

UNIVERSIDAD DE SONORA

DIVISIÓN DE INGENIERÍA

Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales

“PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS
COMPUESTAS ELECTROCONDUCTORAS DE ACETATO DE
CELULOSA-PEC CON APLICACIÓN EN INTERCAMBIO
IÓNICO PARA LA RECUPERACIÓN DE METALES”

The seal of the University of Sonora is a circular emblem. It features a central shield with a book and a torch. Above the shield is a banner with the motto "TODO-LO-LUMINAN". The shield is flanked by two figures holding a banner. The entire seal is surrounded by a circular border containing the text "UNIVERSIDAD DE SONORA" and the year "1942" at the bottom.

TESIS

Que para obtener el grado de:

MAESTRO EN CIENCIA DE MATERIALES

presenta

Irela Santos Saucedo

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



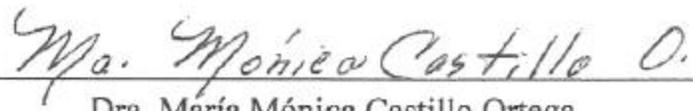
**"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"**



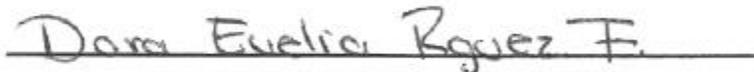
Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

APROBACIÓN DE TESIS

Los miembros del jurado designado para revisar la tesis de maestría de Irela Santos Saucedo, la han encontrado satisfactoria y recomiendan que sea aceptada como requisito parcial para obtener el grado de Maestro en Ciencia de Materiales, en el programa del Posgrado en Ciencia de Materiales.



Dra. María Mónica Castillo Ortega
Presidente



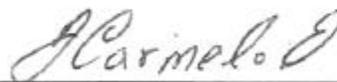
Dra. Dora Evelia Rodríguez Félix
Secretaria



Dr. Jesús Leobardo Valenzuela García
Vocal



Dr. Pedro Jesús Herrera Franco
Vocal Externo



Dr. José Carmelo Encinas Encinas
Suplente

A dios por permitirme alcanzar una meta más en mi vida.

A mis padres, por todo su apoyo, confianza y amor, porque le debo todo lo que soy.

A mis hermanos por brindarme su cariño y su apoyo, por ser un buen ejemplo para mí.

AGRADECIMIENTOS

- A mi asesora, Dra. María Mónica Castillo Ortega, por todo el apoyo, su paciencia y por compartir su tiempo, y sus conocimientos.
- Al Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales de la Universidad de Sonora, por brindarme la oportunidad de realizar mis estudios de maestría y por el apoyo brindado en mi tesis de Maestría.
- Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por el apoyo económico otorgado dentro del Programa de Becas Nacionales así como dentro del Proyecto CB-2008/105003.
- A mis sinodales y maestros, Dr. Leobardo Valenzuela, Dr. Carmelo Encinas, Dr. Pedro Herrera, Dra. Teresa del Castillo y Dra. Dora Evelia Rodríguez, por su valiosa colaboración en la elaboración de esta tesis, porque de alguna u otra manera han contribuido a que este trabajo quedara lo mejor posible.
- Al Dr. Francisco Rodríguez quien me ayudo, desde que empezó mi etapa de experimento. Gracias por compartir conmigo sus conocimientos.
- A la Dra. Silvia Burruel por contribuir en la caracterización morfológica de los materiales, y al T. Jesús Javier Cervantes Soto por realizar el análisis de soluciones acuosas por Espectroscopia de Absorción.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS.....	<i>iv</i>
LISTA DE TABLAS.....	<i>vi</i>
OBJETIVOS.....	<i>vii</i>
RESUMEN.....	<i>viii</i>
INTRODUCCIÓN.....	1
ANTECEDENTES.....	7
Lixiviación de Oro con Soluciones de Yodo-Yoduro.....	7
Proceso de Adsorción.....	10
Tipos de Adsorción según el tipo de interacción Soluta-Adsorbente.....	11
Tipos de Adsorbentes.....	11
Isotermas de Adsorción.....	13
Modelo de Langmuir.....	14
Modelo de Freundlich.....	15
Alternativas para Purificación y Concentración.....	16
Membranas Poliméricas.....	16
Estructuras de membranas.....	16
Preparación de membranas.....	18
Procesos de separación en membrana.....	20
Aplicaciones de membranas.....	22
Aplicaciones en la recuperación de metales preciosos.....	27
Materiales para membranas.....	28
Acetato de celulosa.....	31
Polímeros Conductores.....	31
Polianilina.....	36
Mecanismo de polimerización de anilina.....	39
Polipirrol.....	42
Mecanismo de polimerización de pirrol.....	44
Mecanismo de conducción eléctrica en polímeros.....	44
Polarones y bipolarones.....	46
Materiales Compuestos.....	51
Caracterización de Membranas.....	53
Microscopio electrónico de barrido.....	53
Propiedades mecánicas.....	55
Espectroscopia de absorción atómica.....	57
METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	60
Materiales y reactivos.....	60
Preparación de las Membranas de Acetato de Celulosa.....	61
Polimerización de Anilina y Pirrol.....	63
Preparación de la Solución Cargada.....	63
Pruebas de Adsorción del Complejo Oro-Yoduro.....	65
Pruebas de Desorción del Complejo.....	66

CARACTERIZACIÓN.....	67
Microscopia electrónica de barrido.....	67
Conductividad Eléctrica.....	67
Propiedades Mecánicas.....	68
RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	69
Microscopia Electrónica de Barrido.....	69
Mediciones de Conductividad Eléctrica.....	72
Propiedades Mecánicas.....	74
Aplicación Potencial de las Membranas.....	76
Efecto del Tiempo de contacto.....	76
Efecto de la cantidad de membrana.....	77
Análisis de las isotermas de adsorción.....	83
Procesó de desorción.....	89
CONCLUSIONES.....	93
RECOMENDACIONES.....	94
REFERENCIAS.....	95
ANEXOS.....	100

LISTA DE FIGURAS

1	Representación del diagrama Eh-pH para el complejo oro-yoduro.....	9
2	Tipos de adsorción, a) Física, b) Iónica, c) Hidrofóbica, d) Afinidad.....	12
3	Proceso general de membrana.....	17
4	Diagrama esquemático de membranas a) simétricas y b) asimétricas.....	19
5	Procesos de separación dependiendo del tamaño de poro de la membrana.....	23
6	Obtención del Acetato de Celulosa.....	32
7	Comparación de conductividad entre varios materiales.....	34
8	Estados de oxidación de la polianilina.....	37
9	Formación de la emeraldina sal.....	38
10	Mecanismo de polimerización de la anilina.....	41
11	Proceso rédox del PPy.....	43
12	Mecanismo de polimerización del polipirrol.....	45
13	Teoría simple de bandas.....	47
14	Formación de polarón y bipolarón en polianilina.....	49
15	Formación del polarón y bipolarón en el polipirrol.....	50
16	Teoría de bandas para polímero conductores.....	52
17	Diagrama de microscopio electrónico de barrido.....	54
18	Representación esquemática del ensayo de propiedades mecánicas.....	56
19	Representación esquemática de un espectrofotómetro de absorción atómica.....	59
20	Diagrama esquemático del proceso de obtención de membranas.....	62
21	Diagrama esquemático del proceso de recubrimiento de membranas con PANi.....	64
22	Microfotografías de la (a) superficie de membranas AC-PAA-TFF, (b) sección transversal membranas AC-PAA-TFF, (c) AC-PAA-TFF-PAni y (d) AC-PAA-TFF-PPy.....	71
23	Cinética de adsorción del complejo AuI_2^- sobre membranas recubiertas con PANi y PPy, razón sólido/líquido = 10, $[Au]_i = 10$ mg/L, $T = 25^\circ C$	78
24	Estructuras ideal propuestas para (a) polianilina y (b) polipirrol al nivel máximo de dopaje, 0.5 and 0.3, respectivamente.....	79
25	Representación esquemática del proceso de intercambio iónico del complejo AuI_2^- sobre membranas AC-PAA-TFF-PPy.....	80
26	Representación esquemática del proceso de intercambio iónico del complejo AuI_2^- sobre membranas AC-PAA-TFF-PAni.....	81
27	Efecto de la razón sólido/líquido (g de membrana/L de solución) sobre el porcentaje de adsorción del complejo AuI_2^- en membranas AC-PAA-TFF-PAni o AC-PAA-TFF-PPy.....	82
28	Isoterma de adsorción de Langmuir para el complejo AuI_2^- sobre membranas AC-PAA-TFF-PAni.....	85
29	Isoterma de adsorción de Freundlich para el complejo AuI_2^- sobre membranas AC-PAA-TFF-PAni.....	86
30	Isoterma de adsorción de Langmuir para el complejo AuI_2^- sobre membranas AC-PAA-TFF-PPy.....	87
31	Isoterma de adsorción de Freundlich para el complejo AuI_2^- sobre membranas AC-PAA-TFF-PPy.....	88

32	Comportamiento de desorción del complejo para membranas con PPy y PAni.....	90
33	Mecanismo de desorción para la membrana con PAni.....	91
34	Mecanismo de desorción para la membrana con PPy.....	92

LISTA DE TABLAS

1	Procesos de membranas.....	21
2	Aplicaciones de las membrana poliméricas.....	24
3	Materiales comúnmente utilizados para la preparación de membrana.....	30
4	Conductividad eléctrica de polímeros conjugados.....	35
5	Mediciones de conductividad eléctrica promedio.....	73
6	Mediciones de propiedades mecánicas.....	75
7	Parámetros de los modelos de Langmuir, Freundlich y sus correspondientes coeficientes de correlación para la membrana.....	84

OBJETIVOS

El objetivo general de este trabajo consiste en la preparación y caracterización de membranas compuestas electroconductoras con aplicación potencial en procesos de intercambio iónico para la extracción oro-yoduro.

Encaminados a lograr lo anterior, se plantean los siguientes objetivos específicos:

- Preparar, en las condiciones óptimas ya reportadas [50], membranas porosas compuestas de AC-PAA-TFF por el método de inversión de fases y recubrirlas con polianilina o polipirrol.
- Caracterizar las propiedades mecánicas, morfológicas y conductividad eléctrica de cada una de las membranas obtenidas.
- Estudiar la adsorción del complejo oro-yoduro sobre las membranas compuestas recubiertas con polianilina o polipirrol, en pruebas batch: variando el tiempo de contacto y la relación membrana/solución.
- Evaluar el proceso de desorción del complejo oro-yoduro en las membranas recubiertas con polianilina o polipirrol.
- Obtener las isotermas de adsorción.
- Ajustar las isotermas.

RESUMEN

En el presente trabajo se prepararon membranas electro conductoras de acetato de celulosa modificadas con poli (ácido acrílico) (PAA), utilizando como plastificante el trifenil fosfato para mejorar las propiedades mecánicas de las membranas y recubiertas con polianilina o polipirrol. Una vez obtenidas las membranas se recubrieron con polianilina y polipirrol, con la finalidad de pasar de un estado aislante a un material conductor, y a su vez confiriéndole propiedades de intercambio iónico a las membranas. Para ello, se empleó una solución de anilina 0.5 M disuelta en una solución de HCl 0.02 M y una solución de persulfato de amonio 0.5 M. En el caso, de la polimerización de pirrol, se utilizó la misma concentración, se preparó una solución acuosa de pirrol y se utilizó como agente oxidante el cloruro férrico. Las membranas permanecieron 5 minutos sumergidas en las soluciones respectivamente y se dejaron secar durante 24 horas.

Una vez secas las membranas fueron caracterizadas a través de microscopía electrónica de barrido para observar su morfología y evaluar el tamaño de poro y la porosidad, antes y después del recubrimiento. Después se evaluaron las propiedades eléctricas de las membranas. Además se evaluaron las propiedades mecánicas de las membranas a través de ensayos de tensión para determinar el esfuerzo a la ruptura, el módulo de Young y la elongación a la ruptura.

Se evaluó la aplicación de las membranas de AC-PAA-TFF-PAni y AC-PAA-TFF-PPy en procesos de intercambio iónico para la adsorción del complejo AuI_2^- , variando el tiempo de contacto de la solución con la membrana y la relación solido líquido. Posteriormente se estudió la desorción del AuI_2^- , utilizando una solución de hidróxido de amonio 3 M.

INTRODUCCIÓN

Entre los principales productores de oro a nivel nacional se encuentran los estados de Sonora, Chihuahua y Durango, de acuerdo a la estadística que presenta mensualmente el INEGI, que se obtiene a partir de los datos proporcionados por las empresas mineras y plantas metalúrgicas de México, dentro de los resultados reportados para el quinto mes del 2010, se detalla la evolución anual por grupos de metales y minerales, así como la producción minera por entidad federativa. Entre los metales preciosos (utilizados para fines industriales, acuñación de moneda y joyería), la producción de oro se incrementó 48.7%, al obtener 5,409 kilogramos y la producción minera por entidad federativa (referida únicamente a las actividades de extracción y beneficio de minerales metálicos y no metálicos) presentó los siguientes resultados durante mayo de 2010: la mayor producción de oro se obtuvo en el estado de Sonora ya que aportó 32.8% de la producción total nacional [104].

Durante los últimos 100 años, el proceso de lixiviación con cianuro ha sido ampliamente utilizado y aceptado para la extracción de metales preciosos tales como el oro y la plata a partir de sus minerales, esto se debe a su alta eficiencia de extracción a partir de una gran variedad de menas y concentrados, es un método simple, económico, además forma complejos de cianuro muy estables. Posteriormente, los complejos cianuro de oro presentes en la solución lixiviada son adsorbidos en carbón activado y subsecuentemente eluidos para producir una solución concentrada de $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$. El oro metálico es entonces obtenido ya sea por electrodeposición o cementación con zinc, de la cual también puede ser utilizado para obtener el metal directamente de la solución cianurada [1].

Aunque, el proceso de cianuración puede aun ser la tecnología más viable y fácil para aplicarse en la minería de metales preciosos, presenta algunas desventajas como ser altamente tóxico, lo que presenta graves problemas de contaminación ambiental y a la salud, debido a la

probable formación si no hay un adecuado control del pH del gas mortal, cianuro de hidrógeno bajo ciertas condiciones ($\text{pH} < 9$), lo que lo hace incompatible con las normas ambientales, y además presenta una baja cinética de disolución del oro, no es selectivo ya que forma complejos con una variedad de iones metálicos, aumentando su consumo [2-4].

Asimismo, existen cierta clase de minerales, por ejemplo, en presencia de cobre, que al ser tratados con soluciones de cianuro, pueden disminuir la eficiencia de recuperación, obteniéndose acumulación del metal en los desechos del proceso [11,12]. Por lo tanto, y principalmente debido a la insuficiente efectividad de lixiviación, cantidades significantes de metales preciosos están presentes en los desechos de las minas.

Por todo ello, a principios de 1980 se prestó considerable atención al desarrollo de agentes lixiviantes alternativos al cianuro. Entre los agentes lixiviantes alternativos propuestos están los halógenos [7-10], entre los cuales están las soluciones de yodo-yoduro que parecen presentar menores desventajas que la cianuración.

Asimismo, se ha puesto gran interés en estudiar nuevos métodos para la recuperación de metales preciosos a partir de los desechos generados de los diferentes sitios de las minas, debido a que, actualmente, el metal precioso ocupa un lugar central en la sociedad, como resultado de sus usos en muchas áreas tecnológicas, en joyería, y por su valor económico. Como una consecuencia del crecimiento de demanda para el oro, hay una necesidad continua de mejorar los métodos existentes para la extracción y procesamiento de este metal.

Las tecnologías desarrolladas para el tratamiento de residuos sólidos conteniendo oro son usualmente basadas en la combinación de etapas de pirometalurgia e hidrometalurgia. En el caso de la implementación del proceso hidrometalúrgico para tratar sólidos que contienen metales preciosos se ha demostrado la necesidad de sistemas de separación basados en etapas de adsorción [1, 5, 6].

Si bien, el mecanismo de adsorción es mediante la técnica de carbón activado, la cual, ha sido comúnmente utilizada para recuperar oro de soluciones lixiviadas que contienen altas concentraciones de oro, ha habido un gran interés en la utilización de resinas de intercambio iónico [13,14] en lugar de carbón activado. Este interés se debe a la falta de selectividad del carbón activado, en presencia de mezclas de otros cianuros de metal. Las resinas ofrecen excelente aplicación potencial en sistemas de extracción de oro [12], sin embargo, las resinas disponibles comercialmente han sido incapaces de competir con el carbón activado en la mayoría de los sistemas de minerales debido a la complejidad de procesos de elución y regeneración.

El método de extracción por solventes, es otra técnica propuesta para utilizarse, sin embargo, su aplicación industrial está limitada principalmente por la baja habilidad para concentrar y la dificultad en la separación de las fases, lo que genera múltiples extracciones y ciclos de extracción repetidos [11, 13, 15].

Recientemente, se han reportado diferentes técnicas y materiales para la recuperación de metales preciosos. Por ejemplo, la recuperación de oro, plata, paladio, platino, etc., a través de biosorción [16], utilizando la matriz de sílice mesoporoso para la recuperación de adsorción de Au^{3+} [17], la recuperación de oro por un método combinado de biosorción y la incineración [18,19], la recuperación de oro utilizando una combinación de técnicas de biosorción, bio-cristalización y de piro-cristalización [20].

En este trabajo se enfoca en la recuperación de metales preciosos tales como el oro por la técnica de separación por membranas. Este método es muy prometedor, ya que es fácil de operar y de eficiente energía. Además, la incorporación de un sistema de separación por membranas para la recuperación del metal precioso en un sistema para el tratamiento de

desechos, creará un valor agregado en el proceso, a través de la colección de oro contenido en soluciones acuosas.

La tecnología de membrana inició su desarrollo por Loeb y Sourirajan en 1960 con la producción de la primera membrana asimétrica: ósmosis inversa con alto funcionamiento. La membrana obtenida fue preparada por el método de inversión de fases utilizando el acetato de celulosa (AC) [21], por lo que, el proceso de separación por membranas se transformó de herramienta de laboratorio a un proceso industrial.

El sistema de separación por membranas es comúnmente aplicado satisfactoriamente en diferentes áreas de la vida: en la industria alimenticia, en la manufactura de productos lácteos, en la industria automotriz, etc. Además, la separación por membrana hace posible el suministro de agua para millones de personas en el mundo y el cuidado para la supervivencia de las personas que sufren de enfermedad renal [22-25], sin embargo, el funcionamiento insuficiente de las membranas para algunas aplicaciones limita la viabilidad de aplicación. Por lo tanto es importante desarrollar o adaptar membranas con propiedades de separación diferentes.

Los polímeros electroconductores (PEC's) son materiales relativamente nuevos para la recuperación de metales y parecen ser excelentes candidatos como membranas de intercambio iónico. Esto, se debe a las propiedades que estos materiales poseen al encontrarse en el estado dopado y principalmente a las propiedades de intercambio iónico [26-31], las cuales, podrían ser utilizadas para aumentar la habilidad de separación de las membranas.

Sin embargo, las aplicaciones de los PEC's son restringidas por su intratabilidad e infusibilidad, y consecuentemente por sus propiedades mecánicas pobres como, baja resistencia y alta fragilidad, esto es, por su naturaleza altamente aromática, los enlaces de hidrógeno intercadena y los efectos de deslocalización de la carga que presentan. Una posible

solución, a lo anteriormente mencionado, es el desarrollo de materiales compuestos, donde la capa de PEC's, actúa como un componente activo y la matriz proporciona las propiedades mecánicas deseables. La preparación de este tipo de materiales incluye la síntesis de polímeros conductores dentro de matrices de polímeros convencionales; utilizando tanto el método de polimerización química como electroquímica [32, 33]. En el presente trabajo de investigación se prepararon compuestos de polianilina (PAni) o polipirrol (PPy), debido a que son considerados como los dos materiales más prometedores para uso potencial como en membranas de intercambio iónico, esto, se debe a sus propiedades conductoras relativamente altas, fácil preparación y estabilidad ambiental [34–41].

Un gran número de publicaciones han sido reportadas sobre diferentes materiales con polímeros electroconductores para preparar membranas con una amplia variedad de aplicaciones, incluyendo quitosano-g-polianilina con la capacidad para separar mezclas de isopropanol en agua[42], nanotubos de carbono recubiertos con polipirrol se pueden usar directamente como electrodos de supercondensadores sin soporte de las películas de metal o de carpetas [43], membranas de poliacrilonitrilo modificadas con polianilina utilizadas para la inmovilización reversible de GOD [44], membranas fibrosas asimétricas de polianilina para la separación de gas [45], membrana de polianilina-polipropileno con propiedades para nanofiltración [46], membrana de intercambio catiónico basada en polipirrol dopado con cáliz[6]areno sulfonado para la transferencia de una serie de iones metálicos [32], membranas compuestas basadas en polipirrol para el transporte simultaneo de aniones y cationes [47].

En el Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales (DIMP), se han preparado películas compuestas de polianilina (PAni)-poli(n-butyl metacrilato) (PBMA) por el método casting. Estas fueron preparadas con dispersantes tales como poli (vinil metil éter) (PVME) y poli (vinil etil éter) (PVEE), el compuesto con PVME fue probado como sensor

químico para H_2O_2 y NH_3 , demostrando buen funcionamiento. Estas muestras fueron también probadas como biosensores para urea y ácido úrico, presentando mejores resultados para la determinación de urea [48]. También se han preparado películas por el método de extrusión, compuesto de PANi-DBSA-poli (estireno-acrilato de potasio y el termoplástico poli(n-butyl metacrilato) [49].

Por otra parte también se han sintetizado membranas de acetato de celulosa (AC) por el método de inversión de fases y han sido recubiertas con polianilina (PAni), obteniendo buenos resultados de conductividad eléctrica y un buen comportamiento mecánico. Estos materiales compuestos fueron probados en procesos de adsorción para la recuperación del complejo oro-yoduro [50,51].

El presente trabajo se enfoca en un estudio comparativo entre las membranas poliméricas compuestas de acetato de celulosa recubiertas con PAni o PPy, con aplicación potencial en procesos de intercambio iónico para la recuperación de oro y desorción en su forma complejo oro-yoduro $[\text{AuI}_2^-]$.

