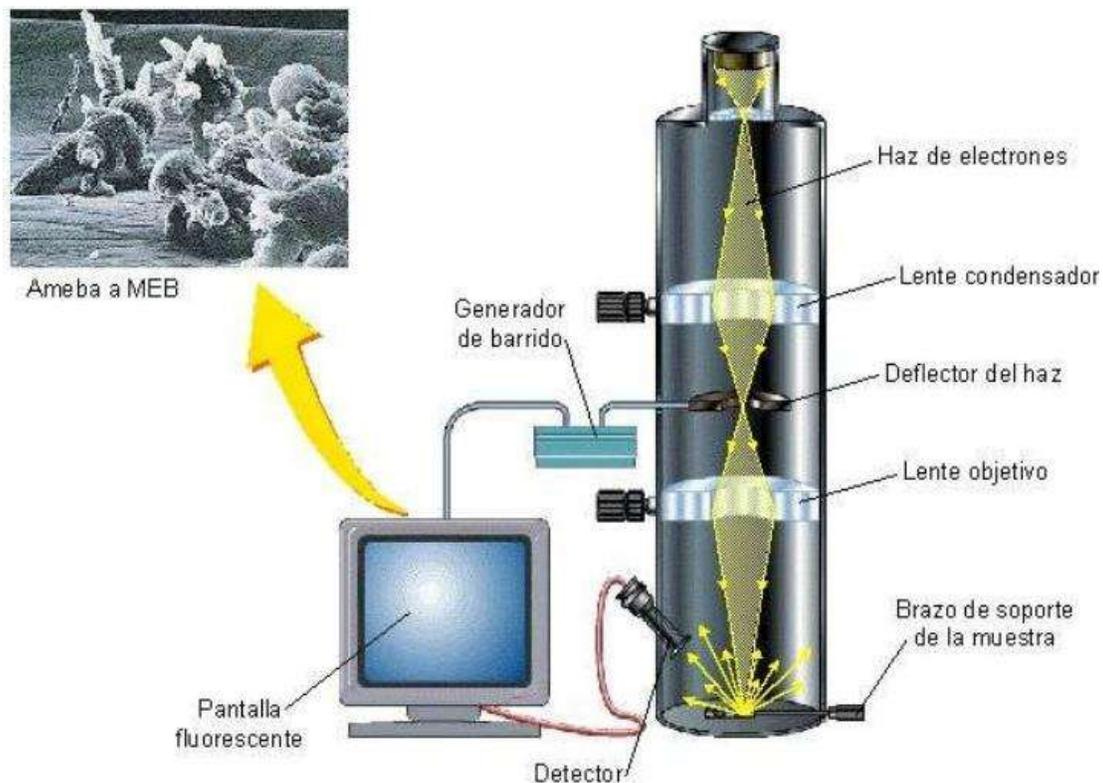


Figura 15. Microscopio electrónico de barrido (MEB).

El microscopio electrónico de barrido está equipado con diversos detectores, entre los que se pueden mencionar: el detector de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución SEI (Imagen Electrónica Secundaria), un detector de electrones retrodispersados que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie BEI (Imagen electrónica retrodispersada), y un detector de energía dispersiva EDS (Espectrómetro de energía dispersiva) permite

colectar los Rayos X generados por la muestra y realizar diversos análisis semicuantitativo y de distribución de elementos en superficies.

2.12.1 Aplicaciones del microscopio de barrido

Las aplicaciones del Microscopio electrónico de barrido son muy variadas, y van desde la industria petroquímica o la metalurgia hasta la medicina forense. Sus análisis proporcionan datos como textura, tamaño y forma de la muestra. Entre las áreas de aplicación de esta técnica, se pueden mencionar:

- **Geología:** Investigaciones geomineras, cristalográficas, mineralógicas y petrológicas. Estudio morfológico y estructural de las muestras.
- **Estudio de materiales:** Caracterización microestructural de materiales. Identificación, análisis de fases cristalinas y transiciones de fases en diversos materiales tales como metales, cerámicos, materiales compuestos, semiconductores, polímeros y minerales. Composición de superficies y tamaño de grano. Valoración del deterioro de materiales, determinación del grado de cristalinidad y presencia de defectos. Identificación del tipo de degradación: fatiga, corrosión, fragilización, etc.
- **Control de Calidad:** En este campo, el microscopio electrónico de barrido es de gran utilidad para el seguimiento morfológico de procesos y su aplicación en el control de calidad de productos de uso y consumo. Algunas industrias que lo utilizan son:

Fibras

En fibras textiles el Microscopio Electrónico de Barrido se utiliza para examinar:

- Detalles superficiales de fibras.
- Modificaciones en las formas de las fibras o en detalles superficiales.
- Dañado de fibras.
- Construcción de hilos y tejidos.
- Fractografía de fibras rotas por diferentes causas.
- Urdimbre.
- Dimensiones de características de fibras desde diferentes ángulos.

[41-44]

CAPÍTULO 3

3.1 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1.1 Instrumentación

- 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
- Desionizador Barnstead nanopure

3.1.2 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

3.1.3 Preparación de membranas

Una membrana polimérica de inclusión está compuesta por un polímero, un plastificante y un acarreador. El acarreador es esencialmente el responsable de transportar la especie de interés a través de la membrana. El soporte polimérico le proporciona a la membrana fuerza mecánica, mientras que el plastificante le provee elasticidad y flexibilidad (Sugiura y Hirata, 1993).

Para efectuar la preparación de las membranas se procedió como sigue:

- 1) Se disolvió el triacetato de celulosa (soporte polimérico) en diclorometano (diluyente orgánico volátil) a temperatura ambiente.
- 2) En el siguiente paso se añadieron el acarreador y plastificante [Tris(2-etil-hexil)fosfato] y la solución se agitó durante 30 minutos para obtener una solución homogénea.
- 3) Posteriormente la mezcla se colocó en un molde de vidrio circular.
- 4) El disolvente de esta solución mixta se dejó evaporar lentamente en el recipiente de vidrio circular durante 48 horas a temperatura

ambiente. La membrana se forma después de la evaporación del disolvente orgánico y posteriormente se desprende la membrana del molde.



Figura 16. Esquema general para la elaboración de la membrana polimérica de inclusión (PIM)

3.1.4 Estudio de transporte de oro (III) a través de la membrana.

El estudio de transporte de oro (III) se llevó a cabo en un medio que consistió en una solución de oro (III) de concentración 0.0002 M (39.4 ppm) en HCl 1M. La secuencia seguida fue la siguiente:

- Se prepararon soluciones de NaCl 0.1M, y de oro (III) de concentración 0.0002 M (39.4 ppm) en HCl 1M.
- Tan pronto efectuado el paso anterior, inmediatamente se procede al armado del equipo, cuidando que no haya fugas en las conexiones.
- Enseguida se da una descripción del aparato de separación, son dos compartimentos de forma cúbica con un orificio circular en uno de sus 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, también está provisto de dos motores con agitadores los cuales se introducen hasta que llegue casi al fondo de cada uno de los compartimentos. Ambas fases se agitan mediante los motores colocados en la parte superior a una velocidad de 450 rpm para asegurar que las fases tengan un mezclado uniforme. El ciclo de operación fue de 180 min. El aparato se muestra en la figura 17.

