

00577
2

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**



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

**Transporte de Hg(II) a través de Membranas
Poliméricas usando Compuestos Sulfurados
como Acarreadores**

T E S I S

**PARA OPTAR POR EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS QUÍMICAS
(QUÍMICA ANALÍTICA)**

P R E S E N T A

FLORA EMPERATRIZ MERCADER TREJO

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

A circular stamp with a double-line border is located in the bottom left corner of the page.

**Ciencias
Químicas**

MÉXICO, D F

2002



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE	Dra Luz Elena Vera Ávila
VOCAL	Dr. Juan Antonio Guardado Pérez
SECRETARIO	Dra Ma Aurora Armienta Hernández
PRIMER SUPLENTE	Dra Ofelia Morton Bermea
SEGUNDO SUPLENTE	Dr. Eduardo Rodríguez de San Miguel Guerrero

LUGAR DONDE SE DESARROLLÓ EL TRABAJO:

Laboratorio 113, División de Estudios de Posgrado, Facultad de Química, UNAM

ASESOR


Dra. Josefina de Gyves Marciniak

SUSTENTANTE


Q en A Flora Emperatriz Mercader Trejo

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a las siguientes instituciones que hicieron posible la realización de este trabajo:

Universidad Nacional Autónoma de México, UNAM

Centro Nacional de Metrología, CENAM, por el apoyo otorgado bajo el programa de Sistema de Desarrollo Profesional (SIDEPRO)

Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, CONACyT, por la beca otorgada durante el periodo de duración de la maestría (2000-2002)

Así mismo se agradece el apoyo económico de los siguientes proyectos:

DGAPA-UNAM IN 106000
CONACYT 38061-U

Al M en C Raúl Herrera Basurto, por los análisis en MEB, realizados en el Laboratorio de Microscopía Electrónica de Barrido, DIM-ESIQIE-IPN

A Guillermina González Mancera del Departamento de Metalurgia de la Facultad de Química, UNAM, quien llevó a cabo algunos de los estudios por MEB

• Dirección General de Bibliotecas •
UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el
contenido de mi trabajo recepcional
NOMBRE: Flora Emperatriz
Mercader Trejo
FECHA: 18-NOV-2002
E M A



Partes de este trabajo fueron presentados en los siguientes congresos:

Influencia de la naturaleza de la fase de recuperación en el transporte de Hg(II) a través de membranas líquidas soportadas F. Mercader, J. de Gyves y E. Rodríguez de San Miguel XVI Congreso Nacional de Química Analítica, Querétaro, Qro , 15-17 de agosto de 2001

Extracción de Hg(II) mediante membranas poliméricas de inclusión (MPI) con Cyanex 471X como acarreador F. Mercader Trejo, E. Rodríguez de San Miguel, J. de Gyves Marciniak XXV Congreso Latinoamericano de Química, 22-26 de septiembre de 2002, Cancún, Q. Roo, México

CONTENIDO

I. RESUMEN	6
II. INTRODUCCIÓN	8
1. ANTECEDENTES	8
1.1 Fuentes Naturales de Mercurio	8
1.2 Fuentes Antropogénicas de Mercurio	9
1.3 Métodos de Separación y Recuperación de Mercurio	10
2. OBJETIVOS	12
2.1 Objetivo General.....	12
2.2 Objetivos Específicos	12
III. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	13
1. MEMBRANAS	13
1.1 Definición de Membrana	13
1.2 Clasificación de las Membranas	14
1.2.1 Membranas Líquidas	14
1.2.2 Membranas Poliméricas	16
1.3 Tipos de Transporte en Membranas	18
1.3.1 Transporte Pasivo.....	18
1.3.2 Transporte Facilitado	19
1.3.3 Transporte Activo	19
2. PROCESOS DE EXTRACCIÓN	22
2.1 Extractantes Estudiados	22
2.1.1 Cyanex 471 X	22
2.1.2 ω -Tiocaprolactama.....	24
2.2 Papel de los Diluentes en las Extracciones	25
2.2.1 Diluentes Donadores.....	25
2.2.2 Diluentes Receptores	26
2.2.3 Número de Gutmann	26
2.2.4 Fuerza Receptora de los Diluentes	26
2.3 Plastificante	28
3. TÉCNICA DE MEDICIÓN	29
IV PARTE EXPERIMENTAL	31
1. EQUIPOS	31
2. REACTIVOS	31
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	32
3.1 Extracción de Hg(II) con Cyanex 471X	32
3.1.1 Extracción líquido-líquido	32
3.1.1.1 Influencia de la naturaleza del disolvente.....	34
3.1.1.2 Efecto de la Concentración de Cyanex 471X	36
3.1.2 Extracción con Membranas Líquidas Soportadas (MLS)	37
3.1.2.1 Preparación de las MLS	37
3.1.2.2 Transporte de Hg(II) a través de MLS con Cyanex 471X	38

3.1.3 Estudios de Sorción. Extracción Membrana-Líquido	40
3 1 3 1 Tiempo de agitación.....	40
3 1 3 2 Efecto de la Concentración de Cyanex 471X.....	41
3.1.3.3 Efecto del pH.....	43
3.1.4 Extracción con Membranas Poliméricas de Inclusión (MPI)	43
3 1 4 1 Preparación de las Membranas Poliméricas de Inclusión.....	43
3 1 4 2 Composición de la MPI.....	44
3 1 4 3 Composición de la Disolución de Recuperación.....	47
3.1.4.4 Composición de la Disolución de Alimentación.....	49
3.1.4.5 Selectividad de las MPI con Cyanex 471 X.....	51
3.1.4.6 Estabilidad de las MPI con Cyanex 471X.....	52
3.1.4.7 Caracterización de las MPI con Cyanex 471X mediante Microscopía de Barrido con Electrones (MBE).....	54
3.1.5 Transporte de Hg(II) a través de MPI con Cyanex 471X	55
3.2 Extracción de Hg(II) con ω-tiocaprolactama	59
3.2.1 Extracción con Membranas Líquidas Soportadas (MLS)	59
3 2 1 1 Preparación de las MLS.....	59
3 2 1 2 Elección de la solución de recuperación.....	59
3.2.2 Extracción con Membranas Poliméricas de Inclusión (MPI)	63
3.2.2.1 Composición de la Membrana.....	63
3 2 2 2 Composición de la Fase de Alimentación.....	65
3 2 2 3 Selectividad.....	66
3 2 2 4 Estabilidad de las MPI con ω -tiocaprolactama.....	69
3.2.2.5 Caracterización de las MPI con ω -tiocaprolactama mediante Microscopía de Barrido con Electrones (MBE).....	70
3.2.3 Modelo para el Transporte de Hg(II) a través de MPI con ω-tiocaprolactama	71
V. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS	76
V.1 CONCLUSIONES	76
V.2 PERSPECTIVAS	78
VI. REFERENCIAS	79

LISTA DE FIGURAS

Figura II.1. Principales Usos Industriales del Mercurio	9
Figura III.1. Representación esquemática de un sistema de dos fases separadas por una membrana	13
Figura III.2 Membrana Líquida de Emulsión	15
Figura III.3 Diagrama Esquemático de una Membrana Líquida de Bulto	15
Figura III.4 Diagrama Esquemático de una Membrana Líquida Soportada (MLS)	16
Figura III.5 Estructuras de algunos de los compuestos usados para la elaboración de MPI	17
Figura III.6 Tipos fundamentales de transporte en las membranas. a) Transporte pasivo, b) Transporte facilitado, c) Transporte activo	18
Figura III.7 Perfil de la variación de la concentración de la especie S con respecto al tiempo para un modelo de transporte pasivo	19
Figura III.8 Perfil de la variación de la concentración de la especie S con respecto al tiempo para un modelo de transporte activo	20
Figura III.9 Modelos de Transporte Activo. a) Contra-transporte, b) co-transporte c) Con reacción acoplada	20
Figura III.10 Estructura química del Cyanex 471X	22
Figura III.11 Estructura química de la ω -Tiocaprolactama	24
Figura III.12 Diagrama esquemático del FIAS-100	30
Figura IV.1 Diagrama de distribución de especies para las condiciones en la fase de alimentación (Hg(II) 0.1 mM, HCl 0.01M)	34
Figura IV.2 Diagrama de Distribución de especies. Hg(II) 0.01 mM, HCl 1M	36
Figura IV.3 Efecto de la concentración de Cyanex 471X en la extracción de Hg(II). Fase acuosa: Hg(II) 0.1 mM y HCl 1 M, tiempo de agitación: 15 min	36
Figura IV.4 Efecto de la concentración de Cyanex 471X en la extracción de Hg(II). Fase acuosa: Hg(II) 0.1 mM y HCl 0.01 M, tiempo de agitación: 15 min	37
Figura IV.5 Diagrama esquemático de la celda de permeación utilizada en los experimentos de extracción de Hg(II) con membranas	38
Figura IV.6 Transporte de Hg(II) a través de MLS. Alimentación: Hg(II) 0.1 mM, HCl 0.01M Recuperación: NaCl 0.05 M, pH 12.3	38
Figura IV.7 Diagrama de distribución de especies para las condiciones en la fase de recuperación (NaCl 0.05 M, pH 12.3)	39
Figura IV.8 Esquema del transporte de Hg(II) a través de las MLS con Cyanex 471X. Alimentación: Hg(II) 0.1 mM, HCl 0.01M Recuperación: NaCl 0.05 M, pH 12.3	39
Figura IV.9. Variación del % de E de Hg(II) con respecto al tiempo de agitación. Fase acuosa: Hg(II) 0.1 mM y HCl 0.01 M, Composición de la membrana: 0.03 g de TAC, 0.06 g de NPOE, 0.01 g de Cyanex 471X	41
Figura IV.10. Variación del log D con respecto al log [Cyanex 471X]. Fase acuosa: Hg(II) 0.1 mM y HCl 0.01 M.	42
Figura IV.11. Variación del log D con respecto al pH. Fase acuosa Hg(II) 0.1 mM, cloruros 0.01 M	43
Figura IV.12 Efecto de la cantidad de Cyanex 471X en MPI sobre la extracción de Hg(II) en la fase de alimentación Alimentación: Hg(II) 0.1 mM, HCl 0.01M. Recuperación: NaCl 0.05 M, pH 12.3	45

Figura IV.13 Efecto de la cantidad de Cyanex 471X en MPI sobre el transporte de Hg(II) en la fase de recuperación. Alimentación: Hg(II) 0.1 mM, HCl 0.01M. Recuperación: NaCl 0.05 M, pH 12.3	45
Figura IV.14 Variación de la permeabilidad en función de la cantidad de NPOE en MPI Alimentación: Hg(II) 0.1 mM, HCl 0.01M. Recuperación: NaCl 0.05 M, pH 12.3	46
Figura IV.15 Transporte de Hg(II) a través de MPI con Cyanex 471X: Hg(II) 0.1 mM, HCl 0.01M. Recuperación: NaCl 0.05 M, pH 12.3	47
Figura IV.16 Variación de la Permeabilidad con respecto a la concentración de NaCl. Alimentación: Hg(II) 0.1 mM, HCl 0.01M. Recuperación: NaCl (variable), pH 12.3	48
Figura IV.17 Efecto del pH de la solución de recuperación en el transporte de Hg(II) a través de MPI con Cyanex 471 X a) Fase de alimentación, b) Fase de recuperación	48
Figura IV.18 Efecto de la concentración de HCl en la fase de alimentación sobre el transporte de Hg(II) a través de MPI con Cyanex 471 X a) Fase de alimentación, b) Fase de recuperación	50
Figura IV.19 Variación de la permeabilidad en las fases de alimentación y recuperación con respecto a la concentración de Hg(II)	50
Figura IV.20 Transporte competitivo de Hg(II) y Au(III) a través de MPI con Cyanex 471X Alimentación: Hg(II) 0.1mM, Au(III) 0.1 mM, HCl 1M. Recuperación: NaCl 0.2M, pH 12.3	51
Figura IV.21 Diagrama de distribución de especies Condiciones en alimentación: Au(III) 0.1 mM, HCl 1M	52
Figura IV.22 Transporte competitivo de Hg(II) y Cu(II) a través de MPI con Cyanex 471X. Alimentación: Hg(II) 0.1mM, Cu(II) 0.1 mM, HCl 0.01M. Recuperación: NaCl 0.2 M, pH 12.3	53
Figura IV.23 Estabilidad de las MPI con Cyanex 471X Alimentación: Hg(II) 0.1mM, HCl 0.01M. Recuperación: NaCl 0.2 M, pH 12.3	53
Figura IV.24 Imagen del corte transversal de una MPI nueva con Cyanex 471X como acarreador.	54
Figura IV.25 Imagen del corte transversal de una MPI con Cyanex 471X después del transporte de Hg(II) Alimentación: Hg 0.1mM, HCl 0.01 M. Recuperación: NaCl 0.2 M, pH 12.3.	55
Figura IV.26 Transporte de Hg(II) a través de una MPI compuesta de 0.05 g de NPOE y 0.03 g de TAC Alimentación: Hg 0.1mM, HCl 0.01 M. Recuperación: NaCl 0.2 M, pH 12.3.	56
Figura IV.27 Transporte de Hg(II) a través de una MPI compuesta de 0.01 g de Cyanex 471X y 0.03 g de TAC Alimentación: Hg 0.1mM, HCl 0.01 M. Recuperación: NaCl 0.2 M, pH 12.3.	57
Figura IV.28 Transporte de Hg(II) a través de una MPI compuesta de 0.06 g de NPOE y 0.03 g de TAC Alimentación: Hg 0.1mM, HCl 0.01 M. Recuperación: KI 0.02 M, HCl 0.01 M.	58
Figura IV.29 Re-extracción de Hg(II) utilizando diferentes compuestos Fase acuosa Hg(II) 0.1 mM, HCl 0.01 M, Fase orgánica: ω-tiocaprolactama 0.001 M en diclorobenceno.	60
Figura IV.30 Transporte de Hg(II) a través de MLS con ω-tiocaprolactama Alimentación: Hg(II) 0.1 mM, HCl 0.01 M, Recuperación: KI 0.02 M, HCl 0.01 M	61

Figura IV.31 Esquema del transporte de Hg(II) a través de la MLS con ω -tiocaprolactama. Alimentación: Hg(II) 0.1 mM, HCl 0.01M. Recuperación: KI 0.02 M, HCl 0.01 M.	62
Figura IV.32 Diagrama de distribución de especies para las condiciones existentes en la fase de recuperación (KI 0.02 M, HCl 0.01 M) para el transporte de Hg(II) con MLS y ω -tiocaprolactama como acarreador.	62
Figura IV.33 Fase de Alimentación. Influencia de la concentración de ω -tiocaprolactama sobre el transporte de [Hg(II)]. Alimentación: Hg 0.1 mM, HCl 0.01 M. Recuperación: KI 0.02 M, HCl 0.01 M.	63
Figura IV.34 Fase de Recuperación. Influencia de la concentración de ω -tiocaprolactama sobre el transporte de [Hg(II)]. Alimentación: Hg 0.1 mM, HCl 0.01 M. Recuperación: KI 0.02 M, HCl 0.01 M.	64
Figura IV.35 Transporte de Hg(II) a través de MPI usando ω -tiocaprolactama como acarreador. Alimentación: Hg 0.1 mM, HCl 0.01 M. Recuperación: KI 0.02 M, HCl 0.01 M.	64
Figura IV.36 Fase de Alimentación. Influencia de la concentración de HCl sobre el transporte de [Hg(II)] a través de MPI con ω -tiocaprolactama. Alimentación: Hg 0.1 mM, HCl variable. Recuperación: KI 0.02 M, HCl 0.01 M.	65
Figura IV.37 Fase de Recuperación. Influencia de la concentración de HCl sobre el transporte de [Hg(II)] a través de MPI con ω -tiocaprolactama. Alimentación: Hg 0.1 mM, HCl 0.01 M. Recuperación: KI 0.02 M, HCl variable.	66
Figura IV.38 Transporte de Hg(II) a través de MPI con ω -tiocaprolactama. Alimentación: Hg 0.1 mM, HCl 1 M. Recuperación: KI 0.02 M, HCl 0.01 M.	67
Figura IV.39 Transporte de Au(III) a través de MPI con ω -tiocaprolactama. Alimentación: Au 0.1 mM, HCl 1 M. Recuperación: KI 0.02 M, HCl 0.01 M.	67
Figura IV.40 Transporte competitivo de Hg(II) y Au(III) a través de MPI con ω -tiocaprolactama. Alimentación: Hg(II) 0.1 mM, Au(III) 0.1 mM, HCl 1M. Recuperación: KI 0.02M, HCl 0.01 M.	68
Figura IV.41 Transporte competitivo de Hg(II) y Cu (II) a través de MPI con ω -tiocaprolactama. Alimentación: Hg(II) 0.1 mM, Cu(II) 0.1 mM, HCl 0.01M. Recuperación: KI 0.02M, HCl 0.01 M.	68
Figura IV.42 Estabilidad de las MPI con ω -tiocaprolactama. Alimentación: Hg(II) 0.1 mM, HCl 0.01M. Recuperación: KI 0.02 M, HCl 0.01 M.	69
Figura IV.43 Microfotografía del corte transversal de una MPI nueva con ω -tiocaprolactama como acarreador.	70
Figura IV.44 Microfotografía del corte transversal de una MPI con ω -tiocaprolactama después del transporte de Hg(II). Alimentación: Hg 0.1 mM, HCl 0.01 M. Recuperación: KI 0.02 M, HCl 0.01 M.	71
Figura IV.45 Variación de la permeabilidad en la fase de alimentación con respecto a la concentración de ω -tiocaprolactama para el transporte de Hg(II) a través de MPI.	74
Figura IV.46 Comparación de la variación de la permeabilidad experimental y teórica obtenida mediante el programa Mathcad.	75

I. RESUMEN

En este estudio se presentan nuevas alternativas para la extracción de mercurio, considerado como uno de los elementos más dañinos al medio ambiente. Con este interés se estudiaron dos compuestos sulfurados (bases blandas) como acarreadores para el transporte de Hg(II) (ácido blando) a través de membranas líquidas soportadas y membranas poliméricas de inclusión. Uno de ellos, el sulfuro de trisobutilfosfina, se encuentra disponible comercialmente bajo el nombre de Cyanex 471X, el cual contiene en su estructura un átomo de azufre y uno de fósforo y que ha sido utilizado con éxito para la extracción de metales preciosos. El otro, la 2-tio-oxohexametilenimina (ω -tiocaprolactama) es un extractante novedoso que contiene un átomo de azufre y uno de nitrógeno. Ambos acarreadores han sido empleados con éxito en trabajos previos en la extracción líquido-líquido de Hg(II) de medio cloruros.

Utilizando Cyanex 471X como extractante, se hicieron estudios de extracción líquido-líquido y membrana-líquido, mediante los resultados se logró establecer que la reacción de extracción involucrada se describe mediante el equilibrio $Hg^{2+} + 2Cl^- + 2R \rightleftharpoons \overline{HgCl_2} \cdot 2R$ cuya $K_{ex} = 1.99 \times 10^{16}$. Se estudió su comportamiento en membranas líquidas soportadas (MLS) y en poliméricas de inclusión (MPI). En comparación, el sistema con MPI fue más eficiente, con el cual después de optimizar la composición de la membrana, fase de alimentación y recuperación, se logró transportar $81.2 \% \pm 0.3\%$ de Hg(II) en 220 minutos, bajo las condiciones en alimentación de $[Hg(II)] = 0.01 \text{ mM}$ y $HCl 0.01 \text{ M}$, mientras que en recuperación fueron $NaCl 0.2 \text{ M}$ a $pH 12.3$. Por otro lado, fue posible separar selectivamente al Hg(II) de $Cu(II)$ y $Au(III)$ en relación 1:1 de concentración, en medio cloruro. Debido a la complejidad del sistema por la presencia de un efecto sinérgico del Cyanex 471X con el plastificante de la membrana, no fue posible establecer un modelo de transporte.

Al estudiar a la ω -tiocaprolactama en MLS y MPI se determinó que de estos dos tipos de membrana, solamente con el sistema de MPI se logra tener transporte activo de Hg(II), transportando $85.7 \% \pm 1.7 \%$ de la concentración inicial de Hg(II), en 360 minutos. Dichos resultados se obtuvieron después de optimizar la composición de la membrana, fase de alimentación y recuperación, determinando que las mejores condiciones en alimentación fueron de $[Hg(II)] = 0.1 \text{ mM}$, $HCl 0.01 \text{ M}$ y en recuperación $KI 0.02 \text{ M}$, $HCl 0.01 \text{ M}$. Con este sistema es posible separar selectivamente al Hg(II) de $Cu(II)$ y $Au(III)$ en medio cloruro, en relación 1:1 de concentración. El modelo de transporte propuesto, explica el comportamiento difusivo a través de la capa acuosa, sin embargo, los datos experimentales no fueron suficientes para demostrar su aplicación en la difusión a través de la fase orgánica (membrana).

La caracterización por microscopía de barrido con electrones proporcionó evidencia de la homogeneidad de las MPI en cuanto a la distribución del acarreador en ambos sistemas, y de la estabilidad (mínima pérdida del extractante) después de someterlas al transporte. El espesor de las membranas con Cyanex 471X fue de $20 \mu\text{m}$, mientras que para las de ω -tiocaprolactama fue de $18 \mu\text{m}$.

ABSTRACT

In this work new alternatives for the extraction of mercury are presented. It is well known that mercury is considered as one of the most dangerous polluting element from an environmental point of view. The use of sulfur containing compounds as carriers was studied for Hg(II) transport through supported liquid membranes and polymeric inclusion membranes. These compounds are considered as "soft bases" with high affinity to metallic ions classified as "soft acids", as Hg(II). The two carriers studied, which previously had been successfully used in the liquid-liquid extraction of Hg(II) in chloride medium by other authors, were:

- Triisobutylphosphine sulfide, commercially known as Cyanex 471X, is considered a solvating extractant with low aqueous solubility, it has been used for precious metals extraction
- 2-thiooxohexamethyleneimine (ω -thiocaprolactam), a novel extractant containing both sulfur and nitrogen in its structure.

Liquid-liquid and membrane-liquid studies were performed using Cyanex 471X as extractant. The results obtained, allowed to establish the extraction equilibrium involved: $Hg^{2+} + 2Cl^- + 2R \rightleftharpoons HgCl_2 \cdot 2R$ with $K_{ex} = 1.99 \times 10^{16}$. This compound was studied in supported liquid membranes (SLMs) and polymer inclusion membranes (PIMs). Comparing them, the PIM system was more efficient. After optimizing the membrane composition and feed and strip phases, 81.2 % \pm 0.3% of Hg(II) was transported in 220 minutes following the experimental conditions: feed (0.01 mM Hg(II), 0.01 M HCl) and strip (0.2 M NaCl, pH 12.3). The selective separation of Hg(II) from Cu(II) and Au(III) in 1:1 concentration ratio was achieved in chloride medium. The complexity of the system due to a synergistic effect observed between Cyanex 471X and the plasticizer did not allow to establish a simple transport model.

ω -Thiocaprolactam was studied in SLMs and PIMs. Active transport for Hg(II) was only achieved with the PIM system, transporting 85.7 % \pm 1.7 % in 360 minutes. These results were obtained after optimizing the membrane, feed and strip composition, which were: feed (0.01 mM Hg(II), 0.01 M HCl) and strip (0.02 M KI, 0.01 M HCl). With this system, it was possible to carry out the selective separation of Hg(II) from Cu(II) and Au(III) in 1:1 concentration ratio. A model of transport was established which explains the diffusive behavior through the aqueous phase, however the experimental data were not enough to demonstrate its application for the diffusion through the organic phase (membrane).

Electron scanning microscopy PIM characterization gave homogeneity evidence of the carrier distribution in both systems, no carrier significant losses were observed after the transport experiments. The Cyanex 471X membrane thickness was 20 μ m and for ω -thiocaprolactam 18 μ m.

II. INTRODUCCIÓN

1. ANTECEDENTES

El mercurio es considerado como uno de los elementos más tóxicos que pueden presentarse en el ambiente. A lo largo de la historia, se han reportado casos de *envenenamiento masivo debidos a las descargas de residuos industriales en receptores naturales*, siendo el más difundido el conocido como "la enfermedad de Minamata" en Japón¹

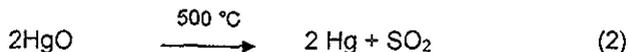
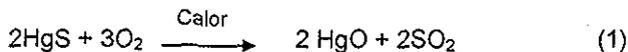
El mercurio se encuentra en el medio ambiente por causas naturales o como consecuencia de actividades antropogénicas. A continuación se describen algunas de las principales fuentes de este metal.

1.1 Fuentes Naturales de Mercurio

El mercurio es uno de los pocos metales que es líquido a temperatura ambiente, siendo 15.5 veces más denso que el agua. Tiene alta volatilidad: el aire que está en equilibrio con mercurio líquido contiene 14 mg de Hg por m³ de aire a 20 °C.

El mercurio es considerado como un elemento localizador, altas concentraciones de mercurio en forma de vapor en la atmósfera, o en el aire atrapado en el suelo, es un indicio de la presencia de minerales de Pb, Zn, Cu y Ag.

