

56
29



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

CONTRIBUCION AL ESTUDIO DE LA
EXTRACCION LIQUIDO-LIQUIDO DEL IN(III)
A PARTIR DE MEDIOS CONCENTRADOS EN
ACIDO CON ADOGEN 364 Y ALIQUOTA 336

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
Q U I M I C O
P R E S E N T A :

EDUARDO RODRIGUEZ DE SAN MIGUEL GUERRERO

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

MEXICO, D. F.

ENERO DE 1993



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

INDICE

1. Indio, Introducción.....	1
1.1 Propiedades Físicas.....	1
1.2 Fuentes.....	3
1.3 Usos.....	3
1.4 Producción.....	6
1.4.1 Desarrollos recientes.....	7
1.5 Extracción líquido-líquido de Indio.....	7
2. Objetivos.....	9
3. Marco Teórico.....	10
3.1 Métodos de monitoreo.....	10
3.1.1 Polarografía (polarografía diferencial de pulsos)....	10
3.1.1.1 Principio.....	10
3.1.2.1 Comportamiento electroquímico del Indio en los medios ácidos a estudiar.....	13
3.1.2 Absorción atómica.....	13
3.2 Aminas y sales cuaternarias de amonio.....	14
3.2.1 Justificación de la propuesta para el empleo de estos extractantes en el presente trabajo.....	14
3.2.2 Extracción con aminas y sales cuaternarias de amonio.	15
3.2.2.1 Relaciones fisicoquímicas.....	15
3.2.2.2 Formas de presentación de los resultados....	23
3.3 Membranas.....	23
3.3.1 Formas básicas del transporte de masa.....	23
3.3.2 Montaje experimental.....	27
4. Desarrollo experimental.....	29
4.1 Material y reactivos.....	29
4.2 Resultados de los métodos de monitoreo.....	30
4.2.1 Monitoreo y medida electroquímicas.....	30
4.2.1.1 Adecuación del método a las condiciones de extracción.....	30
4.2.1.2 Adecuación del método a las condiciones de reextracción.....	35

4.2.2	Monitoreo y medida espectrofotométricas.....	37
4.2.2.1	Adecuación del método a las condiciones de extracción.....	37
4.2.2.2	Adecuación del método a las condiciones de reextracción.....	39
4.3	Sistemas de extracción.....	41
4.3.1	Procedimientos empleados.....	41
4.3.1.1	Realización de las extracciones de manera convencional.....	41
4.3.1.2	Montaje de la experiencia con membrana.....	42
4.3.2	Resultados de las extracciones.....	43
4.3.2.1	Disolventes.....	43
4.3.2.2	Medio HCl.....	44
4.3.2.2.1	Extracción.....	44
4.3.2.2.2	Reextracción.....	54
4.3.2.3	Medio H ₂ SO ₄	56
4.3.2.4	Medio HNO ₃	56
4.3.2.5	Sistema con membrana.....	56
5.	Análisis y discusión de resultados.....	58
5.1	Medio HCl.....	58
5.1.1	Extracción.....	58
5.1.1.1	Relaciones cualitativas.....	58
5.1.1.2	Caracterización de especies.....	58
5.1.1.3	Hipótesis para la interpretación de los resultados.....	61
5.1.2	Reextracción.....	65
5.2	Medio H ₂ SO ₄	67
5.3	Medio HNO ₃	69
5.4	Sistema con membrana.....	69
6.	Conclusiones.....	71
7.	Perspectivas.....	73
8.	Referencias bibliográficas.....	75

1. INDIO. Introducción

El Indio, In (7440-74-6), de número atómico 49 y masa molecular de 114.82 es un elemento metálico del grupo 13 de la tabla periódica. Tiene dos isótopos naturales ^{115}In (95.72%) e ^{113}In (4.28%). Su abundancia en la corteza terrestre es comparable a la de la plata y es de 0.1 p.p.m.

1.1 Propiedades Físicas (1)

Es un metal cristalino, plateado, suave, dúctil y maleable. Retiene sus altas propiedades plásticas aún a temperaturas criogénicas. Puede deformarse siempre indefinidamente bajo presión y es fácilmente soldado en frío. Como el Estaño, emite una marcada banda en la vibración tipo tijera.

El Indio incrementa generalmente la fuerza, resistencia a la corrosión y dureza de las aleaciones en las que se añade e incluso a pequeñas concentraciones tiene una considerable influencia.

El Indio fundido moja al vidrio limpio. Tiene una baja temperatura de fusión (429.75 K) y una muy alta temperatura de ebullición (2353.15 K). Es superconductor a 3.37 K. Algunas propiedades físicas del Indio se enlistan en la tabla 1.