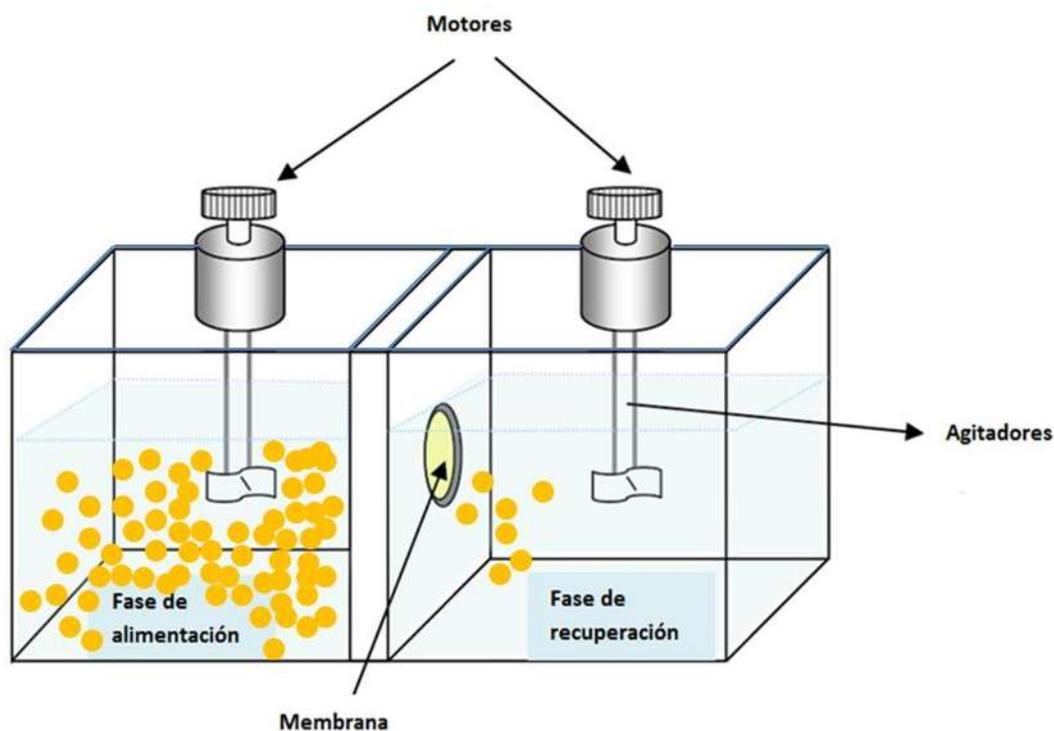


Figura 17. Sistema de membranas poliméricas de inclusión.

- En la fase de alimentación se vierten 80 mL de la solución de oro (III) 0.0002M y en la fase de recuperación se vierten 80 mL de NaCl 0.1M.
- El motor de agitación se conecta a una corriente eléctrica controlando la velocidad de agitación en ambas fases.
- Las muestras de las fases de alimentación y recuperación se extrajeron 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^{3+} presente en ambos compartimentos se aplicó la técnica de espectrofotometría UV-VIS. La ley de Lambert-Beer estipula que la absorbancia de una solución es directamente proporcional de la concentración de la solución, por lo que la espectrofotometría UV-visible puede usarse para determinar la concentración del oro en la solución. Se seleccionó una longitud de onda de 313 nm, para realizar las medidas que corresponde a un máximo de absorbancia de Au^{3+} . En el apéndice A se muestra el procedimiento de

selección de la longitud de onda de la línea de absorción máxima y elaboración de la curva de calibración del oro.

- Al determinar la absorbancia de las distintas muestras, se utilizan cubetas espectrofotométricas con un paso óptico de 10,0 mm y un volumen máximo de 3,0 ml. Antes de efectuar las medidas se ha de comprobar, de acuerdo con lo indicado en la parte teórica de este trabajo, que las cubetas están perfectamente limpias y que las paredes transparentes están secas. Es muy importante llevar siempre la cubeta por los lados traslúcidos, introducirla en el área de muestras de manera que los dos lados transparentes de la cubeta queden hacia los lados abiertos del soporte, y cerrar la puerta del área de muestras.
- Para interrumpir el transporte de oro, basta con suprimir la agitación de las soluciones en ambas fases.

3.1.5 Eficiencia de la membrana

- Se sintetizaron 25 membranas poliméricas de inclusión con diferente composición 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 eficiencia. La eficiencia de cada membrana en la extracción de oro se evaluó con la determinación de la permeabilidad de la membrana y el porcentaje de oro obtenido en la fase de recuperación.

3.1.6 Selectividad

- Para estudiar la selectividad del acarreador TEHP, 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
- 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 vs las concentraciones de las distintas disoluciones patrón del analito medidas (Apéndice A).

CAPÍTULO 4

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.1 IONES COMPLEJOS

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. 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. 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. [45, 46]

4.2 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. Este proceso de transporte es mediado por el acarreador.

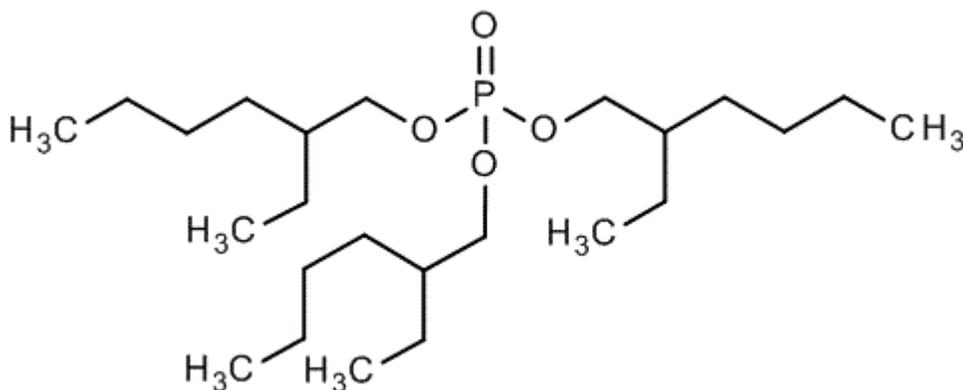
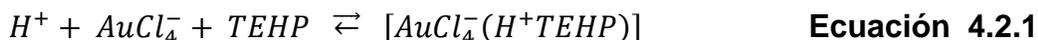


Figura 18. Molécula del agente de transporte tris(2-etilhexil)fosfato.

En primer lugar el ácido cloroaurico (HAuCl_4) en la solución de la fase de alimentación da lugar a un ión complejo 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 $\text{AuCl}_4^-(\text{H}^+\text{TEHP})$ puede moverse en la superficie de la membrana y asomarse al lado opuesto, en el que 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 1 al lado 2.

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.



4.3 PERMEACION DE ORO (III) A TRAVÉS DE LAS MEMBRANAS

La determinación de Au^{3+} presente en ambos compartimentos se llevó a cabo mediante la técnica de espectrofotometría UV-VIS, esta técnica se basa en la aplicación de la ley de Beer-Lambert: *“la cantidad de luz absorbida por una sustancia es función exponencial de su concentración y del paso óptico de la radiación”*.

Esta técnica permite el seguimiento dinámico, del flujo de oro(III) a través de la membrana midiendo la absorbancia óptica; atendiendo a lo indicado en el párrafo anterior proporciona, por lo tanto, las concentraciones de Au(III) presentes en muestras extraídas periódicamente.

El flujo de iones a través de la membrana se determina mediante la siguiente ecuación:

$$J = \left(\frac{V_{f,s}}{S_m} \right) \cdot \frac{dC}{dt} \quad \text{Ecuación 4.3.1}$$

También puede escribirse cómo:

$$J = PC \quad \therefore \quad P[Au^{3+}] = \left(\frac{V_f}{S_m} \right) \frac{dAu^{3+}}{dt} \quad \text{Ecuación 4.3.2}$$

Donde:

Parámetros	Simbología	Unidades
Flujo del ion metálico.	J	$\frac{cm \cdot M}{min}$

Volumen de la fase de alimentación (f), volumen de la fase de recuperación (s).	$V_{f,s}$	cm^3
Área efectiva de la membrana.	S_m	cm^2
Permeabilidad.	P	cm/min
Concentración de la especie en estudio.	C	M
Concentración de la fase de alimentación (f), concentración de la fase de recuperación (s).	$C_{f,s}$	M
Concentración inicial (0), concentración a un tiempo (t).	$C_{0,t}$	M
Tiempo.	t	min

Integrando la ecuación 4.3.2 y bajo la condición limitante de baja concentración de iones permeables, la relación entre $\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right)$ y el tiempo es lineal (Danesi et al. al., 1982) y puede describirse por la ecuación:

$$\ln \frac{[Au^{3+}]_t}{[Au^{3+}]_0} = -P \frac{S_m}{V_f} t \quad \text{Ecuación 4.3.3}$$

$$\ln \left[1 - \frac{[Au^{3+}]_t}{[Au^{3+}]_0} \right] = -P \frac{S_m}{V_f} t \quad \text{Ecuación 4.3.4}$$

Donde:

$[Au^{3+}]_t$ = concentración de oro (III) a un tiempo (t).