ANTECEDENTES

Lixiviación de oro con soluciones yodo-yoduro

Hiskey y Atluri [52], revisaron las alternativas para la disolución química de oro y plata en diferentes lixiviantes, y de acuerdo con esta y otras publicaciones [8,10], las mezclas halógeno-halogenuros parecen tener propiedades convenientes para la lixiviación de oro. En soluciones acuosas, la estabilidad de los complejos halógeno-oro que se generan en la lixiviación se incrementa en el orden de $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$ [53]. En particular el sistema yodo-yoduro presenta algunas ventajas como son: alta estabilidad de los complejos formados en solución, bajo potencial de oxidación y la baja posibilidad de reacción entre el yodo y el mineral sulfuroso. La voltametría cíclica de oro en presencia de halógeno [54], mostró que para un potencial dado, el grado de oxidación es mucho más rápido en soluciones de yodo que en soluciones de bromo y cloro.

La disolución del oro en una solución de yodo-yoduro es un proceso de oxidoreducción (rédox), el cual puede ser explicado en términos de una celda electroquímica, incluyendo reacciones químicas separadas, catódicas y anódicas. Este proceso comienza con la formación del ion tri-yoduro, tal como sigue [10,55].



Esta reacción aumenta considerablemente la solubilidad del yodo molecular en agua al incrementar la concentración del ion yoduro, mediante la formación del ion tri-yoduro.

Este ion actúa como un oxidante en las siguientes reacciones electroquímicas.



Los potenciales estándar de las reacciones (5) y (6) de oro en soluciones de yoduro son: $E^0 \text{AuI}_2^{-}/\text{Au} = 0.578 \text{ V}$ and $E^0 \text{AuI}_4^{-}/\text{Au} = 0.550 \text{ V}$, respectivamente. Por lo tanto, la reacción (5) es la más aceptable para la disolución del oro utilizando como agente oxidante iones triyoduro [56].

La Figura 1 representa el diagrama potencial-pH (llamado Eh-pH) para el complejo oro-yoduro. Este diagrama muestra la estabilidad del complejo AuI_2^{-} el cual ocupa un amplio rango de solubilidad hasta valores de pH de 12. El oro metálico se oxida en la presencia de yoduro para producir AuI_2^{-} a un potencial de aproximadamente de 0.51 V y por arriba de 0.69 V el complejo AuI_4^{-} se convierte en el más estable [54].

La cinética de disolución del oro en soluciones de yoduro fue estudiada usando la técnica de disco rotatorio [10]. En este trabajo se estudiaron los efectos de la velocidad de rotación, concentración de yodo y yoduro, temperatura, pH y la presencia de diferentes electrolitos. También se examinó al oxígeno y peróxido de hidrógeno como oxidantes en el sistema yoduro. Los resultados obtenidos en este estudio muestran que la disolución de oro en soluciones de yodo- yoduro sigue una cinética de primer orden y que es proporcional a la raíz cuadrada de la velocidad del disco rotatorio. Por otro lado la reacción es de primer

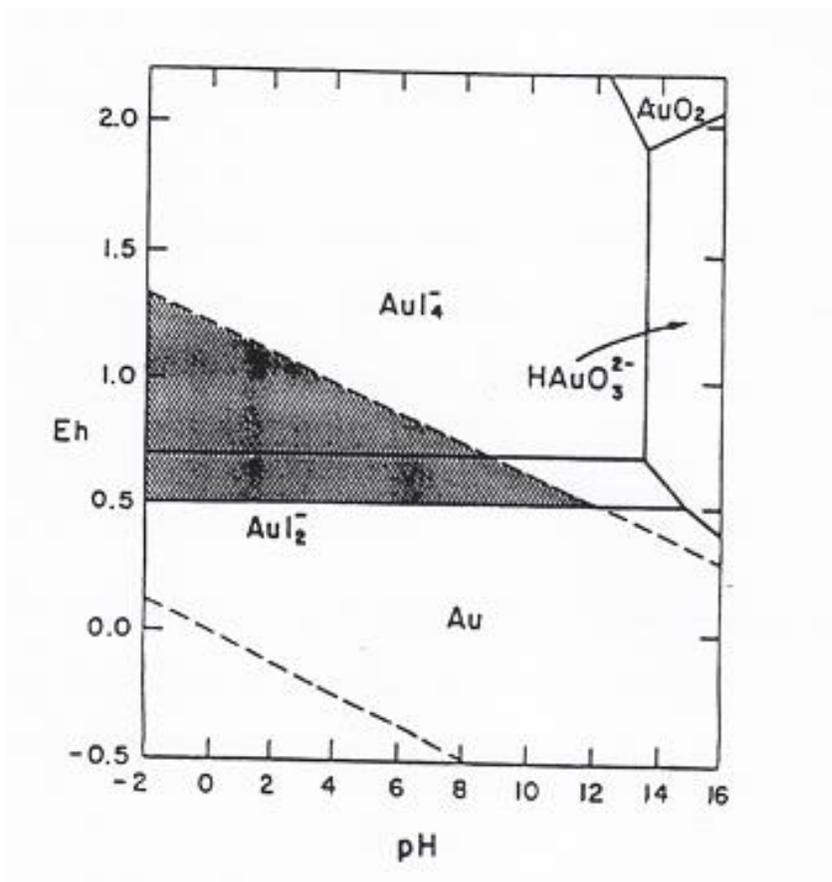


Figura 1. Diagrama Eh-pH para el complejo oro-yoduro.

orden con respecto a los complejos tri-yoduro y de medio orden con respecto al yodo. Los oxidantes tales como oxígeno, peróxido de hidrógeno casi no tienen efecto sobre la disolución de oro con yoduro. La disolución de oro no se ve afectada por la presencia de Na_2SO_4 y NaCl y ni a un intervalo de pH de 2 a 10. La velocidad de disolución de oro en soluciones diluidas de yodo-yoduro es relativamente similar a la del cianuro.

Además está comprobado que la disolución de oro en soluciones yodo-yoduro utilizando la técnica de disco rotatorio [57], es mucho más rápida que con soluciones cianuradas y tiourea. El yodo a muy bajas concentraciones lixivia oro y es muy selectivo. Este halógeno penetra bien en las partículas de rocas sobre pH de 8, no acompleja al Fe y ataca débilmente a los sulfuros. Peri, Guan y Han señalan también la necesidad de realizar investigación para la recuperación de oro a partir de soluciones yodo-yoduro, regeneración de los lixiviantes y la aplicación de este método para minerales.

Proceso de adsorción

Se ha observado que las fuerzas moleculares en la superficie de un líquido se encuentran en un estado de insaturación o sin balancear, lo cual es válido también para las situadas en la superficie de un sólido donde las moléculas o iones no tienen satisfechas todas sus fuerzas de unión con otras partículas, por lo cual atraen hacia sí, reteniéndolas en su superficie, a las moléculas de los gases o de las sustancias que se ponen en contacto. Este fenómeno de concentración de una sustancia sobre la superficie de un sólido o líquido por la acción de fuerzas intermoleculares entre el sólido y el soluto se le denomina *adsorción*, y la sustancia atraída a la superficie se le llama *fase adsorbida*, mientras que aquella a la que se adhiere se le llama el *adsorbente*. Lo inverso de adsorción es *desorción* [58-60].

Tipos de Adsorción según el tipo de interacción Soluta-Adsorbente

Según el tipo de interacción del soluto con el adsorbente, se pueden distinguir cuatro tipos básicos de adsorción, Figura 2.

1. Física
2. Iónica
3. Hidrofóbica
4. Por afinidad

En la adsorción física las fuerzas de atracción entre el soluto y el adsorbente son del tipo London-Van Der Waals. En la adsorción iónica la diferencia de cargas entre el adsorbente y el soluto genera atracción electrostática más fuerte y selectiva. La adsorción hidrofóbica se lleva a cabo por interacciones entre regiones hidrofóbicas del soluto y el adsorbente. La adsorción por afinidad está basada en interacciones altamente específicas entre el adsorbente y el soluto, lo que caracteriza a este tipo de adsorción como altamente selectiva.

Tipos de Adsorbentes

En el establecimiento de un sistema de adsorción es necesario seleccionar cuidadosamente el tipo de adsorbente que se va a utilizar. En este proceso de selección los principales parámetros a considerar son las propiedades físicas del adsorbente, tales como: resistencia mecánica, área por unidad de volumen, porosidad interna, forma de la partícula y tamaño. Así mismo, es de fundamental importancia la capacidad de adsorción del sólido, la cual está en función de su carga y su relativa hidrofobicidad.

Los diferentes tipos de adsorbentes utilizados en la operación de adsorción son: en el caso de adsorción física, el carbón activado y sílica gel; para la adsorción iónica, sustancias

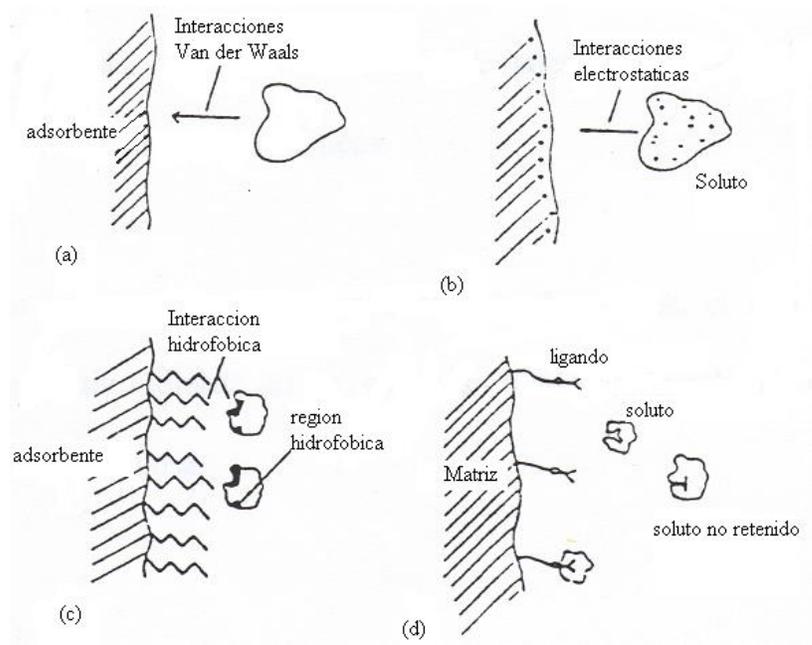


Figura 2. Tipos de adsorción, a) Física, b) Iónica, c) Hidrofóbica, d) Afinidad [60].

orgánicas y sintéticas, tales como las resinas de estireno-divinilbenceno catiónicas o aniónicas.

La adsorción por afinidad consta de dos partes, el soporte o matriz y el ligando, la matriz utilizada es en este caso fabricada de celulosa y poliacrilamida o derivados de la celulosa.

Isotermas de Adsorción

El análisis de los procesos de adsorción requiere datos de equilibrio que se expresan mediante las isotermas de adsorción. Las isotermas son parte esencial para modelar la adsorción y por lo tanto para el diseño, cálculo de eficiencia y costos de adsorción. Las isotermas permiten estimar el grado de purificación que puede ser alcanzado, la cantidad de adsorbente requerido, y la sensibilidad de proceso respecto a la concentración del producto [60-61].

A menudo la quimiadsorción es una parte necesaria de un proceso catalítico, que debe ser revisado antes como reacción catalítica. La letra S representará un sitio activo; el cual denota un sitio vacante, sin átomo, molécula o complejo absorbido en él. La combinación de S con otra letra (A), da la idea de que una unidad de A será adsorbida en el sitio activo de S, y A puede ser un átomo, molécula, o alguna otra combinación atómica, dependiendo de las circunstancias. Consecuentemente, la adsorción de A en el sitio S es representada por:



La relación entre la cantidad de sustancia adsorbida por un adsorbente y la presión o concentración de equilibrio a una temperatura constante se denomina *isoterma de adsorción*. [61]. Los datos experimentales de adsorción usualmente se discuten y explican con

las isothermas de adsorción. Los modelos más comunes son los modelos de Langmuir y de Freundlich y Temkin [62, 63].

Isoterma de Langmuir

La Isoterma de Langmuir está basada en tres suposiciones: la adsorción está limitada a una monocapa cubierta, todos los sitios son equivalentes y solo puede acomodarse un átomo o molécula adsorbida y la habilidad de una molécula para adsorberse a un sitio determinado es independiente de la ocupación de los sitios vecinos. La última suposición supone que no hay interacciones entre moléculas adsorbidas.

Aplicando las suposiciones y principios cinéticos (proporción de adsorción y desorción de la superficie es igual), este modelo tiene la siguiente forma:

$$Q = \frac{Q_m KC}{1 + bC} \quad (8)$$

Donde Q es la cantidad de masa de sustancia adsorbida por unidad de masa del adsorbente en el equilibrio (mg/g), Q_m y K son constantes de Langmuir, relacionadas con la capacidad máxima de adsorción y energía de adsorción, respectivamente, C es la concentración de oro en el equilibrio en la solución acuosa mg/L.

En general, la isoterma de Langmuir es muy acertada para la interpretación de resultados de adsorción siempre que se forme una monocapa. Se propone que sobre la superficie del adsorbente existen sitios específicos en los que las partículas se unen reversiblemente. En un momento dado durante la adsorción, coexisten sitios ocupados por un soluto y sitios vacíos. La adsorción en el sentido directo (adsorbente) es proporcional a la

concentración de soluto y a la concentración de sitios vacíos (fase adsorbida). En el sentido inverso la adsorción es proporcional a los sitios ocupados.

Modelo de Freundlich

La isoterma de Freundlich fue una de las primeras ecuaciones propuestas para relacionar la cantidad adsorbida con la concentración de material en la solución. La superficie de los sólidos en muchos casos en su estructura es heterogénea. Por ésta razón el calor de adsorción no es uniforme en la superficie. Freundlich propuso una relación empírica para la isoterma de la forma [62,63]:

$$Q = c_1 C^{1/c_2} \quad (9)$$

Donde Q es la cantidad de masa de sustancia adsorbida por unidad de masa del adsorbente a la concentración de equilibrio (mg/g), C es la concentración en el equilibrio del soluto en la solución acuosa después de la adsorción, c_1 y c_2 son constantes empíricas de Freundlich. El parámetro c_1 indica la capacidad de adsorción de Freundlich, mientras que el parámetro c_2 caracteriza la heterogeneidad del sistema. El parámetro es usualmente más grande que la unidad. Un valor grande de c_2 significa que el sistema es más heterogéneo.

Alternativas para purificación y concentración

Membranas Poliméricas

Una membrana es una fina barrera, la cual separa o restringe el transporte de diferentes especies de manera selectiva [64]. El proceso de separación puede ser dividido en tres partes, como se ilustra en la Figura 3. Primero, la sorción del constituyente de la mezcla de alimentación sobre la membrana (adsorción); segundo, movimiento a través de la membrana (difusión); y tercero, pérdida del otro lado de la membrana (desorción). Estos materiales son de gran importancia científica y tecnológica debido a los numerosos campos, en la cual, se encuentran sus aplicaciones. Aunque los materiales para membranas varían mucho de acuerdo a la composición química y tipo de proceso, el principal objetivo en la fabricación de membranas son siempre los mismos. Un material ideal deberá:

1. Tener resistencia mecánica.
2. Ser selectivo para el permeado del constituyente deseado.

Estructuras de membranas

Existen dos tipos de estructuras de membranas, las membranas simétricas y las asimétricas. Las membranas simétricas u homogéneas pueden ser porosas y no porosas [65]. Estas membranas poseen una estructura regular en relación a la forma y tamaño del poro, en el caso de las membranas no porosas (también referidas membranas densas), consiste de una película densa a través de la cual las moléculas permeadas son transportadas por difusión bajo la fuerza impulsora de presión, concentración, o gradiente de potencial eléctrico.

La separación es principalmente determinada por la difusividad y solubilidad de las moléculas permeadas en el material de membrana. En cambio, una membrana porosa es muy

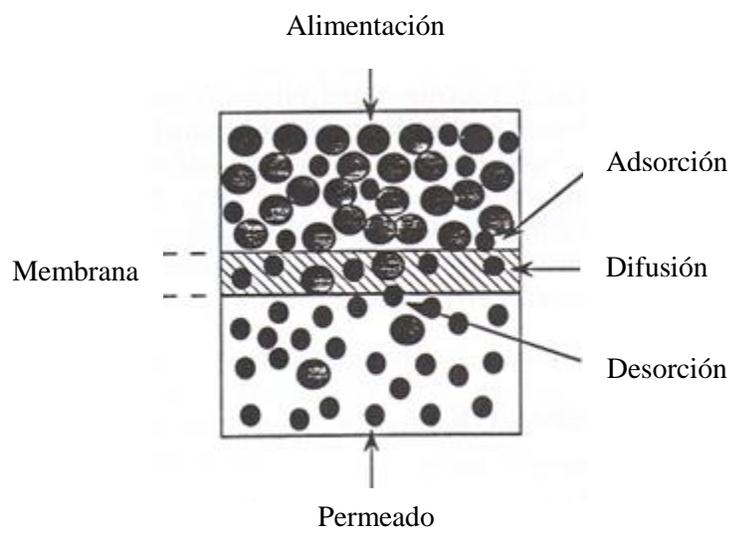


Figura 3. Proceso general de membrana.

similar en estructura y función a un filtro convencional [65]; tiene rigidez, estructura altamente hueca con poros distribuidos interconectados. La separación en este tipo de membranas es dependiente tanto del tamaño molecular como de la distribución del tamaño de poro.

Las membranas asimétricas o heterogéneas consisten de una delgada y fina capa densa (cerca de 0.1-1 μm) (propiedades de permeación) y una capa activa íntegramente atada en series con una estructura porosa gruesa (cerca de 100 μm) solo proporciona resistencia a la membrana, generando una combinación única de características selectivas y niveles de alta permeabilidad [66]. La Figura 4 muestra esquemáticamente membranas simétricas y asimétricas.

La mayoría de las membranas usadas en la industria tienen una estructura asimétrica, y son preparadas por el proceso de inversión de fases.

Preparación de membranas.

La técnica de inversión de fase húmeda-seca, también llamada técnica de Loeb Sourirajan, fue utilizada por Loeb y Sourirajan en su desarrollo de la primera membrana de acetato de celulosa para desalinación de agua de mar [21]. En este método, una solución polimérica es preparada mezclando el polímero y el solvente. La solución polimérica es entonces distribuida sobre una superficie deseable por un aplicador para un espesor precalculado. Después de ser expuesta al casting (evaporación parcial de solventes) como primer paso, la base de vidrio y la película parcialmente endurecida, se pone en contacto con un líquido no solvente para el polímero (baño de coagulación), este paso es llamado gelación; donde la transferencia de masa del solvente induce necesariamente una inestabilidad termodinámica a la solución del polímero. La membrana es formada por esta resolución,

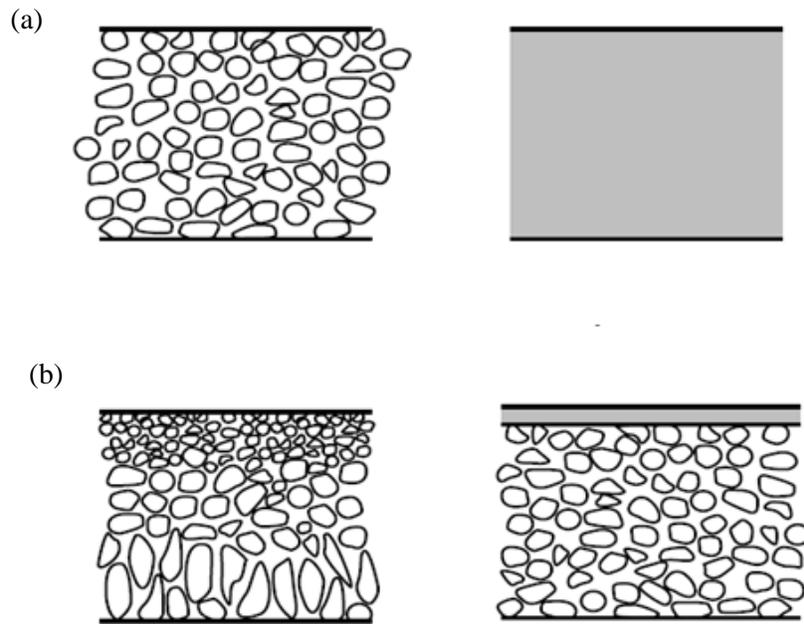


Figura 4. Diagrama esquemático de membranas, (a) simétricas y (b) asimétricas.

acompañada por la obligatoria solidificación del polímero.

En esta técnica es deseable elegir un solvente de disolución fuerte con una alta volatilidad, durante el primer paso de desolvatación por evaporación del solvente, una capa delgada de polímero sólido es formada instantáneamente en la parte superior de la película debido a la pérdida de solvente. En el proceso de intercambio solvente-no solvente, permite la difusión del no solvente dentro de la solución polimérica a través de la capa delgada de sólido mientras la difusión del solvente sale. En este método se puede variar la composición de la solución para el casting (polímeros, sistema de solventes, aditivos) y los parámetros del casting (tiempo de evaporación, coagulación media etc.) creando diferentes estructuras de las capas activas (como distribución y tamaño de poro medio) [67, 68].

Procesos de separación en membrana.

Las membranas para procesos de separación industrial pueden ser clasificadas de acuerdo a la fuerza impulsora que causa el flujo de permeado a través de la membrana, como se muestra en la Tabla 1, [66]. Los cuatro procesos de separación por membranas desarrollados industrialmente son microfiltración, ultrafiltración, ósmosis inversa y electrodiálisis. Estos procesos están bien establecidos, y en el mercado están proporcionados por un gran número de empresas. Las membranas para separación de gases y pervaporación han sido instaladas en algunas plantas. Un número de mercados y aplicaciones de estas membranas se están expandiendo.

En el caso de los demás procesos, existen algunos problemas, los cuales deberán ser resueltos antes de ser instalados a escala industrial, tal es el caso, del proceso electrodiálisis.

Tabla 1. Procesos de membranas

Fuerza impulsora a través de la membrana	Proceso
1. Diferencia de presión	Ósmosis inversa
	Ultrafiltración
	Microfiltración
	Membrana para separación gas
	Pervaporación
	Piezodialisis
2. Diferencia de temperatura	Destilación por membrana
3. Diferencia de concentración	Diálisis
	Membrana de extracción
4. Diferencia de potencial eléctrico	Electrodialisis

En la actualidad el proceso de separación por membranas tiene aplicaciones en diversos sectores de la industria.

Aplicaciones de membranas.

Las aplicaciones más usuales incluyen separaciones de sólidos-líquidos, remover etanol de soluciones acuosas y separaciones de gases [69].