TABLA 1. Propiedades del Indio	
Configuración electrónica	(Kr)4d ¹⁰ 5s ² 5p ¹
Ar	114.82
Sección neutrónica térmica a 2200 m/s	
absorción	194x10 ⁻²⁸ m ² /átomo
scattering	2.2x10 ⁻²⁸ m ² /átomo
Estructura cristalina	tetragonal A6 a ₀ =0.458 nm c ₀ =0.494 nm
Número de átomos por celda unitaria	4
Radio atómico(número coordinación 12)	0.162 nm
Radio iónico (In ³⁺ no.coordinación 6)	0.081 nm
Volumen atómico	15.73x10 ⁻⁶ m ³ /mol.
Densidad a 293.15K	7.310 g/cm ³
Punto de fusión	429.75K
Punto de ebullición	2353.15K
Entalpía de fusión	3.26 kJ/mol
Entalpía de vaporización	231.2 kJ/mol
Calor específico a 298.15K	26.70 kJ/mol K
Entropía a 298.15K	57.7 kJ/mol K
Entropía de fusión	7.58 kJ/mol K
Entropía de vaporización	98.56 kJ/mol K
Coefficiente de expansión lineal (273.15 - 373.15K)	3x10 ⁻⁵ K ⁻¹
Presión de vapor p, kPa, a temperatura T, K, entre p _f y p _e	-12860/T-0.7logT
Conductividad térmica (273.15-373.15K)	71.1 W/m K
Tensión superficial a temperatura T, N/m	0.602-10 ⁻⁴ T
Resistencia eléctrica a 3.20K	superconductor
a 273.15K	8.4x10 ⁻⁶ Ωm
Coefficiente de temperatura(273.15-373.15K)	4.9x10 ⁻³ K ⁻¹
Potenciales normales estándar de electrodo	
In ³⁺ + 3e ⁻ ←→In	-0.338 V
In ³⁺ + 2e ⁻ ←→In ⁺	-0.440 V
In ²⁺ + e ⁻ ←→In ⁺	-0.400 V
In ³⁺ + e ⁻ ←→In ²⁺	-0.490 V

1.2 Fuentes

Al Indio no se le encuentra en su estado nativo en la naturaleza, sino generalmente esparcido a muy bajas concentraciones como traza en muchos minerales (tabla 2).

TABLA 2. Contenido de Indio de algunos minerales

Mineral	Composición	p.p.m. de In
Esfalerita	ZnS	0.5-10 000
Galena	PbS	0.5-100
Calcopirita	CuFeS ₂	0-1500
Enargita	Cu ₃ As ₄	0-100
Bornita	Cu ₅ FeS ₄	1-1000
Tetrahedrita	[Cu, Fe] ₁₂ Sb ₄ S ₁₃	0.1-160
Covelita	CuS	0-500
Calcorita	CuFeS ₂	0-100
Pirita	FeS ₂	0-50
Estañita	Cu ₂ FeSn ₄	0-1500
Casiterita	SnO ₂	0.5-13 500
Wolframita	(Fe, Mo)WO ₄	0-16
Arsenopirita	FeAs ₂	0.3-20

La esfalerita y la casiterita son los minerales más importantes que contienen Indio seguida por las sulfuros de Plomo y Cobre. La cantidad de Indio en las esfaleritas puede variar entre un depósito y otro. El contenido de In es típicamente de 10 a 20 p.p.m., pero puede ser tan alto como el 1% (10 000 p.p.m.).

1.3 Usos

En la tabla 3 se resume el consumo occidental de Indio según su uso final.

TABLA 3. Estimación del consumo occidental de Indio en 1985

Uso	Consumo (ton)
Aleaciones de bajo punto de fusión	12
Cojinetes	9
Aleaciones dentales	7
Varillas de control de reactores nucleares	3.3
Lámparas de sodio de baja presión	4-5
Contactos eléctricos	8
Baterías secas alcalinas	6.8
Fósforos	6
semiconductores	
Láseres, fotodetectores, circuitos	
Integrados (Ga-As-In-P, In-P)	5
circuitos I.R. en videocámaras	
orticones de imagen, In-Sb	3.5
Pantallas de cristal líquido	7

Las aleaciones de bajo punto de fusión representan el mayor uso que se le da al Indio. El Indio se añade a la aleación soldada, generalmente compuesta de Estaño y Plomo, para incrementar la resistencia a la fatiga térmica y para proveerla de maleabilidad a bajas temperaturas y de resistencia a la corrosión. Las soldaduras de Indio son utilizadas en electrónica para fijar los chips semiconductores a una base, para el ensamble de servicios semiconductores y circuitos integrados híbridos.

A estas aleaciones se les utiliza en los sistemas de control de incendios ya que un aumento suficiente en la temperatura como para fundir la aleación hace que el sistema entre en operación.

También se les utiliza como indicadores de temperatura en situaciones donde otros métodos de medición de ésta no son aplicables. Las aleaciones de punto de fusión conocido son insertadas en forma de pequeñas varillas dentro del equipo como tanques de calentamiento de aviones, cojinetes de prueba y anillos experimentales. La fundición de la aleación indica la temperatura registrada en algún lugar del sistema.

La adición de Indio a los cojinetes de Plomo y Estaño para aplicaciones de alta velocidad y confiabilidad provee de una particular alta resistencia a la fatiga y al ataque. Estos

cojinetes son usados en pistones de motores de aviones, motores de automóvil de alta eficiencia (fórmula 1) y motores de camiones turbo-diesel.

La adición de Indio a las aleaciones dentales de oro les proporciona sus características mecánicas e incrementa su resistencia a la decoloración. Pequeñas cantidades de Indio son utilizadas para mejorar el manejo de las aleaciones de oro utilizadas en joyería.

El Indio es utilizado en las varillas de control de los reactores nucleares (80% Ag, 15% In y 5% Cd). El consumo de Indio en este campo se estima en 3.3 ton/año por el reemplazo de las varillas de control en las plantas nucleares existentes.