$[Au^{3+}]_0$ = concentración de oro (III) inicial.

La ecuación 4.3.3 y 4.3.4 puede ser representada por una línea recta:

$$y = mx + b \quad \text{Ecuación 4.3.5}$$

Será suficiente conocer el valor de la pendiente en esta recta y conociendo todas las constantes de la ecuación (4.3.3); se puede calcular la permeabilidad (**P**) en la fase de alimentación y con la ecuación (4.3.4) se calcula la permeabilidad en la fase de recuperación.

Con la finalidad de estudiar el transporte de oro (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 2×10^{-4} M en ácido clorhídrico 1 M. La solución de recuperación fue de 0.1 M en medio cloruro. Se demostró que el medio cloruro es eficiente en la recuperación del oro.

Fue posible determinar la composición óptima de los componentes en la membrana. La membrana óptima es la que presenta un mayor transporte del oro lo que corresponde al valor de permeabilidad más elevado. En la tabla 19, se observa que la membrana de composición 47.06% de triacetato de celulosa y un 52.94% de tris(2-etilhexil)fosfato es la más eficiente. La figura 20, es la representación grafica de la tabla 19. La membrana óptima separó un 87% del metal en un ciclo de operación de 180 minutos. La figura 21, representa el perfil de concentraciones de la variación de Au(III) en las fases de alimentación y recuperación. La concentración se expresa en fracción molar del metal en cada fase, F/C0 para la fase de alimentación y S/C0 para la fase de recuperación.

Tabla 19. Valores de permeabilidad P_F para diferentes composiciones de membranas. TAC: triacetato de celulosa. TEHP: tris(2-etilhexil)fosfato.

MEMBRANA	%TAC	%TEHP	P_F cm/min
M1	61.75	38.25	0.144
M2	57.07	42.93	0.165
M3	56.07	43.93	0.191
M4	49.67	50.33	0.247
M5	47.06	52.94	0.275
M6	39.11	60.89	0.225
M7	33.26	66.74	0.200

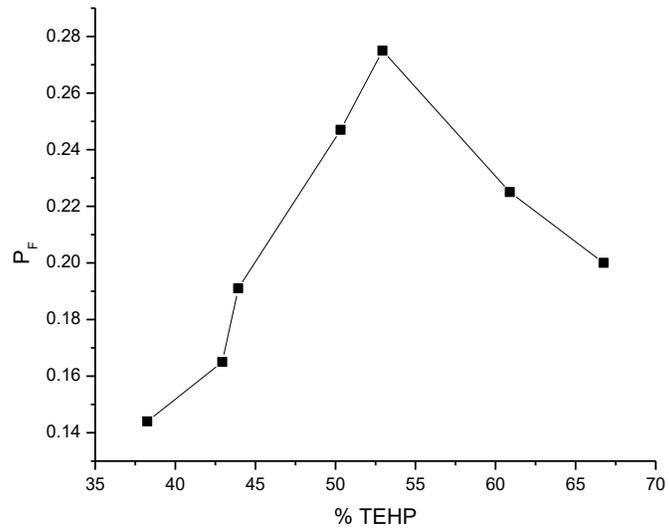


Figura 20. Variación de permeabilidad con respecto a la concentración del tris(2-etilhexil)fosfato para el transporte de oro a través de la membrana.

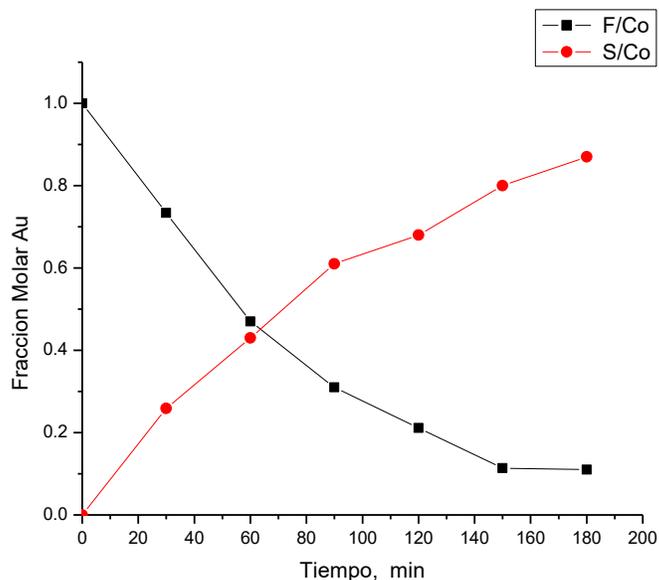


Figura 21. Transporte de Au(III) a través de la membrana. Alimentación: Au(III) en HCl 1 M. Recuperación: NaCl 0.1 M. Ciclo de operación: 180 min.

En la gráfica de la figura 20 puede verse una curva de dispersión donde se aprecia claramente que la permeabilidad del oro depende de la composición de la membrana, se puede observar cómo, efectivamente, existe una composición óptima en el cual se presenta un valor alto de permeabilidad. Por lo que se deduce que la velocidad propia de la permeación, depende de las propiedades químicas (entre las que destaca la difusión facilitada).

4.4 ANALISIS DE LA EFICIENCIA DE LA MEMBRANA

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:

$$\text{Balance de materia total: } [Au]_0 = [Au]_F + [Au]_S \quad \text{Ecuación 4.4.1}$$

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 y concentración molar de oro inicial, se designa por el símbolo X . Considerando entonces la fase de alimentación:

$$X_F = \frac{[Au]_F}{[Au]_0} \quad \text{Ecuación 4.4.2}$$

Y para la fase de recuperación:

$$X_S = \frac{[Au]_S}{[Au]_0} \quad \text{Ecuación 4.4.3}$$

Para determinar el porcentaje en fracción molar en ambas fases:

$$[\%Au]_{F,S} = X_{F,S} \cdot 100 \quad \text{Ecuación 4.4.4}$$

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 22.

A continuación se presentan dichos datos:

Tabla 22. Resultados correspondientes al balance de materia total después de 180 minutos.

%TAC	%THEP	$[Au]_F$	$[Au]_S$	$[Au]_0$
38.4	61.6	10.06	30.36	40.42
43.8	56.2	7.93	31.12	39.05
55.27	44.73	8.59	28.06	36.65
70.91	29.09	19.32	19.47	38.79
60.05	39.95	14.93	23.16	38.09
50	50	6.49	33.07	39.57
57.07	42.93	9.79	26.89	36.69
47.06	52.94	4.17	33.07	37.85

Tabla 23. Porcentajes de alimentación/recuperación al variar las concentraciones de TEHP en la PIM. Fase de alimentación 39.4 ppm de Au^{3+} ; fase de recuperación 0.01 M de NaCl; tiempo de análisis 180 minutos.