La mayoría de los compuestos de mercurio son altamente volátiles, aún el sulfuro mercúrico, cinabrio (HgS), que es el principal mineral de mercurio. El cinabrio es reducido fácilmente a la forma metálica por calentamiento en el aire (ecuaciones 1 y 2).²



México se encuentra dentro de los principales productores de mercurio a nivel mundial. Existen registros de extracción de mercurio desde 1891, habiéndose alcanzado un máximo de 1118 toneladas en 1942. A partir de esta fecha la producción disminuye y en 1994 México produjo solamente 11 toneladas, lo que representó el 0.5 % de la producción mundial.³ Las minas de cinabrio en México se encuentran localizadas en la Sierra Gorda, Pachuca, Taxco, Guanajuato, San Luis Potosí y Zacatecas, principalmente.⁴

1.2 Fuentes Antropogénicas de Mercurio

Aprovechando sus propiedades fisicoquímicas, el mercurio ha sido utilizado por los humanos durante varios miles de años. La Figura II.1 muestra los principales usos industriales del mercurio a nivel mundial, donde puede observarse que el primer lugar lo ocupa la industria productora de termostatos e interruptores eléctricos⁵

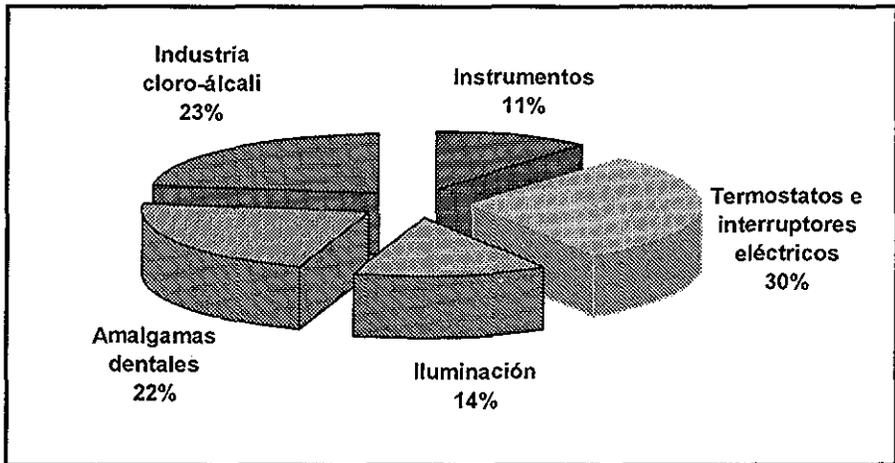


Figura II.1. Principales Usos Industriales del Mercurio

Por otro lado está la industria productora de cloro e hidróxido de sodio y potasio. Estos productos se obtienen a partir de la electrólisis de la salmuera, usando celdas de mercurio en donde el cátodo está formado de mercurio elemental. Una celda típica de 30 m² contiene hasta 5000 kg de Hg, el cual es recirculado en un sistema cerrado y re-utilizado de manera indefinida. Sin embargo, debido a circunstancias de operación existen pérdidas de 150-250 g de Hg por kg de cloro producido. Por tal razón, la industria del cloro-álcali es una fuente potencial de contaminación ambiental por mercurio.

La industria del papel utiliza compuestos orgánicos de mercurio en su proceso, y la mayoría de los residuos son descargados en cuerpos receptores acuáticos. El mercurio también es liberado al ambiente como parte del proceso de recuperación de minerales. Algunos compuestos orgánicos del mercurio son utilizados como bactericidas y fungicidas en la industria de las pinturas.

El mercurio es utilizado en laboratorios comerciales, hospitales y clínicas dentales en diferentes formas dentro de las que se incluyen: drogas, reactivos, preparaciones dentales, desinfectantes y soluciones esterilizadoras. En instrumentos de medición como barómetros, manómetros, termómetros, porosímetros, coulombímetros entre otros⁶.

Los usos del mercurio en México tienen un comportamiento similar a lo reflejado por la Figura II.1, aunque el primer lugar lo ocupa la industria del cloro-álcali. A pesar de

que la tendencia mundial es hacia la búsqueda de nuevas alternativas para el reemplazo del uso de mercurio⁷, en México aún existen tres productores de cloro y sosa cáustica que utilizan celdas de mercurio. La producción de compuestos químicos inorgánicos consume alrededor de dos toneladas de Hg como materia prima. Un dato alentador revela que el consumo nacional de Hg para la producción de lámparas eléctricas ha disminuido en más del 53 %³.

Actualmente México forma parte de la Comisión para la Cooperación Ambiental como resultado del tratado con los países de América del Norte (Canadá, Estados Unidos Americanos y México) donde se establece la cooperación para facilitar la conservación, protección y recuperación del ambiente en sus territorios, y donde uno de los contaminantes considerados como prioritarios es el mercurio³. De hecho, se han realizado actividades de rehabilitación de sitios contaminados en el país como son depósitos de jales de plantas beneficiadoras de minerales, en los cuales se han llegado a reportar concentraciones hasta 180 gramos por tonelada.

1.3 Métodos de Separación y Recuperación de Mercurio

Debido a los riesgos que implica la descarga en el medio ambiente de residuos industriales que contienen mercurio, se han desarrollado diferentes métodos de separación y recuperación de mercurio. Dentro de los tradicionales se encuentran la calcinación y condensación, precipitación, adsorción en carbón activado⁸, intercambio iónico⁹ y la ultrafiltración¹⁰. Asimismo, la extracción líquido-líquido ha sido usada ampliamente para este fin. Los extractantes más utilizados son los que tienen átomos de azufre en su molécula debido a que son considerados como "bases blandas" con alta afinidad hacia iones metálicos clasificados como "ácidos blandos" como el Hg(II).¹¹ T. Sato et. al. utilizaron el dihexilsulfuro y dihexilsulfóxido disueltos en benceno para la extracción de mercurio(II) de soluciones con ácido clorhídrico, el equilibrio se alcanzó después de 10 minutos de agitación¹². K. Inoue et al. sintetizaron los extractantes 2-etil-2-(isobutilmetil) butanotiol (EIBTMBT), 3,3-dietiltioetano (DETE) y el 3,3-di-butiltioetano (DBTE), y evaluaron su comportamiento en la extracción de Hg(II) de medios cloruros comparándolo con un extractante comercial (di-hexilsulfuro, DHS), todos los extractantes fueron disueltos en dicloroetano. Las extracciones se realizaron a temperatura controlada (303 K) agitando durante más de 5 horas para alcanzar el equilibrio. Los autores encontraron que mediante el EIBTMBT, el mercurio es extraído por la formación de un quelato de relación 1:2 (metal:extractante) con constante de extracción $K_e = 5.4 \times 10^6$. Mientras que los demás extractantes actúan por el mecanismo de solvatación formando complejos 1:2:2 (metal: ión cloruro: extractante) de acuerdo con la siguiente reacción: $HgCl_4^{2-} + 2S = HgCl_2S_2 + 2Cl^-$ cuyo valor de constante de extracción fue $K_e = 2.3$. G. Zuo y M. Muhammed estudiaron la extracción de Hg(II) de soluciones de ácido clorhídrico utilizando extractantes derivados de la tiourea (noniltiourea NTH, dodeciltiourea DTH, benciltiourea BTH, dinoniltiourea DNTH y diociltiourea DOTHT)¹³. Encontraron que con estos reactivos la cinética de la extracción fue muy rápida, alcanzando el equilibrio en 2 minutos. También evaluaron el efecto del sustituyente hidrocarbonado sobre la cinética de extracción, observando que con los reactivos de cadena alifática, se llega al equilibrio más rápidamente que con los compuestos

arílicos. Con respecto al mecanismo de extracción, observaron que es independiente de la concentración de H^+ y que disminuye al incrementar la concentración de HCl en la fase acuosa. Lo anterior los llevó a concluir que la extracción con estos reactivos se realiza mediante solvatación, lo cual está de acuerdo con trabajos previos donde utilizaron otros reactivos sulfurados. También evaluaron la selectividad de los extractantes hacia el $Hg(II)$ en presencia de $Zn(II)$ y $Cd(II)$, encontrando el siguiente orden $NTH > DTH > BTH > DNTH \approx DOTH$. Los reactivos BTH , $DNTH$ y $DOTH$ no mostraron selectividad para Hg contra Cd o Zn .

El Cyanex 471X (sulfuro de triisobutil fosfina) fue usado como extractante para la recuperación de $Hg(II)$ de medios cloruros¹⁴. Los experimentos mostraron que el equilibrio de extracción se alcanza antes de los 5 minutos de agitación, aunque para el estudio se agitó durante 15 minutos para garantizar el equilibrio. Dentro de las variables analizadas se encuentran: el efecto de la concentración de ácido clorhídrico, concentración del extractante, concentración del ión metálico, naturaleza del diluyente y estudios de re-extracción con diferentes compuestos. Recientemente, la ω -tiocaprolactama disuelta en cloroformo fue utilizada por Nuñez et al en la extracción líquido-líquido de $Hg(II)$ de medios ácidos de nitratos, cloruros y percloratos¹⁵. En todos los medios estudiados, el equilibrio de extracción fue rápido necesitando solamente 5 minutos de agitación para alcanzarlo. A relaciones altas de metal:extractante (1:10) el % de extracción disminuye en el siguiente orden de acuerdo con el medio: cloruros > nitrato = perclorato, mientras que a bajas relaciones (1:50, 1:100) el porcentaje de extracción no depende del medio utilizado. También evaluaron la selectividad del extractante para $Hg(II)$ en presencia de $Cd(II)$, $Cu(II)$ y $Ag(I)$ en HNO_3 en el intervalo de pH de 0-3. Los resultados mostraron que el $Cd(II)$ no es extraído, el $Cu(II)$ presenta una cinética de extracción más lenta que el $Hg(II)$ requiriendo tiempos de agitación mayores (20 minutos) para extraerlo cuantitativamente, y que la cinética de la plata es muy rápida, extrayéndose cuantitativamente en el intervalo de pH estudiado.

Sin embargo, es bien conocido que la extracción líquido-líquido presenta desventajas tales como: alto consumo de diluentes orgánicos, formación de emulsiones, dificultad de automatización entre otras. Es por ello que la búsqueda de nuevos métodos de separación, recuperación y concentración para el $Hg(II)$ sigue siendo un tema de investigación de gran importancia. La tecnología de separación de iones metálicos por medio de membranas es una alternativa que se ha utilizado recientemente debido a que presenta ciertas ventajas sobre otros métodos de separación como son: separaciones limpias, alta selectividad, bajos costos de operación, posibilidad de realizar las operaciones de extracción y re-extracción en una sola etapa, facilidad de automatización^{16,17}. En los últimos años, se han reportado algunos trabajos para la separación de mercurio utilizando membranas con extractantes de diferentes tipos. Así por ejemplo, E. Bacon y M. Kirch estudiaron el transporte competitivo de los metales pesados tóxicos, plomo, mercurio y cadmio por ligandos macrocíclicos a través de membranas líquidas de emulsión. Los investigadores realizaron estudios de transporte con cada uno de los metales en forma individual, y posteriormente con los tres juntos. Dentro de los mejores resultados para mercurio lograron 90 % de transporte después de 10 horas de agitación, y dependiendo de las condiciones en la solución de recuperación, es posible separarlo de los demás metales.¹⁸ R. Izatt et

at, diseñaron diferentes acarreadores macrocíclicos y los utilizaron para la separación de mezclas binarias de cationes (Hg^{2+} , Tl^+ , Ag^+ , Sr^{2+} , Cd^{2+} o Pb^{2+}) con membranas líquidas de emulsión en soluciones con ácido nítrico^{19,20,21}. I. Ikeda et. al. utilizaron un tipo de membrana líquida elaborada a partir de polibutadieno o polibutadieno modificado y éter o-nitrofeniloctílico, logrando transportar aproximadamente un 30% de la concentración inicial de mercurio (II) en 24 horas²². Las membranas líquidas de bullo fueron utilizadas por H. Parham y M. Shamsipur para el transporte selectivo de mercurio de medios con nitritos utilizando compuestos corona, obteniendo un $94.2 \pm 1.3\%$ de transporte de Hg en 2.5 horas²³. El mismo tipo de membrana y de compuestos fueron utilizados por A. Jabbari et. al. para evaluar el efecto en el transporte de Hg(II), de la adición de tiocianato a la fase de alimentación²⁴.

En el presente trabajo se desarrolló un nuevo sistema de separación de Hg(II) de medios cloruros (0.01-1M) utilizando dos tipos diferentes de membranas: líquidas soportadas y poliméricas de inclusión (MPI), consideradas éstas últimas, por su naturaleza, como más estables. Se ensayaron dos tipos de extractantes, uno comercial (Cyanex 471X) y otro novedoso (ω -tiocaprolactama) con el objeto de evaluar su comportamiento a nivel de membrana. Como se mencionó anteriormente, éste último fue estudiado en un trabajo previo mediante extracción líquido-líquido, observándose que es posible extraer cuantitativamente al Hg(II) en medio de HCl (0.01- 1 M) usando cloroformo como diluyente. Asimismo, se llevaron a cabo estudios pertinentes para proponer los posibles modelos de transporte para optimizar el comportamiento de los procesos a base de MPI.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo General

Desarrollar y optimizar un sistema de transporte de Hg(II) a través de membranas poliméricas usando compuestos sulfurados como agentes acarreadores.

2.2 Objetivos Específicos

- Estudiar la eficiencia del transporte de Hg(II) mediante membranas líquidas soportadas y poliméricas de inclusión.
- Evaluar el comportamiento de la ω -tiocaprolactama (ω -TCL) y del Cyanex 471X como agentes acarreadores.
- Evaluar la selectividad de las membranas poliméricas con ambos acarreadores.
- Optimizar las condiciones de recuperación del Hg(II) a través de membranas poliméricas.
- Proponer en primera aproximación los posibles equilibrios involucrados en el transporte de Hg(II) en membranas poliméricas de inclusión.

III. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

1. MEMBRANAS

1.1 Definición de Membrana

En un proceso de separación con membranas, éstas representan la parte central, las cuales de manera muy general pueden definirse como una barrera permselectiva colocada entre dos fases. En la Figura III.1 se muestra una representación esquemática de un proceso de separación con membrana.²⁵

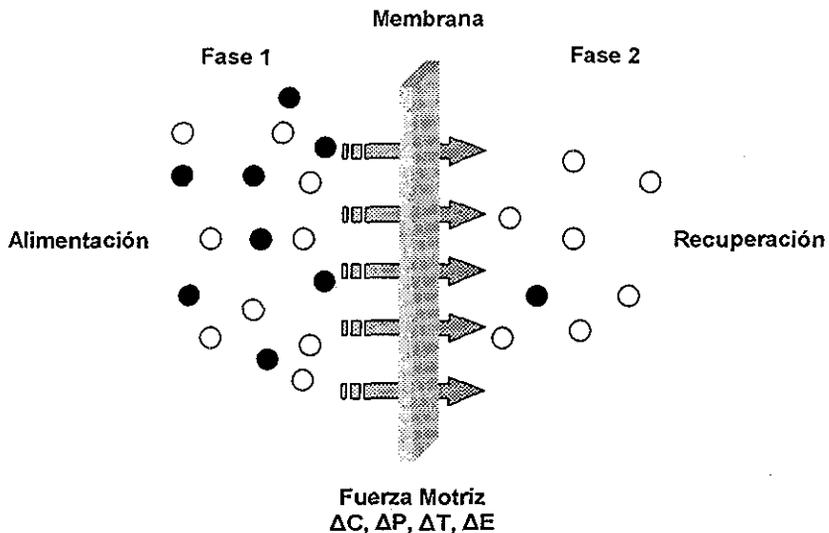


Figura III.1 Representación esquemática de un sistema de dos fases separadas por una membrana

La fase 1 es considerada como la de alimentación, mientras que la fase 2 es la de recuperación. La separación se lleva a cabo debido a que la membrana tiene la habilidad de transportar más fácilmente un componente que otro desde la mezcla de alimentación

El movimiento de las especies a través de la membrana es causado por una o más fuerzas motrices las cuales son generadas a partir de un gradiente de potencial químico o eléctrico ²⁶

1.2 Clasificación de las Membranas

Las membranas se han clasificado de diferentes formas de acuerdo con varios puntos de vista, dentro de los cuales se encuentran, la naturaleza, su función y estructura. De éstos, la estructura es muy importante para entender el mecanismo de separación y permeación de las moléculas que pasan a través de las membranas.²⁷ De acuerdo con su estructura, se pueden clasificar en:

- *Asimétricas*: consisten de una membrana no porosa y delgada en la superficie y una capa de soporte poroso en el interior. También son conocidas como membranas compuestas
- *Simétricas*: este tipo de membranas tienen simetría perpendicular a la superficie de la membrana, pueden ser porosas o no porosas

Es necesario distinguir entre membranas porosas y no porosas, ya que cada una de ellas tiene características y aplicaciones distintas.²⁸

- *Porosas*: este tipo de membranas contienen poros fijos de diferentes tamaños de acuerdo con su aplicación. En técnicas de separación con membranas porosas, los líquidos de cada una de las fases, están conectados físicamente a través de los poros. Este tipo de membranas se utilizan en ultrafiltración, microfiltración, diálisis y microdiálisis entre otras aplicaciones. Sin embargo, las técnicas con este tipo de membranas, no son consideradas estrictamente como técnicas de extracción.²⁸
- *No porosas*: una membrana no porosa es una fase líquida o sólida (ej. polimérica) que se coloca entre otras dos fases, las cuales por lo general son líquidas y en algunas ocasiones gaseosas.²⁸ Dentro de esta clasificación se encuentran las membranas líquidas y las poliméricas de las cuales se da una explicación más amplia a continuación.

1.2.1 Membranas Líquidas

Dependiendo si están formadas solamente por fases líquidas o si está involucrado un soporte polimérico, las membranas líquidas pueden dividirse en dos categorías.²⁹

- *Membranas líquidas no soportadas (N-MLS)*, dentro de este tipo se encuentran las siguientes:
 - Membranas líquidas de emulsión (MLE), en las cuales con la ayuda de un surfactante, se pueden crear emulsiones relativamente estables formadas de una primera fase acuosa (fase de alimentación), una fase orgánica con el acarreador (fase de la membrana) y una segunda fase acuosa (fase de recuperación)³². Este sistema consta de una membrana muy delgada con un área superficial inmensa, lo que

ocasiona un transporte rápido. La Figura III 2 muestra un diagrama esquemático de una MLE³⁰.

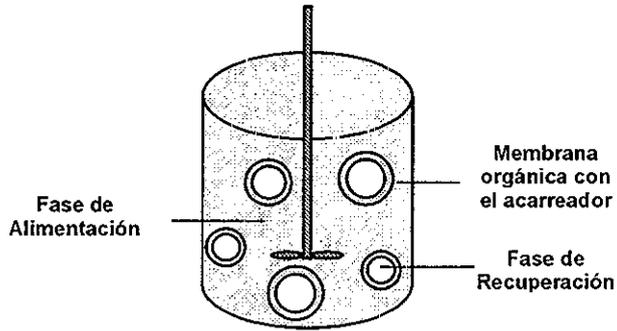


Figura III.2 Membrana Líquida de Emulsión

- Membranas líquidas de bulto (MLB), consisten de una membrana líquida orgánica y un acarreador, los cuales forman una barrera entre dos soluciones acuosas (fase de alimentación y recuperación) que tienen diferente concentración de la especie que se quiere transportar y, por lo general, diferente composición química. Los acarreadores modifican la permeabilidad de la especie y facilitan la difusión selectiva a través de la membrana.³¹ El espesor de la capa de difusión es del orden de 50-500 μm ³². En la Figura III 3 se encuentra una de las configuraciones utilizadas para las MLB³¹

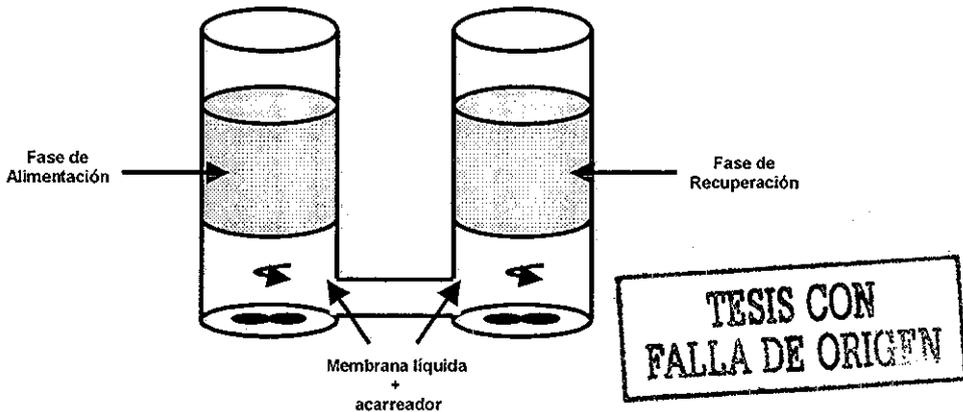


Figura III.3 Diagrama Esquemático de una Membrana Líquida de Bulto

- *Membranas líquidas soportadas (MLS)*, consisten de una solución orgánica que contiene al acarreador, la cual se impregna sobre un soporte polimérico poroso, separando las fases de alimentación y recuperación (Figura III.4). Por lo regular el soporte es un polímero hidrofóbico como el polietileno, polipropileno, politetrafluoroetileno o polisulfona. El material de soporte debe ser químicamente compatible con todas las fases presentes, esto incluye a la alimentación, diluyente y acarreador, y recuperación. Los soportes pueden ser en forma de hoja plana o de fibras huecas³³.

El volumen pequeño con relación a la interfase de intercambio grande, es una ventaja muy importante de las MLS sobre las MLB, puesto que se pueden utilizar cantidades muy pequeñas de extractante. La principal desventaja de las MLS es la pérdida del diluyente y acarreador³².

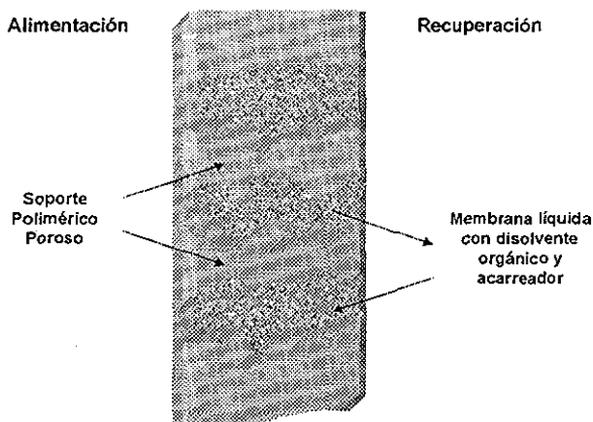


Figura III.4 Diagrama Esquemático de una Membrana Líquida Soportada (MLS)

1.2.2 Membranas Poliméricas

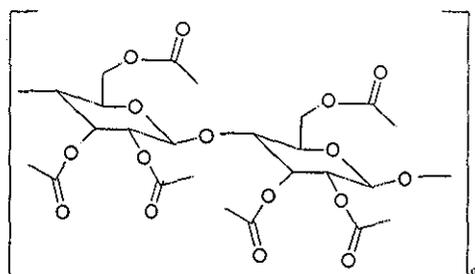
Con la finalidad de resolver los problemas de falta de durabilidad que se presentan en las MLS, debidos principalmente a la pérdida del diluyente y del acarreador, recientemente se desarrollaron las membranas poliméricas de inclusión (MPI) en las que el acarreador se incorpora dentro de un material polimérico para prevenir su pérdida³⁴.

Vofsi y Jagur-Grodzinski fueron los que realizaron los primeros trabajos utilizando membranas poliméricas a partir de policloruro de vinilo, PVC, y compuestos organofosforados³⁵. Algunos otros autores han propuesto el uso de este tipo de membranas empleando triacetato de celulosa (TAC), plastificantes y reactivos extractantes³⁶.