Actualmente el Indio es utilizado como inhibidor de corrosión en las baterías secas alcalinas como un sustituto del Mercurio. Así es posible reducir el contenido de Mercurio en el Zinc amalgamado de un 7% a un 1-3%. Estos polvos de Zinc con bajo contenido en Mercurio tienen una resistencia a la corrosión y desgaste similares a las que contienen 7% de Mercurio.

El ortoborato de Indio se utiliza como un fósforo en los tubos de rayos catódicos, particularmente en los monitores de computadoras en donde la estabilidad de la imagen es de gran importancia. En Japón, el consumo de Indio en esta rama fue de 6 ton en 1986 y 8 ton en 1987.

Como semiconductores se utilizan compuestos intermetálicos de Indio. El arribo de la segunda generación de los sistemas de comunicación con fibras ópticas en los 80's con substanciales bajos niveles de atenuación de las longitudes de onda cercanas a la región infrarroja de 1.3 μm y 1.55 μm dió lugar al desarrollo de nuevos semiconductores láser y fotodetectores. Los diodos láser compuestos de Indio-arseniuro de Galio-Fósforo emiten en la región de 1.27-1.6 μm . Los fotodetectores de Indio-arseniuro de Galio tienen una alta respuesta en 1.3 y 1.55 μm .

Los servicios acoplados de carga (Charge coupled devices CCDs) que operan en la región del infrarrojo utilizan al antimonio de

Indio. Los detectores infrarrojos y las videocámaras infrarrojas también lo utilizan.

Un uso menor del Indio incluye películas plásticas delgadas recubiertas de Indio-óxido de Estaño que son utilizadas en paneles de contacto (como por ejemplo las pantallas de computadoras), servicios de cristales líquidos y lámparas electroluminiscentes. El óxido de Indio es utilizado como recubrimiento del vidrio. Las ventanas de Indio recubiertas con películas de Indio-óxido de Estaño que reflejan a la radiación infrarroja se investigan actualmente.

Las películas de óxido de Indio mezcladas con óxido de Estaño se utilizan para prevenir el congelamiento y la brumidad en los escudos de las alas de los aeroplanos. Su aplicación como recubrimiento de alerones de automóviles se encuentra en desarrollo, particularmente en Japón.

El antimonio de Indio se utiliza en generadores para medir campos magnéticos. Se están también desarrollando celdas solares basadas en el diseleniuro de Cu-In. Pequeñas cantidades de compuestos de Indio se utilizan también como aditivos para aceites lubricantes y para la producción de vidrio amarillo.

1.4. Producción (1,2)

Durante los procesos de fundición para la recuperación de los metales básicos, el Indio se concentra en los subproductos como residuos, cenizas de calderas, escoria de metales e intermediarios metálicos. Los procesos para la recuperación y producción de Indio son a menudo complejos y sofisticados y se caracterizan por una baja eficiencia de separación directa. En el caso de la industria del Zinc, los materiales de partida son vapores de óxidos de Zinc provenientes de residuos de la destilación del Zinc crudo y residuos insolubles provenientes de la lixiviación del Zinc.

Uno o una combinación de los siguientes diferentes métodos son

usualmente usados para la separación del Indio en esta industria: precipitación por óxido de Zinc, sulfito o bisulfito de Sodio; precipitación como Indio metálico por Zinc o Aluminio; precipitación de fosfatos de Indio y por electrólisis.

1.4.1 Desarrollos recientes

La extracción líquido-líquido es un proceso ampliamente utilizado para la separación de componentes de una solución que depende del desigual equilibrio de distribución de éstos entre dos líquidos inmiscibles. Debido a que la extracción líquida utiliza una sustancia añadida, el disolvente, es conocido como un método indirecto de separación. Actualmente los procesos de extracción son particularmente usados como una alternativa para las operaciones que consumen energía como la destilación a vacío, cristalización fraccionada y separación por azeótropos.

Han sido investigados diversos sistemas de extracción con disolventes para extraer al Indio de numerosas soluciones.

El uso de una mezcla de hidroquinolinas (KELEX 100 y LIX 26) para extraer al Indio de soluciones alcalinas ha sido reportado(3). Han sido utilizados ácido di-(2-etilhexil)fosfórico (D2EHFA) en keroseno y tributilfosfato (TBP) en keroseno para extraer al Indio de disoluciones obtenidas a partir de residuos de la lixiviación del Plomo con ácido sulfúrico(4).

También se han reportado disoluciones de D2EHFA y TBP en keroseno para la extracción del Indio de disoluciones de ácido sulfúrico que contienen Estaño.(5)

1.5. Extracción líquido-líquido de Indio

En general, la extracción de Indio a partir de medios ácidos se ha estudiado en muy diferentes disolventes orgánicos entre los que figuran metil-isobutil cetona/cloroformo (6), metil-isobutil cetona (7), tetracloruro de carbono (8), nitrometano (9), éter

(10), ácido caprílico (11) y se han empleado una gran diversidad de agentes complejantes como éteres corona (12), ácidos alquilfosfóricos (13), quinoleínas (14) y extractantes de asociación iónica entre los que figuran las aminas y sales cuaternarias de amonio.(15-19)

2. OBJETIVOS

1. Proponer una técnica para el proceso de extracción/reextracción líquido-líquido del In(III) a partir de medios concentrados en ácidos minerales.
2. Desarrollar o adecuar técnicas analíticas para la determinación de In(III), en las condiciones experimentales, que permitan el monitoreo del proceso.
3. Caracterizar, para la técnica propuesta, los diferentes factores que influyen sobre el equilibrio de distribución.
4. Sugerir la naturaleza de los posibles equilibrios involucrados.
5. Optimizar el sistema de estudio mediante la determinación de las mejores condiciones experimentales para la recuperación del metal.
6. Observar el comportamiento del sistema cuando se adecúa a un proceso en continuo mediante la tecnología de membranas líquidas soportadas.