%TAC	%TEHP	$[\%Au]_S$
38.4	61.6	75.11
43.8	56.2	79.68
55.27	44.73	76.56
70.91	29.09	50.20
60.05	39.95	60.79
50	50	83.57
57.07	42.93	73.29
47.06	52.94	87.37

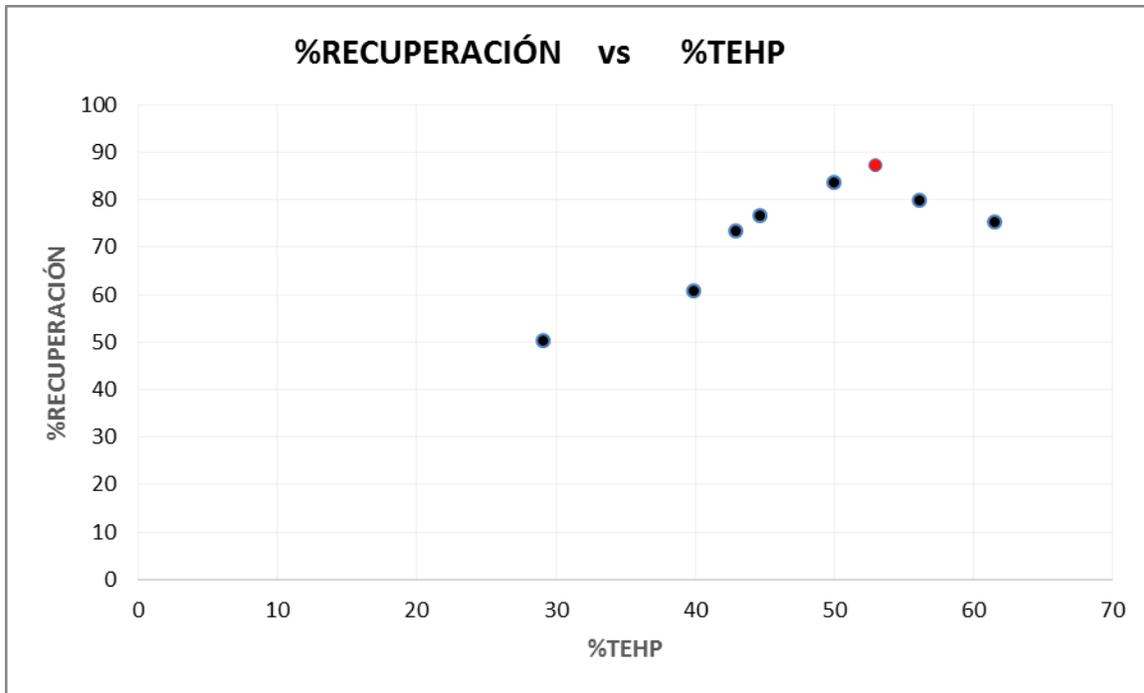


Figura 24. La expresión **gráfica** de recuperación de Au^{3+} en base a la composición de TEHP en la membrana.

En la tabla 23 se puede observar que la membrana óptima separó un 87% del metal en un ciclo de operación de 180 minutos.

$$X_{recuperación} = \frac{[Au]_s}{[Au]_{Total}} = \frac{33.07}{37.85} = 0.87$$

El incremento del acarreador en la PIM produce un incremento en la recuperación de oro; como se puede observar en la figura 24, los niveles más altos de recuperación se presenta en una composición de TEHP entre 50% y 53%, sin embargo al seguir aumentando la composición de TEHP los porcentajes de recuperación comienzan a disminuir debido a que el acarreador y plastificante comienza a salir de la membrana a la fase acuosa, por lo que en este estudio se utilizará para subsecuentes operaciones la membrana que presenta mayor porcentaje de recuperación cuya composición es de 47.06% de triacetato de celulosa y un 52.94% de tris(2-etilhexil)fosfato.

4.5 ESTUDIO DE TRANSPORTE SELECTIVO

Ante todo, cabe señalar 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. [46] 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.

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 47.06% de triacetato de celulosa y un 52.94% de tris(2-etilhexil)fosfato. En la fase de alimentación se utilizó una solución de concentración 2×10^{-4} M para cada metal en un medio de HCl 1M. En la fase de recuperación se empleó una solución de

NaCl 0.1M. En la tabla 25 se indican las concentraciones iniciales de los metales estudiados.

Tabla 25. 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	2×10^{-4} M	39.02 ppm
Paladio	2×10^{-4} M	21.28 ppm
Cobre	2×10^{-4} M	12.71 ppm
Oro	2×10^{-4} M	39.40 ppm

En la tabla 26 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 26. 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	39.02	0.0041
Paladio	180	21.28	0.008
Cobre	180	11.58	1.13
Oro	180	4.17	33.07

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 oro (III). En la figura 27 se puede observar las fracciones molares de los diferentes metales tanto en la fase de alimentación como en la de recuperación. Al final del ciclo de operación se puede notar que sólo una pequeña cantidad de cobre se transporta, mientras que el paladio y el platino no atraviesan la membrana. Este hecho es lo que determina la selectividad.

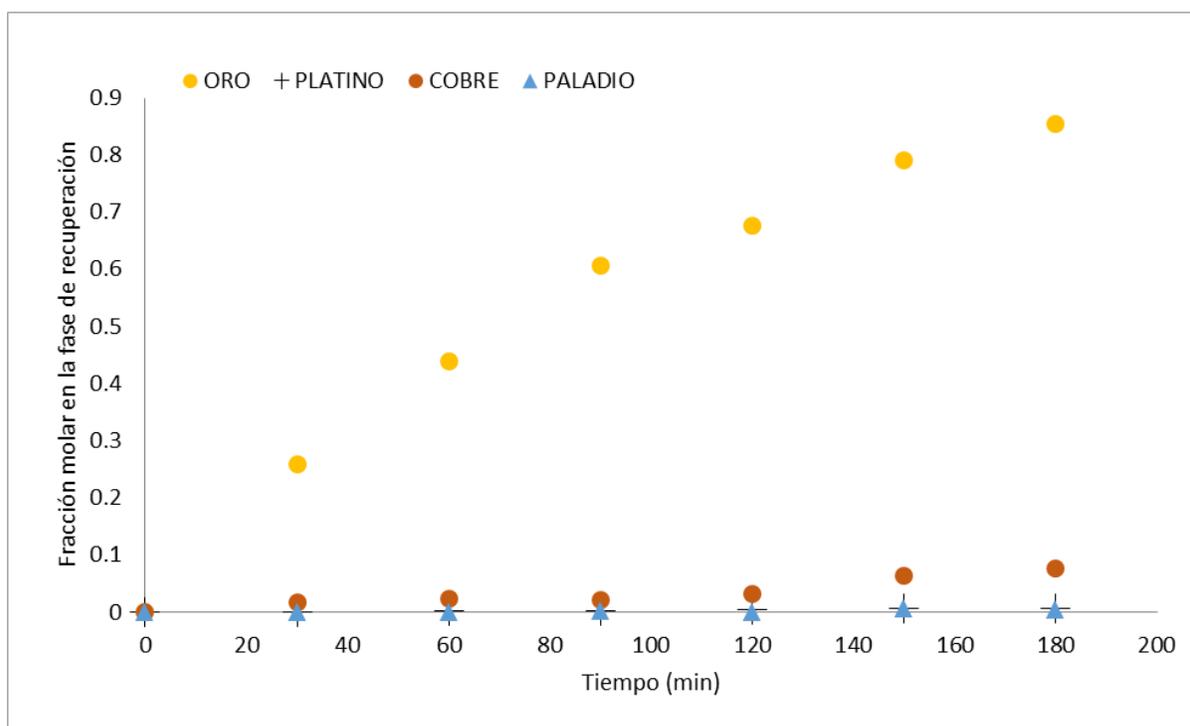
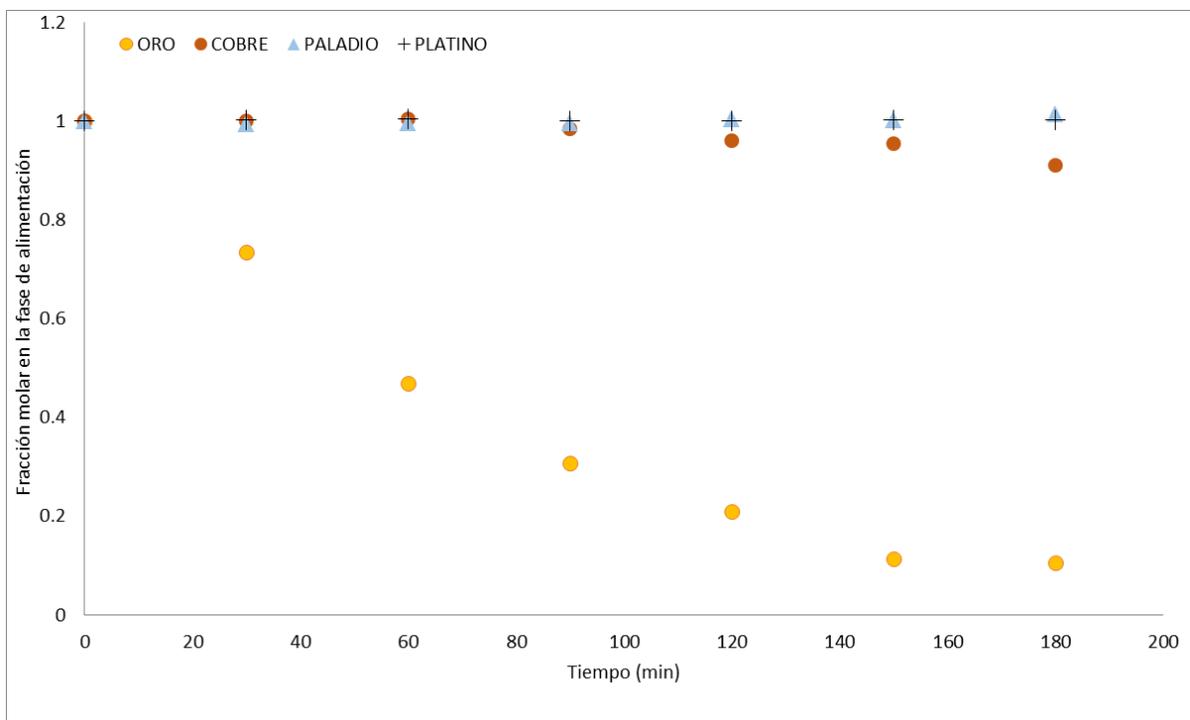