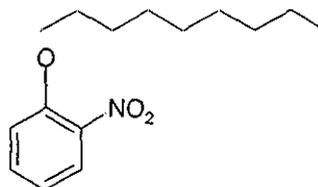
Las MPI son formadas a partir de una disolución de triacetato de celulosa (TAC) o PVC que contiene al acarreador y un plastificante por ejemplo, éter o-nitrofenil alquílico, NPOE, fosfato de tris(2-butoxietilo), TBEP, u otros (Figura III 5) El plastificante funciona al mismo tiempo como el diluyente de las MLS. La membrana se interpone entre las fases de alimentación y recuperación, pero no se utiliza un diluyente orgánico para mantener esta separación de fases. Por medio de las MPI se puede lograr el transporte de iones metálicos de manera rápida y con alta selectividad, además de que son fáciles de preparar y de manejar.³⁷

Varios autores han utilizado las MPI para la separación de iones, entre ellos están Sugiura et al. quienes utilizaron membranas de TAC con diferentes acarreadores para el transporte de lantánidos^{38,39}

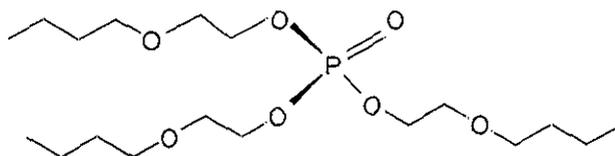
Se ha estudiado el transporte de diferentes iones metálicos utilizando MPI como son: zinc (II), cadmio (II) y cromo(VI)⁴⁰, cesio⁴¹, cobre (II)⁴², plata (I)⁴³, cadmio (II) y plomo(II)⁴⁴ Aunque también se han encontrado aplicaciones para la separación de compuestos orgánicos como ciertos tipos de carbohidratos^{45,46}



Triacetato de celulosa, TAC



Éter o-nitrofenilalquílico, NPOE



Fosfato de tris(2-butoxietilo), TBEP

Figura III.5 Estructuras de algunos de los compuestos usados para la elaboración de MPI

1.3 Tipos de Transporte en Membranas

Una molécula o partícula es transportada a través de una membrana debido a una fuerza motriz que actúa sobre ella. La dimensión de esta fuerza es determinada por el gradiente en el potencial, o aproximadamente, por la diferencia de potencial a través de la membrana (ΔX), dividido por el espesor de la membrana (l), como se muestra en la ecuación 3. Dentro de las fuerzas motrices que participan en procesos de membrana se encuentra la diferencia de potencial químico y la de potencial eléctrico, que son consideradas como las más importantes, aunque existen otras como son campos magnéticos, centrífugos y gravitacionales⁴⁷

$$\text{Fuerza motriz} = \frac{\Delta X}{l} \quad (3)$$

El transporte de masa a través de las membranas se puede clasificar en tres tipos fundamentales como se muestra en la Figura III 6⁴⁸

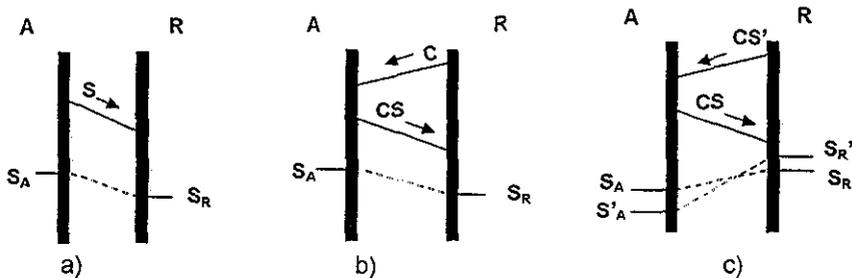


Figura III.6 Tipos fundamentales de transporte en las membranas a) Transporte pasivo, b) Transporte facilitado, c) Transporte activo

1.3.1 Transporte Pasivo

La Figura III.6a es un modelo para el transporte pasivo de la especie S, desde el lado izquierdo (A: alimentación), con alta concentración, hacia el lado derecho (R: recuperación) con baja concentración, de acuerdo con su gradiente de concentración a través de la membrana⁴⁸. Si no se aplican fuerzas externas al sistema, éste alcanzará el equilibrio cuando la diferencia de potencial sea cero (Figura III.7)²⁵

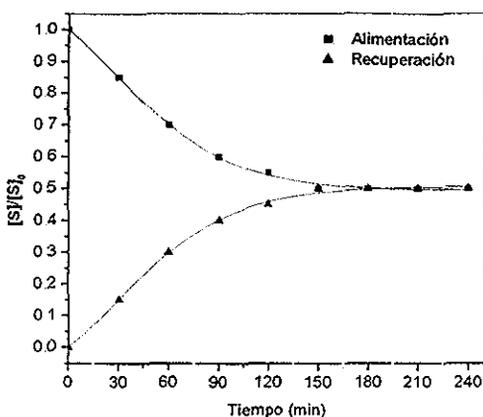


Figura III.7 Perfil de la variación de la concentración de la especie S con respecto al tiempo para un modelo de transporte pasivo

1.3.2 Transporte Facilitado

En la Figura III 6b, el acarreador C, en la membrana, incorpora a la especie S dentro de la misma mediante la formación de un complejo entre C y S. En este tipo de transporte, además del transporte pasivo mostrado en la Figura III 6a, se lleva a cabo el transporte mediante la formación del complejo CS. Como consecuencia de que se facilita el transporte de la especie, se le llama transporte facilitado. En este caso, si el acarreador puede formar un complejo con un soluto específico, es posible transportarlo de manera selectiva y facilitada.

Tanto en la Figura III 6a como en la 6b, el soluto se transporta del lado de alta concentración hacia el de baja, pero no puede transportarse si las concentraciones son iguales en ambos lados de la membrana (Figura III 7) ⁴⁸

1.3.3 Transporte Activo

El modelo de transporte activo se muestra en la Figura III 6c. En este caso, el soluto es transportado activamente del lado de baja concentración (A) hacia el de alta (R) a través de la membrana, en contra del gradiente de concentración entre ambos lados. Al ocurrir este fenómeno, el perfil de la variación de la concentración de la especie S con respecto al tiempo se muestra en la Figura III.8. Esto es posible debido al transporte acoplado de otra especie, S', (Figura III.9 a y b) o por la presencia de una reacción química (Figura III 9c). En este modelo, el material S, es transportado de acuerdo con el gradiente de concentración del complejo CS presente en la membrana. Este tipo de transporte de S se atribuye a la energía conjugada para transportar del lado R hacia el lado A, al complejo CS' formado con la especie S', presente en el lado derecho de la membrana (R) ⁴⁸

El transporte activo puede ser de varios tipos, como se muestra en la Figura III 9. La Figura III 9a representa el contra-transporte activo de las especies S y S', y por lo general se presenta cuando se utilizan acarreadores ácidos y quelatantes, representando S' a los iones H⁺. En la Figura III 9b se tiene un diagrama esquemático del co-transporte activo de las especies S y S', este tipo de transporte se lleva a cabo al utilizar compuestos neutros o solvantes como acarreadores, siendo S' el contra-ion X⁻ que acompaña a la especie metálica. La Figura III 9.c representa el transporte activo con una reacción acoplada del lado de la recuperación.⁴⁹

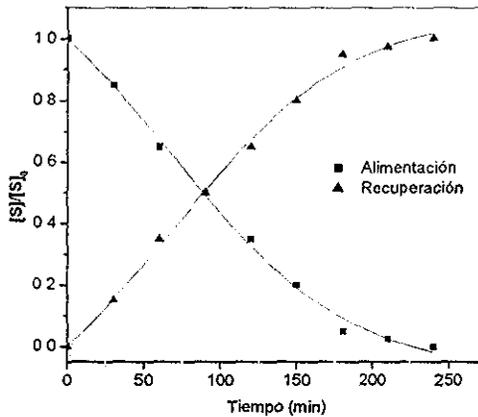


Figura III.8 Perfil de la variación de la concentración de la especie S con respecto al tiempo para un modelo de transporte activo.

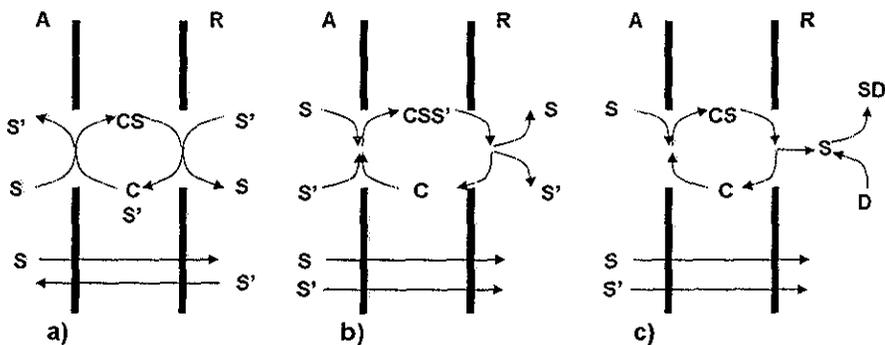


Figura III.9 Modelos de Transporte Activo a) Contra-transporte, b) co-transporte c) Con reacción acoplada

En general, los pasos que caracterizan el transporte de las especies metálicas a través de las membranas pueden describirse de la manera siguiente¹⁶:

Paso 1 Las especies metálicas, después de difundir hacia la interfase formada en la solución de alimentación y la membrana, reaccionan con el acarreador. Los iones H^+ son liberados de manera simultánea en la solución de alimentación (para el caso de contra-transporte con acarreadores ácidos), o los iones X^- acompañan a los iones metálicos dentro de la membrana (co-transporte con acarreadores neutros o básicos)

Paso 2 El complejo metal-acarreador atraviesa la membrana por difusión debido a que su gradiente de concentración es negativo.

Paso 3 En la interfase formada por la membrana y la solución de recuperación el complejo metal-acarreador, libera a los iones metálicos hacia la fase acuosa. Los iones H^+ reemplazan a los iones del metal dentro de la membrana (contra-transporte) o los iones X^- son liberados simultáneamente, junto con los iones metálicos, hacia la solución de recuperación (co-transporte)

Paso 4 El acarreador sin complejar difunde nuevamente a través de la membrana

2. PROCESOS DE EXTRACCIÓN

La extracción líquido-líquido es una operación simple que involucra, por lo general una fase acuosa y una fase orgánica. La fase acuosa contiene a la especie que se quiere separar bajo condiciones específicas y la fase orgánica está constituida por el extractante, el diluyente y, en ocasiones, por modificadores. Con el objeto de caracterizar los sistemas de extracción de membranas, es una práctica común iniciar el estudio realizando en una etapa previa, extracciones líquido-líquido. La experiencia ha demostrado que este tipo de estudios son particularmente útiles cuando se trabaja con membranas líquidas soportadas. Sin embargo, en el caso de las membranas poliméricas de inclusión, en las cuales se asume una ausencia de diluyente (dado que éste se evapora durante la preparación de la membrana), siendo el plastificante el que juega este papel, los estudios de extracción líquido-líquido pueden tener limitaciones. Por tal razón, a continuación se describen las partes esenciales de estos sistemas de extracción como son: los extractantes, el plastificante y los diluyentes.

2.1 Extractantes Estudiados

2.1.1 Cyanex 471 X

El Cyanex 471X (sulfuro de triisobutilfosfina, TIBPS) es un extractante desarrollado por Cyanamid para la industria hidrometalúrgica,⁵⁰ cuya estructura química se muestra en la Figura III.10

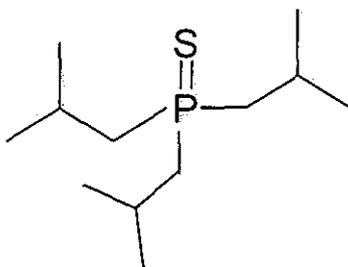


Figura III.10 Estructura química del Cyanex 471X

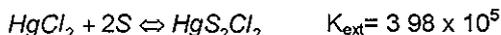
Algunas de sus propiedades se presentan en la Tabla III.1.

Tabla III.1 Propiedades del Cyanex 471X

Apariencia	Sólido cristalino blanquecino
Gravedad específica a 22 °C	0.91
Punto de fusión	58-59 °C
Solubilidad en agua destilada	43 µg/mL a 24 °C

El extractante Cyanex 471X es un reactivo solvatante que se ha utilizado en la extracción líquido-líquido de plata (I) en medio de sulfatos (1-9 M) conteniendo 0.2-1.2 M CuSO_4 y 0.5-2.0 M de ZnSO_4 .⁵¹ Por otra parte, Inoue et al. también estudiaron la extracción de Ag(I) pero en medios nitratos, encontrando que el proceso de extracción se lleva a cabo mediante la formación de la especie $\text{AgNO}_3 \cdot 2\text{TIBPS}$.⁵² M. Hidalgo et al. estudiaron la extracción de paladio(II) con Cyanex 471 en tolueno, a partir de medios cloruros con tiocianato, donde este último ejerce un efecto sinérgico.⁵³ Otro de los metales preciosos que han sido estudiados en extracción líquido-líquido en medio cloruros a partir del Cyanex 471X, es el Au(III). De acuerdo con los resultados obtenidos por S. Martínez et al., la estequiometría de las posibles especies extraídas es definida por HAuCl_4L ($\log K_{\text{ext}}=3.79$) y HAuCl_4L_2 ($\log K_{\text{ext}}=6.34$) donde L representa al extractante.⁵⁴ Para la adsorción selectiva de Au(III) y Pd (II), se han desarrollado nuevos polímeros macroporosos con grupos funcionales basados en el Cyanex 471X, los investigadores demostraron que los polímeros son selectivos para Au y Pd contra otros metales nobles (Pt, Rh, Ir) y metales base (Fe, Cu, Ni y Zn).^{55 56 57}

En especial para mercurio (II), Inoue et al.⁵² estudiaron la extracción líquido-líquido de Hg(II) de medio con cloruros con extractantes que contienen azufre, entre ellos el Cyanex 471X (S) reportando el siguiente equilibrio de extracción:



Singh et al. utilizaron el Cyanex 471X para la extracción líquido-líquido de Hg(II) de medios ácidos (ac. nítrico y clorhídrico), señalando la participación de una molécula de extractante en el complejo con Hg(II). El método desarrollado lo aplicaron para la remoción del metal de efluentes acuosos de la industria del papel.⁵⁸

La aplicación del Cyanex 471X como extractante para la recuperación de Hg(II) también fue estudiada por Francis et al. en medios cloruros.¹⁴ El procedimiento desarrollado fue aplicado para la remoción y recuperación de mercurio de lodos de salmuera de la industria cloro-álcali. Singh et al. desarrollaron métodos para la separación de Hg(II) por cromatografía de extracción utilizando el Cyanex 471 X.^{59,60}

El Cyanex 471X ha sido empleado en separaciones utilizando sistemas de membranas líquidas. Hidalgo et al. reportaron el uso de membranas líquidas de hoja plana para el transporte de Pd(II) a partir de medios cloruros con tiocianato.⁶¹ Mientras que Fontás et al. utilizaron una combinación de dos sistemas de membranas líquidas en forma de fibras huecas para la separación y concentración de Pd, Pt y Rh.⁶²

2.1.2 ω -Tioacprolactama

La ω -tioacprolactama (2-tiooxohexametiliminina) es un compuesto orgánico de peso molecular 129.23 g/mol de baja solubilidad en agua y soluble en cloroformo y acetona⁶³ En la Figura III 11 se muestra su estructura química.

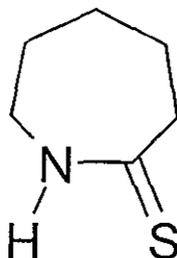


Figura III.11 Estructura química de la ω -Tioacprolactama

En la búsqueda de métodos más efectivos de transformación de grupos carbonilos en tioacprolactamas, B Yde et. al. reportaron la síntesis de las ω -tioacprolactamas por medio de la tioración de amidas usando tetrahidrofurano⁶⁴. M Yokohama et. al., desarrollaron nuevos compuestos para facilitar la obtención de grupos tioacprolactamas, reportando la síntesis de la ω -tioacprolactama⁶⁵

La ω -tioacprolactama fue utilizada por Nuñez et al. en la extracción líquido-líquido de Hg(II) de medios ácidos de nitratos, cloruros y percloratos, usando cloroformo como diluyente¹⁵. Los autores encontraron que es un extractante eficiente en todos los medios estudiados, de acuerdo con el análisis gráfico y numérico de los datos de extracción, las especies formadas son HgX_2R y HgX_2R_2 ($X = Cl, NO_3$ o ClO_4), sin embargo para medios concentrados de cloruros la extracción se explica mediante la formación de las especies $HgCl_3RH$ y $HgCl_4(RH)_2$

Con la finalidad de contribuir a la propuesta del mecanismo en la extracción con disolventes, Nuñez et. al. reportaron la estructura cristalina del bis dicloro (2-tiooxohexametiliminina-S) mercurio (II). La molécula está formada de una unidad monomérica de $HgCl_2$ con dos ligandos orgánicos coordinados al átomo de Hg a través del átomo de S⁶⁶. También se estudió la estructura de dos nuevos complejos de coordinación formados por Cd(II) y Ag(I) con la ω -tioacprolactama⁶⁷. L. M. KojicProdic et. al. hicieron la caracterización estructural y espectroscópica de complejos halogenados de cobre(I) con la ω -tioacprolactama y trifenilfosfina⁶⁸

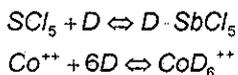
2.2 Papel de los Diluentes en las Extracciones

En la extracción de metales con disolventes, la fase orgánica (en algunas ocasiones, simplemente denominada como disolvente) está compuesta del extractante, el diluyente, agua y aducto⁶⁹. De estos componentes es importante considerar el papel del diluyente, puesto que también participa en el proceso de extracción llegando a afectar su eficiencia. El diluyente modifica el proceso al alterar la forma en la que se encuentra el extractante en la fase orgánica o al interactuar con los iones o moléculas que se extraen. Por ejemplo, Kuipa y Hughes⁷⁰ reportan la solvatación del extractante D2EHPA en la fase orgánica para formar especies con el diluyente, disminuyendo la concentración del "extractante libre" dentro de la fase orgánica, lo que afecta al equilibrio de partición. El resultado final es una disminución de la concentración del extractante en la región cercana a la interfase líquido-líquido disminuyendo la eficiencia de la extracción. Por tal motivo, las interacciones del soluto con el disolvente, deben considerarse para la selección del diluyente apropiado. Generalmente se utilizan modelos electrostáticos para explicar y calcular las energías de interacción ión-diluyente, basados en las interacciones del tipo ión-dipolo, dipolo-dipolo del complejo ión-diluyente. En algunos casos, como la coordinación de moléculas de diluyente con iones de metales de transición, donde las interacciones de intercambio de electrones en la capa electrónica "d" del metal se vuelven importantes, es necesario considerar su efecto debido a que ahora existe una relación química entre el catión y el diluyente. Por tal razón, se ha reconocido que la solvatación de muchos iones, especialmente en diluentes no acuosos con grupos funcionales diferentes, depende de las propiedades electrónicas específicas de las moléculas del diluyente.⁷¹

Para tal efecto y desde el punto de vista de la química de coordinación, Gutmann⁷² clasificó a los diluentes en donadores y receptores de electrones. A continuación se describen las características de cada uno de ellos.

2.2.1 Diluentes Donadores

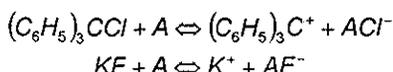
Un diluyente donador (D) reacciona en general con moléculas y iones receptores:



Puesto que la mayoría de los iones metálicos son receptores de pares de electrones, se lleva a cabo una interacción entre los iones y las moléculas del diluyente donador, produciendo cationes metálicos solvatados

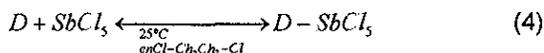
2.2.2 Diluentes Receptores

Los diluentes receptores (A) reaccionan en general con compuestos donadores. Puesto que la mayoría de los aniones son donadores de pares de electrones, se llevará a cabo su solvatación por la interacción con las moléculas del diluyente, por ejemplo:



2.2.3 Número de Gutmann

Gutmann propuso una escala para medir la fuerza donadora de un diluyente. El número de donación (ND) o de Gutmann es una medida empírica semicuantitativa de las propiedades nucleofílicas de los diluentes donadores de electrones. Este número está definido por el valor negativo de la entalpía de formación del complejo donador-receptor formado entre un diluyente donador de pares de electrones (D) y el ácido de Lewis, $SbCl_5$, a alta dilución en 1,2 dicloroetano de acuerdo con las ecuaciones 4 y 5⁷³



$$ND = -\Delta H_{D-SbCl_5} \text{ (kcal / mol)} \quad (5)$$

Por tanto, el número de donación es considerado como una medida semicuantitativa de las interacciones soluto-diluyente, y a medida que éste aumenta, las interacciones serán mayores. En la Tabla III 2 se encuentran los números de donación de algunos diluentes.

2.2.4 Fuerza Receptora de los Diluentes

También se derivó una medida empírica análoga empleada para la caracterización de las propiedades electrofílicas de los diluentes receptores, a partir de la medición de los desplazamientos químicos ^{31}P -NMR producidos por este tipo de diluentes (A) en óxido de trietilfosfina. A este parámetro se le denomina número receptor (NR), el cual expresa la propiedad receptora de un diluyente dado en relación con la del $SbCl_5$, el cual es el compuesto de referencia utilizado para calcular los números de donación. La Tabla III 3 muestra los números receptores de algunos diluentes.

Tabla III.2 Números de Donación de algunos diluentes orgánicos⁷³

Diluyente	ND (kcal/mol)	Diluyente	ND (kcal/mol)
n-Hexano	0.0	Metanol	19
Tetracloruro de carbono	0.0	Éter dietílico	19.2
1,2 Dicloroetano	0.0	Tetrahidrofurano	20.0
Benceno	0.1	Trimetilfosfato	23
Carbonato de tetracloroetileno	0.8	Tri-n-butilfosfato	23.7
Nitrometano	2.7	1,2 dimetoxietano	24
Carbonato de dicloroetileno	3.2	N,N-dimetilformamida	26.6
Nitrobenceno	4.4	1-metil-2-pirolidinona	27.3
Anhídrido acético	10.5	N,N-dimetilacetamida	27.8
Benzonitrilo	11.9	Dimetilsulfóxido	29.8
Acetonitrilo	14.1	N,N-Dietilformamida	30.9
1,4 Dioxano	14.8	Etanol	31.5
Carbonato de propileno	15.1	N,N-Dietilacetamida	32.2
Bencil cianuro	15.1	Piridina	33.1
i-butironitrilo	15.4	Hexametapol	38.8
Propionitrilo	16.1	Triamida Tris(N,N', N''- tetrametilen)fosfónica	47.2
Carbonato de etileno	16.4	1,2 Diaminoetano	55
Acetato de metilo	16.5	Etilamina	55.5
n-butironitrilo	16.6	Isopropilamina	57.5
Acetona	17.0	Ter-butilamina	57.5
Acetato de etilo	17.1	Amonia	59
Agua	18.0	Trietilamina	61

Tabla III.3. Números Receptores de algunos diluentes orgánicos⁷³

Diluyente	NR	Diluyente	NR
n-Hexano	0.0	Carbonato de propileno	18.3
Éter dietílico	3.9	N,N-Dimetiltioformamida	18.8
Tetrahidrofurano	8.0	Acetonitrilo	18.9
Benceno	8.2	Dimetilsulfóxido	19.3
Tetracloruro de carbono	8.6	Diclorometano	20.4
Dietilen glicol dimetil éter	9.9	Nitrometano	20.5
1,2 dimetoxietano	10.2	Cloroformo	23.1
1,4 Dioxano	10.8	N-Metilformamida	32.1
Acetona	12.5	2-Propanol	33.5
1 metil-2-pirrolidinona	13.3	Etanol	37.1
N,N-dimetilacetamida	13.6	Formamida	39.8
Piridina	14.2	Metanol	41.3
Nitrobenceno	14.8	Ácido Acético	52.9
Benzonitrilo	15.5	Agua	54.8
N,N-dimetilformamida	16.0	Et ₃ PO. SbCl ₅ en 1,2 dicloroetano	100.0
1,2 Dicloroetano	16.7	Acido trifluoroacético	105.3

2.3 Plastificante

Las membranas poliméricas están constituidas de un polímero, el acarreador y un plastificante. La presencia de este último tiene un efecto de disminución de la temperatura de transición vítrea del polímero (T_g), aumentando la movilidad de las cadenas del polímero lo que hace que sea más suave a temperaturas bajas²⁵. Otra de las funciones del plastificante es la de actuar como diluyente. Debido a esta función es importante considerar su interacción con los solutos presentes en la membrana (acarreador, especies transportadas). En este trabajo se utilizó al éter o-nitrofeniloctílico (NPOE) como plastificante; en la Tabla III.4 se encuentran algunas de las propiedades físicas de este compuesto⁷⁴.

Tabla III.4 Propiedades Físicas del NPOE

Constante Dieléctrica	Viscosidad cinemática (cS)	Densidad (gcm ⁻³)	Viscosidad dinámica (mPa s)	Peso Molecular (g/mol)
23.1	11.0	1.048	11.5	251.33

3. TÉCNICA DE MEDICIÓN

El mercurio es el único elemento que existe en forma líquida en condiciones ambientales y al mismo tiempo tiene una presión de vapor considerable. Las técnicas tradicionales tales como la Espectrometría de Absorción Atómica (EAS), Espectrometría de Fluorescencia Atómica (EFA) o Espectrometría de Emisión Óptica con Plasma Acoplado por Inducción (ICPEEO), tienen muy pobre sensibilidad hacia el mercurio. La determinación de mercurio mediante la generación de vapor frío (GVF) aprovecha la alta presión de vapor (0.16 Pa a 20°C) del mercurio, el cual puede ser determinado por EAS sin utilizar un atomizador. Simplemente el mercurio debe ser reducido a su forma metálica y transferirse como fase vapor. Esto va acompañado por una reducción química para generar las especies gaseosas del mercurio.⁷⁵

La reducción de iones de mercurio a Hg^0 por GVF fue utilizada por primera vez en 1968 para desarrollar un método analítico por lotes en EAA. En los últimos años, la mayoría de los análisis de mercurio usando la GVF se lleva a cabo con sistemas de flujo, empleando la EAA^{76,77} como la técnica de detección más común, aunque también se utiliza la Espectrometría de Emisión Atómica⁷⁸ o de Masas⁷⁹.

La técnica utilizada en este trabajo para el seguimiento del proceso de transporte de $Hg(II)$ a través de las membranas poliméricas usando el Cyanex 471X y la ω -tiocaprolactama como acarreadores, fue la Espectrometría de Absorción Atómica por Generación de Vapor Frío acoplada a un Sistema de Inyección de Flujo (EAA-GVF-FIAS). La **Figura III.12** muestra un diagrama esquemático del sistema utilizado.

El principio de medición se basa en que los iones mercurícos presentes en solución son reducidos por un agente reductor, que en este caso fue borohidruro de sodio en medio alcalino, para producir el mercurio elemental volátil, el cual es arrastrado de la solución por medio de un gas acarreador (argón) hacia una celda de flujo colocada en el paso del haz de luz del EAA, donde se mide la absorción de la radiación a 253.7 nm, generando una señal transiente. La siguiente reacción simplificada representa el proceso químico que se lleva a cabo:



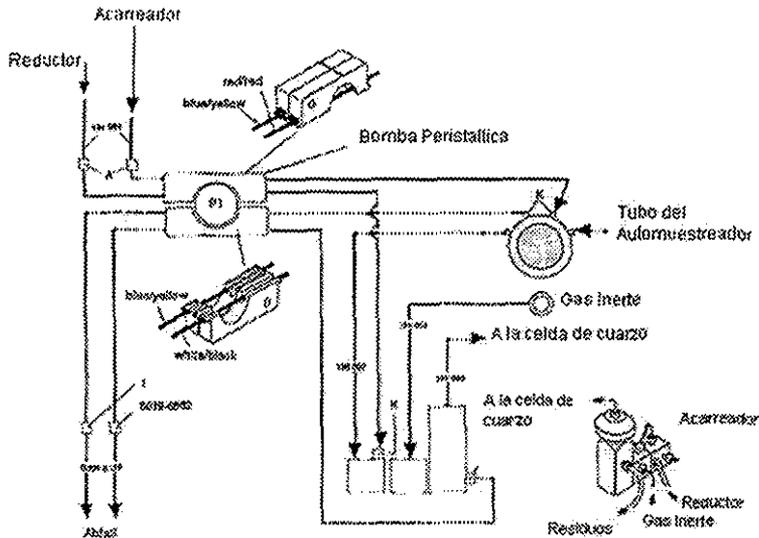


Figura III.12 Diagrama esquemático del FIAS-100

En la Tabla III.5 se encuentran las condiciones de trabajo e instrumentales usadas para la determinación de mercurio.