3. MARCO TEORICO

3.1 Métodos de monitoreo

En el presente trabajo se emplearon dos métodos para el monitoreo del proceso: la determinación electroquímica por medio de polarografía diferencial de pulsos y la determinación espectrofotométrica mediante la técnica de absorción atómica.

El empleo de ambas técnicas proveyó de gran versatilidad al sistema de monitoreo, pues las técnicas se emplearon tanto independientemente como de manera complementaria para la obtención de resultados. De esta forma cuando alguno de los métodos de determinación se vió interferido por algún factor o se vió imposibilitado en su aplicación a un sistema determinado, la otra técnica brindó la ayuda necesaria para continuar la investigación. Asimismo, al disponerse de ambos métodos pudieron confrontarse los resultados obtenidos entre ellos.

3.1.1 Polarografía (polarografía diferencial de pulsos)

3.1.1.1 Principio

Con el término polarografía se designa a una técnica

electroquímica que puede utilizarse para el estudio de la composición de disoluciones mediante las relaciones que se establecen entre la corriente y el potencial en una celda electroquímica. Esto se hace en base a la respuesta a la corriente de un microelectrodo característico, el electrodo de goteo de Mercurio, a un potencial controlado.

En su forma más simple, la polarografía c.d. consiste en la aplicación de una rampa lineal de potencial entre dos electrodos, uno pequeño y fácilmente polarizable (electrodo de goteo de Hg), y otro electrodo grande y relativamente inmune a la polarización. La rampa de potencial se aplica a una velocidad de unos cuantos milivoltios por segundo con el fin de no cambiar el potencial durante la vida de la gota (usualmente 2-5 seg) más de unos cuantos milivoltios. A su vez, la magnitud de la intensidad de corriente es medida durante la vida de la creciente gota.

Para esta técnica electroquímica es posible deducir una expresión que señale la dependencia de la corriente difusiva de una especie y su concentración en solución. Dicha expresión es conocida como ecuación de Ilkovic e indica una relación lineal entre ambas magnitudes:

$$i_d = 708 nCD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}$$

donde i_d es la corriente de difusión (μA)

D es el coeficiente de difusión (cm^2/seg)

C es la concentración de la substancia electroactiva (mM)

m (mg/seg) y t(seg) son parámetros que dependen de las dimensiones del capilar que constituye al microelectrodo y la presión ejercida en el orificio del capilar debido al peso de la columna de Mercurio.

Una variante del método se basa en la medición de la corriente como una función del tiempo después de la aplicación de un pulso de potencial de pequeña amplitud (10-100 mV), lo que da origen a la denominada polarografía diferencial de pulsos. En esta técnica se efectúan dos medidas de la corriente durante la vida de cada gota: una inmediatamente después de la aplicación del pulso de

potencial y la otra un instante después, justamente antes de la caída de la gota. Para cada ciclo el primer valor de corriente es sustraído del segundo de tal forma que un gráfico de esta diferencia de corriente contra el potencial aplicado (rampa c.d.) produce un voltamperograma característico (fig.3.0)

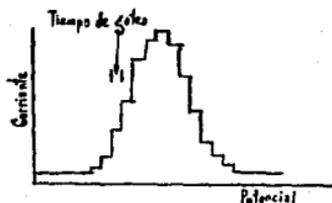


Fig.3.0 voltamperograma característico de una onda electroquímica cuando se emplea la polarografía diferencial de pulsos.

La relación teórica entre la corriente de pico, i_p , y la amplitud de modulación del pulso, ΔE , fué deducida por Parry y Osteryoung. La corriente máxima de pico cuando $\Delta E < RT/nF$ (esto es, para pulsos de baja amplitud) es directamente proporcional tanto a la concentración de la sustancia electroactiva y a ΔE según la ecuación:

$$\Delta i_p = (n^2 F^2 / 4RT) AC(\Delta E) (D/\pi t)^{1/2}$$

donde D es el coeficiente de difusión de la especie electroactiva, t el tiempo, C la concentración y A el área de la gota.

Para pulsos de gran amplitud, la corriente de pico está dada por la relación:

$$\Delta i_p = nFAC (D/\pi t)^{1/2} (\sigma - 1/\sigma + 1)$$

donde $\sigma = \exp(\Delta E)nF/2RT$

3.1.2.1 Comportamiento electroquímico del Indio en los medios ácidos a estudiar

El estudio del comportamiento electroquímico del Indio en los medios concentrados en ácido a estudiar se encuentra descrito en la literatura (20). Los resultados reportados señalan de manera global que la determinación electroquímica de Indio en estos medios empleando polarografía diferencial de pulsos, y en presencia de KCl 0.2 F para los medios de H_2SO_4 y HNO_3 , permite obtener una relación lineal entre la concentración analítica del catión en el medio y la intensidad de corriente máxima. Los límites de detección son de $2 \times 10^{-7}M$ en HCl 1 y 3M, $1 \times 10^{-6}M$ en HNO_3 1M y $8 \times 10^{-7}M$ en H_2SO_4 1M.