Figura 27. Estudio de selectividad. Comparativo del transporte de los diferentes metales utilizando la celda de permeación. Condiciones de experimentación: Fase de alimentación, solución con una concentración de $2 \times 10^{-4} M$ para cada metal en un medio de HCl 1M. Fase de recuperación 0.1M de NaCl. Ciclo de operación: 180 minutos.

4.6 MORFOLOGÍA DE LA MEMBRANA

En este trabajo se aplicó la técnica de caracterización por microscopía electrónica de barrido. Con esta técnica es posible estudiar la superficie de las diferentes membranas debido a la radiación reflejada y secundaria producidas cuando el haz de electrones incide sobre la superficie de estudio, por lo que el espesor de la muestra no es un factor crítico.

La membrana óptima, que presenta la mayor permeabilidad se caracterizó con un microscopio electrónico de barrido a 1 kV, JEOL JSM-IT500. La imagen se muestra en la figura 28 y se observa la morfología de la membrana más eficiente.

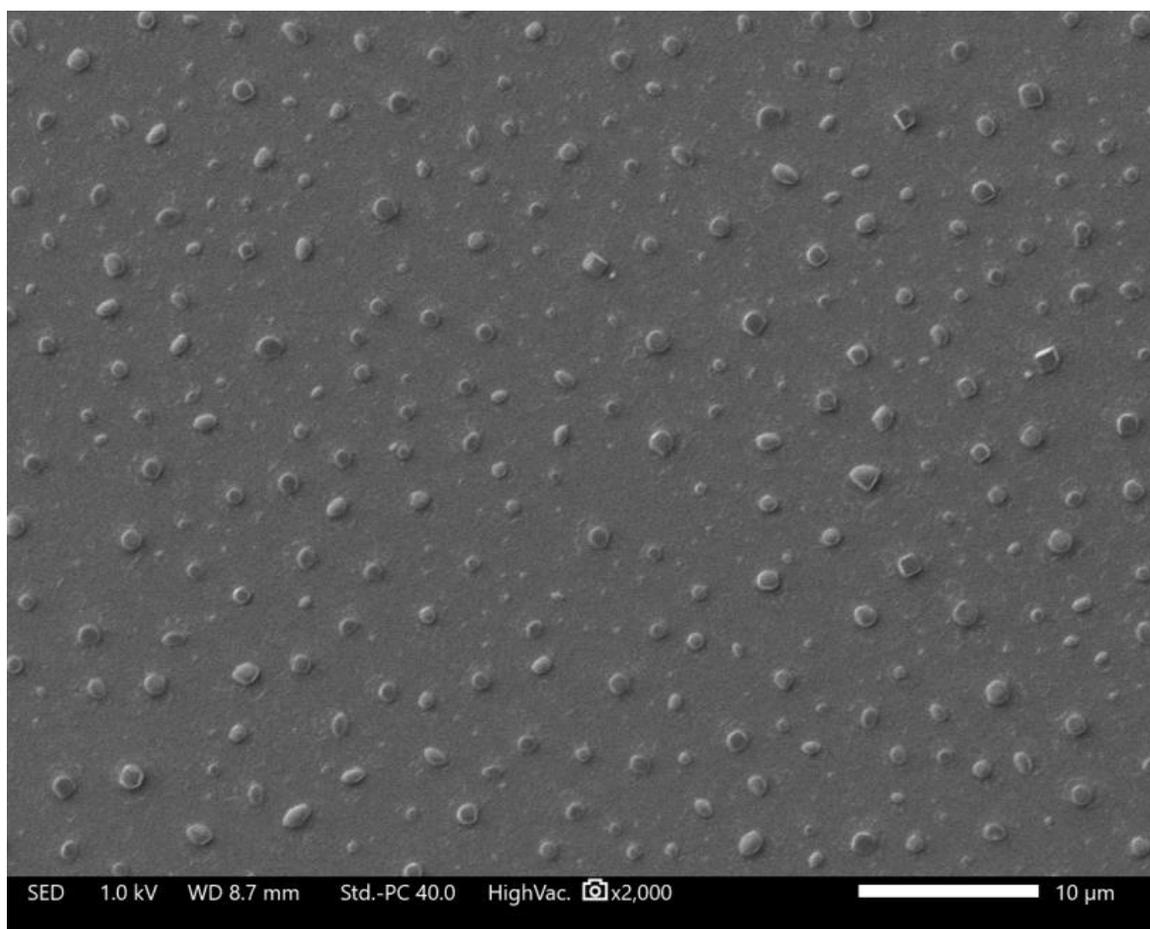


Figura 28. Microscopía electrónica de barrido de la membrana óptima. Composición: 47% TAC, 53% TEHP. Microscopio JEOL JSM-IT500.

Las imágenes de microscopía de barrido (SEM) para la membrana óptima se observa una morfología homogénea en la superficie en contacto con la solución,

con cierta tendencia a la esfericidad, esto posiblemente refleja el alto grado de cristalización del TAC.

