

Economía Circular y Residuos Electrónicos: Recuperación Sostenible de Plata mediante Membrana Polimérica de Inclusión

Ivan Avila-Raya^{a*}, Roberto Guerra-González^a, José Luis Rivera-Rojas^b, Rodrigo Tavera-Ochoa^c, Alfonso Lemus-Solorio^a, Rodrigo Gómez-Monge^c.

^{a)} División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Ingeniería Química, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, 58030, Morelia, Michoacán, México; ^{b)} Facultad de Ciencias Fisicomatemáticas, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, 58030, Morelia, Michoacán, México; ^{c)} Facultad de Economía "Vasco de Quiroga", Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, 58030, Morelia, Michoacán, México.

*Autor de correspondencia: 1578518j@umich.mx.

Resumen: El creciente volumen de residuos de aparatos eléctricos y electrónicos (RAEE) representa un desafío crítico para la sostenibilidad, así como una oportunidad para recuperar metales estratégicos como la plata. En este estudio se evaluó la recuperación selectiva de Ag^+ mediante membranas poliméricas de inclusión (PIM), empleando triacetato de celulosa como soporte y tris(2-etilhexil)fosfato (TEHP) como plastificante y acarreador. El desempeño de las membranas se investigó en una celda agitada de dos compartimentos operada a 600 rpm durante un ciclo de 160 minutos. La solución de alimentación contenía 0.2 mM de Ag^+ en un medio altamente clorurado (5 M HCl), mientras que la fase receptora consistió en una solución salina. La membrana con 59.7 % de fase extractante mostró la mayor eficiencia, alcanzando una recuperación del 71 % en un solo ciclo. La cuantificación se realizó mediante espectrofotometría UV-Vis a 342 nm, confirmando el transporte efectivo de Ag^+ . Para integrar criterios de desempeño y sostenibilidad en la evaluación del proceso, se aplicó un modelo de Análisis Envolvente de Datos (DEA), el cual permitió comparar formulaciones bajo un enfoque multivariable, considerando simultáneamente recuperación, condiciones operativas y uso de recursos. Los resultados sugieren que las PIM representan una alternativa ambientalmente favorable frente a métodos hidrometalúrgicos convencionales, y que su optimización mediante técnicas como DEA puede maximizar la eficiencia operativa. En conjunto, esta propuesta se alinea con los principios de economía circular, contribuyendo a la valorización sostenible de RAEE.

Introducción.

La generación de residuos de aparatos eléctricos y electrónicos (RAEE) ha crecido de manera sostenida durante la última década, alcanzando volúmenes que representan uno de los principales retos ambientales a nivel global¹. Este incremento se atribuye a la rápida obsolescencia tecnológica, la expansión del mercado electrónico y la falta de infraestructura adecuada para su recolección y reciclaje. Los RAEE contienen polímeros, retardantes de flama y metales pesados, pero también metales de alto valor estratégico como la plata (Ag^+), cuyo aprovechamiento es fundamental para fortalecer esquemas de economía circular y disminuir la presión sobre la minería primaria².

incluyen operaciones pirometalúrgicas e hidrometalúrgicas³. Aunque eficaces, estas rutas presentan desventajas importantes: consumen grandes cantidades de energía, requieren reactivos corrosivos y generan efluentes que demandan tratamientos adicionales, lo que reduce su viabilidad ambiental y económica. En contraste, las membranas poliméricas de inclusión (PIM) se han posicionado como una alternativa prometedora para la separación selectiva de iones metálicos, especialmente en medios altamente ácidos o clorurados⁴. Las PIM ofrecen ventajas operativas como menor uso de solventes móviles, funcionamiento a temperatura ambiente y reducción significativa de residuos secundarios⁵.

Los métodos tradicionales para recuperar metales preciosos desde matrices complejas

En soluciones cloruradas la especiación de Ag^+ dominada por complejos AgCl_x^- influye

directamente en su transporte a través de PIM, por lo que la formulación de la membrana (matriz, plastificante y acarreador) adquiere un papel determinante⁴⁻⁶. En particular, el triacetato de celulosa y el tris(2-etilhexil)fosfato (TEHP) han mostrado afinidad efectiva por iones metálicos en sistemas ácidos, lo que justifica su selección como componentes de las PIM evaluadas.

Además del desempeño experimental la evaluación de tecnologías emergentes requiere herramientas que permitan comparar formulaciones bajo criterios multidimensionales. En este sentido, el Análisis Envolvente de Datos (DEA) se ha utilizado para estimar la eficiencia relativa de configuraciones experimentales cuando intervienen múltiples entradas y salidas⁷. Este enfoque resulta particularmente útil para procesos de separación con restricciones ambientales, donde la recuperación, el uso de recursos y la estabilidad operativa deben analizarse simultáneamente.