En la actualidad, la selección de una membrana para un tipo particular de separación es usualmente determinada por su tamaño de poro. Si la membrana posee un tamaño de poro en el intervalo de 10-100 μm , puede ser utilizada para filtración convencional por ejemplo para remover el almidón (10⁶ Å) de una solución. Si el tamaño del poro esta en el intervalo de 0.1-10 μm la membrana puede ser utilizada para microfiltración, por ejemplo removiendo de suspensiones la bacteria *Staphylococcus* (10⁴ Å) o el virus *influenza* (10³ Å) o partículas coloidales. Si la membrana tiene un tamaño de poro entre 50 y 1000 Å la membrana puede ser utilizada para ultrafiltración, por ejemplo para separación de hemoglobina (140Å) de la sangre o macromoléculas disueltas [70], tales como las proteínas, de soluciones. Si la membrana es completamente densa y posee un tamaño de poro menor a 50 Å, entonces puede ser utilizada para procesos de ósmosis inversa, separación de gases y pervaporación, lo anterior se muestra en la Figura 5, [30,66].

Las mejores aplicaciones de las membranas para procesos de separación son resumidas en la Tabla 2 [71].

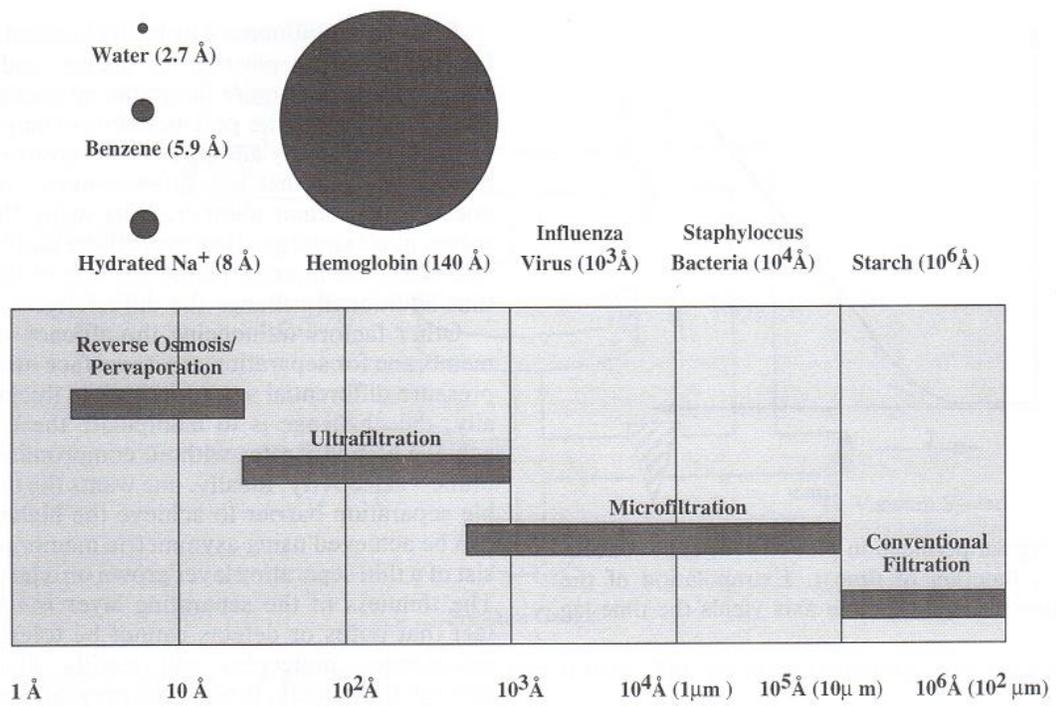


Figura 5. Procesos de separación dependiendo del tamaño de poro de la membrana.

Tabla 2. Aplicaciones de membrana poliméricas.

Membranas	Aplicaciones
Osmosis inversa	<ol style="list-style-type: none"> 1. Desalinización de agua de mar y agua salobre 2. Tratamiento de aguas residuales (industriales y municipales de celulosa y papel, textil de aguas residuales) 3. La producción de agua de calidad en la caldera para la generación de vapor 4. La industria petrolera 5. Recuperación de químicos de las aguas residuales y aguas de proceso en el galvanoplastia y de la industria del metal acabado.
Nanofiltración	<ol style="list-style-type: none"> 1. Tratamiento del agua 2. Recuperación de productos químicos 3. Concentración o deshidratación 4. Fraccionamiento de cationes monovalentes y divalentes 5. Para ablandar el agua
Ultrafiltración	<ol style="list-style-type: none"> 1. Pre-tratamiento electrodiálisis 2. Pintura electroforética 3. Tratamiento del suero de queso 4. Clarificación de jugos 5. Recuperación de agentes de encolado textiles 6. Clarificación de vino 7. La separación de emulsión aceite / agua

Tabla 2. Aplicaciones de membranas, continuación.

Membranas	Aplicaciones
	<ol style="list-style-type: none"> 8. Concentración de emulsión de látex de las aguas residuales 9. Desparafinado 10. Desasfaltado 11. Preconcentración de huevo blanco 12. Concentración de caotín 13. Tratamiento del agua 14. Afinidad de las membranas
Microfiltración	<ol style="list-style-type: none"> 1. Purificación de fluidos en la industria de fabricación de semiconductores 2. La clarificación y estabilización biológica en la industria de bebidas 3. Esterilización(en las industrias alimenticia y farmacéutica) 4. Análisis
Separación de gas	<ol style="list-style-type: none"> 1. Recuperación de hidrógeno <ol style="list-style-type: none"> a) Síntesis de gas relación de ajuste (H_2/CO) b) Recuperación de H_2 a partir de las corrientes de purga c) Recuperación de H_2 a partir de corrientes purgas de plantas de amoniaco y otros plantas petroquímicas. 2. Separación de oxígeno y nitrógeno 3. Recuperación de Helio

Tabla 2. Aplicaciones de membranas, continuación.

Membranas	Aplicaciones
	<ol style="list-style-type: none"> 4. Eliminación de gases ácidos de hidrocarburos ligeros. 5. Procesamiento de biogás 6. La separación de vapores orgánicos del aire
Pervaporación	<ol style="list-style-type: none"> 1. Remoción de materia orgánica del agua 2. Eliminación de compuestos orgánicos líquidos de agua 3. Separación orgánica de compuestos 4. Remoción de orgánicos de aire
Electrodiálisis	<ol style="list-style-type: none"> 1. Desalinización de agua salobre 2. Producción de sal de mesa 3. Tratamiento de aguas residuales 4. Concentración de salmueras RO 5. Aplicaciones en la industria química, de alimentos, y farmacéutica
Diálisis	<ol style="list-style-type: none"> 1. Hemofiltración y hemodiafiltración 2. Donnan diálisis 3. Reducción de alcohol de bebidas

Aplicaciones en la recuperación de metales preciosos.

En 1991, Mauthoor y compañeros [72], estudiaron la aplicación de una membrana de intercambio iónico Ionac 3475, como una alternativa para la adsorción de oro. Las características de cinética y equilibrio de la membrana fueron comparados con el carbón activado G210 y resinas cargadas Duolite A 161. La capacidad de equilibrio de la membrana demostró ser similar al carbón activado. Los resultados mostraron que la cinética de adsorción de la membrana es más favorable que el carbón activado. Los autores sugieren, que se realice el uso de la membrana en una configuración en columna la cual podría ofrecer ventajas de cinética y de equilibrio sobre el proceso convencional, carbón en pulpa (CIP).

Recientemente, H. Koseoglu, M. Kitis, estudiaron la recuperación de plata de desechos de las minas utilizando procesos de separación de membrana a alta presión y cianuración. Dos diferentes membranas de nanofiltración y ósmosis inversa fueron probadas en escala laboratorio en una configuración de hoja plana. Los resultados demostraron que aunque una cantidad significativa de plata fue perdida sobre las membranas ósmosis inversa debido a la sorción irreversible, las membranas de ósmosis inversa funcionan mejor que las membranas de nanofiltración basado sobre la retención más alta de plata. Por lo tanto, se encontró que las membranas de ósmosis inversa son más efectivas en términos de recuperación del metal y producción de permeado con más calidad que puede ser reusado en procesos de lixiviación [73]. También se ha mencionado la importancia que tiene el proceso de electrodiálisis en hidrometalurgia. Los procesos de intercambio iónico usando resinas de intercambio iónico y extracción de iones metálicos utilizando intercambiadores iónicos líquidos son principalmente utilizados en este campo. En electrodiálisis el uso de membranas de intercambio iónico puede ser operadas continuamente y no requiere de algún ácido, solventes alcalinos u orgánicos [74].

Las membranas de intercambio iónico se encuentran entre los tipos más avanzados de las membranas de separación. La propiedad esencial de las membranas de intercambio catiónico y membranas de intercambio aniónico es la selectividad de cationes o aniones a través de la membrana. Sin embargo, en algunos casos, es requerida la selectividad por algún ion en específico a través de la membrana, por lo tanto, ha sido propuesta la modificación de los métodos de membranas de intercambio iónico y electrodiálisis [74].

Materiales para membranas.

Los materiales utilizados para la preparación de membranas, cubren un amplio rango, desde materiales poliméricos orgánico a materiales inorgánicos: por ejemplo, carbón, zeolita, etc.) o sintetizadas de productos biológicos [75]. La mayoría de las membranas utilizadas comercialmente son basadas en polímeros.

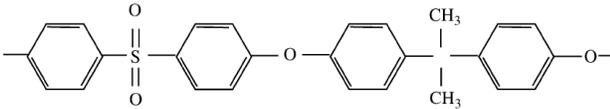
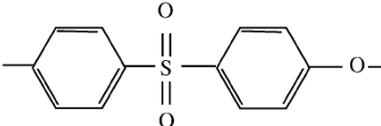
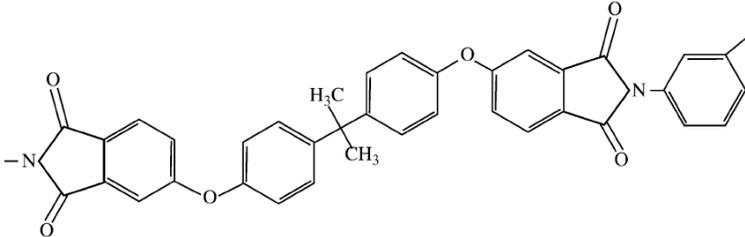
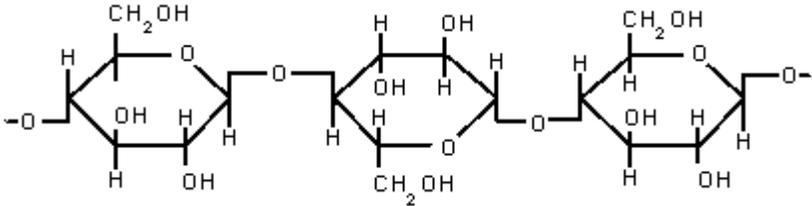
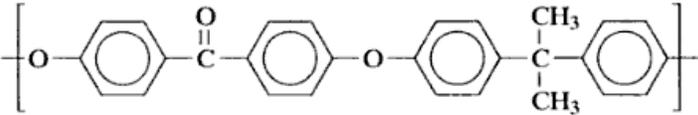
Estos materiales tienen estructuras químicas y físicas. La estructura química significa la estructura esencial de la molécula que constituye el material y puede ser descrita por la fórmula química, la estructura física es definida como la manera en la cual las moléculas son enlazadas en el material. Como hay estructuras químicas y físicas del material, también hay propiedades químicas y físicas. Las propiedades químicas describen como la estructura química del material cambia bajo ciertas condiciones. Por otra parte, las propiedades físicas incluyen parámetros físicos tales como densidad, punto de fusión, temperatura de transición vítrea, módulo de Young, etc. Las propiedades físicas también incluyen el grado de cambio en la estructura de un material en un ambiente determinado. Por ejemplo, el grado de hinchamiento de un material polimérico en un solvente orgánico y el cambio en cristalinidad a altos o bajos valores de temperatura son propiedades físicas. Cuando un material sólido está en contacto con algún líquido o gas, las propiedades interfaciales (tales como tensión

interfacial y adsorción) son también consideradas propiedades físicas. Las propiedades químicas y físicas son cercanamente relacionadas a estructuras físicas y químicas. Ambas propiedades químicas y físicas son un criterio importante para elegir el material de la membrana, debido a que, causan varios efectos sobre las propiedades de permeabilidad y selectividad de las membranas [66]. En la Tabla 3, se presentan los materiales poliméricos, más comúnmente utilizados para la preparación de membranas, por el método de inversión de fases.

Los polímeros hidrofílicos son materiales importantes para la fabricación de membranas debido a su tendencia de reducción de ensuciamiento. La mejor clase de este tipo de polímeros es la celulosa, un polímero natural muy abundante, la cual puede ser considerada económica, sin embargo, presenta baja solubilidad en solventes comunes, esto se debe a los puentes de hidrogeno formados entre los grupos hidroxilo presentes en la estructura de la celulosa. Por ello, diversos derivados de la celulosa se han sintetizado para facilitar su disolución. En particular, el acetato de celulosa, exhibe un patrón de solubilidad diferente, en función del grado de sustitución de las unidades hidroxilo, que se sustituyen por los grupos acetilo. Por lo que, es un material comúnmente usado para la fabricación de membranas de diferentes procesos de separación [76, 77].

El acetato de celulosa es siempre preferido sobre otros materiales para membranas porque posee ventajas tales como, excelente propiedades para formar poros, alta retención de sales, “flujo” moderados, bajo ensuciamiento de la membrana, fácil fabricación, la materia prima es fuente renovable, tiene bajo costo y no es toxico, por lo tanto esta investigación está enfocada sobre la preparación de membranas basadas en CA [78,79].

Tabla 3. Materiales poliméricos, más comúnmente utilizados para la preparación de membranas, por el método de inversión de fases.

Material polimérico	Formula química
Polisulfonas (PS)	
Polietersulfona	
Poly(eterimide) (PEI)	
Poliacrilonitrilo (PAN)	$-(\text{CH}_2-\underset{\text{CN}}{\text{CH}})-$
Celulosa	
Poli(éter eter cetona) (PEEK)	
Poli(vinilideno fluoruro) (PVDF)	$-(\text{CF}_2-\text{CH}_2)-$

Acetato de celulosa.

El acetato de celulosa (AC) es preparado por reacción de la celulosa natural con anhídrido acético ó ácido acético glacial en la presencia de un catalizador, tal como ácido sulfúrico ó ácido perclórico, como se muestra en la Figura 6. Esto es seguido por una hidrólisis parcial hasta obtener de 2 a 2.5 grupos acetato por unidad de $C_6H_{10}O_5$, después de esto el producto es soluble en solventes orgánicos comunes como acetona [80].

El acetato de celulosa es incoloro, inodoro, insaboro, resistente y un plástico durable con una densidad de $1.2 - 1.4 \text{ g/cm}^3$, posee una buena resistencia al impacto y puede ser fácilmente manejado y moldeado, por eso es muy usado en diversas áreas, tales como, filtros, membranas, películas empaquetamiento, adhesivos, recubrimientos para productos de papel y plásticos, aislante eléctrico y sistemas de liberación de fármacos [81].

Polímeros conductores.

Los polímeros son materiales de alto peso molecular cuya estructura química es la repetición sucesiva de una molécula enlazada covalentemente a otra igual formando así una cadena de miles de unidades repetitivas llamadas monómeros [82]. Tradicionalmente los polímeros se caracterizan por su resistencia a la conducción eléctrica, lo que los ha convertido en aislantes por excelencia, lo que ha limitado su aplicaciones como tal. Fue hasta en 1977, cuando Heeger, MacDiarmid y Shirakawa descubrieron al poliacetileno con alta conductividad mediante el proceso de dopado [83], lo que trae consigo un cambio de color en el polímero [84].

Los polímeros electroconductores (PEC's) son estructuras altamente conjugadas en sus cadenas, por lo que presentan propiedades electrónicas inusuales: transiciones ópticas de baja energía, bajos potenciales de ionización y alta afinidad electrónica. Estas propiedades

dan como resultado una clase de polímeros que pueden ser oxidados o reducidos reversiblemente de una manera más fácil que los polímeros convencionales.

Si un electrón es adicionado (reducción química o dopado tipo n) o extraído (oxidación tipo p) del polímero conductor mediante el proceso de dopado químico o electroquímicamente, genera cargas que pueden viajar libremente por la longitud conjugada del polímero, induciendo por lo tanto, la transición de un polímero aislante a un polímero electroconductor, y a su vez propiedades de intercambio iónico.

Alcanzan conductividades eléctricas de semiconductor a metálica, ver Figura 7 [85]. La conductividad lograda es muy dependiente del dopante y su concentración, del polímero, y del método mediante el cual fue procesado [86]. En la Tabla 4, se muestra polímeros conductores con diferentes dopantes.

Para utilizarse los PEC's en procesos de separación, es muy importante tener en mente que el proceso de dopaje, viene acompañado de una intercalación simultánea de contraiones (dopantes) para compensar el exceso de carga dentro de las cadenas de los polímeros, los cuales están enlazados a los sitios de unidad iónica repetida del polímero dopado por fuerzas electrostáticas. La elección del dopante A^- tiene un gran impacto en las propiedades y electroactividad del polímero final [87]. El proceso de dopado es reversible, lo que permite que el polímero electroconductor pueda regresar a su condición original de aislante.

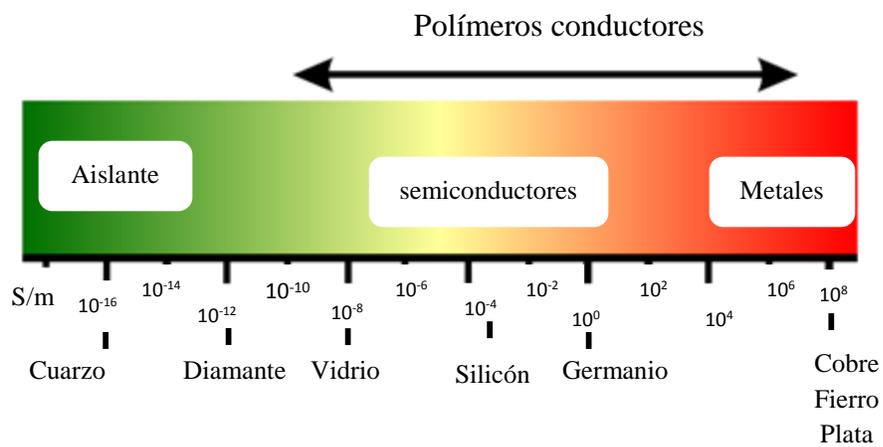
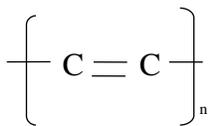
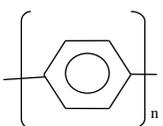
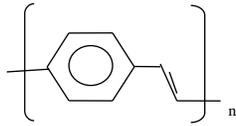
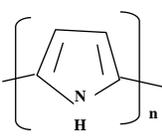
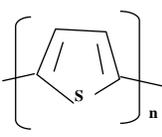
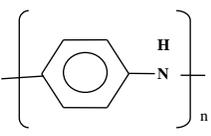


Figura 7. Comparación de conductividad entre varios materiales.

Tabla 4. Conductividad eléctrica de polímeros conjugados.

Polímero	Estructura	Ion dopante	Conductividad, S/cm
Acetileno PA		I ₃ ⁻	550
		AsF ₆ ⁻	1100
		BF ₄ ⁻	100
		K ⁺	50
Poli (p-fenileno) PPP		I ₃ ⁻	<10 ⁻⁵
		AsF ₆ ⁻	500
		BF ₄ ⁻	70
		K ⁺	20
Poli (sulfuro de p-fenileno) PPS		I ₃ ⁻	<10 ⁻⁵
Polipirrol PPy		I ₃ ⁻	600
		AsF ₆ ⁻	100
		BF ₄ ⁻	100
		K ⁺	<10 ⁻⁵
Politiofeno PTh		I ₃ ⁻	0.1
		AsF ₆ ⁻	10
		BF ₄ ⁻	100
Polianilina PAni		Cl ⁻	200

Fuente [83].

Polianilina.

En 1980 iniciaron los estudios sobre las propiedades y estructura de la polianilina, y ha llamado la atención durante varias décadas debido a que, puede ser dopada y desdopada. Esto se atribuye a la presencia del grupo imino NH a lo largo de la cadena del polímero [88], lo cual sumado a su estabilidad, favorece sus aplicaciones.