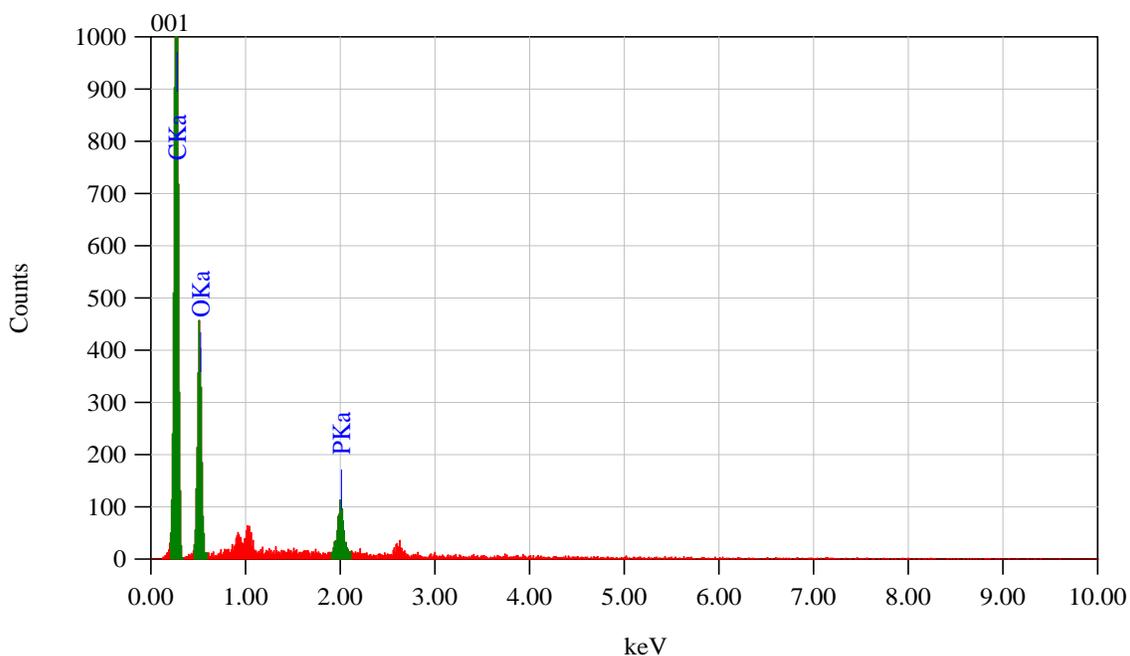


Figura 29. Análisis semicuantitativo de la membrana óptima. Microscopio JEOL NeoScope JCM-6000.

A la membrana óptima se le realizó un análisis semicuantitativo con un microscopio JEOL NeoScope JCM-6000. La figura 29, muestra que los componentes de la membrana son carbono, oxígeno y fósforo. Por tanto, pone en evidencia que no se tiene acumulación de oro en la membrana.

4.7 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 5

5.1 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.
2. La separación del oro se realiza en tiempos relativamente cortos, obteniendo una recuperación del 87% del metal en un ciclo de operación de 180 minutos. 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. La concentración óptima del polímero, acarreador y plastificante en la membrana favorece la separación eficiente del oro. El acarreador es esencial para el transporte del metal, sin embargo una cantidad excesiva de acarreador puede dar como resultado la acumulación del oro en la membrana. Además, una cantidad excesiva de plastificante 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. Por tanto, la membrana polimérica de inclusión más eficiente contiene una composición óptima de 47.06% (p/p) de triacetato de celulosa (polímero, TAC) y 52.94% (p/p) de acarreador y plastificante (TEHP). La permeabilidad de la membrana es de 0.27 cm/min.
3. 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 que se deduce que el TEHP es un agente de extracción selectivo para el oro (III).

5.2 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 del concentrado de HCl en la fase de alimentación del sistema de separación.
- Analizar las propiedades de la membrana a composiciones cercanas a la óptima, entre 50%-53% de TEHP.
- Realizar una comparación que permita demostrar la efectividad del acarreador tris(2-etilhexil)fosfato para la recuperación del oro a distintas concentraciones de ácido clorhídrico.

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. KAUSHIK NATH, MEMBRANE SEPARATION PROCESSES, Second edition, PHI, 2017.
4. Suzana Pereira Nunes, Klaus-Viktor Peinemann, Membrane Technology in the Chemical Industry, Second, Revised and Extended Edition, WILEY-VCH 2006.
5. Baker, Membrane Technology and Applications, John Wiley & Sons, 2012.
6. A. Ismail, K. Khulbe, and T. Matsuura, Gas Separation Membranes: Polymeric and Inorganic, Springer, 2015.
7. M. Stewart and K. Arnold, Gas Sweetening and Processing Field Manual, Gulf Professional Publishing, 2011.
8. A. Basile and F. Gallucci, Membranes for membrane Reactors: Preparation, Optimization and Selection, John Wiley & Sons, 2011.
9. D. Green and R. Perry, Perry's Engineers' Handbook, McGraw-Hill Education, 8th edition, 2007.
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 Santamaria, 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. A. Gherrou, H. Kerdjoudj, R. Molinari, P. Seta, and E. Drioli, Fixed sites plasticized cellulose triacetate membranes containing crown ethers for silver(I), copper(II) and gold(III) ions transport. *J. Membr. Sci.*, 2004. 228(2): p. 149-157.
28. 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.
29. 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.
30. 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.
31. 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.
32. 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.
33. Isidro Hernández Pompa, Gambusinos Y Mineros Mexicanos, Palibrio, 2013.
34. 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.
35. Dr. Manuel Viladevall i Solé, LA PROSPECCIÓN GEOQUÍMICA (La prospección geoquímica y sus métodos), Facultad de Geología. Universitat de Barcelona, 2008.
36. JOSE FRANCISCO DE SANTIAGO FERNANDEZ DE OBESO, cazadores NOHO KAKÁ, julio 2009.
37. www.GoldInstitute.net
38. Alejandrina Gallego Picó, Rosa María Garcinuño Martínez, María José Morcillo Ortega, Experimentación en Química Analítica, Universidad

Nacional de Educación a Distancia, Madrid 2015.

39. Tony Owen, Fundamentos de la Espectroscopía UV-visible Moderna, Agilent Technologies, 2000.
40. Burgess, C.; Knowles, A., Practical Absorption Spectrometry, Techniques in Visible and Ultraviolet Spectrometry: Volume 3, Eds.; Chapman and Hall: London, 1984.
41. <http://www.ccigs.uaemex.mx/index.php>
42. Skoog Holler Nieman, Principios de Análisis Instrumental, McGRAW-HILL/INTERAMERICANA de España, 2001.
43. <http://mty.cimav.edu.mx/sem/>
44. <http://www.scai.uma.es/areas/micr/sem/sem.html>
45. Raymond Chang, Williams College, Química séptima edición, 2002.
46. W. F. Pickering, Química analítica moderna, editorial reverté s. a., 1980.

APÉNDICE A

MÉTODO DE CUANTIFICACIÓN

Se usara la técnica de espectrofotometría UV-Vis para cuantificar los ppm de Au³⁺ presente en las fases de alimentación y recuperación de la celda de permeación. **Elaboración de la curva de calibración para Au³⁺** Se prepararon 5 soluciones estándar de Au³⁺ a 5, 15, 30, 40 ppm de concentración, las cuales fueron analizadas por espectrofotometría UV-Vis. Primeramente se hizo un barrido de 500nm a 200nm, con esto se localiza la longitud de onda a la cual se obtiene un máximo de absorbancia (313 nm).

Posteriormente se realizan las mediciones a cada solución estándar a la longitud de 313 nm. Los datos obtenidos son los siguientes.

[Au] ppm	Abs
5	0.1546
15	0.4704
20	0.5925
30	0.9096
40	1.2146

Por regresión lineal obtenemos la siguiente correlación de los datos.

$$Abs = .0306[Au] + 6.35 * 10^{-4}$$

$$R = .999718$$

De la misma manera se obtienen los espectogramas y curva de calibración (figuras A1-A8) para la determinación de cobre (II), paladio (II) y platino (II).

Las curvas de calibración del cobre, paladio y platino son necesarias para proponer el estudio de selectividad del extractante para separar el oro de los metales anteriormente mencionados.