En este trabajo se evalúa la recuperación sostenible de Ag^+ desde soluciones representativas de lixiviados de RAEE mediante PIM basadas en triacetato de celulosa y TEHP, complementando el análisis con un modelo DEA orientado a salidas para identificar configuraciones operativamente eficientes y potencialmente más sostenibles.

Parte experimental.

Materiales y reactivos. Las membranas poliméricas de inclusión (PIM) se formularon empleando triacetato de celulosa (TAC) como matriz polimérica y tris(2-etilhexil)fosfato (TEHP) como plastificante y acarreador, siguiendo metodologías ampliamente utilizadas para la separación de iones metálicos en medios ácidos⁴⁻⁶. El disolvente empleado para la preparación de las membranas fue diclorometano grado analítico. Para las soluciones acuosas se utilizó agua desionizada ($\geq 18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$). La fase de alimentación se preparó a partir de una solución certificada de plata, ajustada a 0.2 mM de Ag^+ en un medio altamente clorurado (5 M HCl), simulando condiciones típicas de lixiviados de residuos electrónicos². La fase receptora consistió en una solución salina de concentración moderada, adecuada para

mantener el gradiente químico necesario para el transporte iónico a través de la membrana.

Preparación de las PIM. Las membranas se obtuvieron disolviendo TAC en diclorometano bajo agitación constante hasta obtener una solución homogénea. Posteriormente se añadió TEHP hasta alcanzar la fracción másica deseada; la formulación con 59.7 % de carrier se seleccionó como condición de mayor desempeño, de acuerdo con el resumen técnico aprobado. La mezcla se vertió en un molde de vidrio nivelado y se dejó evaporar el disolvente a temperatura ambiente durante 48 horas. La película resultante se desprendió cuidadosamente y se recortaron discos o rectángulos de área conocida para los ensayos de transporte.

Cada membrana se colocó en la celda de dos compartimentos, separando la solución de alimentación (0.2 mM Ag^+ , 5 M HCl) de la solución receptora salina. El sistema se mantuvo a temperatura ambiente ($25 \pm 1^\circ \text{C}$) y bajo agitación constante de 600 rpm durante un ciclo de 160 minutos. Se tomaron alícuotas a intervalos definidos para cuantificar la disminución de Ag^+ en la fase de alimentación. La recuperación se calculó comparando la concentración inicial y final de Ag^+ , y la integridad de las mediciones se aseguró mediante repetibilidad mínima de $n \geq 3$ y control de calidad analítico consistente con métodos establecidos⁵.

Con el fin de integrar criterios operativos y ambientales en la evaluación del proceso, los datos experimentales se organizaron como entradas y salidas para su análisis mediante Análisis Envolvente de Datos (DEA)⁷.

Extracción de Ag(I) . La extracción de Ag(I) en sistemas altamente clorurados, como aquellos simulados con 5 M HCl, está determinada por la formación de complejos AgCl_x^- que facilitan su interacción con el acarreador orgánico presente en las membranas poliméricas de inclusión (PIM). En las PIM formuladas con triacetato de celulosa y tris(2-etilhexil)fosfato (TEHP), el transporte ocurre mediante un mecanismo de extracción-difusión-reextracción: los complejos de plata son transferidos desde la fase de alimentación hacia la interfaz de la

membrana, se coordinan con el carrier y difunden a través de la matriz polimérica hasta liberarse en la fase receptora salina, impulsados por un gradiente químico. Este proceso permite alcanzar recuperaciones significativas como el 71 % obtenido en un ciclo de 160 minutos y representa una alternativa más limpia y eficiente que los métodos de extracción líquido-líquido tradicionales, al reducir el uso de solventes, minimizar residuos y operar a condiciones moderadas compatibles con los principios de economía circular.

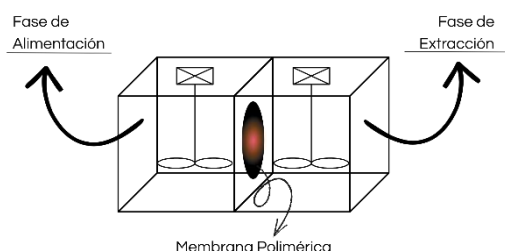


Figura 1. Esquema conceptual del proceso de extracción y transporte de Ag(I) a través de una membrana polimérica de inclusión en una celda de dos compartimentos. (Elaboración propia.)