Tabla III.5 Condiciones de trabajo utilizadas en las determinaciones de mercurio por EAA-GVF-FIAS

Lámpara	Cátodo hueco	
Longitud de onda	253.7 nm	
Slit	0.7 nm, low	
Solución acarreadora	HCl 3% v/v	
Agente reductor	NaBH ₄ 0.2 % en NaOH 0.05 %	
Flujo de argón	150 cm ³ /min	
Flujo de la solución acarreadora	9-11 mL/min	
Flujo del reductor	5-7 mL/min	
Volumen de muestra	500 µL	
Velocidad de la bomba	100 rpm	
Programa de tiempo	Prellenado	15 s
	Llenado	10 s
	Inyección	15s

IV PARTE EXPERIMENTAL

1. EQUIPOS

Para determinar la concentración de los iones metálicos se usó un espectrómetro de absorción atómica marca Perkin Elmer, modelo 3100. En particular para la medición de mercurio, el equipo es controlado por una computadora Acer Mate 386SX/20 y acoplado a un sistema de análisis por inyección de flujo Perkin Elmer modelo FIAS-100.

El ajuste y control de los valores de pH se realizó mediante un potenciómetro marca Coming modelo 440 con un electrodo combinado.

Se utilizó un microscopio de barrido con electrones marca Jeol, modelo JSM 6300 para los análisis elementales, espesor y obtención de imágenes en las membranas.

Para los experimentos de extracción líquido-líquido, se empleó un agitador mecánico marca Burrel modelo 75.

El agua utilizada provenía de un sistema de purificación de Barnstead Thermolyne, modelo D4741.

2. REACTIVOS

HgCl₂ (Aldrich 99.999%)
CuCl₂ · 2H₂O (Baker, R. A.)
Au (Aldrich, 997 mg/L)
Triacetato de celulosa, TAC (Aldrich)
2-nitrofenil octil éter, NPOE (Aldrich 99 %)
Cyanex 471X (CYTEC 95 %)
CH₂Cl₂ (Aldrich 99.6 %)
HCl al 37 % (Aldrich, 99.999 %)
HNO₃ al 70% (Aldrich, 99.999 %)
H₂SO₄ (Aldrich, 99.999 %)
NaBH₄ (Aldrich 98 %)
KMnO₄ (Aldrich, 99 +%)
Xileno (Aldrich, 99%)
Keroseno (Producto Industrial PEMEX)
w-tiocaprolactama (Aldrich, 98%)
NaCl (J. T. Baker, 99.5%)
KI (J. T. Baker, 99.93%)
NaOH (J. T. Baker, 98.4 %)
Agua calidad nanopura

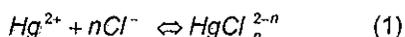
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Extracción de Hg(II) con Cyanex 471X

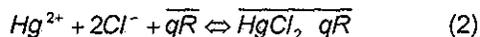
Los experimentos realizados con el Cyanex 471X como acarreador se dividen en tres partes: estudios de extracción líquido-líquido, extracción con membranas líquidas soportadas y extracción con membranas poliméricas de inclusión, los cuales se describen a continuación

3.1.1 Extracción líquido-líquido

La formación de complejos del Hg(II) con los iones cloruro se describe mediante el siguiente equilibrio:



La extracción en fase orgánica de los complejos neutros de Hg(II) (especies predominantes en las condiciones experimentales impuestas de [HCl]) con el Cyanex 471X, se puede escribir como:



donde R representa al extractante y la barra indica que la especie se encuentra en fase orgánica. La expresión de la constante de extracción, K_{ex} para el equilibrio anterior es:

$$K_{ex} = \frac{[\overline{\text{HgCl}_2 \cdot q\text{R}}]}{[\text{Hg}^{2+}][\text{Cl}^-]^2[\overline{\text{R}}]^q} \quad (3)$$

El coeficiente de distribución D, se define como:

$$D = \frac{[\overline{\text{Hg(II)}}]}{[\text{Hg(II)}]} \quad (4)$$

Donde $[\overline{\text{Hg(II)}}]$ y $[\text{Hg(II)}]$ representan la concentración total del metal al equilibrio en la fase orgánica y acuosa, respectivamente:

$$[\overline{\text{Hg(II)}}] = \overline{\text{HgCl}_2 \cdot q\text{R}} \quad (5)$$

Bajo las condiciones de trabajo existentes en solución acuosa (HCl 0.01 M, Hg(II) 0.1 mM), la formación de los complejos hidróxido del ión mercurio así como la formación

de las especies $HgCl_3^-$ y $HgCl_4^{2-}$ y $HgOHCl$ es despreciable (Figura IV 1*) , por lo que $[Hg(II)]$ puede escribirse como:

$$[Hg(II)] = [Hg^{2+}] + \sum_i^{2-i} HgCl_i^{2-i} = [Hg^{2+}] \left\{ 1 + \sum_i^{2-i} \beta_i [Cl^-] \right\}$$

$$[Hg(II)] = [Hg^{2+}] \{ 1 + \beta_1 [Cl^-] + \beta_2 [Cl^-]^2 \}$$

o simplificando la expresión anterior, como:

$$[Hg(II)] = [Hg^{2+}] \alpha_{Hg(Cl^-)} \quad (6)$$

Sustituyendo las ecuaciones (4) y (6) en (3), se obtiene la siguiente expresión:

$$D = \frac{K_{ex} [Cl^-]^2 [R]^q}{\alpha_{Hg(Cl^-)}} \quad (7)$$

que en forma logarítmica se escribe como:

$$\log D = \log K_{ex} + 2 \log [Cl^-] - \log \alpha_{Hg(Cl^-)} + q \log [R] \quad (8)$$

El valor de q, se obtiene de la pendiente de la gráfica de log D en función del log [R] y es posible conocer el valor de la K_{ex} a partir de la ordenada al origen de la recta y calculando el valor de $\alpha_{Hg(Cl^-)}$. Los valores de las constantes de equilibrio de formación de los complejos de Hg(II) con cloruros se reportan en la Tabla IV.1⁸⁰.

Tabla IV.1 Valores de las constantes de equilibrio de formación de los complejos de Hg(II) con cloruros a diferentes fuerzas iónicas

Ion metálico	I	log β_1	log β_2	log β_3	log β_4
Hg(II)	0.01	6.55	12.99	13.92	15.05
	0.5	6.7	13.2	14.1	15.1
	1	6.72	13.23	14.2	15.3

* Los diagramas de distribución de especies que se presentan a lo largo de este documento fueron obtenidos mediante el programa MEDUSA (Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms) creado en el Royal Institute of Technology, en Stockholm, Sweden.

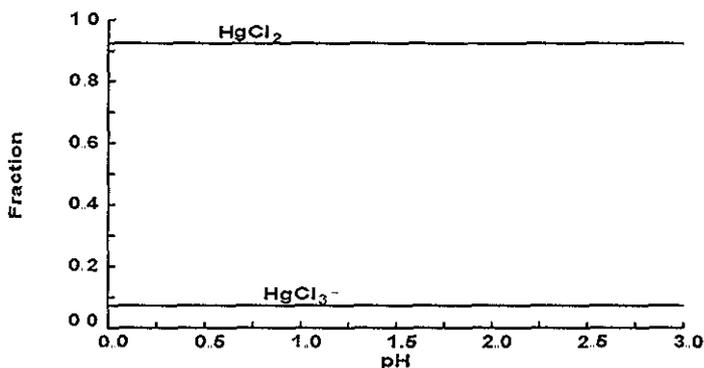


Figura IV.1 Diagrama de distribución de especies para las condiciones en la fase de alimentación (Hg(II) 0.1mM, HCl 0.01M)

3 1 1 1 Influencia de la naturaleza del disolvente

Para conocer el valor de la pendiente q y establecer el número de moléculas de extractante que están solvatando al Hg(II), se hicieron experimentos de extracción líquido-líquido usando varios diluentes cuyos valores de constante dieléctrica se reportan en la Tabla IV.2. Los valores de D reportados en la misma tabla se obtuvieron en las siguientes condiciones: fase acuosa constituida de Hg(II) 0.1 mM y HCl 1 M y la fase orgánica de Cyanex 471X 0.01 M en cada uno de los diluentes, el tiempo de agitación fue de 15 min, el cual fue suficiente para alcanzar las condiciones de equilibrio

Tabla IV.2. Valores de la constante dieléctrica de diferentes diluentes y del coeficiente de distribución para la extracción de Hg(II).

Diluyente	Constante dieléctrica	Referencia	D
keroseno	2.02	⁸¹	0.94
p-xileno	2.20	⁸²	1.20
diclorometano	8.93	⁸²	10.65

De este estudio se observa que la extracción de mercurio con Cyanex 471X, varía con la naturaleza del disolvente. Los hidrocarburos no aromáticos como el keroseno tienen una interacción más débil con el soluto que los disolventes aromáticos como el p-xileno. Esta interacción es aún más fuerte con hidrocarburos halogenados como el diclorometano⁸³. Esto se refleja en el incremento de la extracción al aumentar la constante dieléctrica del diluyente, como se observa en los valores del coeficiente de

distribución D. La constante dieléctrica (permitividad relativa) de una sustancia se incrementa a medida que sus moléculas son más polares y polarizables. Los diluentes con una constante dieléctrica alta interaccionan más con el agua. Esta interacción conduce a una posible co-extracción de agua junto con el complejo metálico a partir de la región acuosa interfacial.

De acuerdo con Kislik⁶⁹, existen diferentes comportamientos de extracción dependiendo de la razón de la afinidad entre el ion metálico y el disolvente, de la concentración del ion metálico y de la acidez del medio acuoso. Los extractantes se consideran como anfóteros y pueden comportarse como ácidos (receptores de electrones) o bases (donadores de electrones) dependiendo de la estructura de sus grupos funcionales y la composición de la fase orgánica, de la estructura de los solutos y de la composición de la fase acuosa. Se sabe (ref 1,2 y 33 del artículo de Kislik⁶⁹) que las sales metálicas en agua se hidrolizan y coordinan con moléculas de agua (hidratación) y que aquellas que se disuelven en ácidos fuertes se coordinan con moléculas del ácido (solvatación). En el caso de la extracción del Hg(II) en medio cloruro, de las Figuras IV.3 y IV 4, se constata que efectivamente la composición de la fase acuosa afecta el valor de D, a mayor concentración de cloruros menor rendimiento de extracción. Para interpretar los resultados desde un punto de vista de interacción ácido-base, se puede considerar que en medio diluido de cloruro, el HgCl₂ hidratado se comporta como receptor de electrones frente al extractante que se comporta como donador de electrones en un diluyente orgánico inerte como el keroseno. Sin embargo, en el diclorometano, dado que este diluyente actúa como un receptor electrónico, puede interaccionar con el agua en su carácter de donador, dejando a la especie HgCl₂ más libre de interaccionar con el extractante. La interacción agua disolvente es menor a medida que la constante dieléctrica disminuye, por lo que es más difícil que el extractante interaccione con la especie metálica.

Para el caso de la extracción de Hg(II) en medio concentrado de cloruro, las especies predominantes en solución son los aniones HgCl₃⁻ y HgCl₄²⁻ (Figura IV.2) solvatadas por HCl, con carácter donador frente al extractante como donador en un diluyente inerte. Para poder extraer estas especies, es necesario que se presenten en su forma neutra, lo que hace que la extracción sea menos eficiente con respecto a un medio diluido en cloruros. Al utilizar diclorometano como diluyente receptor de electrones, puede interaccionar con las especies aniónicas solvatadas y extraerlas con mayor facilidad. Este comportamiento se observa en la Figura IV.3 donde se tiene mejor rendimiento al utilizar al diclorometano como diluyente.

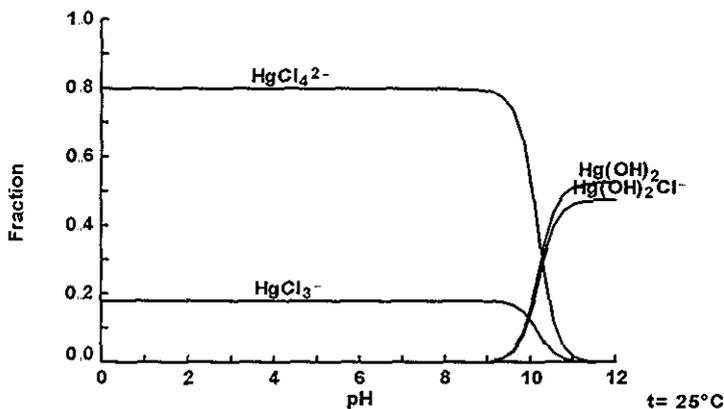


Figura IV.2 Diagrama de Distribución de especies. Hg(II) 0.01 mM, HCl 1M

3.1.1.2 Efecto de la Concentración de Cyanex 471X

Las Figuras IV.3 y IV.4 muestran la variación del logaritmo de D con respecto al logaritmo de la concentración de Cyanex 471X en los diferentes disolventes empleados. Ambas figuras se obtuvieron bajo las mismas condiciones a excepción de la concentración de HCl, para la Figura IV.3 se utilizó HCl 1 M, mientras que en la IV.4 fue de 0.01M. El log de D presenta un incremento lineal con el aumento en la concentración del extractante. Se observa que la pendiente de todas las rectas se encuentra en un valor muy cercano a dos, lo que es indicativo de que pueden estar involucradas dos moléculas del extractante en el proceso de extracción.

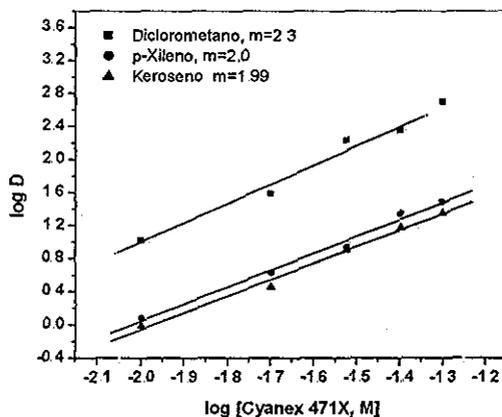


Figura IV.3. Efecto de la concentración de Cyanex 471X en la extracción de Hg(II). Fase acuosa: Hg(II) 0.1 mM y HCl 1 M, tiempo de agitación: 15 min

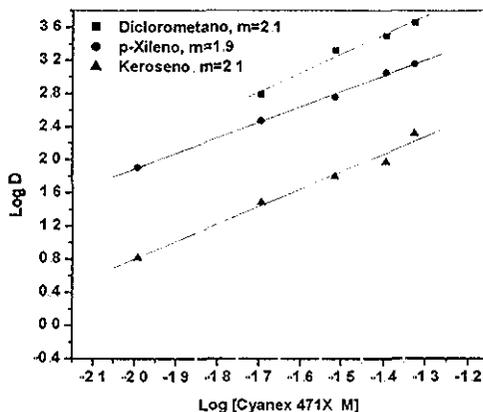


Figura IV.4 Efecto de la concentración de Cyanex 471X en la extracción de Hg(II)
Fase acuosa: Hg(II) 0.1 mM y HCl 0.01 M, tiempo de agitación: 15 min.

Tabla IV.3. Valores de la constante de extracción en diferentes diluyentes en función de la concentración de HCl en la fase acuosa

K_{ex}	Diclorometano	p Xileno	Keroseno
HCl 0.01 M	3.22E+19	4.33E+18	1.11E+18
HCl 1 M	6.23E+18	1.40E+17	8.97E+16

3.1.2 Extracción con Membranas Líquidas Soportadas (MLS)

Se hicieron estudios para evaluar el comportamiento del Cyanex 471X como extractante empleando MLS

3.1.2.1 Preparación de las MLS

Las membranas se prepararon impregnando el soporte poroso durante 1 hora, con una disolución 0.005 M del extractante disuelto en 1-2 diclorobenceno. Como soporte se usaron membranas planas de poli(difluoruro de vinilideno), Millipore GVHP 04500 de 125 μm de espesor y 75% de porosidad. La membrana impregnada se colocó en medio de la celda de permeación cuyo diagrama esquemático se presenta en la Figura IV.5. La membrana separa las fases de alimentación y recuperación, la primera constituida de Hg(II) en medio cloruros, mientras que la de recuperación contiene los componentes necesarios para favorecer el transporte de Hg(II). Ambas fases se agitan a una velocidad de 650 rpm o mayor. El volumen de cada uno de los compartimentos es de 80 mL y el área efectiva de contacto es de 4.52 cm^2 (Figura IV.5)

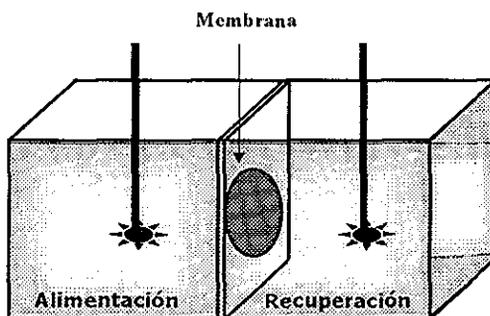


Figura IV.5 Diagrama esquemático de la celda de permeación utilizada en los experimentos de extracción de Hg(II) con membranas

3.1.2.2 Transporte de Hg(II) a través de MLS con Cyanex 471X

En la Figura IV.6 se observa el comportamiento del mercurio en las MLS con Cyanex 471X, la concentración de Hg(II) fue medida a diferentes intervalos y es notable que aproximadamente a los 60 minutos de experimentación, ya se ha transportado el 50% de la concentración inicial de Hg(II), sin embargo a partir de los 120 minutos no existe una mejora significativa recuperando solamente el 60%, manteniéndose prácticamente constante la concentración del metal en las fases de alimentación y recuperación. De acuerdo con la Figura IV.6 se observa que la sumatoria de la concentración de Hg(II) en alimentación y recuperación es diferente de 1, lo que conlleva a pensar que el resto del mercurio se encuentra en la membrana. Se hizo un análisis cualitativo de la superficie de la membrana por la técnica de electrones retrodispersados en un microscopio de barrido con electrones, corroborándose la presencia de mercurio

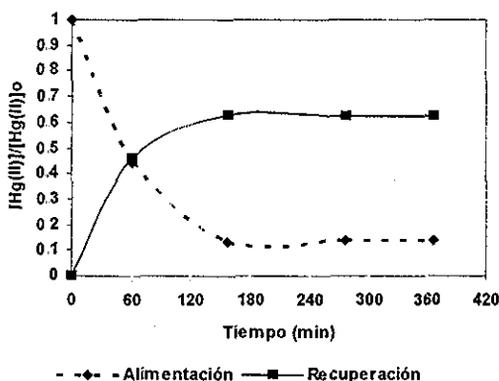


Figura IV.6 Transporte de Hg(II) a través de MLS. Alimentación: Hg(II) 0.1 mM, HCl 0.01M. Recuperación: NaCl 0.05 M, pH 12.3



De acuerdo con las condiciones impuestas en las fases de alimentación y recuperación, las especies presentes en solución se muestran en las Figuras IV.1 y IV.7 respectivamente. Por lo que los equilibrios esquematizados en la Figura IV.8 explican el transporte del ión metálico. El Hg(II) forma el complejo $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{C}$ en la membrana, el cual difunde hacia la fase de recuperación donde se libera al metal y permanece en esta fase ayudado por la reacción acoplada de complejación con los grupos OH^- presentes en la solución de recuperación

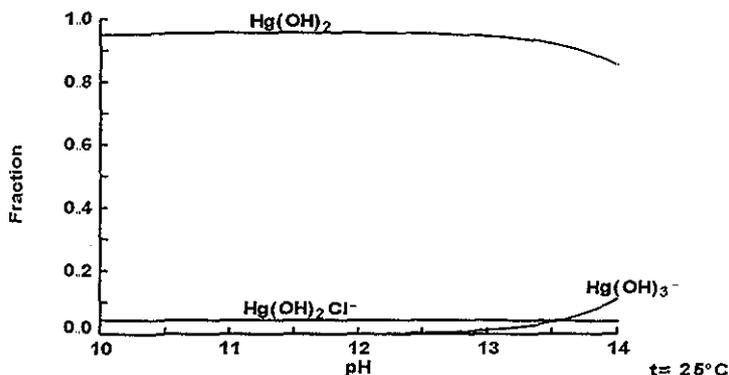


Figura IV.7 Diagrama de distribución de especies para las condiciones en la fase de recuperación (NaCl 0.05 M, pH 12.3)

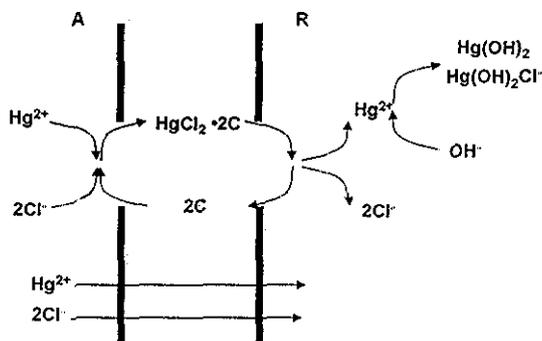


Figura IV.8 Esquema del transporte de Hg(II) a través de las MLS con Cyanex 471X. Alimentación: Hg(II) 0.1 mM, HCl 0.01M. Recuperación: NaCl 0.05 M, pH 12.3

El pH en ambas fases se midió a lo largo de todo el experimento. En la Tabla IV.4 se encuentran reportados estos valores.

Tabla IV.4. Mediciones de pH en las fases de alimentación y recuperación del experimento de transporte de Hg(II) en MLS con Cyanex 471X

Tiempo	pH en alimentación	pH en recuperación
0	2.49	12.30
60	2.50	12.28
156	2.91	12.23
276	8.72	12.15
366	11.59	11.82

De acuerdo con estos valores, se observa que el pH de alimentación se incrementa ligeramente hasta los 156 min, sin embargo a los 276 min existe un aumento drástico cambiando completamente las condiciones iniciales de alimentación y llegando casi a igualar el pH de la fase de recuperación. En este momento también se observa en la Figura IV 6 que se detiene el transporte, lo cual se atribuye a la formación de los complejos hidróxido con Hg(II) en la fase de alimentación. Estos cambios de pH se explican por la migración de OH⁻ de la recuperación hacia la alimentación llegando a neutralizar a los protones y a partir de 276 minutos se está midiendo el exceso de OH⁻. La migración del grupo hidróxido se puede atribuir a la influencia del disolvente en su papel de receptor electrónico que interacciona con los OH⁻ (donadores de electrones) o a que este tipo de membranas pueden llegar a presentar "canales" de agua a través de la fase orgánica, que facilitan el paso de iones a través de la interfase.⁸⁴

3.1.3 Estudios de Sorción. Extracción Membrana-Líquido

A pesar de que en el proceso de formación de las MPI se involucra al diclorometano para disolver a los componentes de la membrana, finalmente éste se elimina por evaporación y no se tiene su presencia en el transporte de los iones metálicos. Para tener una evaluación más cercana del proceso que se lleva a cabo en la membrana, se hicieron los siguientes experimentos en los cuales se prepararon las membranas, se cortaron en porciones pequeñas, se colocaron en un embudo de separación, y se pusieron a agitar con solución acuosa formada por Hg(II) 0.1mM y HCl 0.01M

3.1.3.1 Tiempo de agitación

En estos ensayos se evaluó el tiempo de agitación necesario para alcanzar las condiciones de equilibrio en la extracción. En la Figura IV.9 se muestra la variación del porcentaje de extracción de Hg(II) con respecto al tiempo. Se observa que se alcanza el equilibrio a partir de 60 minutos de agitación. En los experimentos posteriores, se empleó un tiempo de agitación de 90 minutos. El promedio del % de extracción (% E) de Hg(II) de 5 extracciones independientes, con este tiempo de contacto fue de 99.74% ± 0.14% (expresada como una desviación estándar)

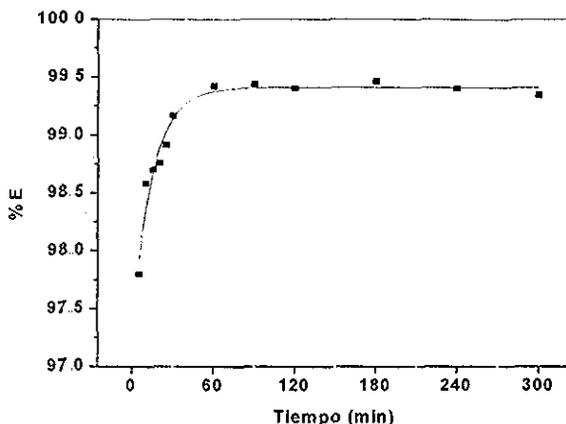


Figura IV.9. Variación del % de E de Hg(II) con respecto al tiempo de agitación. Fase acuosa: Hg(II) 0.1 mM y HCl 0.01 M, Composición de la membrana: 0.03 g de TAC, 0.06 g de NPOE, 0.01 g de Cyanex 471X.

3.1.3.2 Efecto de la Concentración de Cyanex 471X

Para conocer el número de moléculas de extractante involucradas en la extracción con las membranas, se hicieron experimentos preparando membranas con diferente concentración de Cyanex 471X. Se pesaron las cantidades de extractante señaladas en la Tabla IV.5, y se calcularon las concentraciones expresadas en molaridad, considerando al NPOE como el disolvente dentro de la membrana.⁸⁵ También se prepararon membranas blanco, compuestas únicamente de NPOE y TAC. Para los cálculos de la concentración del extractante en la membrana se consideró la densidad del NPOE, ya que éste último es adicionado por peso.