A su vez, en medio de HCl, el estudio de la variación del potencial de media onda de reducción del In(III) en función de la concentración de HCl proporciona la siguiente información respecto a los posibles complejos predominantes existentes y sus constantes globales de formación (20): para $0.1M < HCl < 3M$ la especie predominante es el complejo $InCl_3$ con $\log \beta_3 = 1.55$ y al aumentar la concentración, $3M < HCl < 5M$, la especie predominante es el complejo $InCl_6^{3-}$ con $\log \beta_6 = 0.92$. Sin embargo, la formación de complejos de estequiometría menores a la 1:3 en el intervalo de $0.1M < HCl < 3M$, y menores a la 1:6 y mayores a la 1:3 en el intervalo $3M < HCl < 5M$ es posible.

3.1.2 Absorción Atómica

La absorción de energía radiante por los átomos da lugar a una poderosa técnica analítica para el análisis cualitativo y cuantitativo conocida con el nombre de absorción atómica (A.A.).

Una flama de combustión provee del medio para convertir los analitos en solución en átomos en fase vapor libres de su entorno químico. Estos átomos libres son entonces transformados a estados

electrónicos excitados por la absorción de energía radiante de una fuente externa de radiación. Esta absorción de energía constituye la señal analítica, pues la absorbancia medida y la concentración del analito están relacionadas por la ley de Lambert-Beer.

Esta ley puede ser escrita de la siguiente forma:

$$A = c l C$$

donde A es la absorbancia, c la absorptividad molar de la especie (l/mol cm), l es la longitud de paso óptico (cm) y C la concentración (mol/l).

De esta forma, un gráfico de la absorbancia en función de la concentración debe dar una línea recta que pase por el origen.

3.2 Aminas y sales cuaternarias de amonio

3.2.1 Justificación de la propuesta del empleo de estos extractantes en el presente trabajo

La extracción con aminas y sales básicas cuaternarias de amonio acaparó el interés de técnicos e investigadores debido a que su utilización ofrece amplias posibilidades para la extracción y purificación de sales metálicas. (21,22). Pudieron así desarrollarse muchos esquemas económicamente justificables para la extracción de tierras raras y elementos radioactivos basados en el empleo de estos extractantes. Como ejemplos tenemos la separación y purificación de Cobalto (23), Platino (24), Oro y Plata (25), Torio (26), Uranio (24,27,28), Molibdeno (29) y muchos otros. Estos extractantes también se han utilizado en la separación de Berilio y Aluminio (30), Renio y Molibdeno (31), Niobio y Molibdeno (32) y la separación de numerosos ácidos (33-35) utilizándose algunos de estos esquemas ahora en la industria.

Por otra parte, las aminas y sales cuaternarias de amonio tienen la ventaja de ser compuestos muy simples, que en su mayoría son productos industriales disponibles en grandes cantidades (industria de detergentes, agentes de flotación, etc.).

La experiencia obtenida con la aplicación de la extracción con aminas en la industria ha dado lugar a una gran número de datos sobre la estabilidad química de estos extractantes. Se ha observado (36), por ej., que las aminas pueden ser recicladas repetidamente (hasta cerca de 50 veces) sin un cambio marcado en su composición o propiedades.

3.2.2 Extracción con aminas y sales cuaternarias de amonio(37-39)

3.2.2.1 Relaciones fisicoquímicas

Las aminas son derivados del amoniaco, que pueden tener uno, dos o los tres átomos de hidrógeno substituidos por radicales R. La capacidad de las aminas para actuar como extractantes está relacionada con su basicidad, ya que el átomo de Nitrógeno tiene un par electrónico móvil, capaz de formar enlaces coordinados con otras moléculas y compuestos. Es por esto que las aminas son capaces de adicionar ácidos HA para formar sales del tipo $R_3N:HA$, que frecuentemente son básicas y pueden actuar también como extractantes. Las sales de amonio cuaternario se obtienen por la adición de otro radical orgánico al átomo de nitrógeno $R_4N^+A^-$.

Los sistemas de extracción que emplean equilibrios de asociación iónica son más difíciles de analizar que otros sistemas, como los que involucran la formación de quelatos o utilizan extractantes ácidos. Esta dificultad deriva como resultado de nuestra falta de entendimiento de las especies químicas en soluciones concentradas, esto es, soluciones con valores de fuerza iónica mayores a 0.1 M. Así, mucho del trabajo práctico hecho en estos sistemas es invariablemente empírico por naturaleza. Así, de acuerdo con lo observado, la extracción con aminas y sales cuaternarias de amonio puede efectuarse por diversos mecanismos (37):

A. Extracción de ácidos

1. Adición del ácido a la fase orgánica dando lugar a la formación de una sal (reacción de neutralización).
2. Adición de un ácido a la sal de la amina o sal cuaternaria de amonio (reacción de adición).
3. Reemplazo del anión de la sal orgánica por el anión del ácido que será extraído (reacción de intercambio aniónico).