La PANi tiene tres estados de oxidación: leucoemeraldina, emeraldina y pernigranilina, leucoemeraldina base en forma de p-fenilamina (LB: forma completamente reducida), pernigranilina (PNB: forma completamente oxidada) en forma de p-fenilimina y en el estado intermedio (emeraldina base: EB), la polianilina está compuesta por una secuencia alternada de dos unidades benzoicas y una unidad quinoide y decimos que se encuentra mitad reducida y mitad oxidada, la Figura 8 [41] muestra la representación de las estructuras descritas. La estructura base de la polianilina se puede observar en la Figura 8, donde el estado de oxidación puede ser definido por el valor de $(1 - y)$. El estado de oxidación de la polianilina conductora (emeraldina) se refiere al material que contiene un número igual de unidades (monómeros) oxidados y reducidos ($1-y = 0.5$) [41]. La PANi emeraldina conductora (ES) puede ser obtenida por dopaje oxidativo de la LB o por la protonación de la EB mediante el dopaje con ácidos protónicos (H^+A^-) [85] ver Figura 9, aumentando la conductividad de 10^{-10} a 10^0 S/cm, y puede disminuir la conductividad por 10 órdenes de magnitud mediante el tratamiento de la PANi emeraldina conductora en un medio alcalino o por enjuague con un exceso grande de agua, durante este proceso, el anión ácido dopante es removido del polímero. La protonación induce una transición de aislante a conductor por la aparición de polarones en la red, mientras el número de electrones en la cadena permanece constante. Como consecuencia aparecen nuevas propiedades ópticas, conductoras y paramagnéticas en PANi

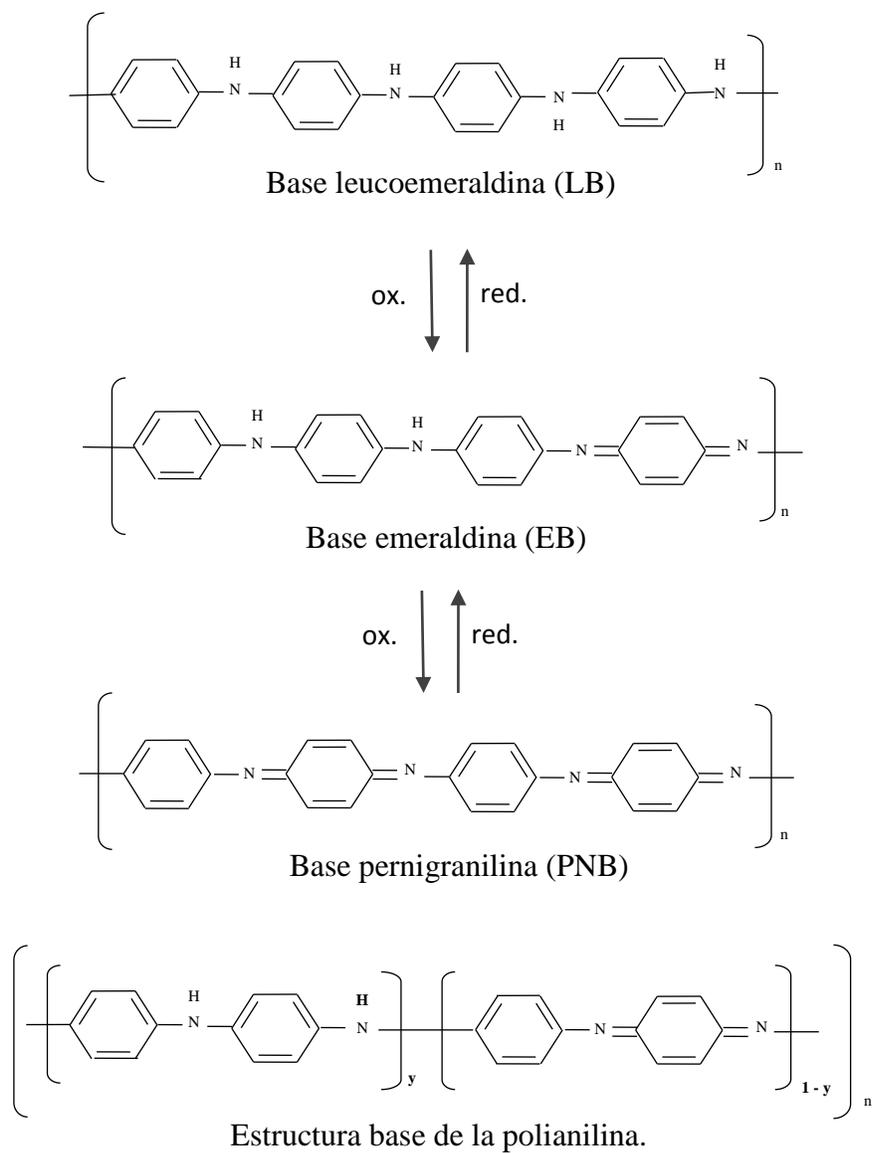


Figura 8. Estados de oxidación de la polianilina.

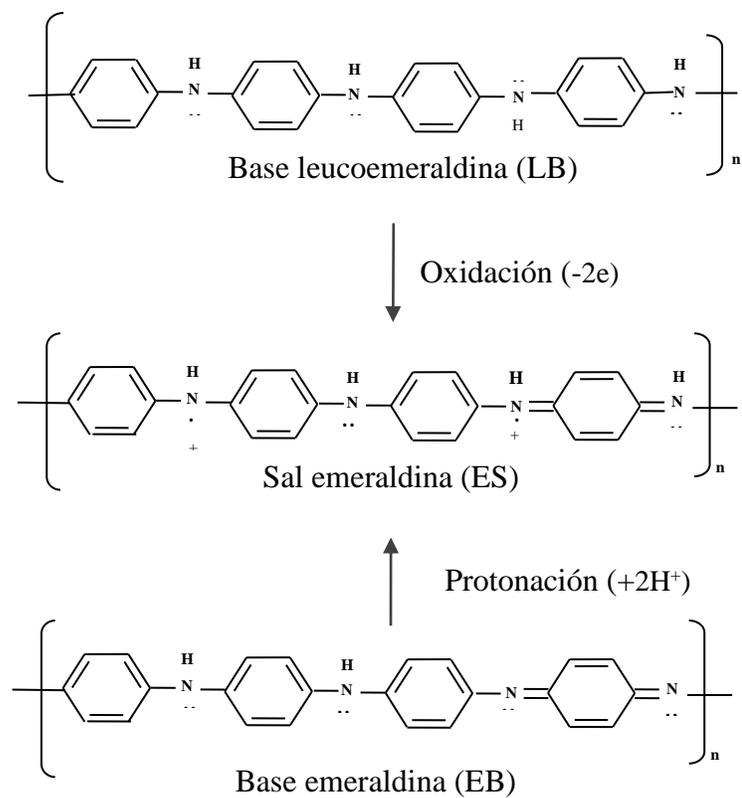


Figura 9. Formación de la emeraldina sal [85].

dopado. Estas propiedades pueden ser controladas por el grado de dopado (protonación). Sin embargo, la forma dopada EB de la PANi puede ser electroquímicamente dopada y desdopada por inyección o remoción de cargas electroquímicas con técnicas tales como voltametría cíclica.

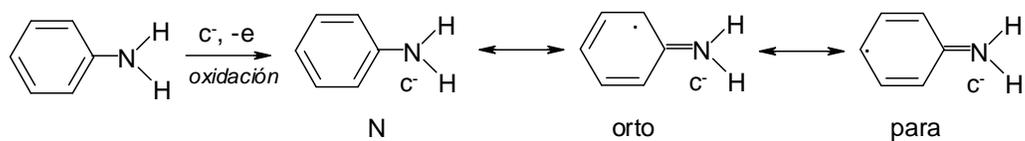
Mecanismo de polimerización: Anilina.

La polianilina puede ser preparada por métodos químicos o electroquímicos. En el caso de la polimerización electroquímica se aplica un potencial para llevar a cabo la oxidación, donde la concentración de cationes radicales es mucho mayor que la del monómero neutro en las cercanías del electrodo. Esto implica que un catión radical estará rodeado de más cationes radicales y, por lo tanto, reaccionará con otro, es decir la propagación será mediante acoplamiento radical-radical. Además la concentración del monómero será cada vez menor puesto que tiene que difundir desde el seno de la disolución hacia la superficie del electrodo. Contrario a la polimerización química, la oxidación es llevada a cabo por un agente oxidante y la concentración es mucho mayor que la del radical, realizándose la propagación a través del acoplamiento radical monómero, generando a su vez otro radical [88].

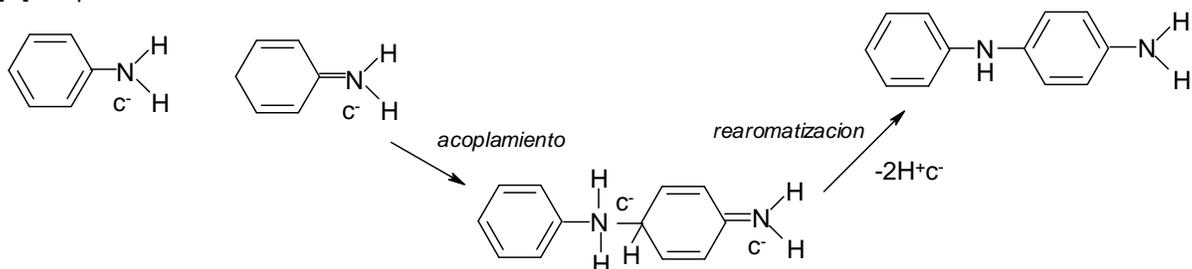
La anilina polimeriza mediante un mecanismo cabeza-cola, donde el átomo de nitrógeno participa directamente en el proceso de polimerización además participa en la conjugación de la forma conductora del polímero [87]. En la Figura 10 se muestra el mecanismo propuesto para la síntesis de la polianilina. El primer paso en la polimerización es la formación del catión radical de anilina (iniciación, paso A), este es descrito como el producto oxidado del monómero neutral anilina ($-NH_2^+$) aunque más de la anilina puede

presentarse como ion anilinio ($-\text{NH}_3^+$). El catión radical tiene varias formas de resonancia, la forma de resonancia en la cual el radical se encuentra en el nitrógeno y en la posición *para* son más probables de reaccionar en una reacción de acoplamiento, este producto por medio de un proceso de rearomatización (paso B) llega a su estado neutral. Las especies en donde el radical se encuentra en la posición orto no es muy probable de reaccionar debido a la repulsión electrostática de los grupos aminos cargados positivamente. Sin embargo, el radical en la posición orto es más frecuente. Por lo tanto, es más posible que pudiera ocurrir en el crecimiento de cadena, cuyo producto interrumpe la conductividad de la polianilina formada. La propagación de la cadena (paso C) requiere la oxidación del oligómero a la forma de catión radical, el cual es deslocalizado sobre la unidad de anilina al final de la cadena. Esto produce futuras reacciones de acoplamiento químico entre los cationes radicales para el crecimiento de la cadena. El dopaje por oxidación (paso D) del polímero a la forma electroconductora ocurre a lo largo con el crecimiento de la cadena. La estructura resultante es un catión radical (polarón), el cual está deslocalizado sobre el polímero. Un polaron es un tipo de “defecto electrónico” que ocurre dentro de los orbitales π de la cadena del polímero y son los acarreadores de carga, responsables de la alta conductividad de la polianilina [87]. Desde que el polarón es formado durante el proceso de oxidación, este posee carga positiva. En términos químicos, un polarón consiste de una carga positiva y un electrón radical que se encuentra deslocalizado sobre la cadena del polímero. Como los polarones poseen carga positiva, un anión debe ser incorporado dentro del polímero para mantener la electroneutralidad de la carga. Como la polianilina debe ser polimerizada en soluciones fuertemente ácidas para la formación del polímero conductor, esto limita las especies de contraiones a los aniones de ácidos fuertes.

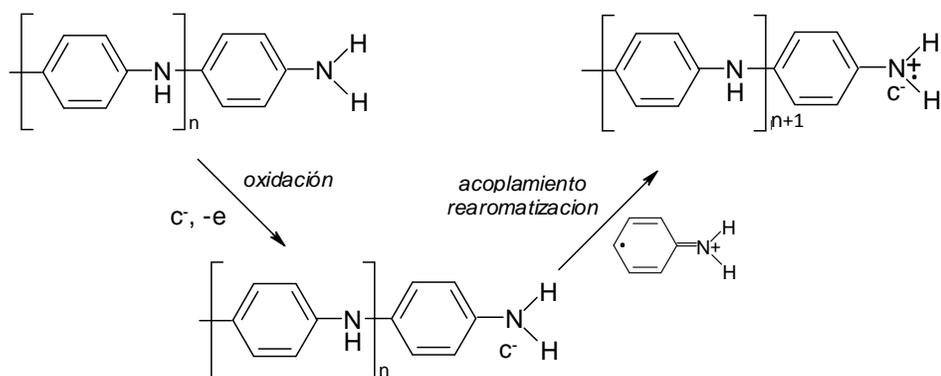
[A] iniciación



[B] acoplamiento



[C] propagación de la cadena



[D] dopaje del polímero

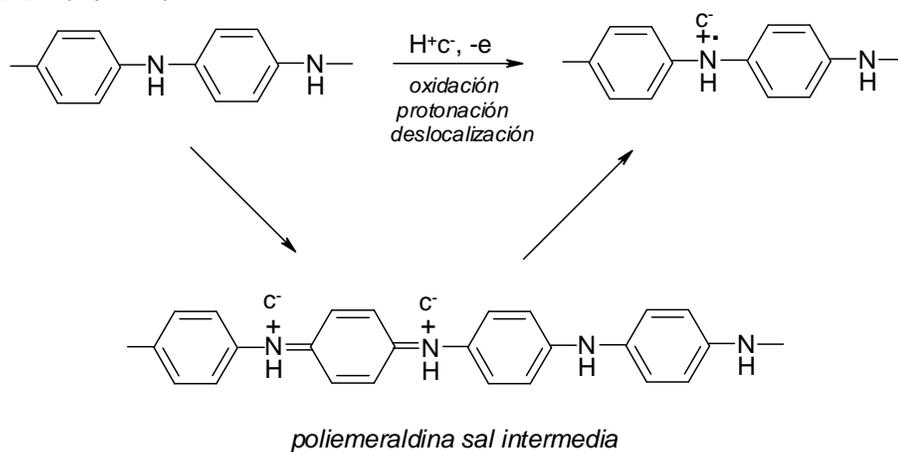


Figura 10. Mecanismo de polimerización de la anilina.

Polipirrol.

El polipirrol (PPy) es otro de los polímeros conductores ampliamente estudiados por la versatilidad de sus aplicaciones, basadas en sus propiedades eléctricas y estabilidad ambiental.

En la cadena del PPy, las cargas pueden ser reversiblemente insertadas o removidas del polímero conductor a través de un proceso rédox. Este proceso se realiza fácilmente por tener el bajo potencial de oxidación del PPy, o mediante agentes oxidantes como en el caso de la PANi, la Figura 11 muestra una representación del proceso entre la especie conductora y la aislante.

Al igual que la polianilina, el polipirrol puede ser sintetizado química o electroquímicamente. La síntesis química se realiza mediante oxidación química y polimerización del monómero pirrol, produciendo un polvo negro, correspondiente al precipitado de PPy [83]. Una ventaja de esta síntesis es que el agua puede ser utilizada como solvente. A partir de la polimerización electroquímica anódica del pirrol se obtiene una película de PPy sobre el electrodo de trabajo, acero inoxidable, grafito, o platino son los materiales más comúnmente utilizados en la fabricación de los electrodos.

De manera similar, el mecanismo de conducción del PPy se explica por la formación de especies polarónicas y bipolarónicas, estas últimas a altos niveles de dopaje.

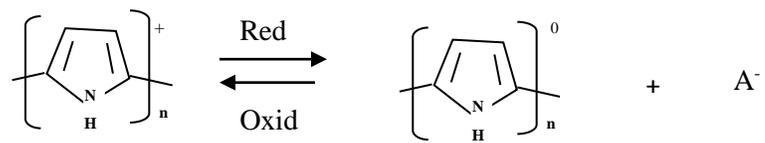


Figura 11. Proceso rédox del PPy.

Mecanismo de polimerización: Polipirrol

La polimerización del pirrol es iniciada por la oxidación de los monómeros de pirrol formando radicales dos de estos radicales reaccionan para formar un dímero.

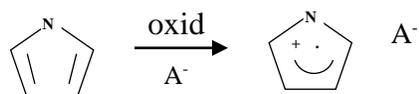
Varios autores informan que el pirrol-dímero producido tiene un menor potencial de oxidación que el monómero [83]. Como resultado, los dímeros se oxidan y así oligómeros más grandes se pueden formar, por ejemplo, tetrámeros.

Reacciones posteriores (la radicalización y el acoplamiento) puede tener lugar entre los oligómeros formados, siempre y cuando la corriente eléctrica se suministra. En consecuencia, tanto la velocidad de reacción como la cantidad de polímero producido dependen de la densidad de corriente. Los oligómeros son cada vez menos soluble en agua conforme aumenta la masa molecular, haciendo que la deposición de los productos de polimerización en la superficie del ánodo del electrodo de trabajo polarizen, ver Figura 12 [87].

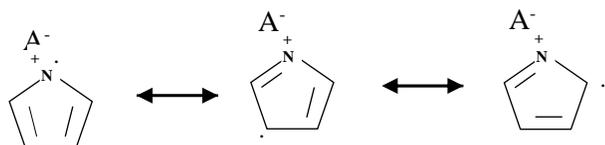
Mecanismo de conducción eléctrica en polímeros

Las propiedades eléctricas de algunos materiales están determinadas por su estructura electrónica. La teoría que explica mas razonablemente la estructura electrónica de los materiales es la teoría de bandas en el estado sólido, según ésta, los orbitales atómicos de cada átomo se traslapan con los orbitales de sus átomos vecinos en todas direcciones para producir orbitales moleculares similares a éstos. En moléculas pequeñas de un sólido, el número de orbitales atómicos es alrededor de 10^{22} por cm^3 y por tanto el mismo número de orbitales moleculares. Cuando muchos orbitales son espaciados al mismo tiempo en un rango dado de energías, forman bandas continuas de energía. La banda más alta ocupada es llamada banda de valencia y la banda inferior desocupada es la banda de conducción y la

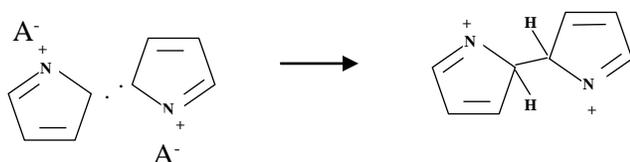
1. Oxidación del monómero



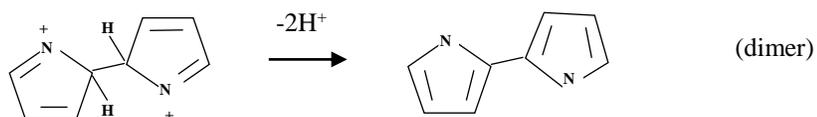
Formas de resonancia



2. Acoplamiento radical-radical



3. Desprotonación/Re-aromatización



4. Propagación de la cadena

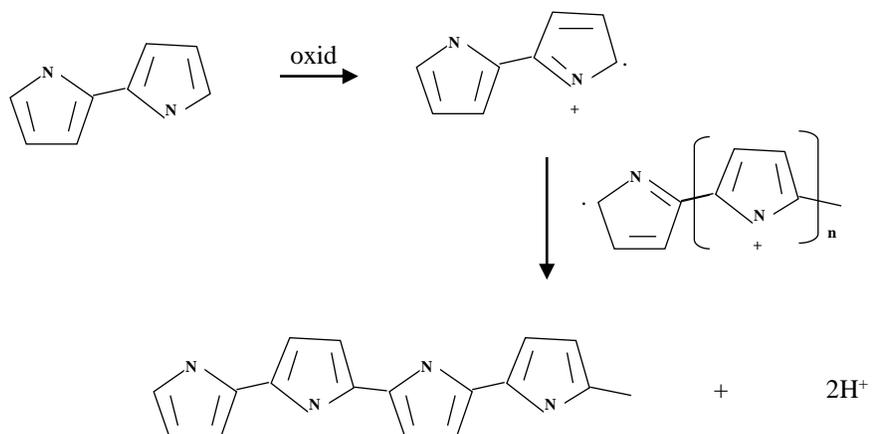


Figura 12. Mecanismo de polimerización del polipirrol.

energía de espaciamiento entre la bandas es llamado intervalo de banda prohibida, como se muestra en la Figura 13, [48].

Las propiedades eléctricas de materiales convencionales dependen de como son llenadas las bandas. Cuando las bandas están llenas o vacías no ocurre conducción. Si el intervalo de banda es estrecho, la excitación térmica de los electrones desde la banda de valencia a la banda de conducción proporciona conductividad a temperatura ambiente. Esto es lo que ocurre en semiconductores clásicos. Cuando el intervalo de banda es demasiado amplio, la excitación térmica a temperatura ambiente es insuficiente para excitar electrones a través del intervalo de banda y el sólido es entonces aislante, tal es el caso de los polímeros convencionales, donde los electrones de valencia están formando enlaces químicos entre los átomos y prácticamente no tienen libertad de movimiento. La alta conductividad de metales es debida a bandas parcialmente ocupadas, una banda de conducción parcialmente llena y una banda de valencia parcialmente vacía ó un intervalo de banda cero [48].

Los polímeros conductores son partículas que conducen corriente sin tener una banda parcialmente vacía ó parcialmente llena. Su conductividad eléctrica no puede ser bien explicada por la teoría simple de bandas, para explicar algunos de los fenómenos electrónicos en estos polímeros orgánicos, se han aplicado conceptos físicos que son nuevos para los químicos, donde se incluye polarones y bipolarones, desde 1980 [89].

Polarones y bipolarones

En polímeros electroconductores, tal como en la polianilina o polipirrol, cuando un electrón es removido desde la parte superior de la banda de valencia, se crea un catión radical que no está deslocalizado completamente, como sería esperado desde la teoría clásica de

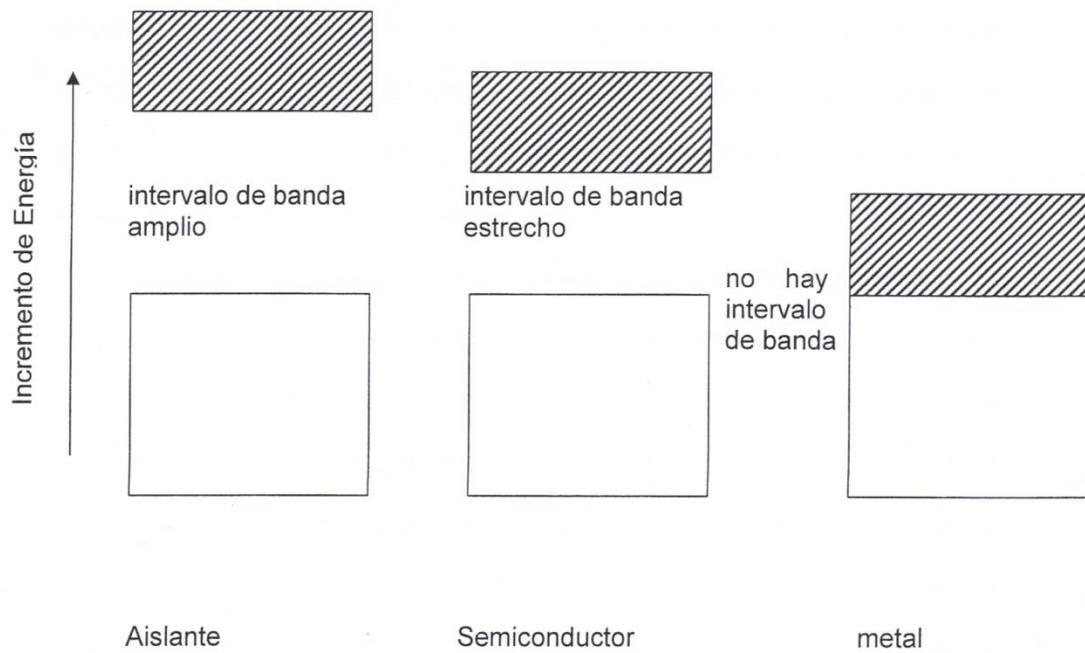


Figura 13. Teoría simple de bandas.

-  Niveles de energía en la banda de conducción.
-  Niveles de energía en la banda de valencia.

bandas, sino que, únicamente ocurre una deslocalización parcial, extendiéndose sobre algunas unidades monoméricas, causando una deformación estructural en las cadenas del polímero. El nivel de energía asociado con este catión radical representa un orbital de enlace desestabilizado y tiene una más alta energía que las energías en la banda de valencia. En otras palabras, esta energía se ubica en la banda prohibida. Este incremento de energía es similar al aumento de energía que toma lugar después que un electrón es removido desde un orbital molecular de enlace lleno [89].