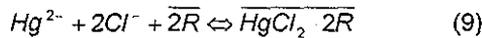
Tabla IV.5. Concentraciones de Cyanex 471X empleadas para las extracciones membrana-líquido

Cyanex 471X (g)	NPOE (g)	[Cyanex 471X], mol/L
0.01	0.06	0.74
0.0078	0.0601	0.58
0.0056	0.0606	0.41
0.0025	0.0606	0.18
0.0011	0.0599	0.08
0.0007	0.0603	0.05

En la Figura IV 10 se observa un incremento lineal del logaritmo del coeficiente de distribución al aumentar la concentración de Cyanex 471X. En dicha figura se asume que la concentración total de extractante es igual a la concentración de equilibrio, puesto que la concentración de metal es mucho menor que la del extractante.

Al hacer las extracciones con las membranas blanco se obtuvieron % de extracción de Hg(II) menores al 2%, indicando que bajo las condiciones de trabajo, el plastificante no está interviniendo en la extracción.

De acuerdo con los datos de la recta, se tiene una pendiente de 2,1, lo que concuerda con los resultados obtenidos mediante extracción líquido-líquido descritos anteriormente. Con esto se puede afirmar que la reacción que se está llevando a cabo es la que se muestra en la ecuación (9) y su expresión de la constante de extracción en la (10):



$$K_{ex} = \frac{[\overline{\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{R}}]}{[\text{Hg}^{2+}] [\text{Cl}^-]^2 [\overline{\text{R}}]^2} \quad (10)$$

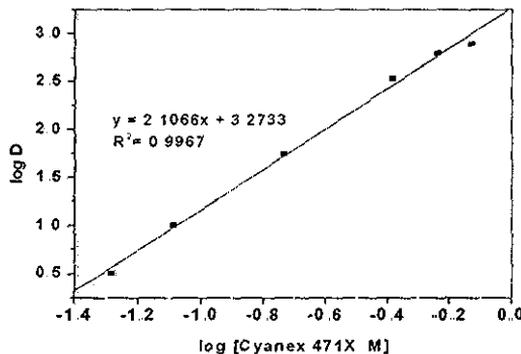


Figura IV.10. Variación del log D con respecto al log [Cyanex 471X] Fase acuosa: Hg(II) 0.1 mM y HCl 0.01 M

A partir de la ecuación 8 se considera a la ordenada al origen como:

$$b = \log K_{ex} + 2 \log [\text{Cl}^-] - \log \alpha_{\text{Hg}(\text{Cl}^-)} \quad (11)$$

De acuerdo con los datos de la recta de la Figura IV.10, se sabe que $b=3\ 2733$. Bajo las condiciones de trabajo $[Cl^-]=0\ 01\ M$ y calculando el valor de $\alpha_{Hg(Cl^-)}$, se obtiene el valor de la $K_{ex}=1\ 99 \times 10^{16}$

3.1.3.3 Efecto del pH

La Figura IV.11 muestra que el log D se mantiene prácticamente constante a valores de $0 < pH < 2$.

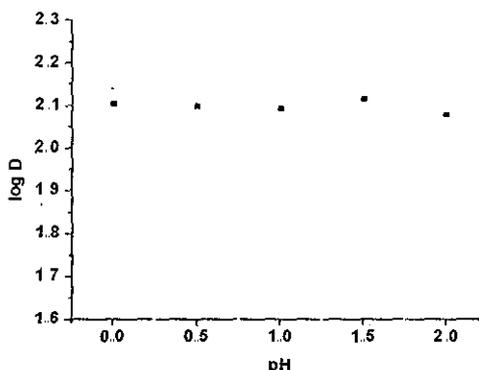


Figura IV.11. Variación del log D con respecto al pH. Fase acuosa Hg(II) 0.1 mM, cloruros 0.01 M

3.1.4 Extracción con Membranas Poliméricas de Inclusión (MPI)

Con la finalidad de tener un sistema más eficiente y estable para el transporte de Hg(II), se estudió el comportamiento del Cyanex 471X como acarreador en MPI. A continuación se describe la forma de preparación de las membranas, así como la optimización de los parámetros que influyen en el transporte de mercurio.

3.1.4.1 Preparación de las Membranas Poliméricas de Inclusión

La preparación de las MPI se hace disolviendo el TAC, el plastificante NPOE y el extractante CYANEX 471X en CH_2Cl_2 . Esta disolución se vierte en un recipiente de vidrio de 5 cm de diámetro, se tapa y se deja evaporar durante toda la noche a temperatura ambiente. La membrana se separa cuidadosamente del fondo del recipiente y se coloca en medio de la celda de permeación (Figura IV.5), separando

las fases de alimentación y recuperación. Ambas fases se agitan a una velocidad de 650 rpm o mayor. Se tomaron muestras de 1 mL a diferentes intervalos durante el transcurso del experimento

3 1.4.2 Composición de la MPI

Se prepararon membranas manteniendo constante la cantidad de TAC y se varió la composición del plastificante NPOE y del extractante Cyanex 471X. La fase de alimentación en todos los experimentos contenía Hg(II) 20 mg/L (0.1 mM) y HCl 0.01 M, mientras que la de recuperación NaCl 0.05 M a pH 12.3

- Cantidad de Cyanex 471X

Para estos experimentos, la cantidad de TAC se mantuvo siempre en 0.03 g, la de NPOE en 0.05 g, mientras que la de Cyanex 471X se varió de 0-0.06 g. Los resultados obtenidos se muestran en las Figuras IV.12 y IV.13, donde se observa el comportamiento de la extracción y transporte de Hg(II) a través de las MPI en la fase de alimentación y recuperación, respectivamente

De acuerdo con las Figuras IV.12 y IV.13 se observa que aún cuando no hay extractante en la MPI, existe extracción del mercurio hacia la membrana, y se transporta a la fase de recuperación aproximadamente un 30 % de la concentración inicial de Hg(II). Este comportamiento se debe al papel del NPOE como donador de electrones que está interaccionando con las moléculas neutras de HgCl_2 (consideradas como receptoras de electrones). Por otro lado, la composición de la fase de recuperación está favoreciendo la liberación del mercurio. Esto fue corroborado al hacer experimentos de extracción membrana-líquido, donde al poner en contacto a la fase acuosa con una membrana sin extractante se obtuvo un % de extracción menor al 2%. Es decir, el comportamiento es diferente en las MPI al estar presentes las fases de alimentación y recuperación simultáneamente.

Por otra parte, a medida que se aumenta la cantidad de Cyanex 471X la extracción es ligeramente más rápida, sin embargo el transporte hacia la recuperación va disminuyendo, lo que se atribuye a posibles cambios en la viscosidad de la membrana, ocasionando que la velocidad de difusión sea menor. El mejor transporte se tiene cuando se utilizan 0.01 g de extractante, por lo que en experimentos posteriores se usó esta cantidad.

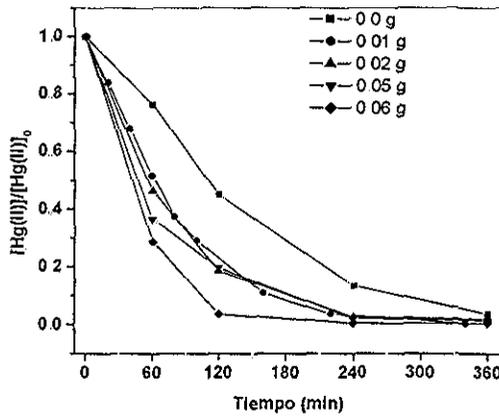


Figura IV.12 Efecto de la cantidad de Cyanex 471X en MPI sobre la extracción de Hg(II) en la fase de alimentación. Alimentación: Hg(II) 0.1 mM, HCl 0.01M. Recuperación: NaCl 0.05 M, pH 12.3

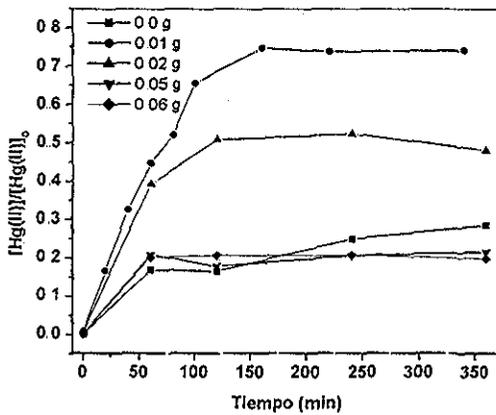


Figura IV.13 Efecto de la cantidad de Cyanex 471X en MPI sobre el transporte de Hg(II) en la fase de recuperación. Alimentación: Hg(II) 0.1 mM, HCl 0.01M. Recuperación: NaCl 0.05 M, pH 12.3

▪ Cantidad de NPOE

Una vez determinada la cantidad de extractante, se buscó la mejor composición con respecto al plastificante, para tales experimentos, la cantidad de TAC se mantuvo siempre en 0.03 g, la de Cyanex 471X en 0.01 g, y la de NPOE se varió de 0-0.07 g. En la Figura IV.14 se representa la variación de la permeabilidad en las fases de alimentación y recuperación con respecto a la cantidad de plastificante. Se observa que cuando no existe plastificante la permeabilidad en ambas fases es muy pequeña, sin embargo, el Cyanex 471X en su papel de extractante, logra extraer de la fase de alimentación aproximadamente el 50% de la concentración inicial de mercurio, pero la ausencia de plastificante no facilita la difusión del complejo formado dentro de la membrana. Por otro lado, observamos que al incrementar la cantidad de plastificante, la permeabilidad mejora hasta llegar a un máximo cuando se utilizan 0.06 g de NPOE.

La composición de la MPI donde se obtuvieron los mejores resultados de extracción y transporte de Hg(II) fue: 0.03 g TAC, 0.06 g de NPOE y 0.01 g de Cyanex 471X. En la Figura IV.15 se puede observar el comportamiento del transporte de Hg(II) a través de MPI con esta composición. Es notable que la extracción de mercurio por la membrana es rápida, pues antes de 60 minutos la concentración de Hg(II) en alimentación ha disminuido en un 50 %, sin embargo, la etapa limitante se presenta en la difusión del metal a través de la MPI. Con estas condiciones se obtuvo un 69.1 % de transporte de Hg(II) con un coeficiente de variación de 0.8%.

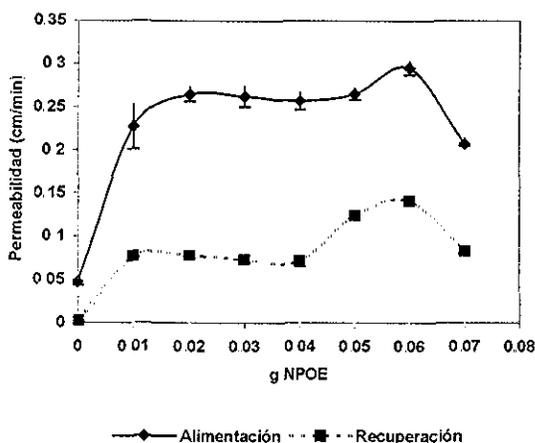


Figura IV.14 Variación de la permeabilidad en función de la cantidad de NPOE en MPI. Alimentación: Hg(II) 0.1 mM, HCl 0.01M. Recuperación: NaCl 0.05 M, pH 12.3

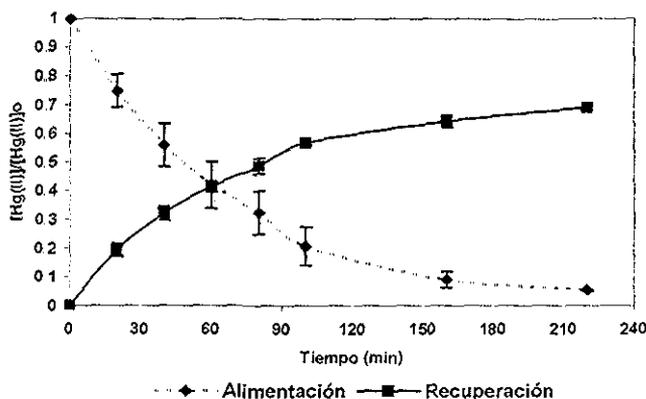


Figura IV.15 Transporte de Hg(II) a través de MPI con Cyanex 471X: Hg(II) 0.1 mM, HCl 0.01M. Recuperación: NaCl 0.05 M, pH 12.3

Es importante señalar que a diferencia de lo ocurrido en las MLS, durante estos experimentos no se tuvieron cambios significativos de pH en ninguna de las fases. Esto se puede deber a que en las MPI se puede asumir que el disolvente es el plastificante, es decir, el NPOE el cual actúa como donador de electrones y por tanto no interacciona con los grupos OH^- de la fase de recuperación que también son donadores, o bien a que estas membranas no presentan poros o canales.

3.1.4.3 Composición de la Disolución de Recuperación

Una vez optimizada la composición de la membrana, se modificaron las condiciones en la disolución de recuperación para evaluar su efecto sobre el transporte de Hg(II). Dentro de los parámetros estudiados se encuentran la concentración de NaCl, el pH y la presencia de otros compuestos en la solución de recuperación.

- Concentración de NaCl

Las concentraciones de NaCl que se probaron fueron 0, 0.05, 0.1, 0.2 y 1 M, en la Figura IV.16 se representa la variación de la permeabilidad en las fases de alimentación y recuperación, con respecto a la concentración de NaCl. De acuerdo con esto, se observa que es necesaria la presencia del NaCl para favorecer la recuperación del mercurio, al aumentar su concentración se incrementa la permeabilidad en la fase de recuperación, sin embargo a partir de 0.2 M no se tiene una mejoría significativa. Al ir aumentando la concentración de cloruros en el medio, se favorece la presencia de la especie $\text{Hg}(\text{OH})_2\text{Cl}^-$, lo que permite mantener en solución al Hg(II). Para experimentos posteriores se seleccionó la concentración de NaCl 0.2 M.

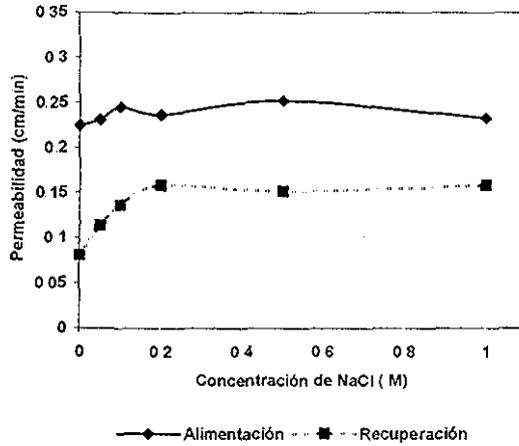


Figura IV.16 Variación de la Permeabilidad con respecto a la concentración de NaCl. Alimentación: Hg(II) 0.1 mM, HCl 0.01M Recuperación: NaCl (variable), pH 12.3

▪ pH de la solución de recuperación

De acuerdo con la Figura IV.7, la presencia de iones OH^- en la disolución de recuperación permite la formación de complejos con Hg(II) que favorecen el transporte activo del metal. Por tal motivo se evaluó el efecto del pH sobre el transporte de Hg(II) a través de MPI. En la Figura IV.17 se observa que a mayor pH el transporte es mejor.

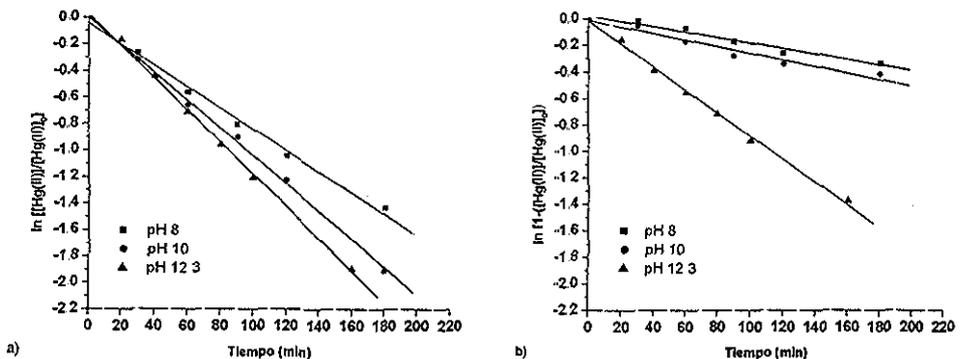


Figura IV.17 Efecto del pH de la solución de recuperación en el transporte de Hg(II) a través de MPI con Cyanex 471 X. a) Fase de alimentación, b) Fase de recuperación.

- Otras soluciones de recuperación

Además de usar NaCl 0.2 M a pH 12.3 en la recuperación, se investigó la influencia de diferentes compuestos sobre el transporte de Hg(II) a través de membranas poliméricas de inclusión con Cyanex 471X como acarreador. Se seleccionaron compuestos que pueden formar complejos estables con el Hg(II) transportado. Las condiciones en la alimentación se mantuvieron siempre como: Hg(II) 0.1 mM, HCl 0.01 M, los experimentos se llevaron a cabo durante 240 minutos. La Tabla IV.6 muestra que la mayor eficiencia en el transporte se obtiene al utilizar NaCl 0.2 M, pH 12.3. Estos resultados se pueden explicar considerando que en medios básicos (pH 12.3) en presencia de cloruros se pueden formar las especies $\text{Hg}(\text{OH})_2\text{Cl}^-$ (Figura IV.2, $\log \beta=6.14$) y $\text{Hg}(\text{OH})_2$, lo cual desplaza el equilibrio hacia la recuperación.

Tabla IV.6 Estudio del efecto de diferentes compuestos en la fase de recuperación sobre el transporte de Hg a través de MPI

Composición	% de Hg en Alimentación	% de Hg en Recuperación
NaCl 0.2 M, pH 12.3	1 %	81 %
KI 0.2 M	6 %	67 %
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.06 M	1%	61%
NaOH 0.01 M	6%	50 %
EDTA 0.05 M, NaCl 0.05 M	5 %	36%
Tiourea 0.5 M, HCl 0.1 M	23 %	31 %

3.1.4.4 Composición de la Disolución de Alimentación

En la fase de alimentación se evaluó la influencia de la concentración de HCl y de Hg(II), sobre el transporte de mercurio a través de MPI

- Concentración de cloruros

Se evaluó el efecto de la concentración de HCl en el intervalo de 0.01-3 M en la fase de alimentación, sobre el transporte de Hg(II). En la Figura IV 18 se observa que al incrementar la concentración de cloruros, la permeabilidad disminuye tanto en la fase de alimentación como en la de recuperación.

Este comportamiento se debe a la formación de los complejos iónicos de Hg(II) con cloruros. Las especies predominantes a altas concentraciones de HCl son HgCl_3^- y HgCl_4^{2-} , como se muestra en el diagrama de distribución de especies de la Figura IV 2, lo cual está de acuerdo con lo reportado por T. Francis et al.⁸⁶

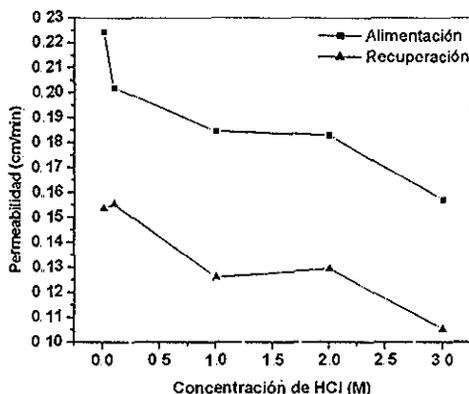


Figura IV.18 Efecto de la concentración de HCl en la fase de alimentación sobre el transporte de Hg(II) a través de MPI con Cyanex 471 X. a) Fase de alimentación, b) Fase de recuperación

▪ Concentración de Hg(II)

Se prepararon soluciones de diferente concentración de Hg (II) en el intervalo de 0.025-0.25 mM. De acuerdo con la Figura IV 19 se observa que en alimentación la permeabilidad prácticamente es la misma en el intervalo estudiado, sin embargo al incrementar la concentración de Hg(II) la permeabilidad en la fase de recuperación disminuye. Esto está indicando que la membrana tiene la capacidad de extraer el mercurio presente, pero no lo transporta con la misma facilidad.

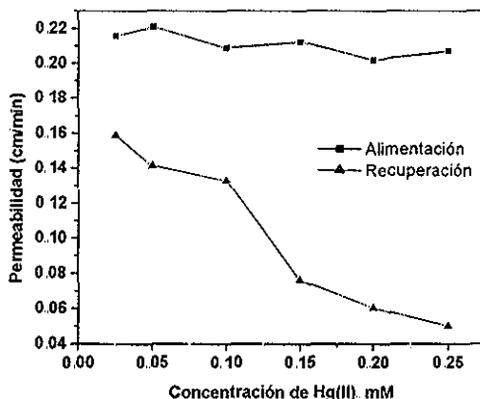


Figura IV.19 Variación de la permeabilidad en las fases de alimentación y recuperación con respecto a la concentración de Hg(II).

3 1 4 5 Selectividad de las MPI con Cyanex 471 X

Para evaluar la selectividad de las MPI con Cyanex 471X en presencia de otros cationes metálicos, se hicieron experimentos de transporte competitivo de Hg(II) contra Au (III) y Cu(II) en medio cloruros. La concentración de Au(III) y Cu(II) se seleccionó de acuerdo con la sensibilidad de su determinación por Espectrometría de Absorción Atómica por Flama

- Selectividad de Hg(II) contra Au(III)

Para este experimento se preparó la solución de alimentación con Hg(II) y Au(III) en relación 1:1 en HCl 1 M. La concentración de HCl se cambió de 0.01 a 1 M para evitar la precipitación del Au(III). La solución de recuperación se mantuvo como en los experimentos anteriores (NaCl 0.2 M, pH 12.3).

Bajo estas condiciones se obtuvo la Figura IV.20 donde se puede ver que tanto el Hg(II) como el Au(III) son extraídos de manera muy similar por la membrana, puesto que ambos metales tienen afinidad hacia los átomos de azufre presentes en el extractante. Sin embargo, por las condiciones impuestas en la recuperación solamente el Hg(II) es transportado. Al final del experimento la membrana adquirió una coloración amarilla, indicando la acumulación de Au(III)

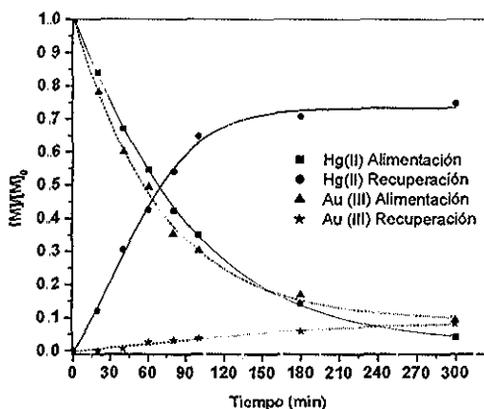
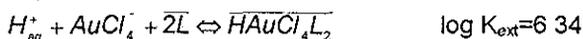
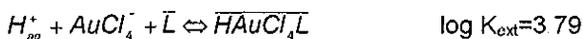


Figura IV.20 Transporte competitivo de Hg(II) y Au(III) a través de MPI con Cyanex 471X. Alimentación: Hg(II) 0.1 mM, Au(III) 0.1 mM, HCl 1M. Recuperación: NaCl 0.2 M, pH 12.3

Martínez y colaboradores⁸⁷ reportaron los siguientes equilibrios de extracción para Au(III) con Cyanex 471X



Lo que está de acuerdo con el diagrama de distribución de especies de la Figura IV 21, ya que la especie predominante para las condiciones impuestas en la fase de alimentación es AuCl_4^-

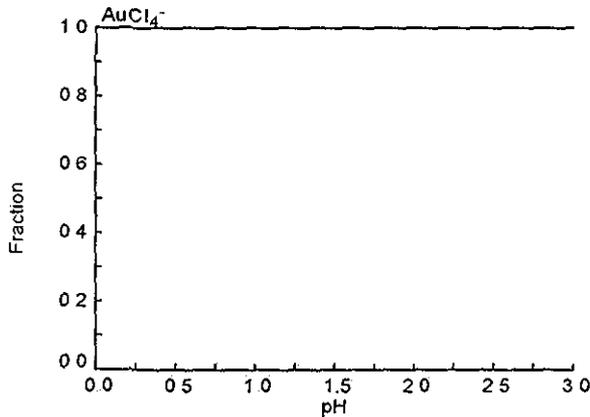


Figura IV.21 Diagrama de distribución de especies Condiciones en alimentación: Au(III) 0.1 mM, HCl 1M

- Selectividad de Hg(II) contra Cu(II)

La solución de alimentación se preparó en relación 1:1 de Hg(II) y Cu(III) en HCl 0.01 M, la solución de recuperación se mantuvo como en los experimentos anteriores (NaCl 0.2 M, pH 12.3). De acuerdo con la Figura IV.22 se observa que el Cu (II) no es transportado a través de las MPI con Cyanex 471X, lográndose una separación efectiva entre Hg(II) y Cu(II).

3.1.4.6 Estabilidad de las MPI con Cyanex 471X

Se estudió la estabilidad de las membranas, sometiendo una misma membrana a varios ciclos, cada uno de ellos de 7 h. Después de cada ciclo se enjuagó la membrana y se dejó reposar durante toda la noche con agua en los compartimentos de alimentación y recuperación. En la Figura IV.23 se observa que hay una disminución del %Hg(II) transportado hacia la fase de recuperación a medida que transcurren más ciclos. En cambio al observar los valores de mercurio en la alimentación, se puede decir que la membrana sigue manteniendo su misma capacidad de extracción aún después de 7 ciclos de uso. Bajo las condiciones de trabajo empleadas, se encontró que las membranas son estables al menos por 49 horas.