B. Extracción de sales metálicas

1. Adición de la molécula de amina al átomo central de la sal metálica (reacción de incorporación).
2. Formación de una doble sal, la cual contiene al metal a extraer en la forma de un anión complejo y a la amina o sal cuaternaria de amonio en la forma de un catión amoniacoal sustituido (formación de dobles sales).

La extracción de sales metálicas por reacciones de incorporación es efectiva para sales metálicas que son capaces de formar enlaces coordinados metal-Nitrógeno estables. Sin embargo la mayoría de los metales no muestran una fuerte tendencia para formar enlaces metal-Nitrógeno en presencia de agua, por lo que no pueden ser extraídos por este tipo de reacción. Así usualmente los metales son extraídos por formación de dobles sales.

Extracción de sales metálicas por formación de dobles sales

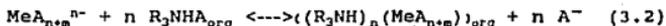
Frecuentemente las sales metálicas son extraídas con sales de las aminas R_3NHA o sales cuaternarias de amonio R_4NA . La extracción da lugar a compuestos del tipo $(R_3NHA)_nMeA_m$ que son insolubles en la fase acuosa. La estructura de estos compuestos queda mejor descrita en la forma $(R_3NH)_n(MeA_{n+m})$, ya que la interacción entre las moléculas de amina y el metal no es

directa, sino que procede a través de la interacción $R_3NH, A-Me$, como indica la presencia de aniones complejos $(MeA_{n+m})^{n-}$ en los espectros de absorción de la fase orgánica. La suma $n+m$ es usualmente igual al número de coordinación del metal del átomo central Me^{m+} . La formación de sales metálicas extraíbles por la formación de dobles sales puede involucrar:

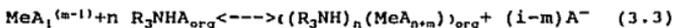
a) reacciones de adición



b) intercambio aniónico



c) o diversas reacciones simultáneas de adición e intercambio aniónico

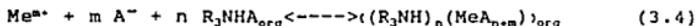


en donde el valor mínimo de i es $i=0$ y el máximo es el número de coordinación del catión metálico Me^{m+} .

Debido a que las reacciones (3.1) a (3.3) que corresponden a diferentes valores de i , dan lugar al mismo producto, mientras que los complejos metálicos en fase acuosa están en equilibrio unos con otros, puede asumirse que el equilibrio de extracción es independiente de la reacción particular responsable de la formación del compuesto extraído, teniendo en cuenta que no se hace ninguna consideración de índole cinética. Un estudio del mecanismo de extracción del sulfato de uranilo con el sulfato de amina marcado isotópicamente S^{35} mostró que si los complejos aniónicos son las especies predominantes en la fase acuosa, la extracción procede principalmente por intercambio aniónico; si por el contrario, no existen complejos aniónicos en solución, la extracción se efectúa principalmente por el mecanismo de adición.

Esta conclusión también parece ser válida para la extracción de otras sales metálicas por el mecanismo de formación de dobles sales.

Así, según lo señalado en los párrafos precedentes, cualquiera de las 3 reacciones, (3.1), (3.2) o (3.3), puede emplearse para el estudio del equilibrio de extracción y la composición del compuesto extraído. Es muy conveniente considerar a la reacción en la que $i=0$, pues de esta forma:



El coeficiente de distribución del equilibrio general se encuentra relacionado con la composición de la fase acuosa y orgánica de diferente manera dependiendo del grado de asociación de la sal de la amina que actúa como extractante. Es conveniente considerar los 3 casos siguientes: (a) la sal de la amina no está asociada; (b) el grado de asociación de la amina es insignificante, de tal forma que cada constituyente molecular del asociado se encuentra disponible para reaccionar independientemente de los otros; (c) la asociación de la amina es tan grande que las propiedades del asociado son similares a las partículas coloidales.

Si la sal de la amina no está asociada la ec.(3.4) es válida. De acuerdo con la ley de acción de masas:

$$K_E = \frac{((\text{R}_3\text{NH})_n (\text{MeA}_{n+m}))_{\text{org}} y_{\text{org}}}{(\text{Me}^{m+})(\text{A}^{-})^m (\text{R}_3\text{NHA})_{\text{org}}^n (y^{*'}_{\text{MeA}_m})^{m+1} y^n_{\text{R}_3\text{NHA}}} \quad (3.5)$$

donde y_{org} es el coeficiente de actividad del compuesto extraído, $y_{\text{R}_3\text{NHA}}$ es el coeficiente de actividad de la sal de la amina y $y^{*'}_{\text{MeA}_m}$ es el coeficiente de actividad iónico promedio de la sal del metal. La relación $y_{\text{org}}/y^n_{\text{R}_3\text{NHA}}$ a menudo permanece constante (37) y no contribuye con cambios significativos en la

composición de las fases; así la relación:

$$K_E = \frac{(R_3NH)_n (MeA_{n+m})_{org}}{(Me^{m+})(A^-)^n (R_3NHA)_{org}^n (y^{+/-}_{MeA_m})^{m+1}} \quad (3.6)$$

es válida para la mayoría de los sistemas. Al definir al coeficiente de distribución del metal como:

$$D = \frac{(R_3NH)_n (MeA_{n+m})_{org}}{(Me^{m+})} \quad (3.7)$$

la combinación de (3.6) y (3.7) nos permite escribir:

$$D = K_E (R_3NHA)_{org}^n (A^-)^n (y^{+/-}_{MeA_m})^{m+1} \quad (3.8)$$

que al escribirse en forma logarítmica adquiere la forma:

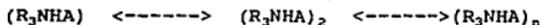
$$\log D = \log K_E + n \log (A^-) + (m+1) \log y^{+/-}_{MeA_m} + n \log (R_3NHA)_{org} \quad (3.9)$$

y si la composición de la fase acuosa permanece constante, puede simplificarse a:

$$\log D = \text{constante} + n \log (R_3NHA)_{org} \quad (3.10)$$

De acuerdo con esto, si se grafica el logaritmo de D como una función del logaritmo de la concentración del extractante, la curva resultante será una línea recta con pendiente igual a n, de tal forma que puede determinarse el número de moléculas de la sal de la amina en la composición del compuesto extraído.

Un factor muy importante que influye en la extracción de metales por las aminas es el estado de agregación de ésta en la fase orgánica, el cual está determinado esencialmente por la naturaleza del diluyente.



Si la sal de la amina en la fase orgánica no está asociada, la relación de concentraciones de los componentes (Amina):(Me):(A) en la fase orgánica saturada con la sal del metal usualmente corresponde a la composición del compuesto extraído $((R_3NH)_n(MeA_{n+m}))$.

Cuando el sistema contiene tanto una sal metálica a nivel de trazas $((R_3NH)_n MeA_{n+m})_{org} \ll (R_3NHA)_{org}$ como un ácido monoprótico que puede ser extraído por adición a la sal de la amina, la relación (3.8) se modifica en la siguiente forma:

$$D = \frac{K_E (R_3NHA)_{(n,i,c)}^n (A^-)^m (y^{+/-}_{MeA_m})^{m+1}}{(\alpha')^n} \quad (3.11)$$

donde $\alpha' = (1 + k_{HA}(HA)_T/\alpha_{HA})$

k_{HA} es la constante de distribución del ácido HA:

$$k_{HA} = \frac{(R_3NHA \cdot HA)_{org}}{(R_3NHA)_{org}(HA)}$$

$$\alpha_{HA} = (1 + k_a/(H^+))$$

$$Y \quad k_a = \frac{(H^+)(A^-)}{(HA)}$$

En el caso de medios de ácidos dipróticos, las relaciones hasta ahora planteadas sufren ciertas modificaciones.

En estos medios la expresión (3.3) toma la forma:

$$2 MeB_1^{m-2i} + n ((R_3NH)_2B) \leftarrow \text{---} \rightarrow 2 (R_3NH)_n (MeB_{(n+m)/2})_{org} + (2i-m) B^{2-} \quad (3.12)$$

Procediendo de igual manera que en el caso de ácidos monopróticos, se obtienen relaciones semejantes considerando el caso más simple $i=0$.

$$\text{Al definir: } D = \frac{((R_3NH)_n MeB_{(n+m)/2})_{org}}{(Me^{m+})} \quad (3.13)$$

las expresiones similares a (3.8), (3.9) y (3.10) son:

$$D^2 = K_E ((R_3NH)_2B)^n (B^{2-})^m (y'^{-}_{-HeB_m})^{m+2} \quad (3.14)$$

$$\log D = 1/2 \log K_E + m/2 \log (B^{2-}) + (m+2)/2 \log y'^{-}_{-HeB_m} + n/2 \log ((R_3NH)_2B) \quad (3.15)$$

$$\log D = \text{constante} + n/2 \log ((R_3NH)_2B) \quad (3.16)$$

Hay que observar que en este caso la pendiente del gráfico $\log D$ vs. $\log ((R_3NH)_2B)$ representa a la mitad del número de moléculas de extractante que participan en el equilibrio de reparto.

Si existe extracción simultánea del diácido mediante el mecanismo de adición y de la sal metálica, la relación (3.14) se transforma en:

$$D^2 = \frac{K_E ((R_3NH)_2B_{1inc})^n (B^{2-})^m (y'^{-}_{-HeB_m})^{m+2}}{(\alpha')^n} \quad (3.15)$$

$$\text{donde: } \alpha' = (1 + k_{H_2B}(H_2B)_T / \alpha_{H_2B})$$

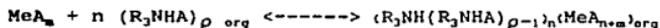
$$k_{H_2B} = \frac{((R_3NH)_2B \cdot H_2B)_{org}}{((R_3NH)_2B)_{org}(H_2B)}$$

$$\alpha_{H_2B} = (1 + k_{a1}/(H^+) + k_{a1}k_{a2}/(H^+)^2)$$

y

$$k_{a1} = \frac{(H^+)(HB^-)}{(H_2B)} \quad k_{a2} = \frac{(H^+)(B^{2-})}{(HB^-)}$$

Las expresiones hasta ahora deducidas se vuelven un poco diferentes si la sal de la amina en la fase orgánica se encuentra asociada. Bajo estas condiciones, si el catión a nivel de trazas es extraído, el asociado de sales de amina forma parte del compuesto extraído, aparentemente sin un cambio significativo en su grado de asociación; de acuerdo con esto, el equilibrio de asociación puede expresarse por la ecuación:



donde ρ es el grado de asociación de la sal de la amina.