En física del estado sólido, un catión radical que está parcialmente deslocalizado sobre algunos segmentos de la cadena del polímero es llamado polarón y se estabiliza polarizando el medio a su alrededor. Puesto que es realmente un catión radical, un polarón tiene un espín de $\frac{1}{2}$ [48].

Si otro electrón es ahora removido desde el polímero oxidado conteniendo el polarón, dos cosas pueden ocurrir: un electrón podría aparecer desde otro segmento diferente de cadena de polímero, creando así otro polarón independiente, o desde el primer nivel de polarón (remoción de un electrón no apareado) para crear un dicatión especial, al cual los físicos del estado sólido llamaron bipolarón [89]. En las Figuras 14 y 15 se muestra la formación de polarones y bipolarones de polianilina y polipirrol, respectivamente.

Las dos cargas positivas del bipolarón no son independientes, sino que actúan como un par. Ambos, polarones y bipolarones son móviles y pueden moverse a lo largo de la cadena del polímero por el arreglo del doble y simple enlace en el sistema conjugado que ocurre en un campo eléctrico. Si se forman una gran cantidad de bipolarones, se tiene como resultado un alto dopaje, sus energías pueden traslaparse en los bordes, lo que crea bandas de bipolarón estrechas en el intervalo de la banda [87]. En la Figura 16 se muestra un esquema para explicar

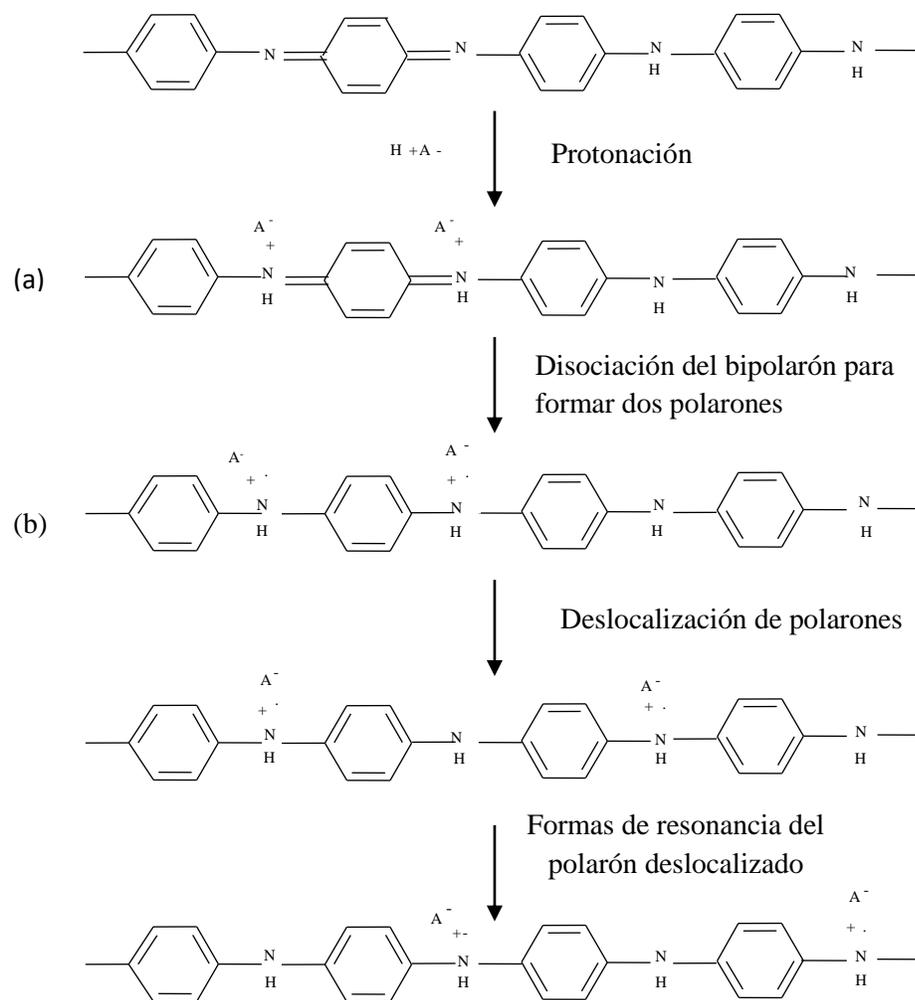


Figura 14. Formación de a) bipolarón y b) polarón polianilina.

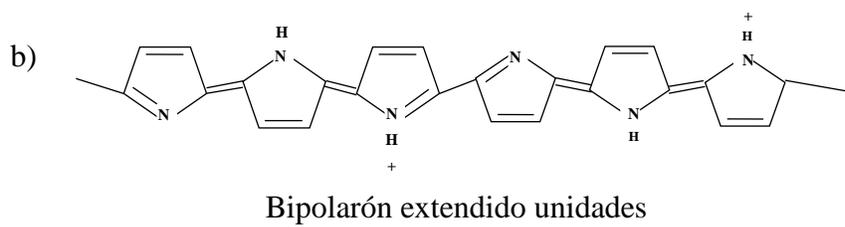
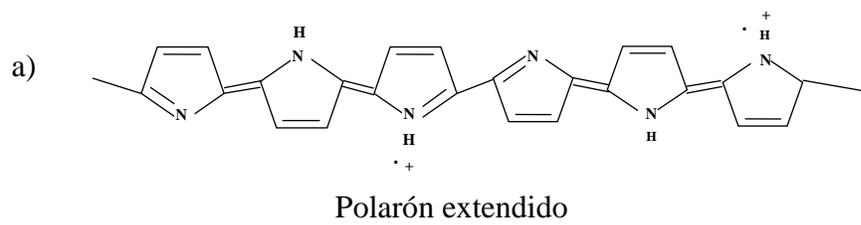


Figura 15. Formación del a) polarón y b) bipolarón en el polipirrol

este tipo de conducción eléctrica.

Las propiedades de los PEC's son muy atractivas, por lo que se ha optado por la preparación de compuestos, con la finalidad de poder ser aplicados, en particular la polimerización de PEC's en membranas para la recuperación de metales. Entre los polímeros convencionales más estudiados son celulosa, poliestireno, nylon, seda, acetato de celulosa [33, 48, 90, 91].

Materiales Compuestos

Los motivos que originan el desarrollo inicial de los materiales compuestos hay que encontrarlos en la creciente demanda que existía en la década de los 60, por parte de la industria como la aeronáutica y aeroespacial, la energía, la construcción civil, etc; en contar con materiales cada vez más rígidos, resistentes y ligeros. Estas demandas, que se exigían al comportamiento de los materiales, eran cada vez más extremas y variadas, por lo que ningún material convencional era capaz de satisfacerlas a la vez. Este hecho fue el que motivó el resurgimiento del concepto antiguo de combinar diferentes materiales en un material compuesto integral para satisfacer los requerimientos de los diferentes usuarios [81].

Un material compuesto puede definirse como dos o más materiales (fases o constituyentes) integrados para formar un material nuevo. Los constituyentes conservan sus propiedades y el nuevo compuesto tendrá propiedades distintas a la de cada uno de ellos [92].

La preparación de material compuesto entre polímeros electroconductores y polímeros procesables no conductores ha sido considerada una solución potencial al problema de procesabilidad de los polímeros conductores.

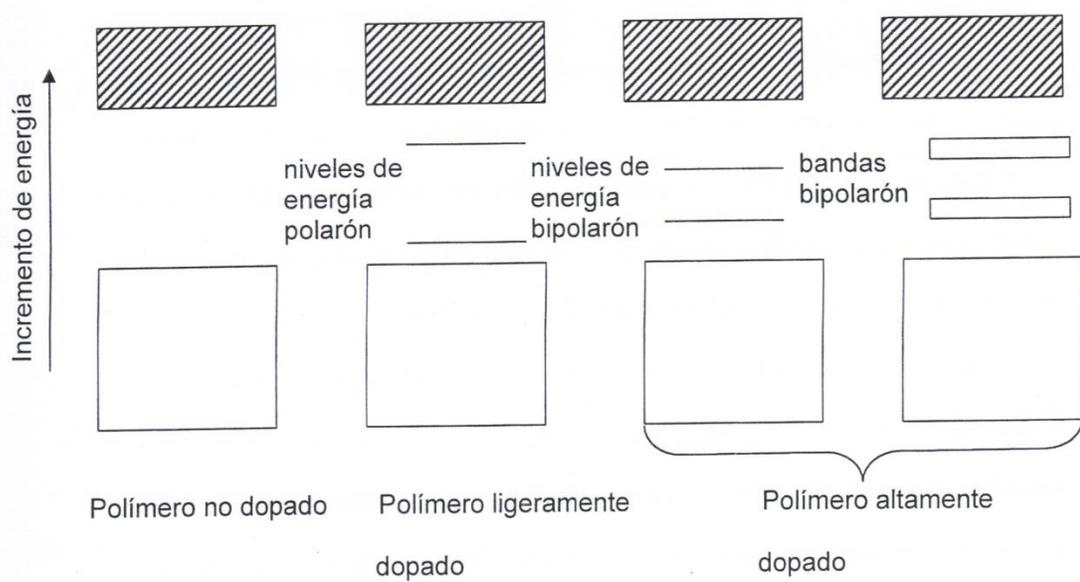


Figura 16. Teoría de bandas para polímero conductores.

-  Niveles de energía en bandas de conducción.
-  Niveles de energía en bandas de valencia.

Caracterización de membranas

El funcionamiento de membranas depende de sus propiedades, las cuales pueden ser cuantificadas por la caracterización de membranas. Los métodos utilizados en la caracterización de membranas obtenidas en este trabajo, se describen a continuación.

Microscopio Electrónico de Barrido

La idea de la fabricación de un microscopio electrónico fue primeramente sugerida por Knoll M. en 1935; y en 1938 Ardenne Von M. construyó el primer microscopio electrónico de barrido cuyo principio se basa en un haz de electrones que focaliza y rastrea la superficie del espécimen de tal manera que los electrones no atraviesan la muestra, si no que son absorbidos por la superficie de la misma, produciendo una emisión secundaria de electrones que son captados por un sistema integrador y transductor de imagen, para hacerla observable en un monitor similar a los empleados en la televisión convencional [93, 94]. Las partes esenciales del microscopio electrónico de barrido se muestran en la Figura 17.

La microscopía electrónica de barrido proporciona información morfológica y topográfica sobre la superficie de los sólidos que son normalmente necesarias para entender el comportamiento de las superficies.

Así, un análisis por microscopía electrónica es a menudo la primera etapa en el estudio de las propiedades de un sólido [95]. Otras técnicas importantes para la caracterización de los sólidos son el análisis térmico, la espectroscopia de infrarrojo y la determinación de las propiedades mecánicas del material.

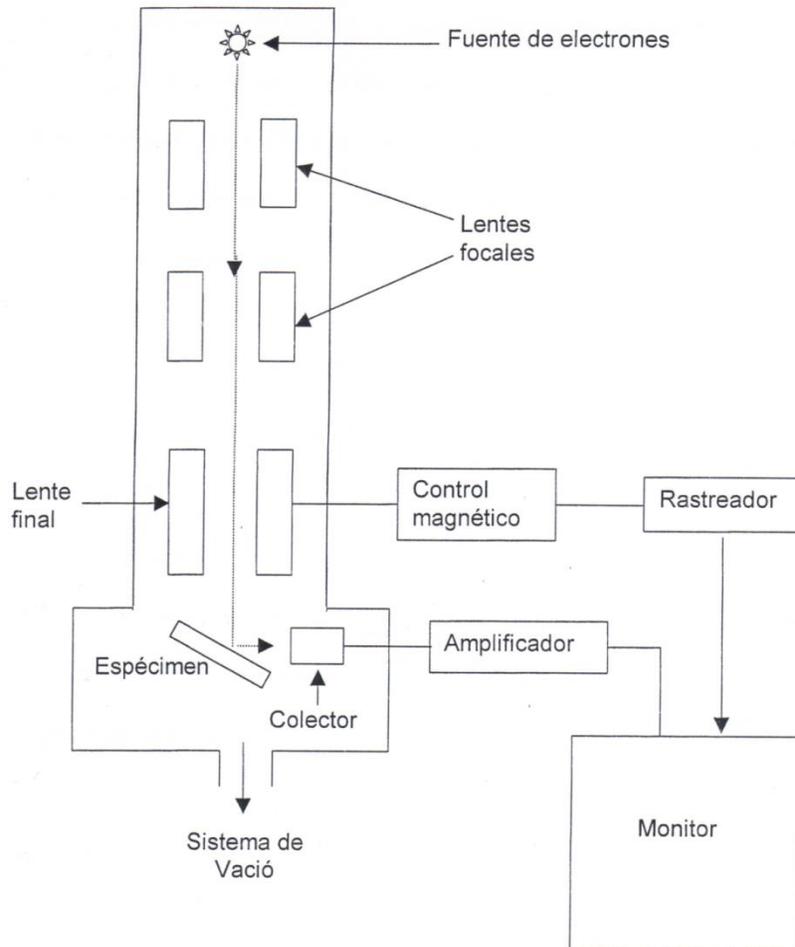


Figura 17. Diagrama de microscopio electrónico de barrido.

Propiedades Mecánicas

Muchos materiales cuando están en servicio están sujetos a fuerzas o cargas. En tales casos es necesario conocer las características del material para diseñar el instrumento donde va a usarse de tal forma de que los esfuerzos a los que vaya a estar sometido no sean excesivos y el material no se fracture. La respuesta de un sólido a fuerzas internas o externas pueden variar considerablemente, dependiendo de la magnitud de estas fuerzas y las características del material.

La respuesta de un material a una carga uniaxial es determinada generalmente mediante la realización de pruebas de tensión, Figura 18. En esta prueba un material es generalmente deformado a una velocidad específica y la fuerza requerida para causar la deformación es medida en una celda de carga y la deformación es medida a menudo por un dispositivo llamado extensómetro. El conocimiento de F , δl y geometría de la muestra permite calcular la fuerza y la tensión.

El módulo elástico de un material puede ser medido por un procedimiento semejante, aunque para realizarse requiere de una medición exacta de la extensión ó deformación, desde la tensión elástica lineal [96].

La utilidad de estas pruebas para diseños con materiales poliméricos puede ser grandemente acrecentada si se llevan a cabo sobre un amplio intervalo de temperatura y velocidades de deformación [97].

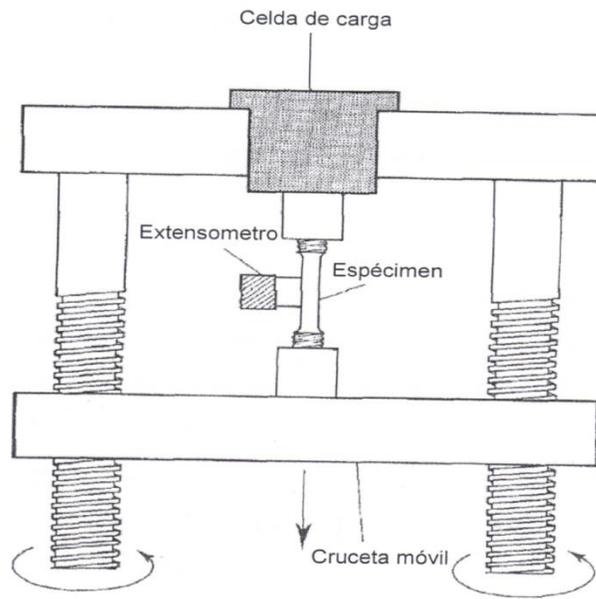


Figura 18. Representación esquemática del ensayo de propiedades mecánicas.

En pruebas a carga constante, un espécimen es sujeto a una carga, y la deformación es medida como una función del tiempo. El espécimen de la prueba en un equipo de laboratorio puede ser una película plástica o barra sujeta a una orilla en un soporte rígido, mientras que la carga es aplicada súbitamente en la otra orilla. La elongación puede ser medida a intervalos de tiempo usando un catetómetro o un microscopio ambulante. Las mediciones pueden ser conducidas en una cámara ambiental [96].

Las pruebas a la ruptura son hechas principalmente en tensión, pero también pueden ser hechos experimentos de ruptura en hoja, torsión, flexión ó compresión. Los datos de la ruptura proveen información importante para la selección de un polímero que pueda sostener mucha carga por largos periodos [97].

En los experimentos de relajación de la elongación, una cantidad dada de la muestra es rápidamente extendida y el esfuerzo requerido para mantener esta deformación constante es medido como una función del tiempo. El esfuerzo requerido para mantener la deformación constante decae con el tiempo. Cuando este esfuerzo es dividido por la deformación constante, la razón resultante es el módulo de relajación, el cual es una función del tiempo y temperatura. El dato de relajación de la deformación provee información útil a cerca de la naturaleza visco elástica de los polímeros [97].

Espectrometría de absorción atómica

Por último, la evaluación del efecto que presentan las membranas modificadas con PANi o PPy en procesos de intercambio iónico para la recuperación del complejo oro-yoduro (AuI_2^-), se realizo con la ayuda de espectroscopia de absorción atómica, del cual se presenta un breve antecedente.

La absorción atómica fue utilizada en primer lugar por Guystav Kirchhoff y Robert Bunsen en 1859 y 1860, para la identificación cualitativa de los átomos. La moderna espectroscopia de absorción atómica fue introducida en 1955 gracias a los trabajos independientes de Alan Walsh y C.T.J. Alkemande [99].

La espectrometría de absorción atómica ha sido el método que más se usa para identificar elementos simples en muestras analíticas. Por medio de esta técnica se puede cuantificar la concentración de elementos metálicos en cualquier material que pueda ser disuelto. Se basa en gran medida en la ley de Beer-Lambert. En el análisis por absorción atómica la muestra ya disuelta se calienta a una temperatura muy alta. Comúnmente con el auxilio de una flama, de manera de romper las ligas químicas entre las moléculas, logrando que los átomos "floten" libres en el área de muestreo y puedan absorber radiación visible o ultravioleta. El ancho de banda en el cual cada elemento absorbe es muy angosto, y es diferente para cada elemento. La fuente de radiación es una lámpara de cátodo hueco, cuyo cátodo está constituido del elemento que se desea determinar. Una cierta proporción de la radiación emitida llega a la flama y es absorbida dependiendo de la concentración del elemento presente en la muestra a cuantificar [100].

Las partes esenciales de espectroscopia de absorción atómica se muestran en la Figura 19, y constan de una fuente de radiación, un soporte de muestra, un selector de longitud de onda, un detector y un procesador de señal y lectura. El soporte de muestra en los instrumentos de absorción atómica es la celda del atomizador que contiene la muestra gaseosa atomizada [98].

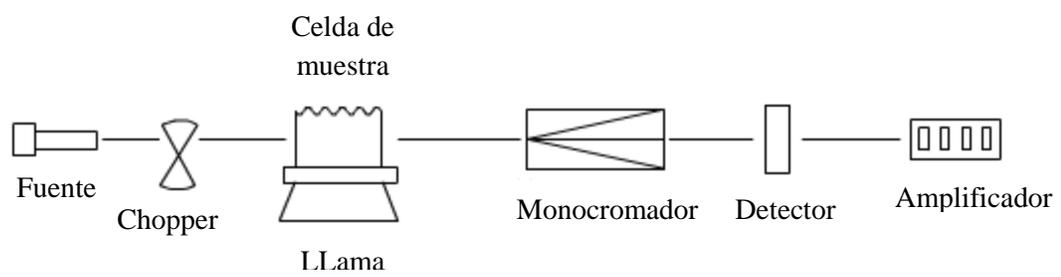


Figura 19. Representación esquemática de un espectrofotómetro de absorción atómica.

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Materiales y reactivos:

Los reactivos utilizados en este trabajo fueron los siguientes y las soluciones se prepararon con agua desionizada:

- Acetato de celulosa (AC), marca Aldrich;
- Poli(ácido acrílico) (PAA) sal de sodio, 35 % en peso, w 15000, marca Aldrich;
- Ácido acético glacial, marca Sigma;
- Anilina 99%, marca Aldrich
- Ácido clorhídrico, marca Merck;
- Persulfato de amonio, marca J.T. Baker;
- Trifenil fosfato (TFF) 99 % de pureza, marca Aldrich,
- Pirrol 98%, marca Aldrich,
- Cloruro férrico ACS, marca Fermont;
- Ioduro de potasio, marca Fermont;
- Iodo 99.99 % de pureza, marca Fermont
- Oro en polvo 99.99 % de pureza, marca Aldrich,
- Hidróxido de amonio, marca Monterrey.

Los reactivos de anilina y pirrol fueron destilados a vacío antes de ser usada, todos los demás compuestos fueron utilizados sin recibir algún tratamiento previo.

El material utilizado en este trabajo es el siguiente: matraces volumétricos, matraces erlenmeyer, vasos precipitados, placa con agitación marca Corning, probetas, cronometro, agitadores magnéticos, balanza, base de vidrio de aproximadamente 15 x 25 cm, aplicador (elcometer 3600), vasija de plástico.

Preparación de las membranas de acetato de Celulosa

Para la preparación de las membranas de AC modificadas con PAA y plastificadas con TFF, (AC-PAA-TFF), se utilizaron las mismas proporciones y el mismo método para la obtención de las membranas reportadas [50]. Se pesaron 4 g. de AC y se disolvieron en 50 ml de ácido acético con agitación constante durante 4 horas. Posteriormente se agregaron 5 ml de PAA dejándose agitar dos horas más y finalmente se adicionó el plastificante TFF en una relación en peso: AC: PAA: TFF =100:50:25 dejándose en agitación durante dos horas. La solución permaneció en reposo durante 24 horas.

Las membranas se obtuvieron por el método de Inversión de Fases. La solución fue dispersada utilizando un aplicador (elcometer 3600) sobre una base de vidrio de aproximadamente 15 x 25 cm. Después la base de vidrio fue colocada sobre un baño de coagulación (mezcla de agua destilada con hielo) dejándola reposar 5 minutos. Enseguida fue sumergida en este baño de agua destilada con hielo durante 30 minutos. Por último, la membrana fue lavada y secada a temperatura ambiente sobre papel filtro durante 24 horas. En la Figura 20, se muestra un diagrama esquemático del proceso de obtención de membranas, utilizando el método de inversión de fases.