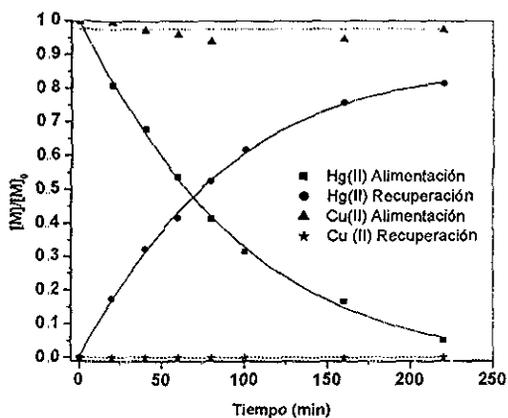


Figura IV.22 Transporte competitivo de Hg(II) y Cu(II) a través de MPI con Cyanex 471X Alimentación: Hg(II) 0.1mM, Cu(II) 0.1 mM, HCl 0.01M Recuperación: NaCl 0.2 M, pH 12.3

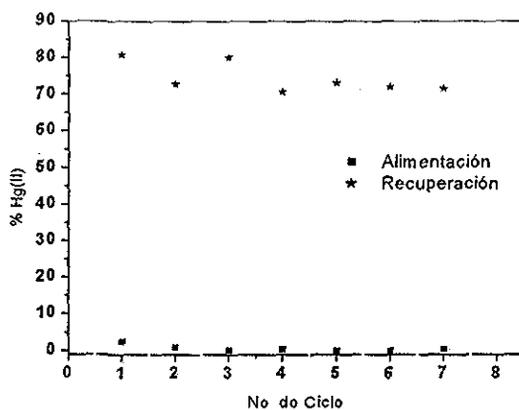


Figura IV.23 Estabilidad de las MPI con Cyanex 471X. Alimentación: Hg(II) 0.1mM, HCl 0.01M. Recuperación: NaCl 0.2 M, pH 12.3

3.1.4.7 Caracterización de las MPI con Cyanex 471X mediante Microscopía de Barrido con Electrones (MBE)

Con la finalidad de conocer la distribución del extractante en la membrana, se hicieron cortes transversales en una membrana nueva y en una sometida a transporte. Las muestras se prepararon y caracterizaron por MBE con un espectrómetro de energía dispersiva de rayos X (EDS). La Figura IV.24 muestra la imagen donde, en la parte superior, se encuentra la cara que estará expuesta hacia la fase de alimentación y en la inferior la que estará hacia la de recuperación. A la derecha de la fotografía se encuentra el análisis por EDS de S y P (presentes en el extractante) a lo largo de la línea marcada, iniciando desde la alimentación. Como puede verse, la distribución de estos elementos es prácticamente constante, por lo que puede decirse que el extractante se encuentra repartido homogéneamente en la membrana.

En la Figura IV.25 se muestra la fotografía y el análisis por EDS de la membrana después del transporte de Hg(II) con las siguientes condiciones: alimentación Hg(II) 0.1mM, HCl 0.01 M, recuperación NaCl 0.2M, pH 12.3. En este caso se analizó solamente azufre por EDS. En la gráfica derecha de la Figura IV.25 se observa una disminución de la concentración de azufre en la cara que estuvo expuesta hacia la solución de alimentación, después del experimento de transporte. Este mismo comportamiento fue observado por Neplenbroek y colaboradores⁸⁹

Adicionalmente se midió el espesor en una membrana nueva, el cual fue de 20 μm

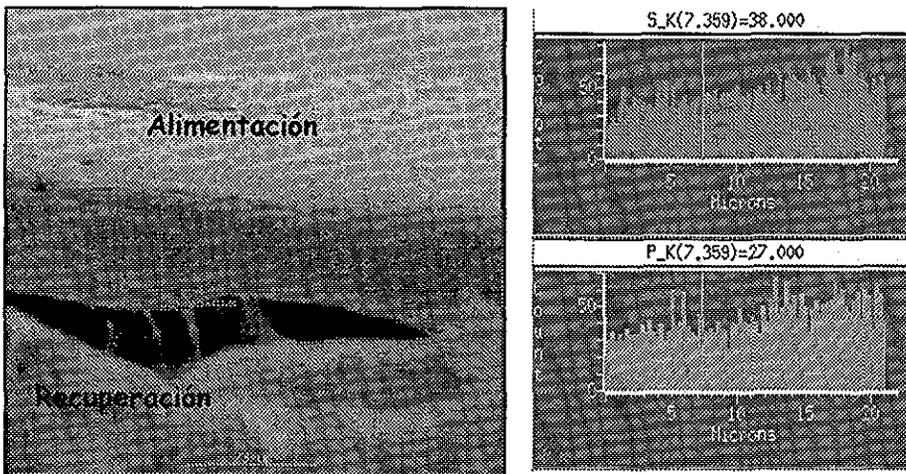


Figura IV.24 Imagen del corte transversal de una MPI nueva con Cyanex 471X como acarreador.

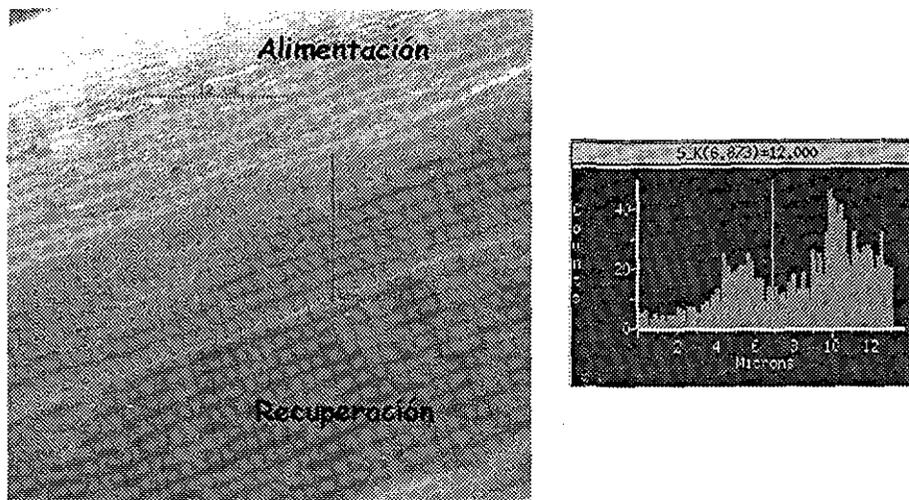


Figura IV.25 Imagen del corte transversal de una MPI con Cyanex 471X después del transporte de Hg(II) Alimentación: Hg 0 1mM, HCl 0 01 M Recuperación: NaCl 0.2 M, pH 12.3

3.1.5 Transporte de Hg(II) a través de MPI con Cyanex 471X

Los modelos de transporte desarrollados hasta el momento, basados en el trabajo de Danesi y colaboradores¹⁶, están soportados en las siguientes consideraciones:

- 1 Existencia de gradientes lineales de concentración de especies metálicas en las capas de difusión de las interfases de alimentación y recuperación.
- 2 La concentración de H^+ en la interfase de alimentación es idéntica a su concentración en el seno de la solución, pues el pH de la solución está amortiguado y es constante a lo largo del experimento
- 3 Se considera que hay equilibrio químico local en las interfases
- 4 Las reacciones interfaciales son rápidas
- 5 La concentración del metal en la interfase de alimentación es mucho menos que la de acarreador en la membrana, de modo que la concentración de acarreador en la misma interfase es idéntica a su concentración en el seno de la membrana.
- 6 El transporte en la membrana está controlado por difusión
- 7 La concentración del complejo acarreador-metal en la interfase de recuperación es despreciable, pues el coeficiente de distribución en esta interfase es muy bajo y el transporte del ion metálico a través de la capa de difusión correspondiente es rápido.

Adicionalmente, Danesi considera que solamente existe interacción entre las especies metálicas y el acarreador de la membrana además de que tampoco incluye en su modelo a la difusión en la interfase de recuperación.

En el transporte de Hg(II) a través de MPI utilizando al Cyanex 471X como acarreador, se llevan a cabo varios fenómenos que hacen que este tipo de modelos no sean apropiados para describirlo, los cuales se presentan a continuación.

- 1 De acuerdo con los estudios de extracción membrana-líquido descritos en la sección 3.1 3, los cuales se tomaron como base para determinar el equilibrio involucrado en la extracción, las membranas blanco (compuestas de NPOE y TAC) no extraen de manera significativa al mercurio en las condiciones de trabajo impuestas (% E < 2%)
- 2 A pesar de la observación anterior, al someter a transporte a una membrana blanco en la celda de permeación y ponerla en contacto con la solución de recuperación, se observó que el Hg(II) es extraído por la membrana, recuperando aproximadamente el 30% de la concentración inicial. Esto lo podemos observar en la Figura IV 26.
- 3 Al preparar una membrana compuesta de Cyanex 471X y TAC, se observó el comportamiento representado en la Figura IV 27, donde se extrae aproximadamente el 50% de la concentración inicial de Hg(II), sin ser éste transportado hasta la solución de recuperación

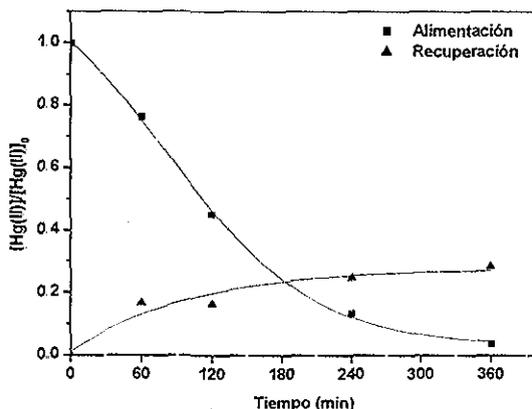


Figura IV.26 Transporte de Hg(II) a través de una MPI compuesta de 0.05 g de NPOE y 0.03 g de TAC. Alimentación: Hg 0.1 mM, HCl 0.01 M. Recuperación: NaCl 0.2 M, pH 12.3

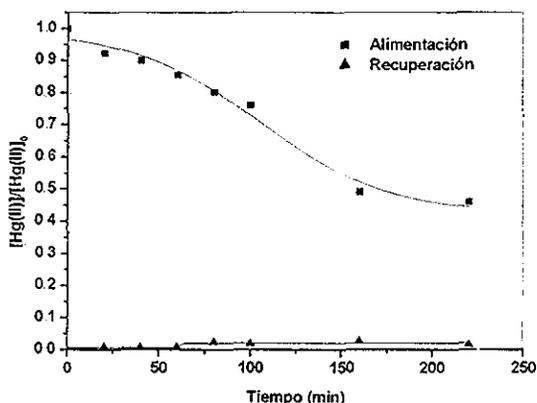


Figura IV.27 Transporte de Hg(II) a través de una MPI compuesta de 0.01 g de Cyanex 471X y 0.03 g de TAC. Alimentación: Hg 0.1mM, HCl 0.01 M Recuperación: NaCl 0.2 M, pH 12.3

4. De acuerdo con las observaciones anteriores se puede decir que al poner en contacto las membranas con las soluciones de alimentación y recuperación en un mismo paso, se presenta la posibilidad de que el NPOE interactúe con la especie HgCl_2 . Dependiendo de la naturaleza de la solución de recuperación, el transporte es más o menos importante. La presencia de Cyanex 471X en la membrana puede ejercer un efecto sinérgico. Un experimento donde se cambió la solución de recuperación por una compuesta de KI 0.02 M y HCl 0.01M, y se sometió a transporte a una membrana conteniendo solamente NPOE y TAC, dio los resultados obtenidos que se muestran en la Figura IV.28, donde se observa que se extrae aproximadamente el 30% de la concentración inicial de Hg(II), sin embargo éste no se recupera.
5. El considerar la participación del plastificante y la influencia de la fase de recuperación en el proceso de transporte del ión metálico, requiere el desarrollo de un modelo complejo, lo cual no se realizó puesto que dicho estudio rebasa los objetivos de este trabajo.

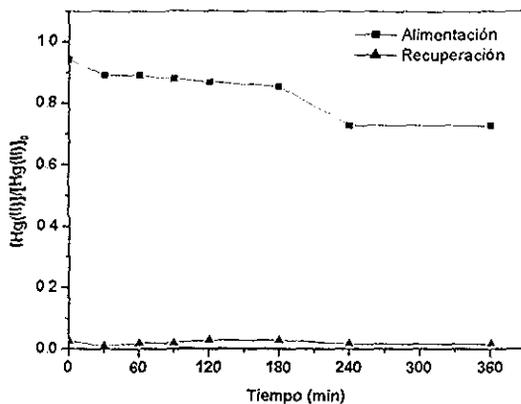
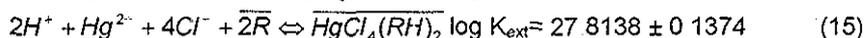
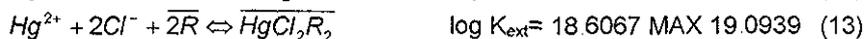


Figura IV.28 Transporte de Hg(II) a través de una MPI compuesta de 0.06 g de NPOE y 0.03 g de TAC Alimentación: Hg 0.1 mM, HCl 0.01 M Recuperación: KI 0.02 M, HCl 0.01 M.

3.2 Extracción de Hg(II) con ω -tiocaprolactama

En un trabajo previo, la ω -tiocaprolactama fue estudiada como extractante en la extracción líquido-líquido de Hg(II) ⁸⁹ En dicho estudio se reporta que, dependiendo de la concentración de cloruros, se tienen los siguientes equilibrios de extracción, donde R representa a la ω -tiocaprolactama:



Para continuar con ese estudio, en este trabajo, se reportan los resultados obtenidos empleando a la ω -tiocaprolactama como agente acarreador en membranas poliméricas: extracción con membranas líquidas soportadas y con membranas poliméricas de inclusión.

A continuación se describen y discuten los resultados obtenidos incluyendo los parámetros que afectan al transporte de Hg(II)

3.2.1 Extracción con Membranas Líquidas Soportadas (MLS)

3.2.1.1 Preparación de las MLS

Las membranas se prepararon impregnando el soporte poroso, durante 1 hora, con una disolución 0.005 M del extractante disuelto en 1-2 diclorobenceno. Como soporte se usaron membranas planas de poli(difluoruro de vinilideno), Millipore GVHP 04500 de 125 μ m de espesor y 75% de porosidad. Una vez impregnada, la membrana se colocó en medio de la celda de permeación descrita con anterioridad (Figura IV.5)

3.2.1.2 Elección de la solución de recuperación

Para evaluar el comportamiento de la ω -tiocaprolactama como acarreador en MLS, las condiciones en la fase de alimentación se mantuvieron como en los experimentos anteriores con Cyanex 471X, las cuales fueron: Hg(II) 0.1 mM, HCl 0.01 M, esto con la finalidad de tener como especie neutra predominante en solución al $HgCl_2$. Como solución de recuperación, se utilizaron diferentes compuestos, los cuales pueden formar complejos más estables con el Hg(II) que los formados entre Hg(II)- ω -tiocaprolactama. Primero se probaron para la re-extracción líquido-líquido del Hg(II) extraído previamente con ω -tiocaprolactama disuelta en 1,2 diclorobenceno. El tiempo de agitación tanto para la extracción como para la re-extracción fue de 15 minutos. Los resultados se muestran en la Figura IV.29 donde se observa que la recuperación del metal es más eficiente a medida que la constante de formación del complejo con el Hg(II) es mayor

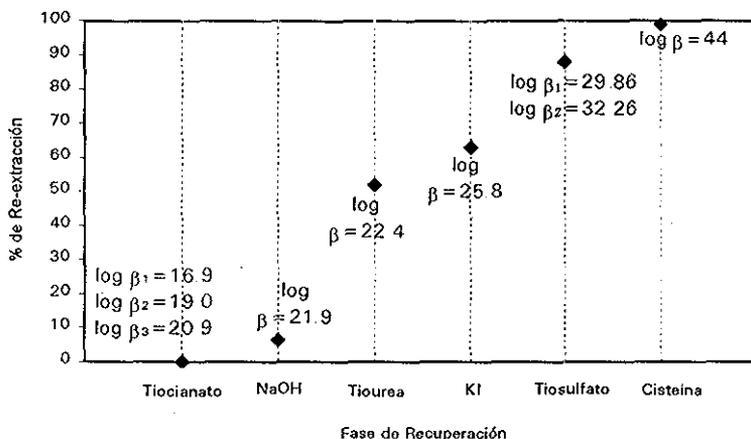


Figura IV.29 Re-extracción de Hg(II) utilizando diferentes compuestos Fase acuosa Hg(II) 0.1 mM, HCl 0.01 M, Fase orgánica: ω-tiocaprolactama 0.001 M en diclorobenceno.

Posteriormente, se probaron estos compuestos con el sistema de MLS, los resultados obtenidos después de 7 horas de experimentación se resumen en la Tabla IV.7. El tiocianato no se utilizó en MLS debido a la baja eficiencia mostrada en la re-extracción líquido-líquido. Se observa que el comportamiento de las disoluciones que contenían KI y NaOH es similar al observado en la extracción con disolventes. Además de que se observaron cambios de pH tanto en la solución de alimentación como en la de recuperación, tendiendo a igualarse hacia el final del experimento.

Por otro lado, la cisteína y el tiosulfato de sodio no fueron apropiados para su uso en MLS, esto se atribuye a la posible migración de estos compuestos hacia la fase de alimentación, complejando al Hg(II) e impidiendo su extracción con la ω-tiocaprolactama. Este comportamiento se debe a que se están realizando los experimentos de extracción y re-extracción en una sola etapa y puede existir migración de especies hacia ambos compartimentos de la celda de permeación. Adicionalmente al utilizar Na₂S₂O₃ se presentaron cambios de pH en la fase de recuperación pasando de un pH inicial=6.65 a pH final= 3.73, donde se observó la presencia de un precipitado blanco. Mientras que para la cisteína también se observaron cambios de pH en ambas fases con tendencia a igualarse.

Tabla IV.7. Estudio del efecto de diferentes compuestos en la fase de recuperación sobre el transporte de Hg a través de MLS con ω -tiocaprolactama

Composición	% de Hg en Alimentación	% de Hg en Recuperación
KI 0.02 M HCl 0.01 M	46 %	44 %
KI 0.2 M HCl 0.01 M	54 %	24 %
NaCl 0.05 M, pH 12.3	49 %	23 %
HCl 0.3 M	76 %	14 %
Cisteína 0.01M, HCl 0.3 M	84 %	10 %
Na ₂ S ₂ O ₃ 0.06 M	81 %	3 %

De estas composiciones se seleccionó como fase de recuperación: KI 0.02 M, HCl 0.01 M, con la que se obtuvo la Figura IV.30 para el transporte de Hg(II) a través de MLS con ω -tiocaprolactama como acarreador. Se observa que se inicia el transporte de manera rápida, sin embargo a partir de los 180 minutos se detiene en un valor constante tanto en alimentación como en recuperación, esto se atribuye a la migración de yoduros de la fase de recuperación hacia la de alimentación.

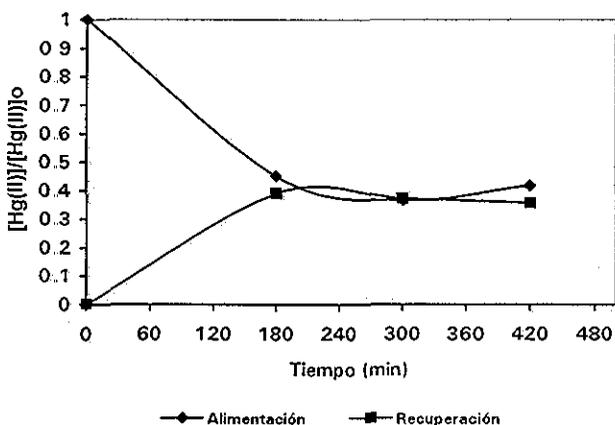


Figura IV.30 Transporte de Hg(II) a través de MLS con ω -tiocaprolactama. Alimentación: Hg(II) 0.1 mM, HCl 0.01 M, Recuperación: KI 0.02 M, HCl 0.01 M

De acuerdo con los resultados previamente reportados sobre la extracción líquido-líquido de Hg(II), es posible explicar el comportamiento de la ω -tiocaprolactama en MLS. Bajo las condiciones existentes en las soluciones de alimentación y recuperación, el transporte de Hg(II) se presenta de la forma esquematizada en la Figura IV.31, teniendo una reacción acoplada entre el mercurio liberado en la fase de recuperación y los yoduros presentes. Las especies HgI_3^- y HgI_4^{2-} se presentan en solución de acuerdo con el diagrama de distribución de especies de la Figura IV.32.

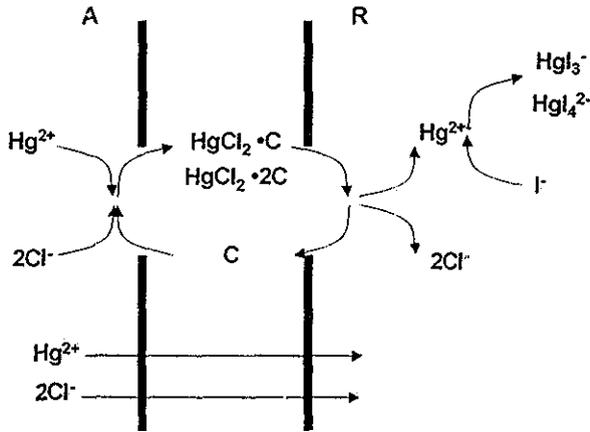


Figura IV.31 Esquema del transporte de Hg(II) a través de la MLS con w-tiocaprolactama. Alimentación: Hg(II) 0.1 mM, HCl 0.01M. Recuperación: KI 0.02 M, HCl 0.01 M.

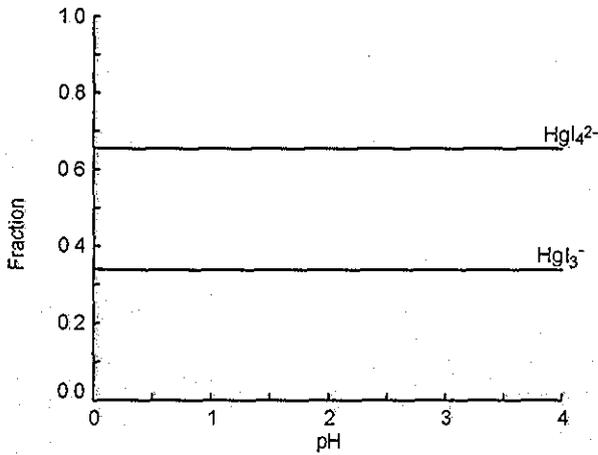


Figura IV.32 Diagrama de distribución de especies para las condiciones existentes en la fase de recuperación (KI 0.02 M, HCl 0.01 M) para el transporte de Hg(II) con MLS y w-tiocaprolactama como acarreador

3.2.2 Extracción con Membranas Poliméricas de Inclusión (MPI)

Se ha reportado que uno de los principales inconvenientes de las MLS es su falta de estabilidad, por tal motivo y con el objetivo de mejorar el transporte de Hg(II) se hicieron experimentos con membranas poliméricas de inclusión, los cuales se describen a continuación

3.2.2.1 Composición de la Membrana

En estos experimentos se evaluó la influencia de la concentración de extractante en la membrana, sobre el transporte de Hg(II). Las condiciones de alimentación en todos los casos fueron: Hg(II) 0.1 mM, HCl 0.01 M, mientras que las de recuperación: KI 0.02 M, HCl 0.01 M.

▪ Concentración de w-tiocaprolactama en la Membrana

Se prepararon membranas manteniendo constante la concentración de TAC (0.03 g) y del plastificante NPOE (0.06 g), mientras que el extractante w-tiocaprolactama se varió en el intervalo de 0-0.03 g. Se observó que a partir de 0.01 g el extractante no se incorpora adecuadamente dentro de la membrana, quedando distribuido de manera heterogénea, tendiendo a acumularse hacia las orillas de la membrana, afectando el transporte de Hg(II), como se muestra en las Figuras IV.33 y IV.34. Es importante considerar que las membranas blanco preparadas sin extractante extraen aproximadamente un 30% de la concentración inicial de Hg(II), pero no se recupera.