Las figuras correspondientes se indican enseguida:

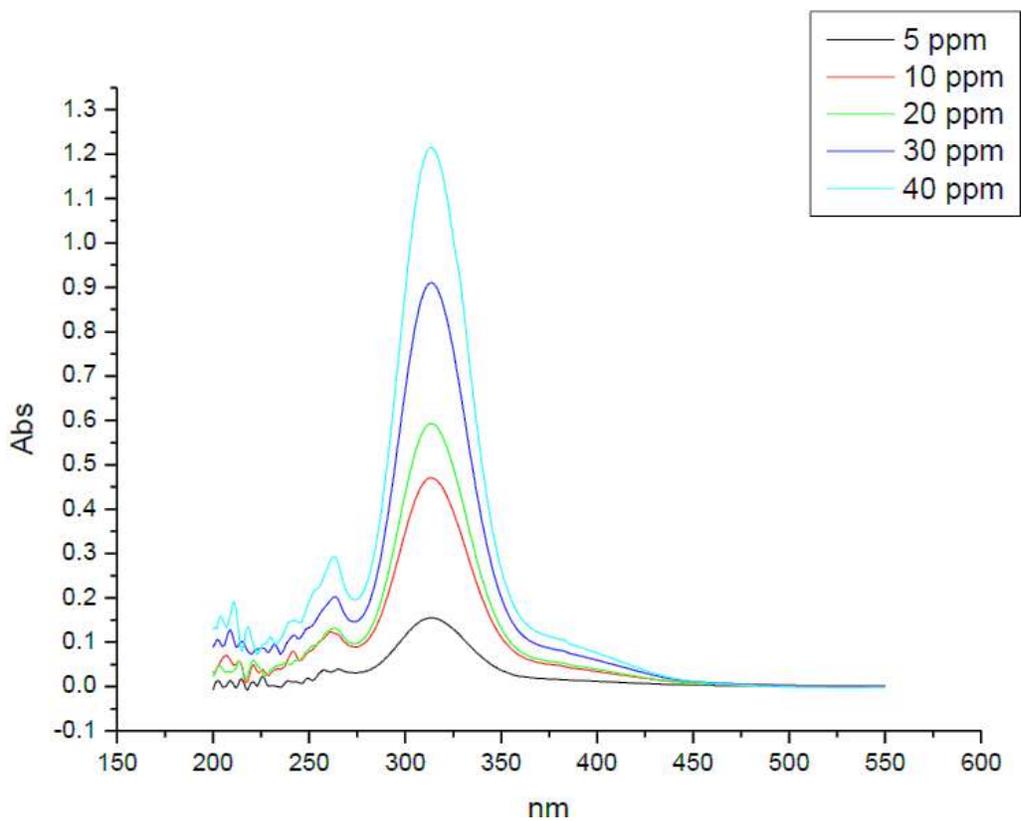


Figura A1. Espectrogramas de las soluciones de Au(III) a diferentes concentraciones.

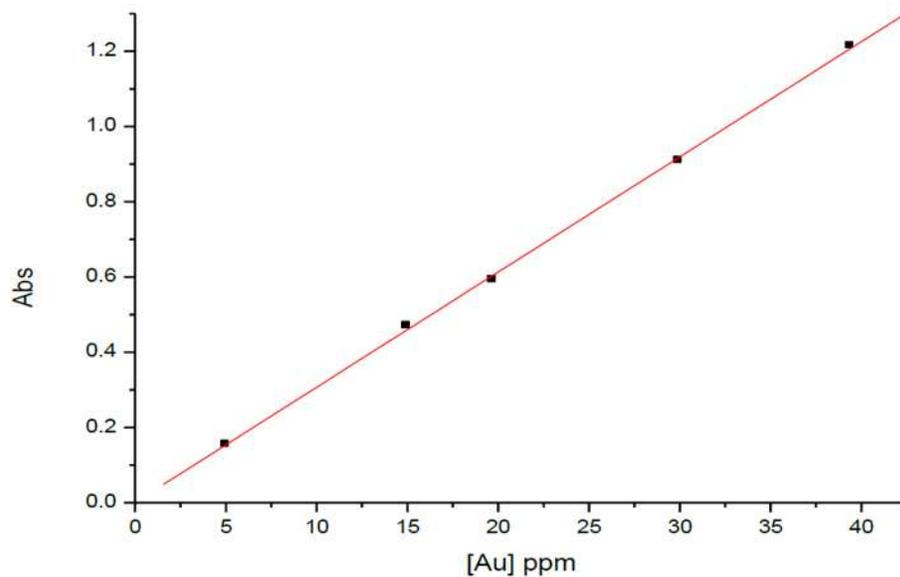


Figura A2. Curva de calibración para Au(III) en HCl 1 M. $Abs = .0306[Au] + 6.35 \times 10^{-4}$ $r=0.9997$.

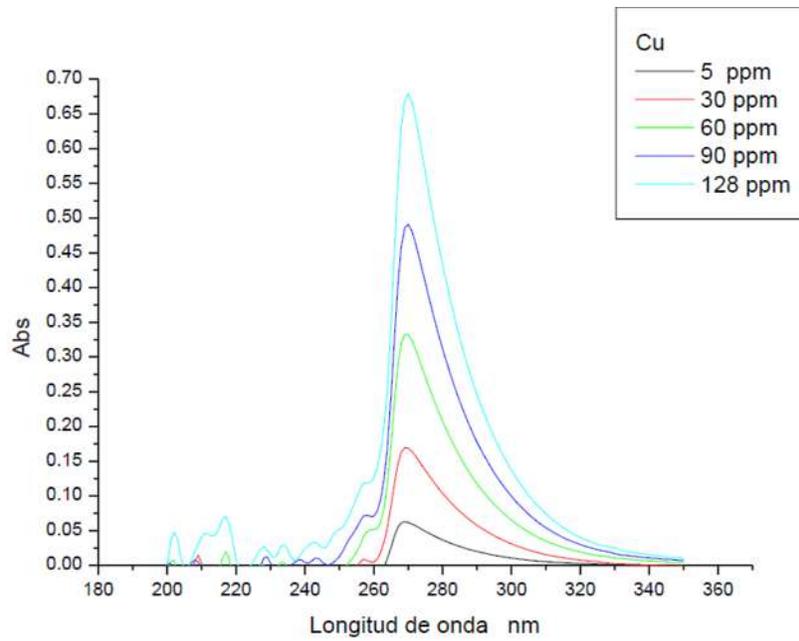


Figura A3. Espectrograma de Cu(II) en HCl 1M. El espectro nos muestra la longitud de onda donde se alcanza un punto máximo de concentración que es de 270 nm en el cual se hacen las mediciones.

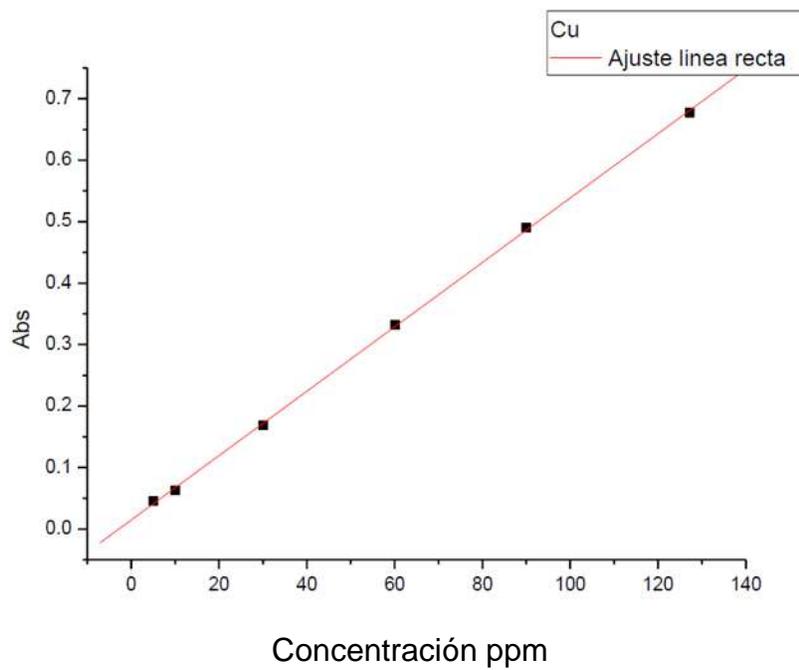


Figura A4. Curva de calibración de Cu(II). $Abs = 0.0052 [Cu(II)] + 0.0149$ $r = 0.9998$.