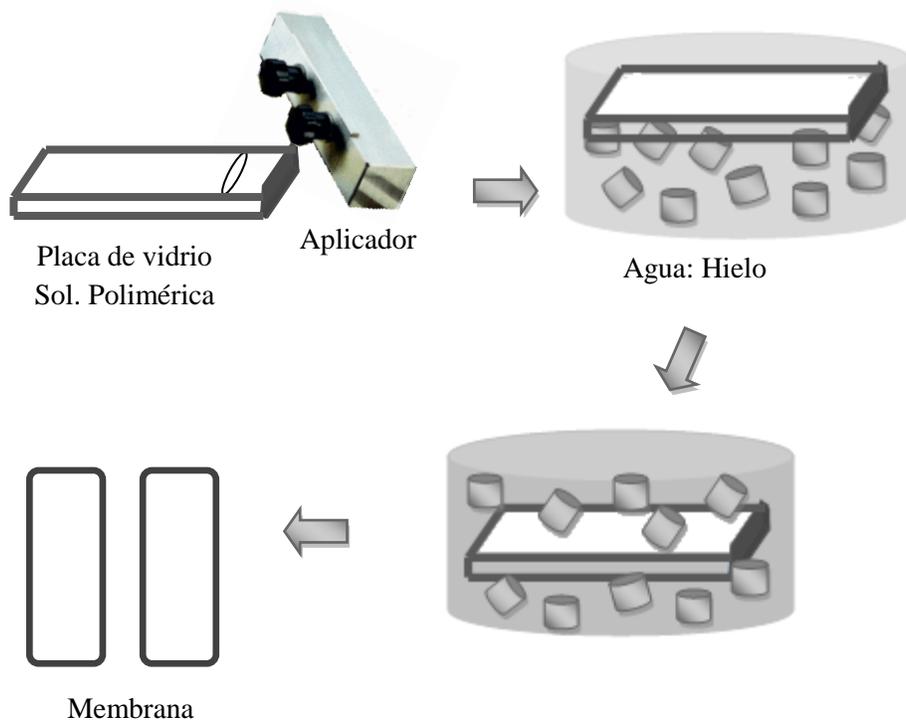


Figura 20. Diagrama esquemático del proceso de obtención de membranas.

Polimerización de anilina o pirrol

Para el recubrimiento de membranas con PANi (AC-PAA-TFF-PAni), se preparó una solución de anilina 0.5M. La anilina fue disuelta en una solución acuosa de HCl 0.02M. Las membranas fueron sumergidas durante 5 minutos en la solución de anilina. Posteriormente introducidas durante 5 minutos en una solución acuosa de persulfato de amonio 0.5 M, el cuál se utilizó como agente oxidante para la polimerización de la anilina in situ. Finalmente se secaron a temperatura ambiente durante 24 horas. En la Figura 21 es presentado un diagrama esquemático de este proceso de recubrimiento.

Para el recubrimiento de las membranas con polipirrol (AC-PAA-TFF-PPy), se utilizó un procedimiento similar descrito para el recubrimiento con PANi, se prepararon soluciones acuosas de pirrol y cloruro férrico como agente oxidante empleando las mismas condiciones (concentraciones y tiempo de contacto) que se utilizaron con la polianilina.

Preparación de la solución cargada

Para la preparación de la solución yodo-yoduro, fueron pesados 10.4647 g de KI y molidos hasta disolverse en un mortero utilizando pequeñas cantidades de agua. Una vez disuelto se mezclan 4g de I_2 añadiéndose lentamente hasta homogenizar y disolver los cristales. Esta mezcla fue transferida a un matraz volumétrico de 1 litro y por último se aforó con agua.

Las soluciones del complejo oro-yoduro (AuI_2^-) fueron preparadas usando la solución lixivante a la cuál se le agregó oro metálico en polvo para obtener la concentración de 10 mg/L de Au en solución. La concentración de oro total fue verificada por absorción atómica utilizando un espectrómetro de absorción atómica marca Perkin Elmer, modelo 3110.

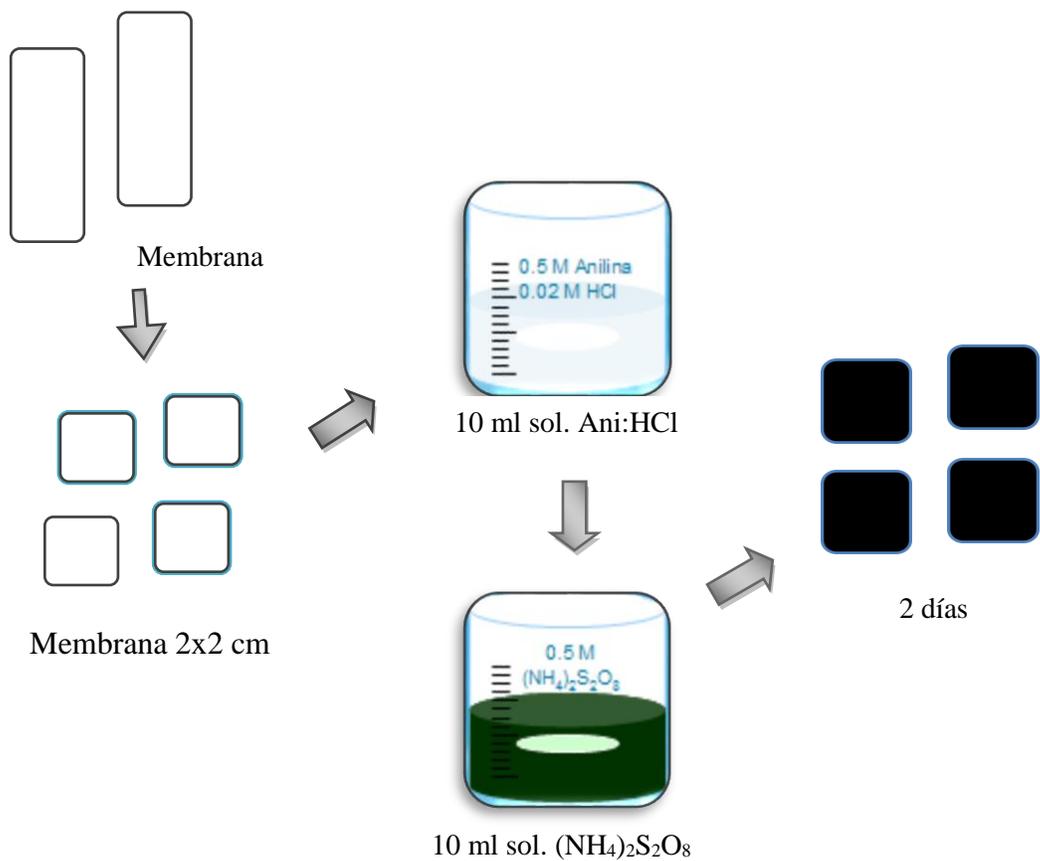


Figura 21. Diagrama esquemático del proceso de recubrimiento de membranas con PANi. Se utilizó misma metodología para la polimerización del pirrol.

Pruebas de adsorción del complejo oro-yoduro

Una vez recubiertas las membranas se evaluó la aplicación de las membranas obtenidas, para la recuperación de metales: AuI_2^- . Todas las pruebas de intercambio iónico se llevaron a cabo a 25°C . Los experimentos cinéticos fueron realizados para determinar el tiempo de contacto membrana-solución de complejo oro-yoduro necesario para alcanzar el equilibrio.

Las membranas se recortaron en piezas de 1 cm^2 aproximadamente, enseguida fueron colocadas en un matraz Erlenmeyer y sumergidas en la solución del complejo AuI_2^- , fue utilizada agitación magnética constante (155 rpm), al terminar el experimento, las membranas fueron retiradas del matraz y la concentración final de Au en la solución fue determinada por espectroscopia de absorción atómica Perkin Elmer 3110.

El tiempo de contacto de la membrana con la solución de complejo AuI_2^- fue variada en un intervalo de 0 a 720 minutos. Se realizaron experimentos individuales para cada tiempo de contacto. En todos los experimentos la concentración inicial de oro fue de 10 mg/L . La relación sólido/líquido usada fue de 10 g/L (gramos de membrana/litro de solución).

También, se estudió el efecto de la razón sólido/líquido contra el porcentaje de oro adsorbido. Para estos experimentos las membranas se recortaron en piezas de $1 \times 1\text{ cm}$. Diferentes cantidades de masa de membrana fueron introducidas en matraces Erlenmeyer y sumergidas en la solución del complejo AuI_2^- para tener relaciones sólido/líquido en un intervalo de 2 a 30 g/L , fue utilizada agitación magnética constante (155 rpm) durante 12 horas. Luego las membranas son retiradas de la solución y la concentración de oro final fue analizada por espectroscopia de absorción atómica.

Para obtener las isothermas de adsorción, se utilizaron soluciones de diferentes concentraciones iniciales de oro en un intervalo de 1 a 10 mg/L. La razón sólido/líquido también fue variada en un intervalo de 2 a 30 g/L. Las membranas se recortaron en piezas de 1 x 1 cm y fueron introducidas en matraces Erlenmeyer, sumergidas en la solución del complejo, utilizando agitación magnética constante (155 rpm) durante 12 horas, después de este tiempo las membranas son retiradas de la solución y la concentración final de oro fue determinada por espectroscopia de absorción atómica.

Pruebas de desorción del complejo

Para llevar a cabo este experimento se utilizó una solución de NH_4OH 3M. La membrana con AuI_2^- fue colocada y sumergida en la solución NH_4OH , variando el tiempo de contacto de 0 a 720 minutos. La concentración de Au en la solución fue determinada por espectroscopia de absorción atómica. La membrana utilizada para dicha prueba fue de relación 30 g/L de solución.

CARACTERIZACIÓN

Microscopia electrónica de barrido

Obtenidas cada una de las muestras se prosiguió a caracterizarlas, evaluando el tamaño de poro y las características morfológicas de las membranas utilizando un microscopio electrónico de barrido marca JEOL, modelo 5410LV y con la ayuda de un software analizador de imágenes. Se realizaron microfotografías de membranas antes y después de recubrirlas con PANi o PPy. Se utilizó un haz de electrones acelerados con 15 kV de intensidad a alto vacío.

Conductividad eléctrica

La conductividad eléctrica de las membranas se determinó a partir de su resistencia eléctrica, medida por el método estándar de dos puntos, utilizando un multímetro digital modelo Mul-040, de la marca Steren. Para esta medición fueron realizados pequeños cortes circulares de las membranas en estudio sin ningún tratamiento previo y colocados entre dos electrodos de tungsteno de área constante, los electrodos fueron conectados a un multímetro y fue medida la resistencia eléctrica. Enseguida se midió el espesor de la membrana mediante un micrómetro MITUTOYO 115-25.

La conductividad eléctrica fue obtenida mediante la siguiente expresión:

$$\sigma = \frac{E}{RA}$$

Donde R es la resistencia eléctrica, en Ohms (Ω); A es el área de contacto de los electrodos = 0.2827 cm² y E es el espesor en cm. Los valores de conductividad eléctrica son

obtenidos en $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. La unidad del SI para el recíproco del ohm es el Siemens (S), por lo tanto la σ puede ser expresada en S/cm.

Propiedades mecánicas

La evaluación de las propiedades mecánicas de las membranas fue realizada siguiendo la norma ASTM D882 “Test Methods for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting”. Las pruebas de Tensión se realizaron en un marco de pruebas modelo Minimat, con celda de carga de 200 N y velocidad de cabezal constante de 1 mm/min. Los experimentos se realizaron a una temperatura de 25°C y humedad relativa de 60% hasta la ruptura de las muestras. Las muestras fueron protegidas en los extremos para evitar daños por la presión de las mordazas.

RESULTADOS Y DISCUSIONES

Para preparar las membranas compuestas recubiertas con PANi o PPy se utilizaron las condiciones optimas reportadas, utilizándose como matriz el acetato de celulosa, trifenil fosfato como plastificante y el poli (acido acrílico) formador de poros aumentando el área superficial. Las membranas AC-PAA-TFF fueron preparadas por la técnica de inversión de fase con la utilización de un aplicador (elcometer 3600), teniendo control del espesor de las membranas AC-PAA-TFF, mejorando el método reportado [50].

Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La morfología de las membranas (a) AC-TFF-PAA y (b) su sección transversal, (c) AC-PAA-TFF-PANi y (d) AC-PAA-TFF-PPy se muestran en la Figura 23. En las imágenes se observa que las membranas compuestas AC-PAA-TFF presentan porosidad y cuando se modifican con polianilina o polipirrol se observan partículas de polianilina sobre la superficie de la membrana.

La figura 23(a) muestra la micrografía superficial de la membrana AC-PAA-TFF, mostrando tamaños de poros homogéneos con diámetro entre 3 a 5 μm . Las mediciones del tamaño de poro de las membranas AC-PAA-TFF, se realizo utilizando las imágenes obtenidas por SEM y un analizador de imágenes Image Tool [101], se midió el diámetro de 50 poros.

Con el objetivo de comprobar la asimetría de las membranas se tomó una microfotografía a la sección transversal de la membrana AC-PAA-TFF. Utilizando una magnificación de 500x, Figura 23b, donde se observa la presencia de poros en la superficie y en la sección transversal de la membrana. Se muestra que la sección transversal está compuesta de varias capas con distintas características y el poro sobre la superficie puede

seguir varios caminos para atravesar la membrana, esta es la prueba de que la membrana presenta una estructura asimétrica.

Las imágenes de SEM, Figura 23(c) y Figura 23(d) muestran diferencias en la distribución de los dominios de PANiCl o PPyCl en la matriz de AC-PAA-TFF, respectivamente. En la Figura 23(c) se observa una distribución de conglomerados de partículas de PANi de tamaño variable así como una serie de ramificaciones en toda la superficie de la membrana. En contraste, la fotografía por SEM de la membrana AC--PAA TFF-PPy se observa mayor acumulación de partículas en algunas áreas de la superficie de la membrana, además presenta mayor cavidad que las membranas AC-PAA-TFF-PAni, lo que indica la falta de homogeneidad en el material y baja adherencia entre los componentes (Figura 23d) [103].

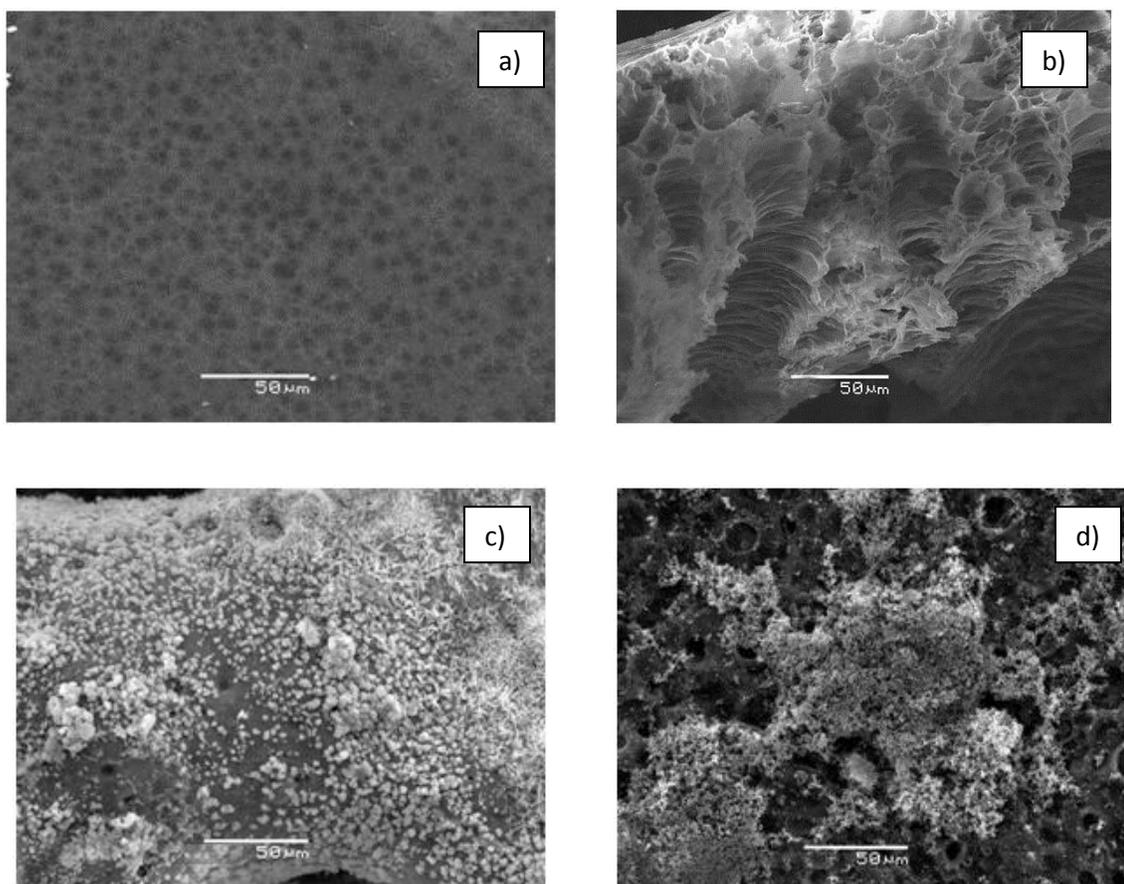


Figura 22. Microfotografías de la (a) superficie de membranas AC-PAA-TFF, (b) sección transversal membranas AC-PAA-TFF, (c) AC-PAA-TFF-PAni y (d) AC-PAA-TFF-PPy.

Mediciones de conductividad eléctrica

La Tabla 5 muestra los valores de conductividad eléctrica de las membranas obtenidas. Cuando las membranas AC-PAA-TFF-PAni o AC-PAA-TFF-PPy fueron preparadas se presentó un aumento en la conductividad eléctrica de las membranas. Los valores de conductividad eléctrica de las membranas varían en el orden de $<10^{-10}$ a 10^{-3} , el cual depende del polímero electroconductor utilizado.

Las membranas AC-PAA-TFF -PPy presentan valores de conductividad eléctrica mayores que los obtenidos en las membranas utilizando polianilina. Este resultado está de acuerdo con el nivel máximo de dopaje para la PAni y PPy reportado [102], en el caso del polipirrol el nivel máximo de dopaje es aproximadamente el 30%, es decir por tres unidades de monómero de pirrol existirá un radical catión disminuyendo la posibilidad que se forme un dicatión y por lo tanto disminuya la conductividad. Contrario a la polianilina, el máximo de dopaje es 50%, por cada dos unidades de monómero presentará un radical catión, aumentándose la posibilidad de la interrupción del movimiento de los electrones, para formar entre ellos enlaces químicos.

Estos resultados indican que las membranas obtenidas, AC-PAA-TFF-PAni o AC-PAA-TFF-PPy, son materiales electroconductores con aplicación potencial en intercambio iónico.

Tabla 5. Mediciones de Conductividad eléctrica promedio

Membrana	Conductividad eléctrica, S/cm
AC-PAA -TFF	$<10^{-10}$
AC- PAA-TFF-PAni	$2.02 \times 10^{-4} \pm 3.56 \times 10^{-5}$
AC- PAA- TFF- PPy	$2.68 \times 10^{-3} \pm 1.82 \times 10^{-3}$

Propiedades mecánicas

Los valores obtenidos en la determinación de las propiedades mecánicas de las membranas se presentan en la Tabla 6.

En los estudios del esfuerzo a la ruptura se encontró que las membranas de AC-PAA-TFF-PPy muestran valores menores en comparación con los valores obtenidos para la membrana AC-PAA-TFF-PAni y AC-PAA-TFF. Este efecto se puede atribuir a que el PPyCl no se distribuye homogéneamente, la coexistencia de dominios rígidos y dúctiles y una pobre afinidad entre las fases, produce una disminución de la resistencia mecánica del material. Mientras que las membranas AC-PAA-TFF-PAni presenta ligeramente un aumento en la resistencia a la ruptura que las membranas AC-PAA-TFF. Esto se puede deber a que la PAniCl está mejor distribuida en la matriz AC-PAA-TFF y presenta mejor afinidad entre las fases, y por ende una mejor homogeneidad. Este resultado confirma que la membrana AC-PAA-TFF-PAni presenta una mejor homogeneidad que las membranas de AC-PAA-TFF-PPy. Este resultado es consistente con las micrografías de SEM.

El porcentaje de deformación a la ruptura de las membranas de AC-PAA-TFF disminuye con la adición de los polímeros electroconductores. Las membranas AC-PAA-TFF-PPy o AC-PAA-TFF-PAni presentan menor deformación a la ruptura que las membranas AC-PAA-TFF. Este resultado se atribuye a que los polímeros electroconductores tienen un comportamiento rígido y frágil como resultado de sus fuertes interacciones que se establecen entre sus cadenas.

Con respecto a los estudios del módulo de Young se encontró que las membranas AC-PAA-TFF-PAni presentan mayor valor que los presentados para las membranas AC-PAA-TFF y AC-PAA-TFF-PPy.

Tabla 6. Mediciones de Propiedades mecánicas

Membrana	Resistencia (MPa)	Módulo de Young (MPa)	Deformación a la ruptura (mm/mm)
AC-TFF-PAA	1.015±0.166	20.654±3.117	0.134±0.035
AC-TFF-PAA-PAni	1.574±0.485	26.645±6.165	0.0954±0.0257
AC-TFF-PAA-PPy	0.614±0.218	12.054±0.735	0.040±0.016

Las membranas AC-PAA-TFF-PAni presentan valores más altos de los tres parámetros comparado con las membranas AC-PAA-TFF-PPy. Esto sugiere que las membranas recubiertas con PAni es una membrana con mejores propiedades mecánicas.

Aplicación potencial de las membranas

Las membranas recubiertas con PPy o PAni fueron utilizadas para las pruebas de adsorción del complejo oro-yoduro, donde el porcentaje de oro extraído fue calculado de acuerdo a la siguiente expresión:

$$\text{Extracción de Au, \%} = \frac{(C_0 - C) \times 100}{C_0}$$

Donde C_0 es la concentración inicial de Au total (mg/L) en la solución y C es la concentración de Au total (mg/L) en la solución al tiempo t .

Efecto del tiempo de contacto

La Figura 23 muestra que el porcentaje de Au adsorbido aumenta con el tiempo y se logra el equilibrio alrededor de los 360 min para ambas membranas recubiertas con PAni o PPy, a una concentración inicial de oro de 10 mg/L. Lo que muestra que la adsorción de oro permanece casi constante, implicando que el equilibrio ha sido alcanzado. Las membranas recubiertas con PAni presentaron mayor recuperación de oro que las membranas modificadas con PPy. Estos resultados son consistentes con las estructuras ideales propuestas para el PPy y PAni a un nivel máximo de dopaje, en PAni es más alto (0.5) que para el PPy (0.3), como se muestra en la Figura 24.