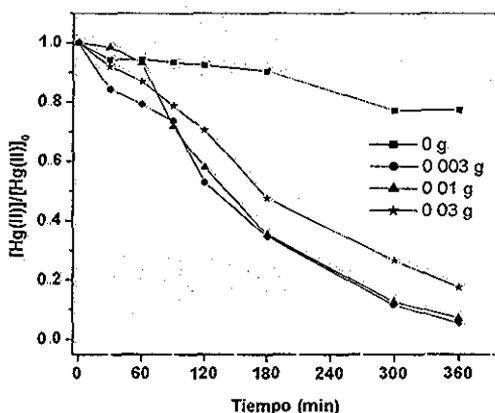


Figura IV.33 Fase de Alimentación Influencia de la concentración de w-tiocaprolactama sobre el transporte de [Hg(II)]. Alimentación: Hg 0.1 mM, HCl 0.01 M
Recuperación: KI 0.02 M, HCl 0.01 M

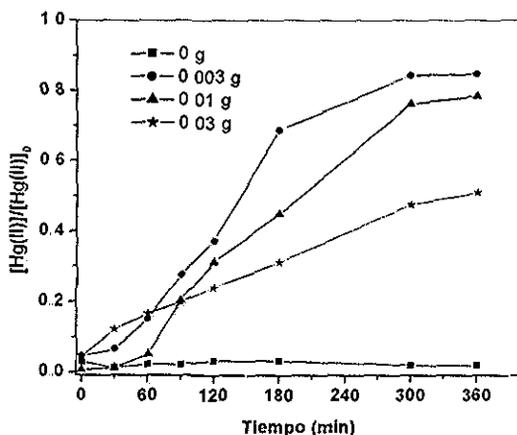


Figura IV.34. Fase de Recuperación. Influencia de la concentración de w-tiocaprolactama sobre el transporte de [Hg(II)]. Alimentación: Hg 0.1 mM, HCl 0.01 M. Recuperación: KI 0.02 M, HCl 0.01 M

A partir de estas gráficas, se encontró que con 0.003 g de w-tiocaprolactama se tiene una membrana de apariencia homogénea y alta eficiencia en el transporte de Hg(II) como se muestra en la Figura IV.35, donde se observa que el 50 % de la extracción de Hg(II) se tiene alrededor de los 140 minutos, llegando a transportar hasta un 85.7 % ± 1.7 % en 360 minutos

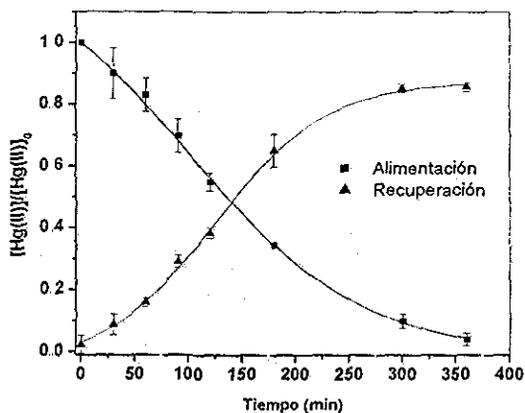


Figura IV.35 Transporte de Hg(II) a través de MPI usando w-tiocaprolactama como acarreador. Alimentación: Hg 0.1 mM, HCl 0.01 M. Recuperación: KI 0.02 M, HCl 0.01 M

3 2 2 2 Composición de la Fase de Alimentación

Se evaluó el efecto de la concentración de ácido clorhídrico en la solución de alimentación sobre el transporte de Hg(II). En la Figura IV.36 se observa que a mayor concentración de cloruros, la extracción de mercurio en la fase de alimentación es menor y más lenta. En la fase de recuperación, representada por la Figura IV.37, la concentración de Hg transportado es menor al aumentar la concentración de cloruros. Esto se atribuye al predominio en solución de las especies iónicas HgCl_3^- y HgCl_4^{2-} . Cabe señalar que no se observaron cambios de pH en ninguno de los experimentos realizados.

En el estudio previo de extracción líquido-líquido de Hg(II) con ω -tiocaprolactama disuelta en cloroformo, se encontró que a altas concentraciones de cloruros, estas especies iónicas pueden llegar a ser extraídas en forma cuantitativa (de acuerdo a las ecuaciones 14 y 15). Sin embargo en las MPI el comportamiento fue diferente, esto se atribuye al efecto del diluyente sobre las especies presentes. En la extracción líquido-líquido, el cloroformo con su carácter de diluyente receptor de electrones, tiene alta afinidad para solvatar especies donadoras como los aniones HgCl_3^- y HgCl_4^{2-} , contribuyendo con esto a la extracción de esas especies. En cambio, el NPOE presente como diluyente en las MPI, tiene carácter donador, impidiendo su efecto solvatante sobre las especies señaladas.

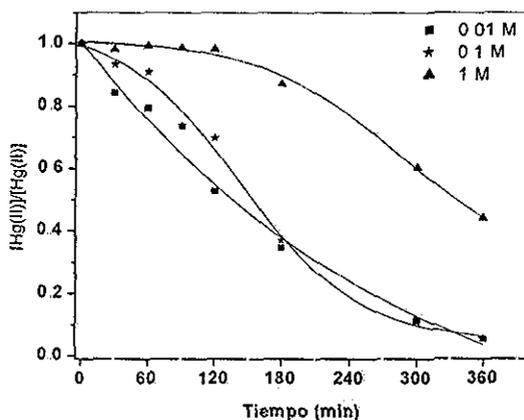


Figura IV.36. Fase de Alimentación. Influencia de la concentración de HCl sobre el transporte de $[\text{Hg(II)}]$ a través de MPI con ω -tiocaprolactama. Alimentación: Hg 0.1 mM, HCl variable. Recuperación: KI 0.02 M, HCl 0.01 M.

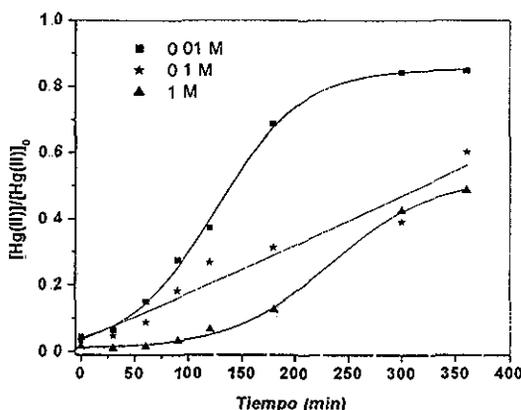


Figura IV.37. Fase de Recuperación. Influencia de la concentración de HCl sobre el transporte de $[Hg(II)]$ a través de MPI con ω -tiocaprolactama. Alimentación: Hg 0.1 mM, HCl 0.01 M. Recuperación: KI 0.02 M, HCl variable

3.2.2.3 Selectividad

Se estudió el transporte competitivo entre Hg(II), Cu(II) y Au(III) en medio cloruros con las MPI conteniendo ω -tiocaprolactama. La concentración de los iones metálicos estudiada con relación a la de Hg(II) fue de 1:1.

- Selectividad de Hg(II) con respecto a Au(III)

Para evaluar la selectividad de las MPI con ω -tiocaprolactama respecto a Au(III), se cambiaron las condiciones de alimentación a Hg(II) y Au(III) 0.1 mM, HCl 1 M. Se aumentó la concentración de cloruros con la finalidad de mantener en solución a ambos metales, pues a menor concentración el Au(III) tiende a precipitarse.

La Figura IV 38 muestra el comportamiento del transporte de Hg(II) cuando en la solución de alimentación se encuentra solamente Hg(II) 0.1 mM y HCl 1 M, se puede ver que debido a la presencia de altas concentraciones de cloruros, el transporte de Hg(II) es menos eficiente, sin embargo después de 350 minutos de experimentación se tiene aproximadamente el 50% de Hg(II) transportado.

El transporte de Au(III) cuando se encuentra solo en la solución de alimentación se encuentra representado en la Figura IV 39, se observa que el transporte es rápido alcanzando a recuperarse un 60 % de la concentración inicial de Au(III).

Después de hacer el estudio del comportamiento del transporte de Hg(II) y Au(III) en forma individual, se pusieron juntos en la solución de alimentación obteniéndose los resultados de la Figura IV 40, donde se observa que el comportamiento del Hg(II) es modificado por la presencia de Au(III) en solución retrasando su extracción y no es

hasta cuando la concentración de Au(III) en alimentación es cercana a cero, que el mercurio empieza a ser transportado por la membrana. Así mismo la extracción de Au(III) cuando está en presencia del Hg(II) es ligeramente más lenta

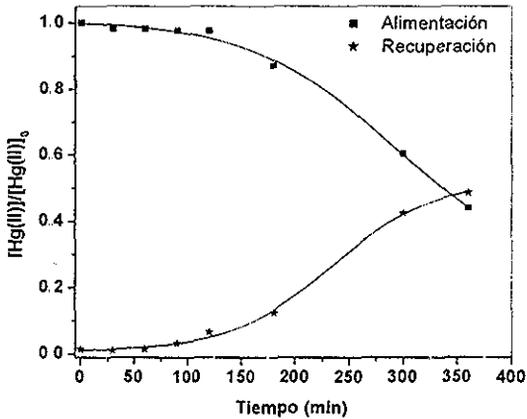


Figura IV.38 Transporte de Hg(II) a través de MPI con ω -tiocaprolactama
Alimentación: Hg 0.1 mM, HCl 1 M Recuperación: KI 0.02 M, HCl 0.01 M

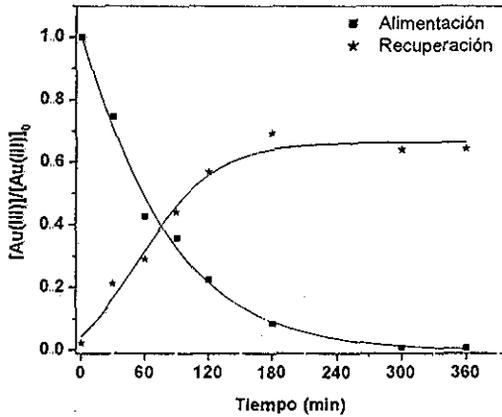


Figura IV.39 Transporte de Au(III) a través de MPI con ω -tiocaprolactama.
Alimentación: Au 0.1 mM, HCl 1 M Recuperación: KI 0.02 M, HCl 0.01 M

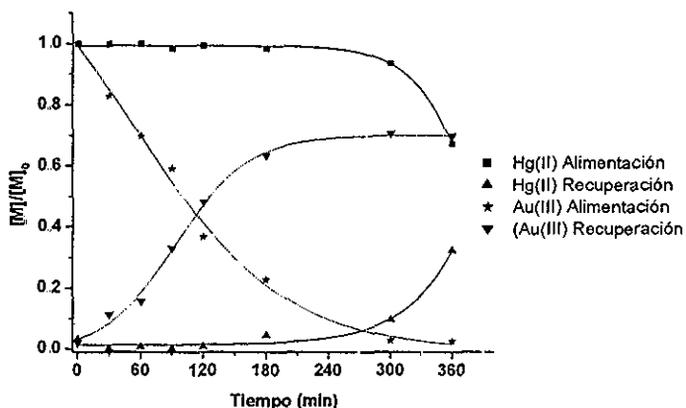


Figura IV.40. Transporte competitivo de Hg(II) y Au(III) a través de MPI con ω -tiocaprolactama Alimentación: Hg(II) 0.1mM, Au(III) 0 1 mM, HCl 1M Recuperación: KI 0 02M, HCl 0.01 M

▪ Selectividad de Hg(II) en presencia de Cu (II)

Se hizo el estudio de selectividad de las MPI con ω -tiocaprolactama de Hg(II) en presencia de Cu(II), se encontró que el Cu(II) no se extrae como se muestra en la Figura IV.41. No se encontró diferencia en el comportamiento al estudiar a cada ión metálico por separado

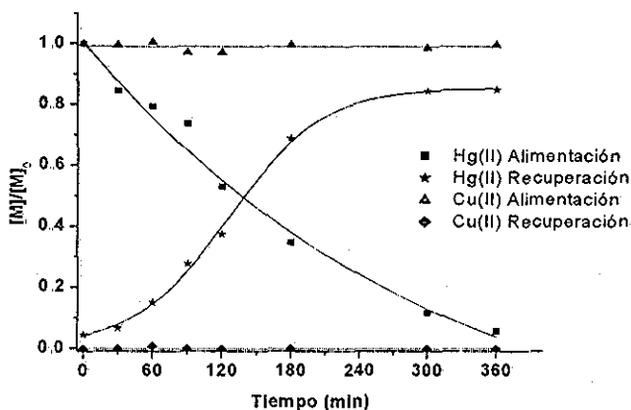
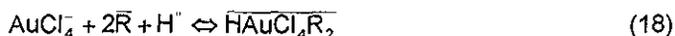


Figura IV.41. Transporte competitivo de Hg(II) y Cu (II) a través de MPI con ω -tiocaprolactama. Alimentación: Hg(II) 0.1mM, Cu(II) 0 1 mM, HCl 0 01M Recuperación: KI 0 02M, HCl 0.01 M

La selectividad de la ω -tiocaprolactama para la separación selectiva de una mezcla de Cu(II)/Au(III)/Hg(II) puede explicarse en función de los equilibrios de extracción puestos en juego en medio de HCl, de acuerdo a los diagramas de predominio de especies:



3 2 2 4 Estabilidad de las MPI con ω -tiocaprolactama

Se estudió la estabilidad de estas membranas, mediante ciclos de 7 h cada uno. Después de cada ciclo se enjuagó la membrana y se dejó reposar durante toda la noche con agua en los compartimientos de alimentación y recuperación.

En la Figura IV 42 se observa que existe un ligero aumento en el %Hg(II) transportado hacia la fase de recuperación a medida que transcurren más ciclos, esto se atribuye a que después del primer uso existe cierta acumulación de mercurio en la membrana, el cual se va liberando gradualmente con el uso. Se puede decir que la membrana continúa desempeñándose adecuadamente después de 7 ciclos de uso (49 horas).

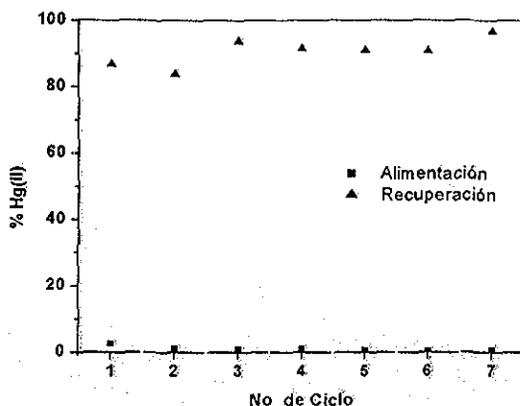


Figura IV.42 Estabilidad de las MPI con ω -tiocaprolactama. Alimentación: Hg(II) 0 1mM, HCl 0.01M. Recuperación: KI 0 02 M, HCl 0 01 M

3 2 2 5 Caracterización de las MPI con ω -tiocaprolactama mediante Microscopía de Barrido con Electrones (MBE)

Para evaluar la distribución del extractante en la membrana, se hicieron cortes transversales en una membrana nueva y en una sometida a transporte. Las muestras se prepararon y caracterizaron por MBE con un espectrómetro de energía dispersiva de rayos X (EDS). La Figura IV.43 muestra la microfotografía de la parte transversal de una membrana nueva, donde se midió la cantidad de azufre presente en el extractante, encontrándose que se encuentra distribuido de manera homogénea en todo el espesor de la membrana. De acuerdo con la Figura IV.44, se observa que después de que la membrana fue utilizada el extractante se encuentra aun presente, aunque existe una disminución en la concentración de azufre del lado de la cara que estuvo expuesta hacia la alimentación. La caída de la señal al final de la línea seleccionada para la medición se debe a que esa región de la muestra quedó fuera de posición con relación al detector (EDS). El espesor de la membrana es de 18 μm .

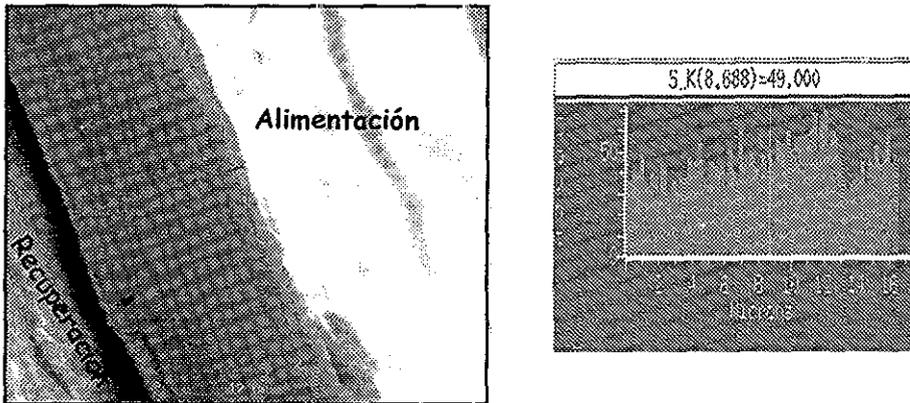


Figura IV.43 Microfotografía del corte transversal de una MPI nueva con ω -tiocaprolactama como acarreador

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

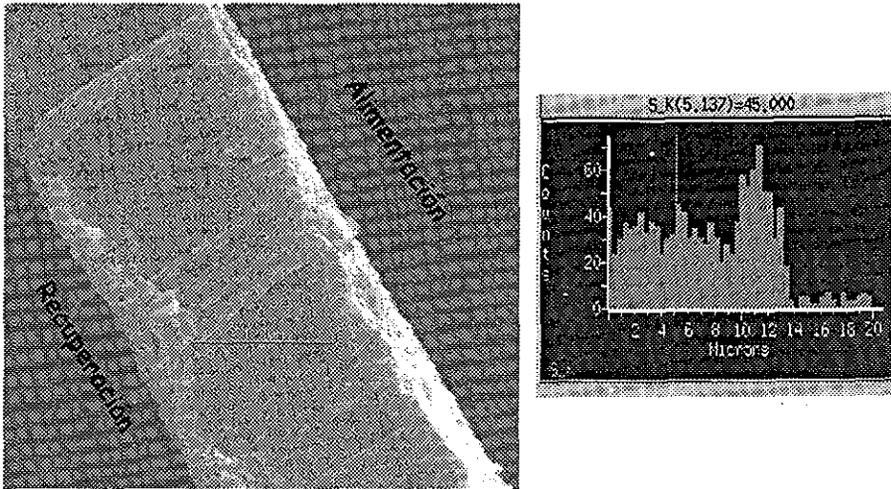
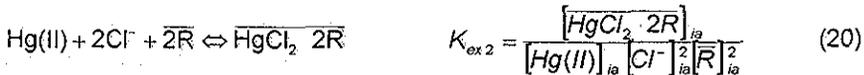
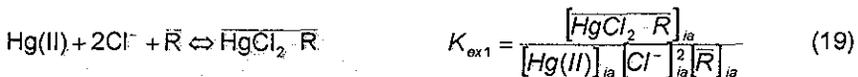


Figura IV.44 Microfotografía del corte transversal de una MPI con ω -tiocaprolactama después del transporte de Hg(II). Alimentación: Hg 0.1mM, HCl 0.01 M. Recuperación: KI 0.02 M, HCl 0.01 M

3.2.3 Modelo para el Transporte de Hg(II) a través de MPI con ω -tiocaprolactama

Este modelo se propone tomando en cuenta las suposiciones consideradas por Danesi y colaboradores.

Considerando los siguientes equilibrios de extracción para Hg(II) en medio cloruro:



Donde el subíndice ia se refiere a concentraciones en la interfase de alimentación y la barra indica que las especies están presentes en la fase orgánica o de membrana. Bajo las condiciones de trabajo impuestas en la fase de alimentación y de acuerdo con el diagrama de distribución de especies de la Figura IV 5, en solución se encuentran solamente las especies HgCl₂ y HgCl₃, por lo que:

$$[\text{Hg(II)}]_{\text{r}} = [\text{Hg}^{2+}] \{1 + \beta_2 [\text{Cl}^-]^2 + \beta_3 [\text{Cl}^-]^3\} \quad (21)$$

El flujo total bajo condiciones de estado estacionario (J) puede describirse usando la primera ley de Fick para encontrar el flujo del ion metálico a través de la capa de difusión de alimentación (J_a) y de la membrana

El flujo del metal a través de la capa de difusión en alimentación se define como:

$$J_a = -D_a \frac{\partial [Hg(II)]}{\partial x} = \frac{D_a}{d_a} ([Hg(II)]_b - [Hg(II)]_{ia}) \quad (22)$$

donde el subíndice b corresponde a las concentraciones presentes en el bulto de la fase de alimentación.

Tomando en cuenta la consideración 7 de Danesi, el flujo en la membrana se representa como:

$$J_m = -D_o \frac{\partial [Hg(II)]}{\partial x} = \frac{D_o}{d_o} ([Hg(II)]_{ia} - [Hg(II)]_{ir}) = \frac{D_o}{d_o} [Hg(II)]_{ia} \quad (23)$$

En esta ecuación, el subíndice ir se refiere a las concentraciones en la interfase de recuperación

D_a es el coeficiente de difusión global efectivo en la fase acuosa y D_o es el coeficiente de difusión aparente en la fase orgánica de las especies metálicas correspondientes, d_a y d_o son los espesores de la capa de difusión acuosa y de la membrana, respectivamente.

J_m también puede expresarse de la siguiente manera:

$$J_m = \frac{D_o}{d_o} ([HgCl_2 \cdot R]_{ia} + [HgCl_2 \cdot 2R]_{ia}) \quad (24)$$

Al despejar $[HgCl_2 \cdot 2R]_{ia}$ de (20) y sustituirla con la (21) en la ecuación anterior, se obtiene:

$$J_m = \frac{D_o}{d_o} [Hg(II)]_{ia} [Cl^-]_{ia}^2 [\bar{R}]_{ia} (K_{ex1} + K_{ex2} [\bar{R}]_{ia}) \quad (25)$$

De donde despejando $[Hg(II)]_{ia}$ se obtiene:

$$[Hg(II)]_{ia} = \frac{J_m d_o / D_o}{[Cl^-]_{ia}^2 [\bar{R}]_{ia} (K_{ex1} + K_{ex2} [\bar{R}]_{ia})} \quad (26)$$

Sustituyendo $[Hg(II)]_{ia}$ en la ecuación (22) y puesto que en el estado estacionario $J=J_a=J_m$ se obtiene:

$$J = \frac{[Cl^-]_{ja}^2 [\bar{R}]_{ja} (K_{ex1} + K_{ex2} [\bar{R}]_{ja})}{\Delta_o + \Delta_a [Cl^-]_{ja}^2 [\bar{R}]_{ja} (K_{ex1} + K_{ex2} [\bar{R}]_{ja})} [Hg(II)]_b \quad (27)$$

Donde $\Delta_a = d_a/D_a$ y $\Delta_o = d_o/D_o$ son los coeficientes de transferencia de masa en la interfase acuosa y en la membrana, respectivamente

En términos de permeabilidad, la ecuación anterior se escribe como sigue:

$$P = \frac{[Cl^-]_{ja}^2 [\bar{R}]_{ja} (K_{ex1} + K_{ex2} [\bar{R}]_{ja})}{\Delta_o + \Delta_a [Cl^-]_{ja}^2 [\bar{R}]_{ja} (K_{ex1} + K_{ex2} [\bar{R}]_{ja})} \quad (28)$$

Por lo que la ecuación (27) se escribe como:

$$J = P[Hg(II)]_b \quad (29)$$

De la ecuación (28) se observa que se tiene un régimen de transporte difusivo donde se combina la difusión en fase acuosa y la difusión en la membrana. Al graficar la permeabilidad contra la concentración de la ω -tiocaprolactama, se obtiene la Figura IV 45, de donde el valor máximo en la permeabilidad dependerá de los valores de Δ_o y Δ_a . Por lo tanto, se pueden hacer dos consideraciones:

1) a altas concentraciones del extractante, en el denominador de la ecuación (28), $\Delta_o \ll \Delta_a [Cl^-]_{ja}^2 [\bar{R}]_{ja} (K_{ex1} + K_{ex2} [\bar{R}]_{ja})$, por lo que:

$$P = \frac{1}{\Delta_a} \quad (30)$$

lo que indica que la permeabilidad controlada por la difusión en fase acuosa es independiente de la concentración del extractante (Región I de la Figura IV 45). Al desarrollar un programa matemático en Mathcad para la simulación de las ecuaciones que describen el modelo de transporte, se obtiene la Figura IV 46, donde se muestran los resultados experimentales en comparación con los teóricos, en este último se puede observar una meseta en la parte superior que correspondería a la zona donde la permeabilidad es independiente de la concentración del extractante. La caída de los valores experimentales de permeabilidad de los resultados en esta zona, se atribuye a la baja solubilidad de la ω -tiocaprolactama en la membrana. De acuerdo con los datos obtenidos mediante el Mathcad, se obtiene un valor para el coeficiente de transferencia de masa en la interfase acuosa $\Delta_a=7 \text{ min/cm}$. Y puesto

que la meseta corresponde a una línea recta con pendiente cero, la ordenada al origen es igual a $\frac{1}{\Delta_a}$, de donde el valor máximo de permeabilidad es 0.14 min/cm, lo cual está de acuerdo con los resultados experimentales

2) a bajas concentraciones del extractante, en el denominador de la ecuación (28), $\Delta_a [Cl^-]_{j\alpha}^2 [\bar{R}]_{j\alpha} (K_{ex1} + K_{ex2} [\bar{R}]_{j\alpha}) \ll \Delta_0$, por lo que:

$$P = \frac{[Cl^-]_{j\alpha}^2 [\bar{R}]_{j\alpha} (K_{ex1} + K_{ex2} [\bar{R}]_{j\alpha})}{\Delta_0}$$

Del gráfico de $P = f[R]$ (Región II), es posible determinar el valor de Δ_0 sin embargo, en este caso se dispone únicamente de dos valores experimentales, por lo que el valor calculado resulta aberrante

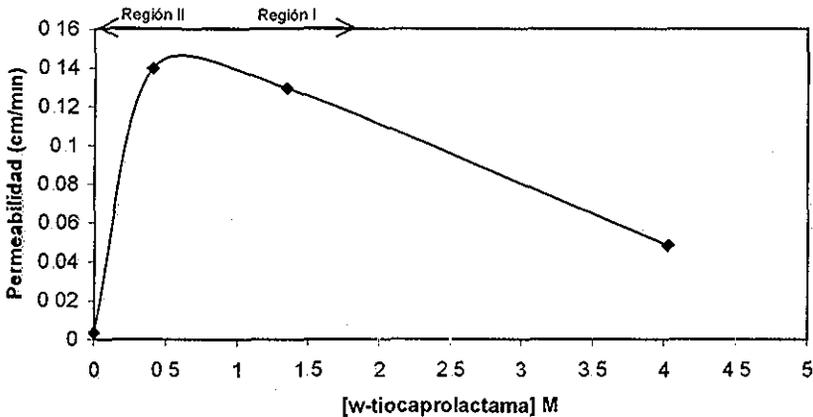


Figura IV.45 Variación de la permeabilidad en la fase de alimentación con respecto a la concentración de ω-tiocaprolactama para el transporte de Hg(II) a través de MPI

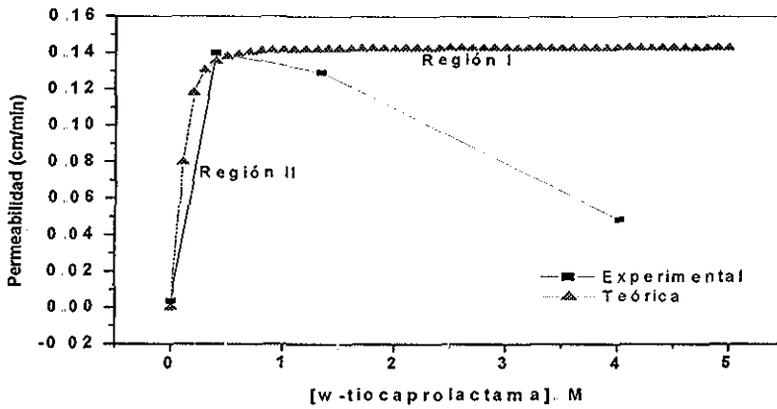


Figura IV.46 Comparación de la variación de la permeabilidad experimental y teórica obtenida mediante el programa Mathcad

V. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

V.1 CONCLUSIONES

Se probaron dos acarreadores diferentes para el transporte de Hg(II) en membranas poliméricas. Ambos compuestos se caracterizan por tener una molécula de azufre dentro de su estructura. A continuación se presentan las conclusiones obtenidas del estudio de cada uno de ellos

V.1.1 Cyanex 471X

- Se estudió la extracción líquido-líquido y membrana-líquido de Hg(II) en medio cloruro usando Cyanex 471X, un compuesto comercial, como extractante. Los resultados se tomaron como base para el diseño del sistema de extracción a base de membranas poliméricas y determinar que la extracción se lleva a cabo con la participación de dos moléculas de Cyanex 471X (R) como se muestra en el siguiente equilibrio



- A partir de los resultados de extracción membrana-líquido, se determinó la constante de extracción para el equilibrio anterior, cuyo valor es $K_{ex}=1.99 \times 10^{16}$
- En sistemas con membranas, se probaron las líquidas soportadas (MLS) y las poliméricas de inclusión (MPI), siendo este último sistema el que proporcionó resultados de transporte activo eficiente obteniendo $81.2 \% \pm 0.3\%$ de Hg(II) transportado en 220 minutos, bajo las condiciones en alimentación de $[\text{Hg(II)}]=0.1 \text{ mM}$ y $\text{HCl } 0.01 \text{ M}$, mientras que en recuperación fueron $\text{NaCl } 0.2 \text{ M}$ a $\text{pH } 12.3$.
- De acuerdo con las observaciones recopiladas en el transcurso de los experimentos de transporte en MPI, se determinó que existe un efecto sinérgico del Cyanex 471X con el NPOE en la membrana y que además la naturaleza de la fase de recuperación tiene una influencia determinante sobre el sistema estudiado. Como consecuencia, el desarrollo de un modelo de transporte implicará considerar estos efectos, lo que incrementa notablemente su complejidad.
- Con el sistema de MPI desarrollado es posible separar selectivamente al Hg(II) de Cu (II) y Au(III) en relación 1:1 de concentración, en medio cloruro.
- Bajo las condiciones experimentales impuestas, las MPI con Cyanex 471X como acarreador, son estables al menos por 49 horas de operación.