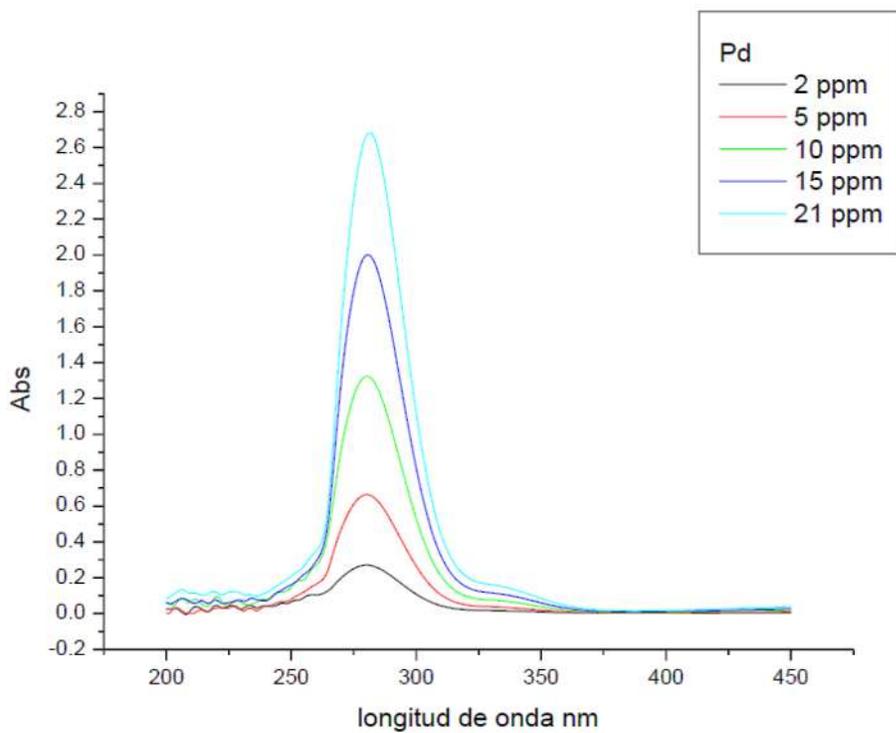


Figura A5. Espectrograma de Pd(II) en HCl 1M. El espectro nos muestra la longitud de onda donde se alcanza un punto máximo de absorción que es de 281.2 nm en el cual se hacen las mediciones.

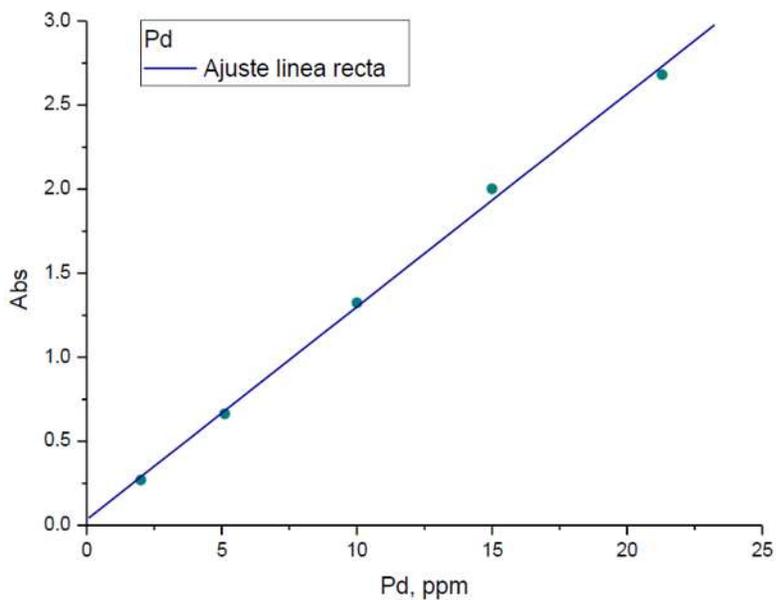


Figura A6. Curva de calibración: $Abs = 0.1266 [Pd(II)] + 0.0351$ $r = 0.9989$

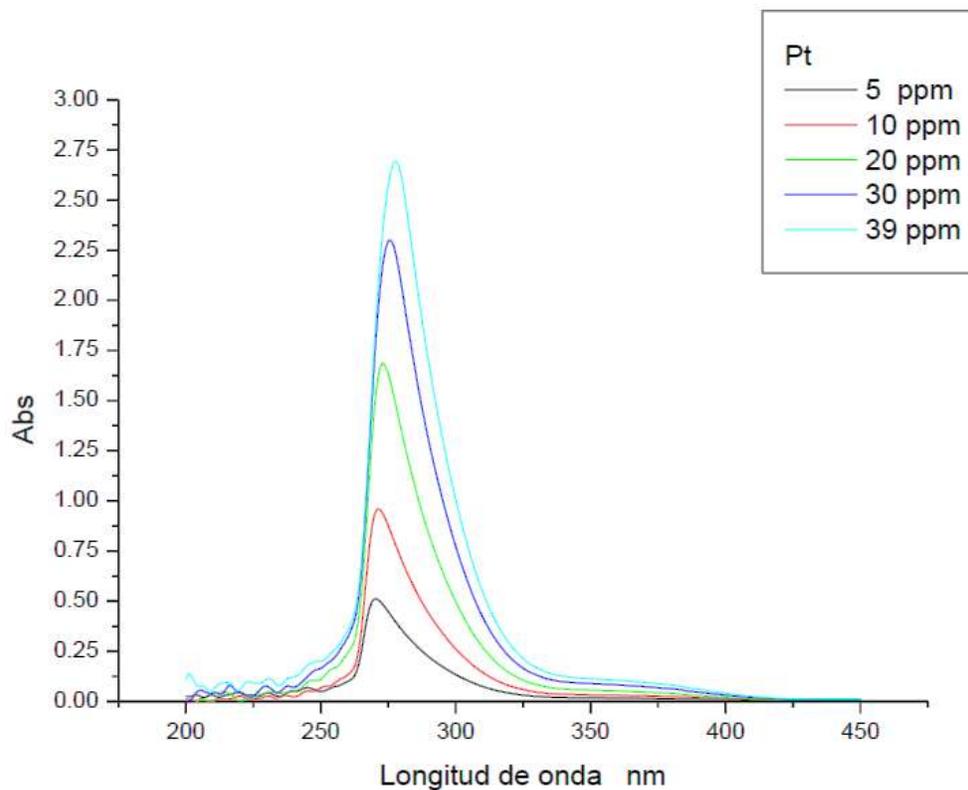


Figura A7. Espectrograma de Pt(II) en HCl 1M. El espectro nos muestra la longitud de onda donde se alcanza un punto máximo de concentración que es de 273 nm en el cual se hacen las mediciones.

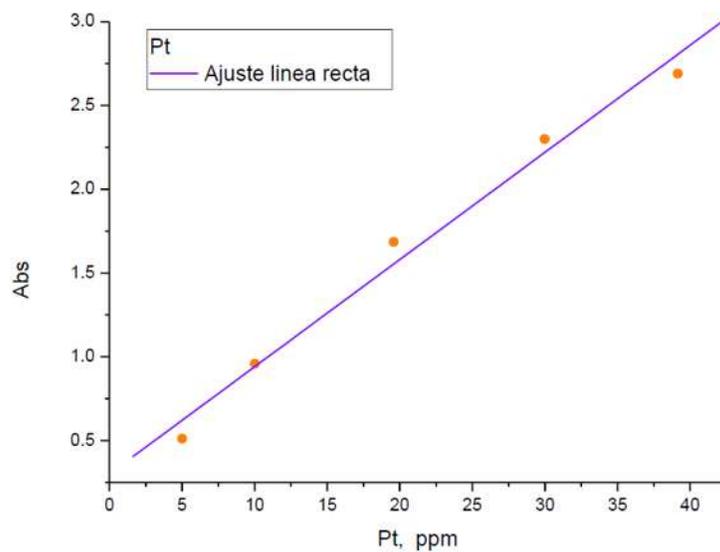


Figura A8. Curva de calibración (II). $Abs = 0.06399 [Pt(II)] + 0.30$ $r = 0.9924$.