El mecanismo de adsorción es atribuido a que las membranas de acetato de celulosa contienen poli (ácido acrílico), el cuál funciona como una plantilla para sujetar a las cadenas

de PPy o PANi, estas cadenas se encuentran codopadas con iones cloruro, los cuales son utilizados para dar estabilidad electrostática, estos iones cloruro pueden ser intercambiados por aniones, tales como el complejo AuI_2^- . En este trabajo se propone el mecanismo anterior para explicar los resultados obtenidos. La Figura 25 y 26 muestra un diagrama esquemático del modelo de intercambio iónico para el polipirrol y polianilina [51], respectivamente.

Efecto de la relación solido/liquido.

Con el objetivo de evaluar el efecto de la relación solido/liquido en la adsorción de oro del complejo oro-yoduro en la membrana recubierta con PANi o PPy, se llevaron a cabo pruebas para valores de esa relación de 2, 5, 10, y 30 miligramos de membrana por mililitro de solución (mg/ml), manteniéndose el resto de las variables constantes. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 27.

Se puede observar que la recuperación del complejo oro-yoduro se incrementa con el aumento de la cantidad de membrana, esto se debe al incremento del área de contacto, aumentando con ello la disponibilidad de sitios de adsorción. Sin embargo, el porcentaje de adsorción es más alto para las membranas recubiertas con PANi, este resultado es el esperado debido a que el nivel máximo de dopaje de la PANi es más alto que para el PPy, como se menciono anteriormente.

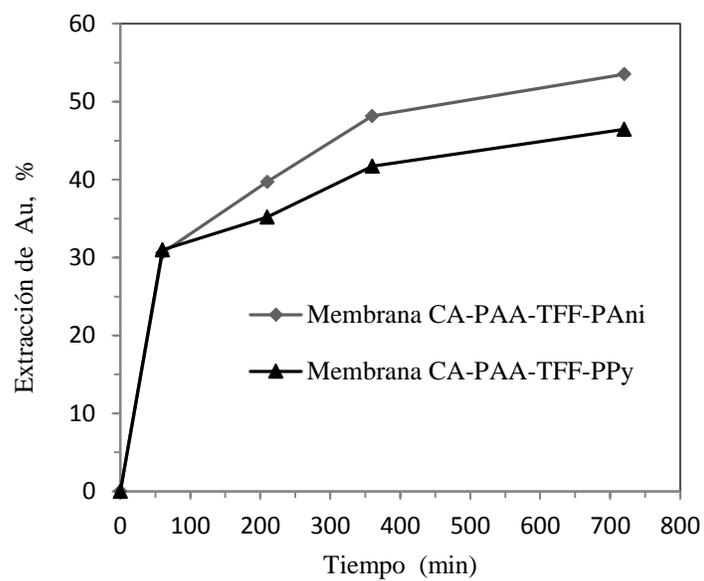


Figura 23. Cinética de adsorción del complejo AuI_2^- sobre membranas recubiertas con PAni y PPy, razón sólido/liquido = 10, $[\text{Au}]_i = 10 \text{ mg/L}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

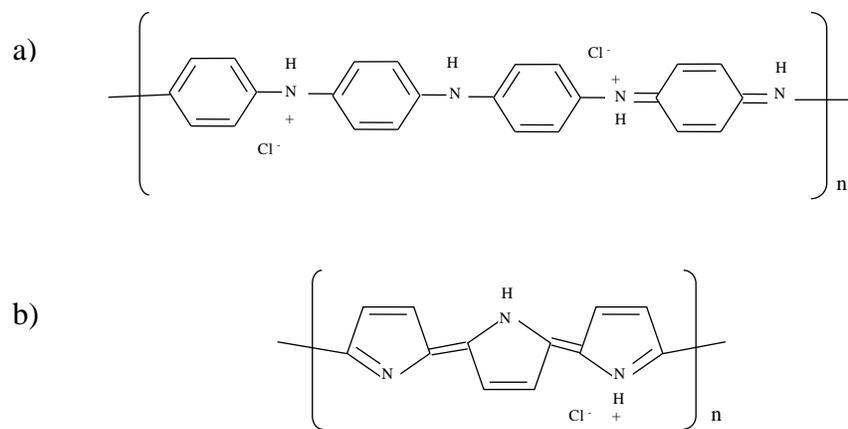


Figure 24. Estructuras ideal propuestas para (a) polianilina y (b) polipirrol al nivel máximo de dopaje, 0.5 and 0.3, respectivamente.

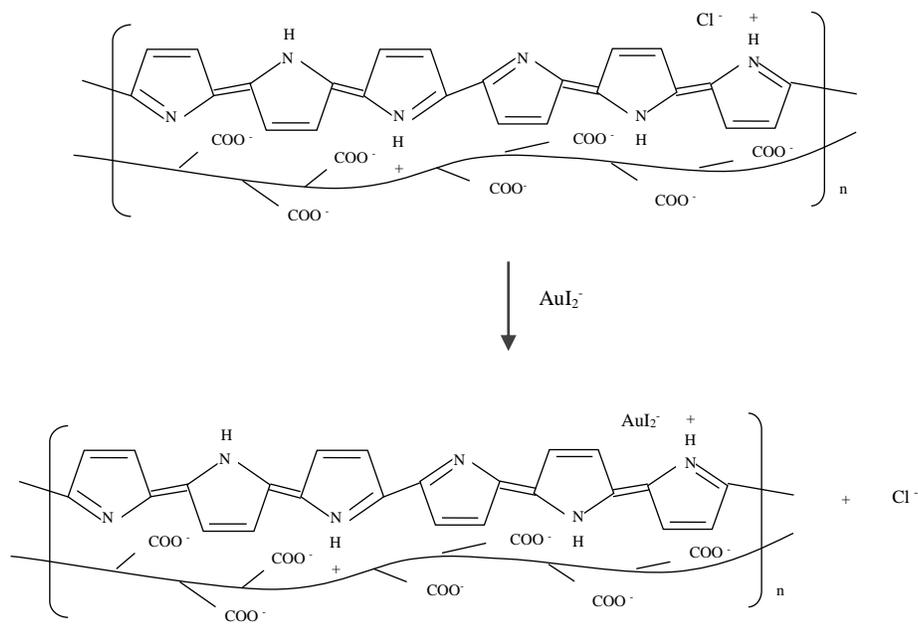


Figura 25. Representación esquemática del proceso de intercambio iónico del complejo AuI₂⁻ sobre membranas AC-PAA-TFF-PPy.

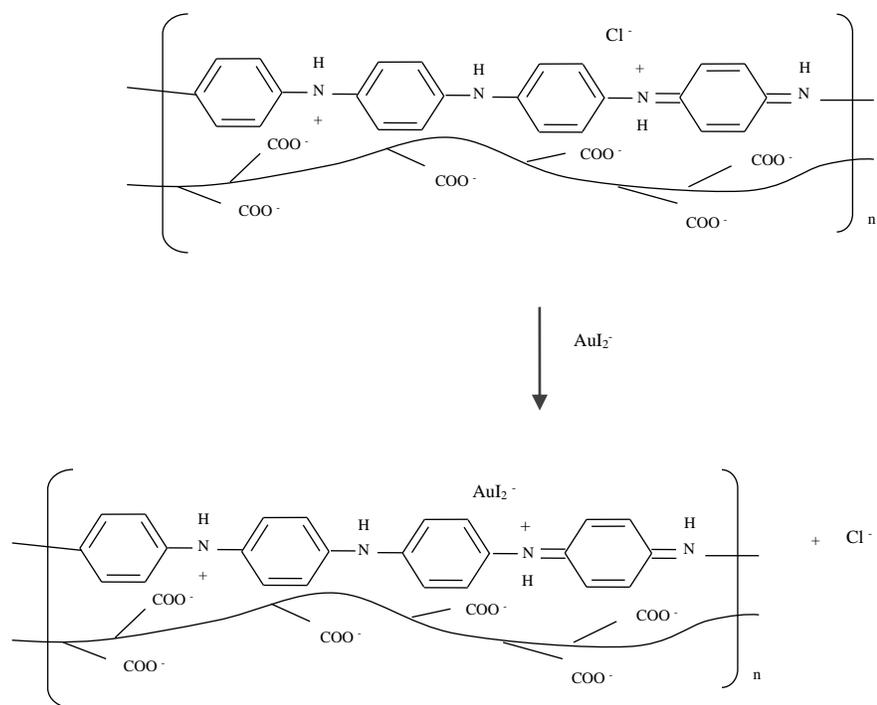


Figura 26. Representación esquemática del proceso de intercambio iónico del complejo AuI_2^- sobre membranas AC-PAA-TFF-PAni.

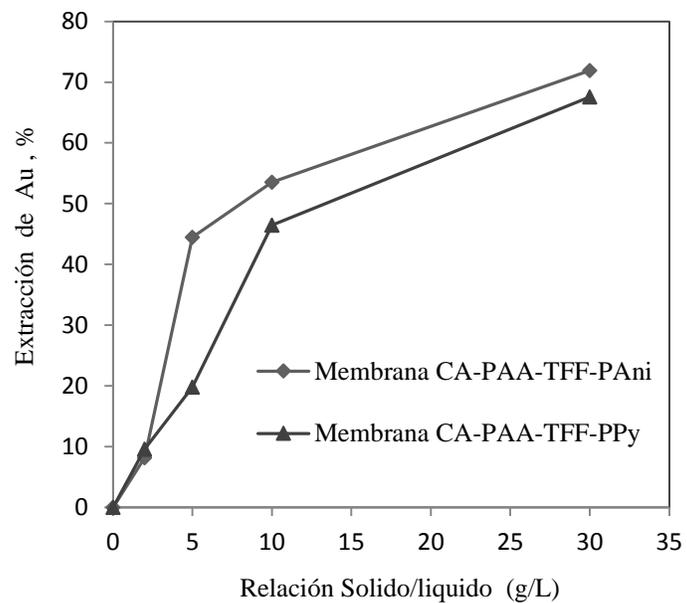


Figura 27. Efecto de la razón sólido/líquido (g de membrana/L de solución) sobre el porcentaje de adsorción del complejo AuI_2^- en membranas AC-PAA-TFF-PAni o AC-PAA-TFF-PPy.

Análisis de las isotermas de adsorción

Los datos experimentales de equilibrio fueron ajustados a las isotermas de de Langmuir y Freundlich. Los modelos en su forma lineal son presentadas en las ecuaciones (9) y (10) respectivamente:

$$\frac{1}{Q} = \left(\frac{1}{Q_m K} \right) \left(\frac{1}{C} \right) + \frac{1}{Q_m} \quad (10)$$

$$\log Q = \log c_1 + \frac{1}{c_2} \log C \quad (11)$$

Donde Q es la cantidad de oro adsorbido por unidad de masa de membrana a la concentración de equilibrio (mg/g), C es la concentración de oro (mg/L) en el equilibrio en la solución acuosa, Q_m es la capacidad máxima de adsorción, K es la constante de la Isoterma de Langmuir; c_1 y c_2 son constantes empíricas de Freundlich. En la Tabla 8 se muestran los parámetros del modelo de Langmuir, Freundlich y sus correspondientes coeficientes de correlación, en un tiempo de contacto de 12 horas para las membranas AC-TFF-PAA-PAni y AC-TFF-PAA-PPy. Las figuras 28 y 29 muestran las isotermas de equilibrio de Langmuir y Freundlich, respectivamente, para las membranas modificadas con PAni. El mejor ajuste lineal para los datos experimentales obtenidos para la membrana AC-TFF-PAA-PAni fue para la Isoterma de Langmuir. Este modelo sugiere un proceso de adsorción en monocapa, sin interacciones laterales entre las moléculas adsorbidas [58]. En el caso de la membrana AC-TFF-PAA-PPy, el mejor ajuste lineal para los datos experimentales obtenidos fue para la Isoterma de Freundlich, lo cual es indicativo de que la superficie de adsorción en este sistema no es del todo homogénea, con interacciones laterales entre las moléculas. En las figuras 30 y 31 muestran las isotermas de equilibrio de Langmuir y Freundlich, respectivamente, de esta

Tabla 7. Parámetros de los modelos de Langmuir, Freundlich y sus correspondientes coeficientes de correlación para la membrana.

Adsorbente	Modelo de Langmuir			Modelo de Freundlich		
	K, l/mg	Q _{max} , mg/g	r	c ₁ , mg/g	1/c ₂	r
Membrana AC-TFF-PAA-PAni	0.0138	6.4102	0.889	10.17	0.8723	0.7871
Membrana AC-TFF-PAA-PPy	0.1250	1.9512	0.945	11.24	0.857	0.956

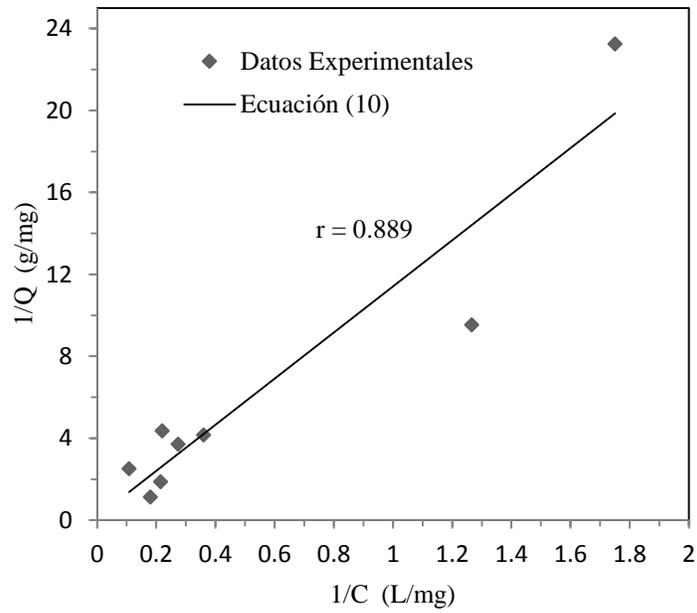


Figura 28. Isotherma de adsorción de Langmuir para el complejo AuI_2^- sobre membranas AC-PAA-TFF-PAni.

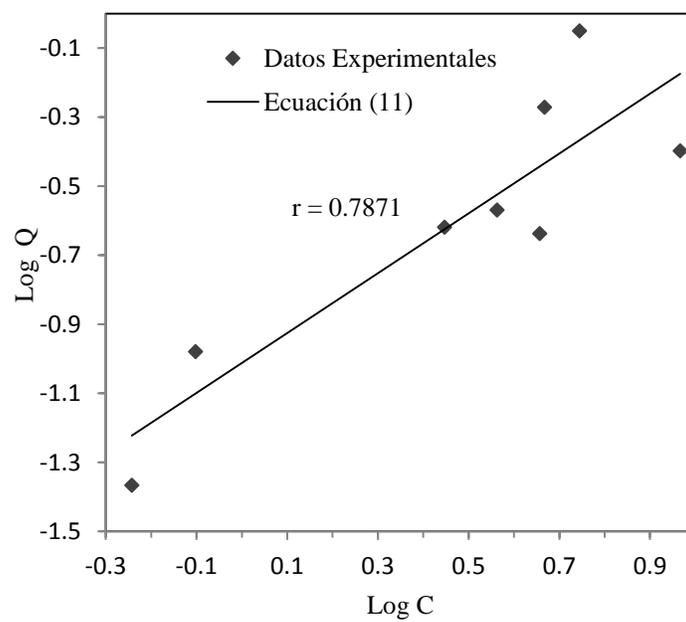


Figura 29. Isoterma de adsorción de Freundlich para el complejo AuI_2^- sobre membranas AC-PAA-TFF-PAni.

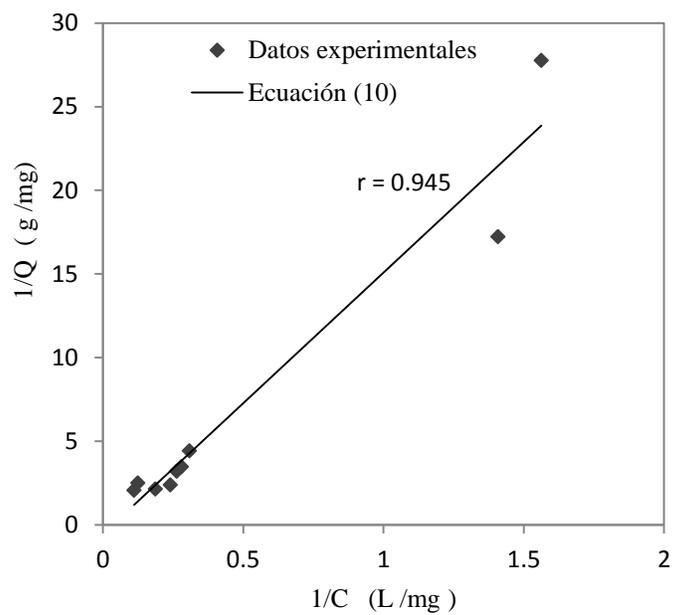


Figura 30. Isotherma de adsorción de Langmuir para el complejo AuI_2^- sobre membranas AC-PAA-TFF-PPy.

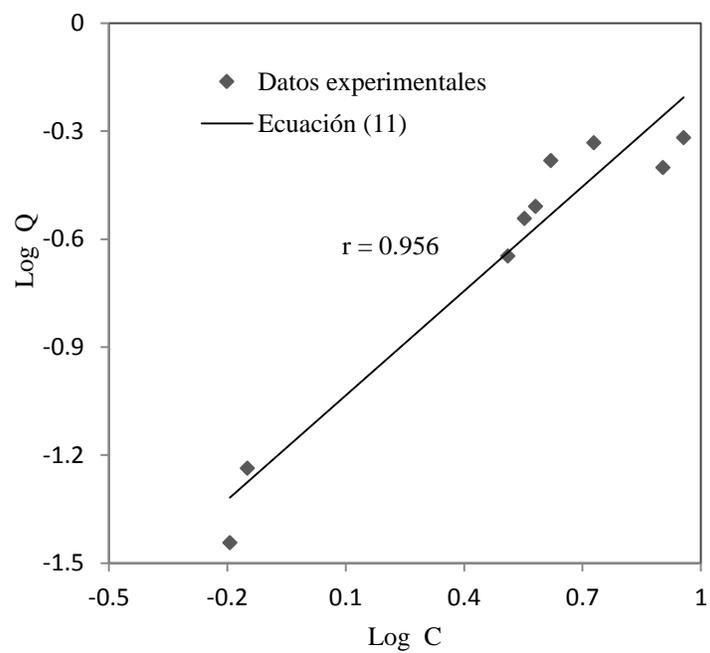


Figura 31. Isotherma de adsorción de Freundlich para el complejo AuI_2^- sobre membranas AC-PAA-TFF-PPy.

membrana. Los resultados obtenidos por las Isotermas de Langmuir y Freundlich confirman que la membrana AC-PAA-TFF-PAni presenta mejor distribución del polímero electroconductor PAniCl en la matriz y como consecuencia, mejor homogeneidad que las membranas AC-PAA-TFF-PPy. Estos resultados son consistentes con las micrografías de SEM, y propiedades mecánicas.

Proceso de desorción

En la Figura 32 se muestran los resultados obtenidos para la desorción del complejo (AuI_2^-) con soluciones de NH_4OH 3M, el tiempo de contacto entre 0 a 720 minutos, y el mecanismo de desorción propuesto se muestra en la Figura 33 y 34 para la membrana con PAni o PPy, respectivamente. Se puede observar que el despojamiento del complejo de oro-yoduro es más rápido en la membrana modificada con PPy alcanzando el 97% y el 74% para la membrana recubierta con PAni, a condiciones equivalentes con tratamiento de NH_4OH y considerando un bajo nivel máximo de dopaje para el PPy comparado con la polianilina, se alcanzó casi la desorción completa del complejo (AuI_2^-) de la membrana CA-PAA-TTP-PPy. Estos resultados son consistentes con los obtenidos en la adsorción del complejo de oro.

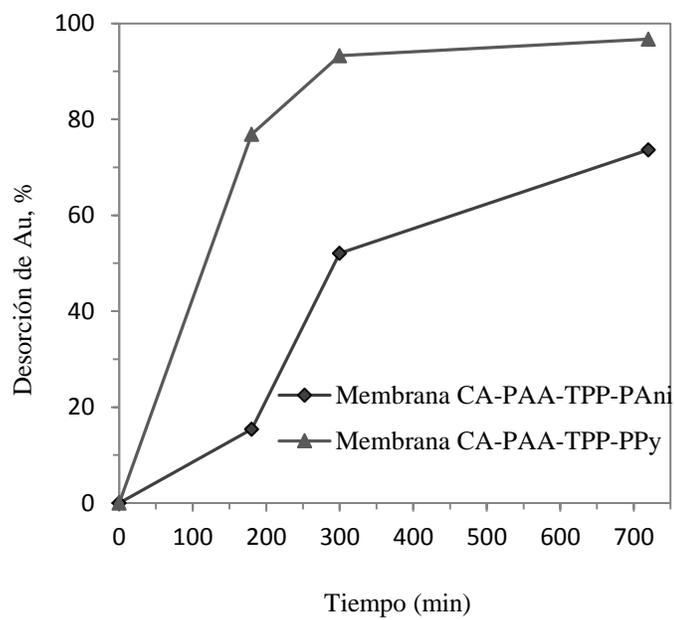


Figura 32. Comportamiento de desorción del complejo para membranas con PPy y PAni.

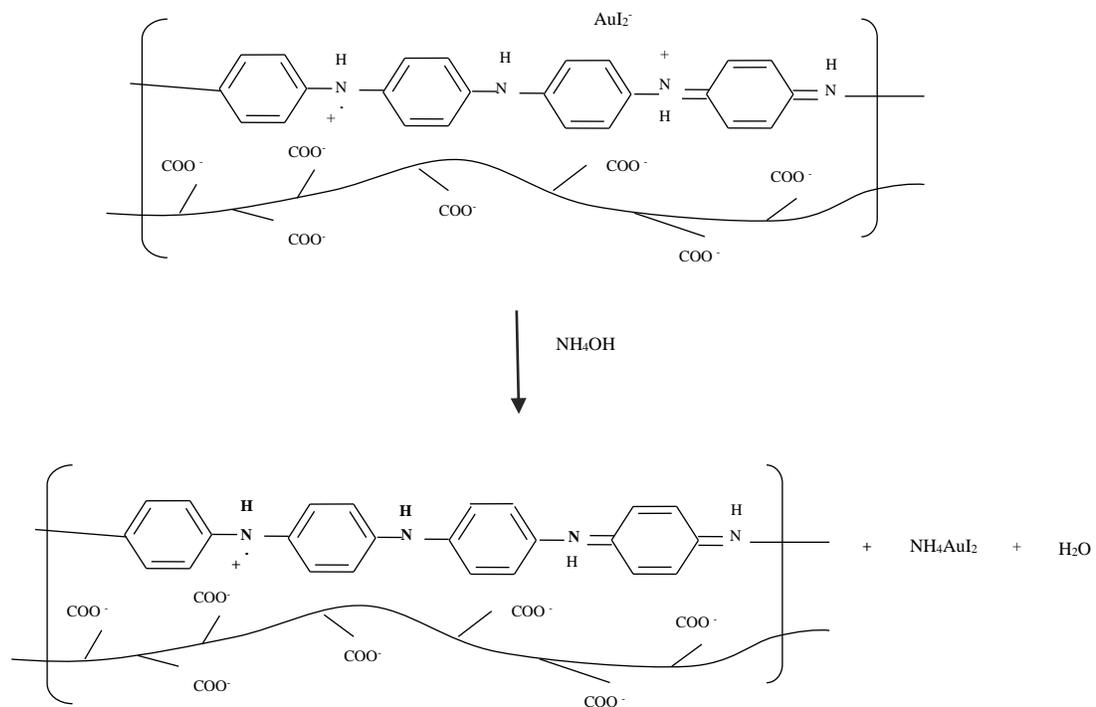


Figura 33. Mecanismo de desorción para la membrana con PANi.