V.1.2 ω-Tiocaprolactama

- Se utilizó a la ω-tiocaprolactama, un extractante novedoso, como acarreador en sistemas de MLS y MPI. Mediante las MPI se logró tener un sistema de transporte eficiente muy superior al de MLS, logrando transportar 85.7 % ± 1.7 % en 360 minutos, dichos resultados se obtuvieron bajo las condiciones en alimentación de [Hg(II)]=0.1 mM, HCl 0.01M y en recuperación KI 0.02 M, HCl 0.01 M.
- Por medio de las MPI con ω-tiocaprolactama como acarreador es posible separar selectivamente al Hg(II) de Cu(II) y de Au(II), en mezclas binarias, en medio cloruro en relación 1:1 de concentración
- Se logró tener buena estabilidad de las MPI con ω-tiocaprolactama, al menos durante 49 horas de operación, bajo las condiciones experimentales impuestas.
- De acuerdo con las condiciones impuestas en la fase de alimentación, se propone un modelo de transporte considerando los siguientes equilibrios:



El modelo de transporte propuesto, explica el comportamiento difusivo a través de la capa acuosa, sin embargo los datos experimentales no fueron suficientes para demostrar su aplicación en la difusión a través de la fase orgánica (membrana)

La caracterización por microscopía de barrido con electrones proporcionó evidencia de la homogeneidad de la membrana en cuanto a la distribución del extractante en ambos sistemas, además de observar que no existen pérdidas significativas después de someterlas al transporte. El espesor de las membranas con Cyanex 471X fue de 20 μm, mientras que para las de ω-tiocaprolactama fue de 18 μm

Mediante los sistemas de MPI desarrollados con Cyanex 471X y ω-tiocaprolactama como acarreadores, se lograron tener separaciones y transportes eficientes. Es notable remarcar que las permeabilidades obtenidas utilizando al Cyanex 471X fueron superiores a las que se lograron con la ω-tiocaprolactama como acarreador, lo cual es un reflejo del efecto sinérgico entre el extractante y el plastificante. No obstante, los resultados demuestran que el sistema de la ω-tiocaprolactama es más sencillo, y al lograr proponer un modelo de transporte es posible predecir su comportamiento, en función de las diferentes variables que lo afectan.

Los sistemas de MPI estudiados representan nuevas alternativas para la extracción y recuperación de mercurio, los cuales podrían ser aplicados en el tratamiento de residuos industriales o en el desarrollo de nuevos métodos analíticos.

V.2 PERSPECTIVAS

Sería un reto interesante el tratar de establecer el modelo de transporte para explicar el comportamiento del Cyanex 471X como acarreador en MPI.

Debido a la potencialidad de la ω -tiocaprolactama como extractante, se considera de interés el continuar su estudio complementando los resultados obtenidos para lograr establecer un modelo de transporte que se apegue a los resultados experimentales.

Sería interesante aplicar el sistema de separación estudiado a muestras reales como son los residuos de la industria del cloro-álcali, o en los residuos de procesos hidrometalúrgicos.

VI. REFERENCIAS

- ¹ A Kudo, Y Fujikawa, S. Miyahara, J Zheng, H. Takigami, M. Sugahara, T. Muramatsu, Lessons from Minamata mercury pollution, Japan-after a continuous 22 years of observation, *Wat. Sci Tech.* 38 (7) (1998) 187-193
- ² P O'Neill, *Environmental Chemistry*, Chapman & Hall, 2a. edición, 1993
- ³ Informe Final, North American Region Action Plan on Mercury, emitido por North American Commission for Environmental Cooperation
- ⁴ M E Gutiérrez Ruiz, M. Moreno Turrent, Los residuos en la minería mexicana, en *Residuos Peligrosos en México*, Publicaciones del Instituto Nacional de Ecología, Primera Edición, Marzo 1997
- ⁵ J. Johnson, The mercury Conundrum, *Chem & Eng News*, February 5, 2001
- ⁶ S. Mitra, *Mercury in the Ecosystem*, Trans Tech Publications, Switzerland, 1986
- ⁷ P Short, *Chem. & Eng News*, Negotiating away mercury emissions, March 12, 2001
- ⁸ *Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol 15, Ed Wiley Interscience, Third Edition
- ⁹ T Mitchenko, P. Stender, N Makarova, Optimization of sorption purification of industrial effluents, waste waters and technological solutions from polyvalent metal ions, *Solv. Extr. Ion Exch.*, 16 (1) (1998) 75-149
- ¹⁰ Y Uludag, H Ö Özbelge, L Yilmaz, Removal of mercury from aqueous solutions via polymer-enhanced ultrafiltration, *J. Membr. Sci.* 129 (1997), 93-99
- ¹¹ T. Sekine, *Solvent Extraction Chemistry Part 1*, Marcel Dekker Inc., USA 1990
- ¹² T Sato, I Ishikawa, K Sato. The extraction of Mercury (II) from hydrochloric acid solutions by alkyl sulphide and sulphoxide, Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Shizuoka University, Hamamatsu, Japan.
- ¹³ G. Zuo, M. Muhammed, Extraction of mercury (II) by thiourea-based reagents, *Solv Extr Ion Exch*, 13 (5) (1995) 855-878
- ¹⁴ T Francis, T. Prasada Rao, M.L.P. Reddy, Cyanex 471X as extractant for the recovery of Hg(II) from industrial wastes, *Hydrometallurgy* 57 (2000) 263-268
- ¹⁵ M E Nuñez, E. Rodríguez de San Miguel, J.C. Aguilar, M.T.J Rodríguez, J de Gyves, ω -Thiocaprolactam as an extracting reagent for Hg(II) from chloride, nitrate, and perchlorate media. *Solv. Ext Ion Exch.*, 16(6), 1421-1435 (1998)
- ¹⁶ P.R Danesi, Separation of metal species by supported liquid membranes, *Sep. Sci Tech* 19 (11&12), (1984-85): 857
- ¹⁷ J. A Jónson, L. Mathiasson, Liquid membrane extraction in analytical sample preparation, I. Principles, *Trends Anal. Chem.*, 18 (5), 1999.
- ¹⁸ E. Bacon, M Kirch, Competitive transport of the toxic heavy metals lead, mercury and cadmium by macrocyclic ligands, *J. Membr. Sci.*, 32 (1987), 159-173
- ¹⁹ R. M. Izatt, G. C LindH, R. L. Bruening, J. S Bradshaw, J D Lamb, J. J. Christensen, Design of cation selectivity into liquid membrane systems using macrocyclic carriers, *Pure & Appl Chem.*, Vol. 58, No 11, pp. 1453-1460, 1986

- ²⁰ R. M. Izatt, M. B. Jones, J. D. Lamb, J. S. Bradshaw, J. J. Christensen, Macrocycle-mediated cation transport from binary $Hg^{2+}-M^{n+}$ mixtures in a 1 M $HNO_3-CHCl_3-1 M HNO_3$ liquid membrane system, *J. Membr. Sci.*, 26 (1986), 241-250
- ²¹ R. M. Izatt, R. L. Bruening, W. Geng, M. H. Cho, J. J. Christensen, Separation of bivalent cadmium, mercury, and zinc in a neutral macrocycle-mediated emulsion liquid membrane system, *Ana. Chem.* 59, (1987) 2405-2409
- ²² I. Ikeda, H. Yamazaki, T. Konishi, M. Okahara, Transport of mercury (II) through impregnated polybutadiene-o-nitrophenyl octyl ether membrane, *J. Membr. Sci.*, 46 (1989) 113-119.
- ²³ H. Parham, M. Shamsipur, Highly selective and efficient transport of mercury as $Hg(NO_2)_4^{2-}$ ion using Ba^{2+} -18-crown-6 as carrier, *J. Membr. Sci.*, 86 (1994) 29-35
- ²⁴ A. Jabbari, H. Chaldavi, M. Shamsipur, Specific membrane transport of mercury as $[Hg(SCN)_4]^{2-}$ ion using K^+ -dibenzo-18-crown-6 as carrier, *Sep. Sci. Tech.*, 34(12), (1999) 2421-2430
- ²⁵ M. Mulder, *Basic Principles of Membrane Technology*, Kluwer Academia Publishers, The Netherlands, 1991.
- ²⁶ W. S. Winston, K. K. Sirkar, *Membrane Handbook*, Van Nostrand Reinhold, USA, 1992
- ²⁷ Y. Tsujita, *The Physical Chemistry of Membranes*, in *Membrane Science and Technology*, Y. Osada, T. Nakagawa, eds., Marcel Dekker, USA, 1992, pp. 3-58
- ²⁸ J. A. Jönsson, L. Mathiasson, Membrane based techniques for sample enrichment, *J. Chromatogr. A*, 902, 205-225, 2000
- ²⁹ J. de Gyves, E. Rodríguez de San Miguel, Metal Ion Separations by Supported Liquid Membranes, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38, (1999) 2182-2202
- ³⁰ R. M. Izatt, J. S. Bradshaw, J. D. Lamb, R. L. Bruening, Emulsion and Supported Liquid Membranes in *Liquid Membranes: Chemical Applications*, T. Araki, H. Tsukube, eds., CRC Press Inc, Boca Raton, Florida, 1990, pp. 123-140.
- ³¹ H. Tsukube, Characteristics of Synthetic Liquid Membrane, in *Liquid Membranes: Chemical Applications*, T. Araki, H. Tsukube, eds., CRC Press Inc, Boca Raton, Florida, 1990, pp. 27-50
- ³² H. C. Visser, D. N. Reinhoudt, F. de Jong, Carrier-mediated Transport through Liquid Membranes, *Chem. Soc. Rev.*, 75-81, 1994
- ³³ Noble R. D., Koval R. A., Pellegrino J. J. Facilitated Transport Membrane System, *Chem. Eng. Progr.* March 58, 1994.
- ³⁴ M. F. Paugam, J. Buffle, Comparison of carrier-facilitated copper(II) ion transport mechanisms in a supported liquid membrane and in a plasticized cellulose triacetate membrane, *J. Membr. Sci.* 147, (1998) 207-215 and references therein.
- ³⁵ D. Vofsi, J. Jagur-Drodzinski, Solvent polymeric membranes, *Naturwissenschaften* 61 (1974), 25-29
- ³⁶ R. Bloch, A. Finkelstein, O. Kedem, D. Vofsi, Metal ion separation by dialysis through solvent membranes, *Ind. & Engineering Chem. Process designs and development*, 6, 231 (1967)

- ³⁷ W. Walkowiak, R A Bartsch, C. Kozlowski, J Gega, W A Charewicz, B. Amiri-Eliasi, Separation and removal of metal ionic species by polymer inclusion membranes, *J Radioanal. Nuc Chem*, 246 (3), (2000) 643-650.
- ³⁸ M. Sugiura, Effect of quaternary ammonium salts on carrier-mediated transport of lanthanide ions through cellulose triacetate membranes, *Sep Sci. Tech.*, 28(7), (1993)1453-1463
- ³⁹ M Sugiura, H Hirata, Effect of phospholipids on carrier-mediated transport of lanthanide ions through cellulose triacetate membranes, *Sep Sci. Tech.* 28(10), (1993) 1933-1937
- ⁴⁰ W Walkowiak, R A. Bartsch, C Kozlowski, J. Gega, W A Charewicz, B. Amiri-Eliasi, Separation and removal of metal ionic species by polymer inclusion membranes, *J Radioanal Nucl.Chem*, Vol 246, No.3, (2000), 643-650.
- ⁴¹ J S. Kim, S. K Kim, J. W. Ko, E T. Kim, S H Yu, M. H Cho, S G Kwon, E. H. Lee, "Selective transport of cesium ion in polymeric CTA membrane containing calixcrown ethers", *Talanta* 52 (2000), 1143-1148.
- ⁴² M. F. Paugam, J Buffle, Comparison of carrier-facilitated copper (II) ion transport mechanisms in a supported liquid membrane an in a plasticized cellulose triacetate membrane, *J Membr. Sci.*, 147 (1998), 207-215.
- ⁴³ J. D Lamb, A. Y. Nazarenko, J Uenishi, H. Tsukube, "Silver(I) ion-selective transport across polymer inclusion membranes containing new pyridino- and bipyridino-podands.
- ⁴⁴ J. C Aguilar, M Sánchez-Castellanos, E Rodríguez de San Miguel, J. de Gyves, Cd(II) and Pb(II) extraction and transport modeling in SLM and PIM systems using Kelex 100 as carrier, *J. Membr. Sci.*, 190 (2001), 107-118.
- ⁴⁵ J. A. Riggs, B D Smith, Facilitated transport of small carbohydrates through plasticized cellulose triacetate membranes. Evidence for fixed-site jumping transport mechanism, *J Am. Chem Soc*, 119, (1997) 2765-2766.
- ⁴⁶ K M. White, B D. Smith, P J. Duggan, S L Sheahan, E M Tyndall, Mechanism of facilitated saccharide transport through plasticized cellulose triacetate membranes, *J. Membr. Sci* 194, (2001), 165-175
- ⁴⁷ Y. Inoue, *Mechanistic Principles of Liquid Membrane Transport en Liquid Membranes: Chemical Applications*, ed CRC, USA, 1990.
- ⁴⁸ T. Uragami, Charged Membranes and Active Transport, in *Membrane Science and Technology*, Y. Osada, T. Nakagawa, eds, Marcel Dekker, USA, 1992, 377-417
- ⁴⁹ R Marr, A. COP, *Liquid Membrane Technology –a survey of phenomena, mechanisms, and models*, *Int Chem Eng.*, Vol 22, No. 1, (1982), 44-59
- ⁵⁰ Publicacion de Cytec Canada Inc., titulada Cyanex 471X Extractant
- ⁵¹ H Zbigniew, H Halina, Studies on the applicability of different type extractants for removal of silver(I) from sulphate systems, *Hung J. Ind. Chem*, 21, (1993), 159-166
- ⁵² K. Inoue, Y Baba and M. Tagaki, *Proc Int Solv Ext Cond*, ISEC'86, Munich, 1986 Paper II-65.
- ⁵³ M Hidalgo, A. Masana, V Salvado, M. Muñoz, M. Valiente, Extraction of palladium with tri-isobutylphosphine sulphide (Cyanex 471) in toluene from chloride solutions containing thiocyanate, *Talanta*, Vol 38, No. 5, (1991), 483-488

- ⁵⁴ S Martínez, P Navarro, A.M Sastre, F.J. Alguacil, The solvent extraction system Au(III)-HCl-Cyanex 471X. Hydrometallurgy, 43 (1996), 1-12
- ⁵⁵ J. M. Sánchez, M Hidalgo, M Valiente, V. Salvadó, New macroporous polymers for the selective adsorption of gold (III) and palladium (II) I. The synthesis, characterization and effect of spacers on metal adsorption, J. Polym, Sci Part A. Vol 38, (2000), 269-278
- ⁵⁶ J. M. Sánchez, M Hidalgo, V Salvadó, The selective adsorption of gold (III) and palladium (II) on new phosphine sulphide-type chelating polymers bearing different spacer arms Equilibrium and kinetic characterization, React Func Polym 46 (2001), 283-291
- ⁵⁷ J.M. Sánchez, M. Hidalgo, V Salvadó, Synthesized phosphine sulphide-type macroporous polymers for the preconcentration and separation of gold (III) and palladium (II) in a column system React Func Polym , 49 (2001), 215-224.
- ⁵⁸ R Singh, S. N Tandon, Extraction and separation of mercury (II) using triisobutyl phosphine sulfide (TIBPS/Cyanex 471X) as an extractant and its application to industrial effluent, Talanta 44 (1997), 843-848.
- ⁵⁹ R Singh, A.R Khwaja B Gupta, S.N Tandon, Uptake and extraction chromatographic separation of mercury (II) by triisobutylphosphine sulfide (TIBPS) sorbed on silica gel and decontamination of mercury –containing effluent, Talanta 48 (1999), 527-535
- ⁶⁰ R. Singh, A.R Khwaja, B Gupta, S N Tandon, Extraction Chromatographic studies of mercury (II) and some other metal ions on chromosorb 102 loaded with triisobutylphosphine sulfide. Its application to industrial effluent Chemia Analityczna, Vol 44, Number 1, (January-February 1999), 23-24
- ⁶¹ M. Hidalgo, A. Masana, V Salvadó, Accelerated mass transfer of palladium(II) through a selective solid-supported liquid membrane containing Cyanex 471, Anal. Chim. Acta, 251 (1991), 233-239.
- ⁶² C. Fontás, V Salvadó, M Hidalgo, Separation and concentration of Pd, Pt and Rh from automotive catalytic converters by combining two hollow-fiber liquid membrane systems, Ind Eng. Chem. Res., (2002), 41, 1616-1620.
- ⁶³ R. Lobinski, Z Marzenko, Dictionary of Analytical Reagents Chemical Data Base, Chapman & Hall, London (1993)
- ⁶⁴ B Yde, N. M. Yousif, U Pedersen, I. Thomsen, S O Lawesson, Studies on organophosphorus compounds Preparation of thiated synthons of amides, lactams and imides by use of some new P, S containing reagents, Tetrahedron, 40 (11) (1984), 2047-2052,
- ⁶⁵ M Yokoyama, Y Hasegawa H Hatanaka, Y. Kawazoe, T. Imamoto, "Improved O/S exchange reagents", Synthesis, 827, (1984)
- ⁶⁶ M E Nuñez, S Bernés, E Rodríguez de San Miguel, J. P. Bernal, J. de Gyves, First Hg^{II}- ω -thiocaprolactam complex, Acta Cryst. (1998), C54, 49-51
- ⁶⁷ S. Bernes, J.C. Aguilar, E Rodríguez de San Miguel, Ma E. Nuñez, J de Gyves, Complexation of omega-thiocaprolactam with heavy metals: terminal and bridging coordination modes in cadmium and silver compounds, Acta Cryst Section C, 55: 1627-1631, Part 10, Oct. 15, 1999

- ⁶⁸ L. M. KojicProdic, H J Akrivos, P Karagiannidis, Structural and spectroscopic characterization of copper(I) halogen complexes with omega-thiocaprolactama and triphenylphosphine, *J. Coord Chem*, 34 (2), 169-177, 1995.
- ⁶⁹ V Kislik, Competitive complexation/solvation theory of solvent extraction.II. Solvent extraction of metals by acidic extractants, *Sep Sci & Techn*, 37(11), 2623-2657 (2002).
- ⁷⁰ P. K. Kuipa, M. A. Hughes, Diluent effect on the solvent extraction rate of copper, *Sep. Sci. & Techn*, 37(5), 1135-1152 (2002)
- R Christian Solvent effects in organic chemistry, Monographs in Modern Chemistry, Vol. 3, Weinheim, New York, 1978
- ⁷¹ B. E. Conway, Studies in Physical and theoretical chemistry Ionic Hydration in Chemistry and Biophysics. Elsevier Scientific Publishing Company, Vol 12 The Netherlands, 1981.
- ⁷² V. Gutmann, Coordination Chemistry in Non-Aqueous Solution, Ed. Springer-Verlag, Austria, 1968.
- ⁷³ R. Christian. Solvent effects in organic chemistry, Monographs in Modern Chemistry, Vol 3. Weinheim, New York, 1978.
- ⁷⁴ H. C. Visser, F. de Jong, D. N. Reinhoudt, Kinetics of carrier-mediated alkali cation transport through supported liquid membranes: Effect of membrane solvent, co-transported anion, and support, *J. Membr. Sci.*, 107 (1995), 267-276
- ⁷⁵ R. A. Meyers, Encyclopedia of Analytical Chemistry Applications, Theory and Instrumentation, Editotial Wiley, (2000), U K.
- ⁷⁶ C.P. Hanna, J.F. Tyson, Determination of total mercury in waters and urine by flow injection atomic absorption spectrometry procedures involving on- and off-line oxidation of organomercury species, *Anal. Chem.*, 65 (5), (1993), 653-656.
- ⁷⁷ F.M. Bauzá de Mirabó, A Ch Thomas, E Rubí, R. Forteza, V. Cerdá, Sequential injection analysis system for determination of mercury by cold-vapor atomic absorption spectroscopy, *Anal. Chim. Acta*, 355 (1997), 203-210.
- ⁷⁸ J.M. Costa-Fernández, R. Pereiro-García, A. Sanz-Medel, N. Bordel-García, Effect of plasma pressure on the determination of mercury by microwave-induced plasma atomic emission spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, 10, 649-653 (1995)
- ⁷⁹ A. Stroh, V. Volkoips, Optimization and use of flow injection vapor generation inductively coupled plasma mass spectrometry for the determination of arsenic, antimony and mercury in water and seawater at ultratrace levels, *J. Anal. At. Spectrom.*, 8, (1993) 35-40
- ⁸⁰ Ringbom A., Formación de complejos en química analítica, Alhambra, Madrid, (1979).
- ⁸¹ R. Sing, S.N. Tandon, Extraction and separation of mercury(II) using triisobutyl phosphine sulfide (TIBPS/Cyanex 471X) as an extractant and its application to industrial effluent, *Talanta* 44 (1997) 843-848
- ⁸² J. Riddick, W. Bunger, T. Sakano. Organic Solvents, Vol II, Ed. Wiley Interscience, 4a. edición, USA, 1986
- ⁸³ T. Sekine, Solvent Extraction Chemistry Part 1, Marcel Dekker Inc, USA 1990

- ⁸⁴ Benjamin, I, Mechanism and dynamics of ion transfer across a liquid-liquid interphase. *Science*, 261 (1993), 1558
- ⁸⁵ J. D. Lamb, A. Y. Nazarenko, Lead(II) ion sorption and transport using polymer inclusion membranes containing tri-octylphosphine oxide, *J. Membr. Sci.*, 134, (1997), 255-259
- ⁸⁶ T. Francis, T. Prasada, M. L. P. Reddy, Cyanex 471X as extractant for the recovery of Hg(II) from industrial wastes, *Hydrometallurgy* 57 (2000) 263-268
- ⁸⁷ S. Martínez, P. Navarro, A. M. Sastre, F. J. Alguacil, The solvent extraction system Au(III)-HCl-Cyanex 471X, *Hydrometallurgy* 43 (1996), 1-12
- ⁸⁸ A. M. Neplenbroek, D. Bargeman, C. A. Smolders, *J. Membr. Sci.*, 67 (1992) 121-132.
- ⁸⁹ M. E. Nuñez Gaytan, Contribución al Estudio de la Extracción líquido-líquido de Hg(II) con ω -tiocaprolactama, Tesis de Maestría en Ciencias Químicas, Facultad de Química, UNAM, México D. F., 1997.