Implementación del modelado DEA en Python. La implementación del Análisis Envolvente de Datos (DEA) se realizó con el modelo BCC (Banker–Charnes–Cooper) orientado a salidas, seleccionado por su capacidad para estimar eficiencia técnica bajo rendimientos variables a escala y por enfocarse en maximizar las respuestas de desempeño (p. ej., recuperación de Ag^+) frente a recursos experimentales dados. Las variables se organizaron en entradas (x) y salidas (y) según la Tabla 1: las entradas incluyen parámetros controlables de formulación y operación (espesor, contenido de TEHP, área, agitación, tiempo, concentración inicial de Ag^+ y acidez) y las salidas comprenden indicadores medibles de desempeño (recuperación, flujo y medidas de estabilidad). Para cada unidad de decisión (DMU) se plantea un problema lineal DEA BCC orientado a salidas que, al resolverse, entrega un score de eficiencia y metas proyectadas para DMU no eficientes.

Técnicamente, la implementación se diseñó para ser reproducible en un entorno de programación (por ejemplo, Python + solver de programación lineal). El flujo operativo arma matrices de entradas y salidas por DMU, aplica restricciones de no negatividad y, opcionalmente, restricciones de pesos (assurance regions) cuando se requiere proteger variables críticas de recibir peso nulo. Los resultados se interpretan en términos de (i) identificación de DMU en la frontera eficiente (benchmarks), (ii) metas cuantitativas de mejora alcanzables (p. ej., reducir espesor o ajustar % TEHP) para acercar DMU no eficientes a la frontera, y (iii) análisis de sensibilidad para evaluar la robustez del ordenamiento frente a incertidumbre experimental.

Tabla 1. Variables de entrada y salida consideradas en el modelo DEA para la evaluación de PIM en la recuperación de Ag^+ .

ID	Variable	Unidad / Nota
x_1	Espesor de la membrana	μm
x_2	Contenido de TEHP	% p/p
x_3	Área efectiva de membrana	cm^2
x_4	Velocidad de agitación	rpm
x_5	Tiempo de operación	min
x_6	Concentración inicial de Ag^+	mM
x_7	Concentración de HCl	M
y_1	Recuperación de Ag^+	%
y_2	Flujo de transporte de Ag^+	$\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$
y_3	Pérdida de masa de la membrana	%
y_4	Cambio dimensional (espesor)	%

a) Las variables x corresponden a las entradas del proceso (espesor, agitación, tiempo, acidez, TEHP, área y concentración inicial de Ag^+), mientras que las variables y representan las salidas (recuperación y flujo de Ag^+ , así como la estabilidad de la membrana medida por pérdida de masa y cambio de espesor).

Resultados y discusión.

Desempeño general de la membrana en la recuperación de Ag(I)

El sistema experimental permitió evaluar el transporte de Ag(I) a través de la membrana polimérica de inclusión bajo condiciones simuladas de lixiviados de RAEE. La formulación con 59.7 % de TEHP exhibió el mejor comportamiento, alcanzando una recuperación del 71 % al finalizar un ciclo de 160 minutos en la celda agitada a 600 rpm, tal

como se reporta en el resumen técnico aprobado. Este resultado confirma que el carrier fosfatado posee una alta afinidad por los complejos AgCl_x^- presentes en medios altamente clorurados, favoreciendo el mecanismo de extracción-difusión-reextracción característico de las PIM. La cinética observada sugiere un incremento inicial asociado a una rápida formación de complejos metal-carrier, seguido de una etapa más lenta dominada por la difusión a través de la matriz polimérica.

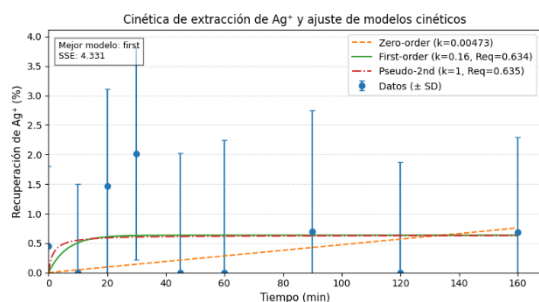


Figura 2. Cinética de recuperación de $\text{Ag}(\text{I})$ mediante PIM y ajuste de modelos cinéticos (orden cero, primer orden y pseudo-segundo orden). Los puntos representan los datos experimentales y las líneas las funciones ajustadas. (Elaboración propia.)