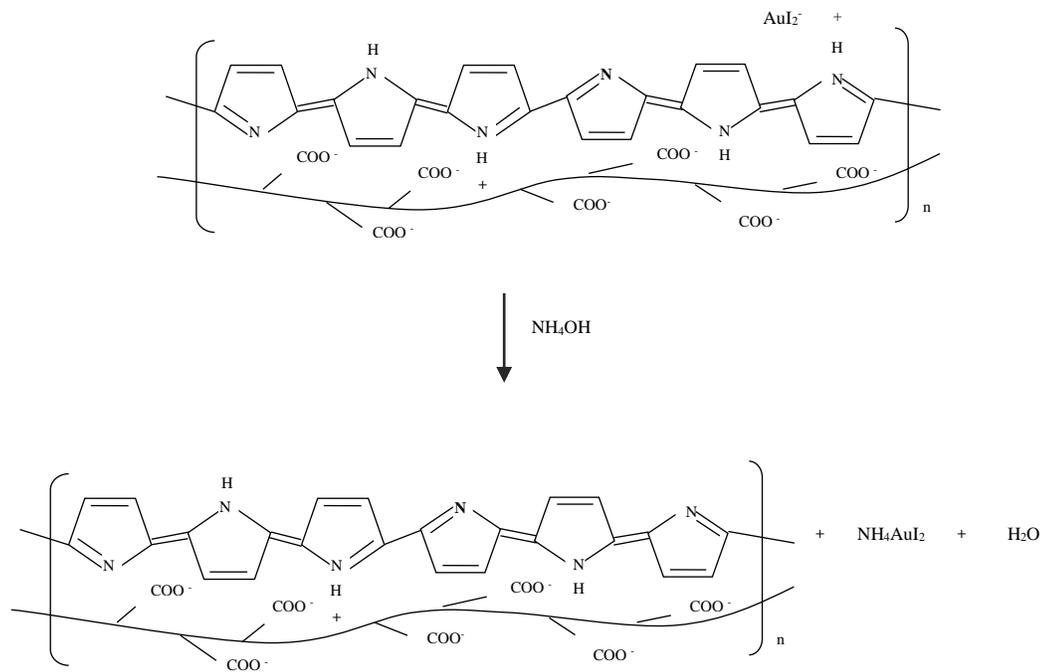


Figura 34. Mecanismo de desorción para la membrana con PPy.

CONCLUSIONES

Se obtuvieron membranas porosas conductoras de AC modificadas con PAA y trifenil fosfato como plastificante, teniendo control de su espesor. Las membranas fueron recubiertas con polipirrol o polianilina, las cuales presentaron buenos valores de conductividad y por ende propiedades de intercambio iónico. Las membranas AC-PAA-TFF-PAni presentan propiedades mecánicas más altas que las membranas AC-PAA-TFF-PPy.

Las membranas AC-PAA-TFF recubiertas con PAni o PPy son adsorbentes efectivos para la recuperación del complejo AuI_2^- . La adsorción del complejo AuI_2^- sobre las membranas fue atribuido al intercambio de los iones Cl^- por el complejo AuI_2^- . Los datos de adsorción de equilibrio obedecen al modelo de la Isoterma de Langmuir para las membranas con PAni y para la membrana con PPy obedece a la Isoterma de Freundlich.

Con respecto al proceso de desorción del complejo AuI_2^- con la solución de hidróxido de amonio 3M alcanzo el 97% para la membrana AC-PAA-TFF-PPy. Este trabajo muestra un método conveniente para la recuperación de oro a través de complejos con yodo sin el uso de soluciones de cianuro.

RECOMENDACIONES

En relación con el presente trabajo de tesis, las líneas de investigación de interés son:

- Determinar la concentración óptima de NH_4OH para tratar las membranas de AC-PAA-TFF-PAni, con la finalidad de aumentar la vida útil de la membrana.
- Evaluar la regeneración de las membranas de acetato de celulosa-polianilina, por medio del proceso de dopado y desdopado con soluciones, con el propósito de determinar el reúso de las membranas AC-PAA-TFF-PAni.
- Estudiar el efecto de la velocidad de agitación y efecto de la temperatura en la adsorción de oro-yoduro sobre las membranas AC-PAA-TFF-PAni y AC-PAA-TFF-PPy.
- Realizar pruebas de adsorción del complejo oro-yoduro en las membranas AC-PAA-TFF-PAni o AC-PAA-TFF-PPy, haciendo uso de un sistema en columnas o como filtro, variando el flux, espesor de la membrana, etc.
- Estudiar las membranas de acetato de celulosa recubiertas con PAni o PPy como adsorbentes en procesos de recuperación de complejos aniónicos con otros metales.
- Estudiar nuevos materiales para la preparación de materiales compuestos con PEC's, que presenten mayor resistencia química y mecánica.

REFERENCIAS

- [1] C.A. Fleming, *Hydrometallurgy* 30 (1992) 127-162.
- [2] K.L. Rees, J.S.J. Van Deventer, *Minerals Engineering* 12 (1999) 877-892.
- [3] T. Tran, H.H. Nguyen, P.L.M. Wong, *Minerals Engineering* 10 (1997) 491–505.
- [4] F. Coderre, D.G. Dixon, *Hydrometallurgy* 52 (1999) 151–175.
- [5] C.Y. Yap, N. Mohamed, *Chemosphere* 67 (2007) 1502-1510.
- [6] J. Cui, L. Zhang, *J. Hazard. Mater.* 158 (2008) 228-256.
- [7] J. Hiskey, V., Atluri, *Min. Proc. and Extr. Metall Review.* 4 (1998) 95.
- [8] A. Davies, T. Tran, D.R. Young, *Hydrometallurgy* 32 (1993) 143.
- [9] T. Agilidis, K. Kydros, *Hydrometallurgy* 34 (1993) 49.
- [10] P.H. Qi, J.B. Hiskey, *Hidrometalogy* 27, (1991) 47-62.
- [11] Andrew, C. Grosse, G. W. Dicoski, M. J. Shaw, P. R. Haddad, *Hidrometallurgy* 69 (2003) 1-21.
- [12] J. Marsden, I. House, *The Chemistry of Gold Extraction*. Ellis Horwood, New York, NY, 2006.
- [13] Arrascue, M., Maldonado, H., Orna, O. *Hydrometallurgy* 71 (2003) 191.
- [14] D.M. Muir, *Minerals Engineering* (2010) in press.
- [15] J.L. Valenzuela, S. Aguayo, J. R. Parga, R.G. Lewis. *Hydrometallurgy* 1(2003) 881.
- [16] N. Das, *Hydrometallurgy* 103 (2010) 180-189.
- [17] X. Huang, Y. Wang, X. Liao, B. Shi, *J. Hazard. Mater.* 183 (2010) 793-798.
- [18] I. S. Kwak, Y.-S. Yun, *Bioresour. Technol.* 101 (2010) 8587-8592.
- [19] I.S. Kwak, M. A. Bae, S. W. Won, J. Mao, K. Sneba, J. Park, M. Sathishkumar, Y.-S. Yun, *J. Chem. Eng.* (2010) in press.
- [20] M. Sathishkumar, A. Mahadevan, K. Vijayaraghavan, S. Pavagadhi, R. Balasubramanian, *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 7129-7135.
- [21] S. Loeb, S. Sourirajan, *Adv Chem Ser*, 38 (1963) 117.
- [22] S.P. Nunes, K.V. Peinemann, *Membr. Technology in the Chemical Industry*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2001.

- [23] R. W. Baker, *Membrane technology and applications*. New York: John Wiley and Sons. (2004).
- [24] A. Saxena, B. P. Tripathi, M. Kumar, V. K. Shahi, *Advances in Colloid and Interface Sci.* 145 (2009) 1–22.
- [25] Yves Pouliot, *International Dairy Journal* 18 (2008) 735–740.
- [27] G. Hailin, G.G. Wallace, *React. Polym.* 18(1992) 133.
- [28] C. Jerome, L. Martinot, R. Jerome, *Synthetic Metals* 105 (1999) 65–71.
- [29] Jianguo Wang, *Synthetic metals* 132 (2002) 49-52.
- [30] T. A. Skotheim, R. L. Elsenbaumer, J. R. Reynolds, *Handbook of Conducting polymers*, New York, Basel, 1998.
- [31] F.B. Diniz, K.C.S. de Freitas, W.M. de Azevedo, *Eletrochimica Acta* 42 (1997) 1789-1793.
- [32] M. N. Akieh, S. F. Ralph, J. Bobacka, A. Ivaska, *J. Membr. Sci.* 354 (2010) 162–170.
- [33] F. D.R. Amado, M. A.S. Rodriguez, D. A. Bertuol, A. M. Bernardes, J. Z. Ferreira, C.A. Ferreira, *J. Membr. Sci.* 330 (2009) 227-232.
- [34] S.Y. Hong, S.M. Park, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 9305.
- [35] W. Zhong, S. Liu, X. Chen, Y. Wang, W. Yang, *Macromolecules* 39 (2006) 3224.
- [36] S.J. Choi, S.M. Park, *Adv. Mater.* 12 (2000) 1547.
- [37] L. Liang, J. Liu, C.F. Windisch, G.J. Exarhos, Y.H. Lin, *Angew. Chem., Int. Ed.* 41 (2002) 3665.
- [38] H.V. Hoang, R. Holze, *Chem. Mater.* 18 (2006) 1976.
- [39] N.-R. Chiou, L.J. Lee, A.J. Epstein, *Chem. Mater.* 19 (2007) 3589.
- [40] S. J. Kim, K. V. Gobi, R. Harada, D. R. Shankaran, N. Miura, *Sens. Actuators, B, Chem.* 115 (2006) 349-356.
- [41] S. Mu, Kan, *J. Synth. Met.* 92 (1998) 149-155.
- [42] J.G. Varghese, A.A. Kittur, P.S. Rachipudi, M.Y. Kariduraganavar, *J. Membr. Sci.* 364 (2010) 111-121.
- [43] Y. Fang, J. Liu, D. Yu, J. P. Wicksted, K. Kalkan, C. O. Topal, B. N. Flanders, J. Wu, J. Li, *J. Power Sources*, 195 (2010) 674-679.
- [44] G. Bayramoglu, A. U. Metin, B. Altintas, M. Y. Arica, *Bioresource Technol.* 101 (2010) 6881-6887.

- [45] H. Hasbullah, S. Kumbharkar, A.F. Ismail, K. Li, *J. Membr. Sci.* (2010) in press.
- [46] M. Sairam, X.X. Loh, Y. Bhole, I. Sereewatthanawut, K. Li, A. Bismarck, J.H.G. Steinke, A.G. Livingston, *J. Membr. Sci.* 349 (2010) 123-129.
- [47] M. N. Akie, A. Varga, R.-M. Latonen, S. F. Ralph, J. Bobacka, A. Ivaska, *Electrochem. Acta* (2010) in press.
- [48] M.M. Castillo-Ortega, D.E. Rodriguez, J.C. Encinas, M. Plascencia, F.A. Mendez-Velarde, R. Olayo, *Sensors and actuators B*, 85(2002) 19-25.
- [49] T. Del Castillo-Castro, M.M. Castillo-Ortega, I. Villarreal, F. Brown, H. Grijalva, M. Perez-Tello, S.M. Nuño-Donlucas, J.E.Puig, *Composites: part A* 38 (2007) 639-645.
- [50] F. Rodríguez, M. M. Castillo-Ortega, J. C. Encinas, H. Grijalva, F. Brown, V. M. Sánchez-Corrales, V. M. Castaño. *J. of Applied Poly. Sci.* 2009,111, 1216.
- [51] F. Rodriguez, M.M. Castillo-Ortega, J.C. Encinas, V.M. Sánchez-Corrales, M. Pérez-Tello, G.T. Munive, *J. of Applied Poly. Sci.* 2009,113, 2670.
- [52] J.B. Hiskey, V.P. Atluri, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 4 (1988) 95-134.
- [53] G. Kelsall, N. Welham, *J. Electroanalytical Chem.* 361 (1993) 13.
- [54] P.H. Qi J.B. Hiskey, *Hidrometallurgy*, 32(1993) 161-169.
- [55] P. Teirlinck, F. Petersen, *Miner. Eng.* 9 (1996) 923.
- [56] G. Milazzo, S. Caroline, New York: J. Wiley and Sons, 1978.
- [57] K. Peri, Y. Guan, K.N. Han, *Minerals and Metallurgical Processing*, 18 (2001) 13-18.
- [58] P.W. Atkins, J. de Paula, *Physical Chemistry*, W.H. Freeman and Company New York, 2002, pp. 977-993.
- [59] S.H. Maron, C.F. Prutton, *Fundamentos de Fisicoquímica*, Limusa (2003).
- [60] A. Tejada, R.M. Montesinos, R. Guzmán; *Bioseparaciones*, UniSon, 1995, pp. 307-365
- [61] P.C. Hiemenz, R. Rajagopalan, *Principles of Colloid and Surface Chemistry*. Marcel Dekker Inc. New York, 1997.
- [62] G. Rzepa, T. Bajda, T. Ratajczak, *J. of Hazardous Materials* 162 (2009) 1009-1013.
- [63] S. O. Lesmana, N. Febriana, F. E. Soetaredjo, J. Sunarso, S. Ismadji, *Biochemical Engineering J.* (2009) in press.

- [64] M. Mulder, *Basic principles of membr. Technology*. Amsterdam: Kluwer Academic Publishers (1996).
- [65] R. W. Baker, New York: John Wiley and Sons, (2004).
- [66] M. Takeshi, *Synthetic Membr. and Membr. Separation processes*, CRC Pres Inc, USA, 1994
- [67] F. S. Diminitrios, R. C. Dias, M. A. de Pinho, *Biomacromolecules*. 1(2000) 564-570
- [68] C. Stropnik, L. Germic, B. Zerjal, *J. Appl. Polym Sci.* 61(1996) 1821-1830
- [69] G. R. Fernandez, J. C. Pinto, R. Nobrega, *J. Appl. Polym. Sci.* 2001. 82:3036-3051
- [70] J. Haggin, *Chem. Eng. News* 68 (40):22 (1990).
- [71] K. C. Khulbe C.Y. Feng, T. Matsuura, *Springer Lab. Manuals in Polymer Sci.*, 2008.
- [72] M. Mauthoor, B.D. Young and A.W. Bryson, *Hydrometallurgy* 27(1991)215-230.
- [73] H. Koseoglu, M. Kitis, *Minerals Engineering* 22 (2009) 440-444.
- [74] T. Sata, T. Sata, W. Yang, *J. of Membr. Sci.* 206 (2002) 31–60.
- [75] Jacqueline, I Consise, *Enciclopedia of Poly. Sci. and Engineering*, wiley-interscience, USA 1990.
- [76] K. Saalwachter, W. Burchard, *Macromolecules*, 34 (2001) 5587-5598.
- [77] M.I. Vazquez, R. de Lara, J. Benavente, *J. of colloid and interface sci.* in press.
- [78] E. Saljoughi, M. Sadrzadeh, T. Mohammadi, *J. of Membrane Sci.* 326 (2009) 627-634.
- [79] A. Nagendran, D. R. Mohan, *Polym. for advanced technologies* 19 (2008) 24-35.
- [80] B. Pintaric, M. Rogosic, H.J Mencer, *J. of molecular liquids* 85 (2000) 331-350.
- [81] A. Amir, F. Mohammad, M. Zaki, *Synth. Met.* 144 (2004) 29-49.
- [82] Sánchez Angulo, *Caracterización Fisicoquímica de Polímeros*, Limusa, Méx. 1994.
- [83] W. J. Hamer, *Polypyrrole Electrochemistry* 2005.
- [84] S. Bhadra, D. Khastgir, K. Singha, J. Hee, *Progress in polymer sci.* 34 (2009) 783-810.
- [85] B. Philipp, C. Seidd, H. Dautzenberg, *Formation, Characterization and Application*, Hanser, USA. 1994
- [86] Fu YP, Elsenbaumer RL. *Chem Mater.* 6 (1994) 671–7.
- [87] G. W. Gordon, M. S. Geoffrey, R. T. Peter, *Conductive Electroactive Polys.* Technomic publishing, USA, 1997
- [88] V. Kulkarni, *Synthetic Metals* 71 (1995) 2129-2131.
- [89] G. K. Maruorl, *Chemical & Engineering New.* 98 (1990) 193-200.

- [90] D. Beneventi, S. Alila, S. Boufi, D. Chaussy, *Cellulose* 13 (2006) 725-734.
- [91] R. Dimeska, P.S. Murray, Stephen, Gordon G. Wallace, *Polymer*, 47 (2006) 4520-4530
- [92] W. F. Smith, *Fundamentos de la Ingeniería de Materiales*, Mc Graw Hill, 2006.
- [93] J. W. S. Hearle, E. Sparrow, *The Use of the Scanning Electron Microscope*. Pergamon press, Canada, 1972.
- [94] López, R. R., Tsutsumi, V., Frixione, E. *Temas Selectos de Biología Celular, Microscopio Electrónico*. SEP/COSNET/CINVESTAD, México, 1986.
- [95] D.A. Skoog, J.J. Leary, *Analisis Instrumental*, Mac Graw Hill, Mexico, 1999.
- [96] T. H. Courtney, *Mechanical Behavior of Materials*, Mc Graw Hill, USA, 2000
- [97] R. O. Ebewele, *Polym. Sci. and Technology*, CRC Press, USA, 1996
- [98] D. A. Skoog., F. J. Holler., S. R. Crouch, *Principios de análisis instrumental*, CENGAGE Learning, 2008.
- [99] D. Harvey, *Química Analítica Moderna*, McGraw Hill.2002.
- [100] Skoog/Wets/Holler, *Química analítica*, McGraw Hill, 1995.
- [101] UTHSCSA Image Tool versión 3.0 Final. S. Brent Dove email: dove@uthscsa.edu Dental Diagnostic Science.
- [102] P. Chandrasekhar, *Conducting polymers, Fundamentals and Applications*, Kluwer Academic Publishers, 1999.
- [103] M.M. Castillo-Ortega, T. Del Castillo-Castro, J.C. Encinas, M. Pérez-Tello, M-A De Paoli, R. Olayo, *J. Appl. Polim. Science*. 89(2003) 179-183.
- [104] www. Inegi.com

ANEXO

PUBLICACIÓN RELACIONADA CON EL TRABAJO DE TESIS

1. M.M. Castillo-Ortega, I. Santos-Sauceda, F. Rodríguez-Félix, J.C. Encinas, D.E. Rodríguez-Félix, T. del Castillo-Castro, J.L. Valenzuela-García, L.S. Quiroz-Castillo, P.J. Herrera-Franco, Adsorption and desorption of a gold-iodide complex onto cellulose acetate membrane coated with polyaniline or polypyrrole: a comparative study, *Journal of Membrane Science*, enviado Noviembre 2010.

Revista: Journal of Membrane Science

Adsorption and desorption of a gold-iodide complex onto cellulose acetate membrane coated with polyaniline or polypyrrole: a comparative study

M.M. Castillo-Ortega¹, I. Santos-Sauceda¹, F. Rodriguez-Félix², J.C. Encinas¹, D.E. Rodriguez-Félix¹, T. del Castillo-Castro¹, J.L. Valenzuela-García³, L.S. Quiroz-Castillo³, P.J. Herrera-Franco⁴

¹ Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales, Universidad de Sonora, C.P. 83 000, Hermosillo, Sonora, México

² Departamento de Investigación y Posgrado en Alimentos, Universidad de Sonora, C.P. 83 000, Hermosillo, Sonora, México.

³ Departamento de Ingeniería Química y Metalurgia, Universidad de Sonora, C.P. 83 000, Hermosillo, Sonora, México

⁴ Unidad de Materiales, Centro de Investigación Científica de Yucatán, calle 43 No. 130 Col. Chuburná de Hidalgo, C.P. 97200, Mérida, Yucatán, México.

Abstract

A comparative study of cellulose acetate membrane coated with polyaniline or polypyrrole for adsorption and subsequent desorption of a gold-iodide complex was accomplished. CA-PAA-TPP membranes coated polyaniline or polypyrrole are effective adsorbents for recovery of AuI₂⁻ complex. The adsorption of Au on membranes was attributed to the exchange of Cl⁻ and AuI₂⁻ complex ions. The adsorption equilibrium data were found to obey the Langmuir isotherm model for CA-PAA-TPP-PANI, and Freundlich isotherm model for CA-PAA-TPP-PPy. Desorption of AuI₂⁻ complex with NH₄OH solution 3M reached 97% for CA-PAA-TPP-PPy membrane. This work shows a method convenient for recovery of gold through complex with iodine without use of cyanide solutions.

Keywords: Membranes; conducting polymers; ion exchangers

1. Introduction

A large number of publications about different materials with electroconductive polymers used to prepare membranes with a variety of applications have been reported, including chitosan-g-polyaniline with ability to separate water-isopropanol mixtures [1], polypyrrole-coated carbon nanotube can be directly used as supercapacitor electrodes without backing metal films or binders [2], polyaniline grafted polyacrylonitrile used for reversible immobilization of GOD [3], polyaniline asymmetric hollow fiber membranes for gas separation [4], polyaniline-polypropylene membrane with nanofiltration properties [5], polypyrrole doped with sulfonated calix[6]arene in the cation exchange membrane for transferring a range of metal ions [6], polypyrrole based composite membranes for transport of anions and cations across membranes [7], in a previous work, cellulose acetate-polyaniline membranes were tested as ion-exchange materials of a gold-iodide complex [8].