Influencia de la formulación de la membrana

El desempeño de la PIM está estrechamente relacionado con su composición. En este estudio, la membrana con mayor contenido de TEHP mostró la mayor recuperación, lo cual es coherente con lo descrito para sistemas fosforilados en solventes poliméricos⁴⁻⁶. El carrier incrementa la movilidad y disponibilidad de sitios extractantes dentro de la matriz de triacetato de celulosa, mejorando el transporte facilitado de $\text{Ag}(\text{I})$. Sin embargo, la literatura también señala que cargas elevadas de extractante pueden comprometer la estabilidad mecánica del material, por lo que la formulación se seleccionó cuidadosamente para maximizar la recuperación sin introducir fragilidad en la membrana.

Validación analítica del transporte de $\text{Ag}(\text{I})$

La cuantificación de la recuperación se verificó mediante espectrofotometría UV-Vis

midiendo la absorbancia a 342 nm, correspondiente a los complejos clorometálicos de plata. Las curvas de calibración —realizadas por corrida— mostraron linealidad adecuada, asegurando que la disminución de $\text{Ag}(\text{I})$ en la fase de alimentación corresponde al transporte efectivo a través de la PIM. Esta validación experimental garantiza la reproducibilidad del resultado del 71 %, el cual constituye la base del análisis de eficiencia de la formulación óptima.

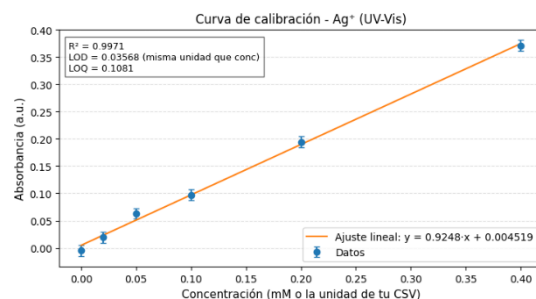


Figura 3. Curva de calibración para $\text{Ag}(\text{I})$ obtenida por espectrofotometría UV-Vis, incluyendo el ajuste lineal y el cálculo de los parámetros analíticos (pendiente, intersección, R^2 , LOD y LOQ). (Elaboración propia.)

Evaluación de la eficiencia mediante DEA

Dado que el proceso involucra múltiples parámetros experimentales, se organizó un conjunto de variables x (entradas) y y (salidas) para estructurar un modelo DEA BCC orientado a salidas. Aunque el resumen S7 solo reporta resultados específicos de la condición óptima, la implementación del DEA permite establecer un marco metodológico para comparar formulaciones y condiciones operativas bajo un enfoque multivariable. En este contexto, la recuperación de $\text{Ag}(\text{I})$ se considera la salida principal del modelo, mientras que variables como espesor, contenido de TEHP, tiempo de operación y acidez del medio funcionan como entradas. Esta evaluación facilita identificar configuraciones potencialmente más eficientes en estudios posteriores.

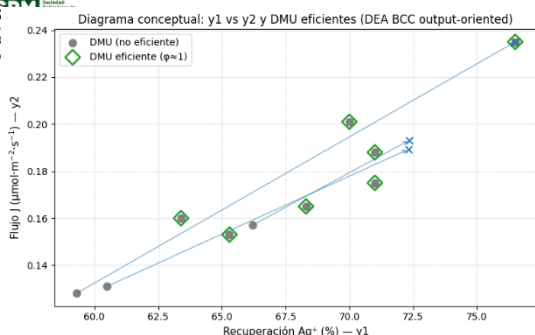


Figura 4. Evaluación DEA (modelo BCC orientado a salidas). Se muestran los DMU en el plano recuperación (y_1) vs flujo (y_2); los rombos resaltan las DMU en la frontera eficiente ($\phi \approx 1$) y las cruces azules indican las proyecciones de salidas para DMU no eficientes. (Elaboración propia.)

Relevancia para la economía circular

El desempeño observado evidencia que la recuperación de Ag(I) mediante PIM puede integrarse como una etapa limpia y eficiente dentro de esquemas de valorización de RAEE, reduciendo el consumo de solventes orgánicos y evitando tratamientos secundarios complejos. La eficiencia demostrada por la membrana con 59.7 % de TEHP respalda el potencial de esta tecnología para consolidarse como una alternativa de bajo impacto ambiental en el aprovechamiento de metales críticos. Esta perspectiva se alinea con los principios de economía circular, promoviendo la recuperación de recursos valiosos y minimizando el desecho de materiales electrónicos.

Conclusiones.

Los resultados obtenidos demuestran que las membranas poliméricas de inclusión formuladas con triacetato de celulosa y TEHP constituyen una alternativa viable para la recuperación de Ag(I) desde medios altamente clorurados asociados a lixiviados de RAEE. La membrana con 59.7 % de fase extractante mostró el mejor desempeño, alcanzando una recuperación del 71 % en un ciclo de 160 minutos, confirmando la efectividad del mecanismo de transporte facilitado a través de la matriz polimérica. La validación mediante espectrofotometría UV-Vis respalda la confiabilidad de los resultados

y la pertinencia del diseño experimental empleado.

Asimismo, la estructuración del modelo DEA permitió establecer un marco analítico robusto para la evaluación de eficiencia relativa en procesos donde intervienen múltiples variables operativas y de formulación. Aunque la aplicación cuantitativa completa del DEA no se presenta en esta etapa, su integración metodológica ofrece una herramienta valiosa para identificar configuraciones de membranas potencialmente más eficientes y orientar estudios futuros hacia la optimización del proceso. En conjunto, estos resultados evidencian que la aplicación de PIM para la recuperación de plata se alinea con los principios de economía circular y constituye una alternativa ambientalmente favorable para la valorización sostenible de residuos electrónicos.

Agradecimientos.

Los autores agradecen a la Secretaría de Educación, Ciencia, Investigación, Tecnología e Innovación (SECIHTI) por el apoyo otorgado para la realización de este proyecto. Asimismo, se reconoce a la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo (UMSNH) por las facilidades brindadas durante el desarrollo experimental y analítico del trabajo.

Referencias.

- Nghiem, L. D.; Mornane, P.; Potter, I. D.; Perera, J. M.; Catrall, R. W.; Kolev, S. D.** Extraction and Transport of Metal Ions and Small Organic Molecules Using Polymer Inclusion Membranes (PIMs). *J. Membr. Sci.* **2006**, *281*, 7–41. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.03.040>
- Kolev, S. D.; Šafář, J.; Kubán, V.** Recent Developments in Polymer Inclusion Membranes (PIMs) for Analytical and Separation Chemistry. *TrAC Trends Anal. Chem.* **2020**, *130*, 115983. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2020.115983>
- Díaz, J. A.; Petit, S.; Aranda, P. R.** Silver Recovery from Simulated E-Waste Leachates Using Polymer Inclusion Membranes. *Sep. Purif. Technol.* **2019**, *210*, 737–745. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.08.044>

- Nicolini, J. V.; de Carvalho, G. G. A.; Santos, L. B.; Pereira, A. C.** Transport of Silver(I) through Polymer Inclusion Membranes Containing Phosphorylated Carriers. *J. Hazard. Mater.* **2018**, *344*, 1120–1128.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.12.021>
- Gherasim, C. V.; Ursu, D.; Bălan, C.; Bradu, C.; Nastase, S. A.** Recovery of Silver(I) from Acidic Chloride Media Using Organophosphorus Extractants. *Hydrometallurgy* **2014**, *150*, 38–44.
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.09.010>
- Chen, C.; Li, Y.; Zhou, Y.** Speciation and Complexation of Ag(I) in Chloride Media. *J. Solution Chem.* **2018**, *47*, 1263–1275.
<https://doi.org/10.1007/s10953-018-0818-7>
- Charnes, A.; Cooper, W. W.; Rhodes, E.** Measuring the Efficiency of Decision-Making Units. *Eur. J. Oper. Res.* **1978**, *2*, 429–444.
[https://doi.org/10.1016/0377-2217\(78\)90138-8](https://doi.org/10.1016/0377-2217(78)90138-8)
- Banker, R. D.; Charnes, A.; Cooper, W. W.** Some Models for Estimating Technical and Scale Inefficiencies in Data Envelopment Analysis. *Manage. Sci.* **1984**, *30*, 1078–1092.
<https://doi.org/10.1287/mnsc.30.9.1078>
- Seiford, L. M.; Thrall, R. M.** Recent Developments in DEA: The Mathematical Programming Approach to Frontier Analysis. *J. Econom.* **1990**, *46*, 7–38.
[https://doi.org/10.1016/0304-4076\(90\)90045-U](https://doi.org/10.1016/0304-4076(90)90045-U)
- Ravikumar, K.; Gopalakrishnan, S.; Raji, P.** Kinetic Models for Metal Transport through Polymer Inclusion Membranes. *Sep. Sci. Technol.* **2016**, *51*, 2705–2715.
<https://doi.org/10.1080/01496395.2016.1208474>