Si la sal de la amina se encuentra fuertemente asociada ($\rho > 4$ a 6) algunos factores típicos de la extracción con partículas coloidales se manifiestan. En este caso cada asociado puede considerarse como un elemento microscópico de volumen V_i de la fase individual (el 100% del extractante disperso en el diluyente); la sal metálica se distribuye entre esta fase y la solución acuosa y el coeficiente de distribución D es independiente del número de estos elementos de volumen, y entonces, es independiente de la concentración de la amina en la fase orgánica. En estas condiciones la magnitud n en la ecuación (3.10), es decir, la pendiente de las líneas rectas obtenidas al graficar $\log D$ como una función del logaritmo de la concentración analítica del extractante, ya no denota el número de moléculas de amina, sino el número de estos asociados moleculares que participan en la reacción de extracción.

Con el objeto de no extender en demasía esta introducción teórica a los equilibrios de distribución a que dan lugar las aminas y las sales cuaternarias de amonio en los procesos de extracción no se profundizará más en la deducción de las expresiones que surgen a consecuencia del grado de asociación del extractante. Si se tiene interés en ello, se recomienda consultar la bibliografía, principalmente la obra de Schmidt. (37)

3.2.2.2 Formas de presentación de los resultados

Como ha sido expuesto en la sección precedente, al estudiar equilibrios de distribución que involucran la participación de aminas o sales cuaternarias de amonio como agentes extractantes, es usual la representación gráfica $\log D = f(\log(\text{extractante}))$. Esta forma presenta la ventaja de proporcionar información adicional respecto a la posible estequiometría de la especie extraída (ecuación 3.10).

Otras formas de mostrar la misma información están relacionadas con gráficos $\% \text{ extraído} = f(\text{ácido})$, $\log D = f(\log(\text{ácido}))$, $\% \text{ extraído} = f(\text{extractante})$ y demás variantes.

Una representación que merece especial descripción es la denominada isotermas de extracción o de saturación. El objeto de estas isotermas es caracterizar la relación entre las moléculas de extractante y las moléculas de metal en el compuesto extraído. Para ello una cantidad conocida de extractante en fase orgánica es tratada con la fase acuosa de extracción que contiene al catión en concentración similar o mayor que el agente extractante. La técnica persigue saturar al extractante con el metal, de tal forma que al determinar la cantidad de catión presente en la fase orgánica y ya que $(\text{extractante})_{\text{org}}$ es conocida, la relación $(\text{Me})_{\text{org}} : (\text{extractante})_{\text{org}}$ puede ser evaluada. Después, mediante un balance de cargas, puede ser propuesta la estequiometría del compuesto extraído.

3.3 Membranas (40)

3.3.1 Formas básicas del transporte de masa

El transporte acoplado a través de membranas es una tecnología en desarrollo que se puede utilizar para la remoción de metales (41). El procedimiento equivale a realizar el proceso de extracción y reextracción de manera continua.

Existen 3 formas básicas del transporte de masa en un proceso de separación mediante membranas (fig.3.1).

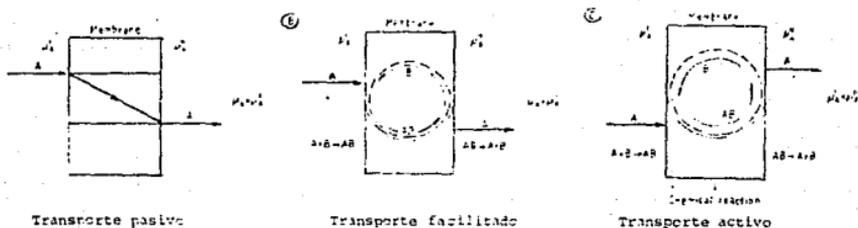


Fig.3.1 Formas básicas del transporte de masa en una membrana.

La forma más simple de transporte en las membranas es el transporte pasivo(ver fig.3.1 a). Aquí la membrana actúa como una barrera física a través de la cual todos los componentes son transportados bajo acción de la fuerza motriz establecida por el gradiente de sus potenciales electroquímicos (μ) a través de la interfase. Estos gradientes se originan por diferencias de potenciales de presión hidrostática, concentración, temperatura o potencial eléctrico entre las dos fases separadas por la membrana.

En el transporte facilitado la fuerza motriz para el transporte de los componentes es también el gradiente de potenciales químicos. El transporte de los componentes, sin embargo, es mediado por el acoplamiento de un acarreador específico que se encuentra confinado en la membrana interfacial. El transporte facilitado es así un caso especial del transporte pasivo que generalmente es más selectivo y más rápido.

La fig.3.1 b muestra el transporte facilitado de un componente A por un acarreador selectivo B, que se encuentra confinado en la

interfase por medio de la membrana. Si el componente B es altamente selectivo hacia el componente A y la matriz es impermeable a cualquier otro material, el componente A es selectivamente absorbido desde la solución de alimentación y transportado a través de la membrana a favor del gradiente de concentración.

En el transporte activo (fig.3.1 c) los componentes son transportados en contra del gradiente de sus potenciales electroquímicos. La energía necesaria para el transporte es proporcionada por una reacción química que ocurre en el interior de la membrana. El transporte activo usualmente está acoplado con el mecanismo de acarreadores en la interfase de la membrana. A este tipo de transporte se le encuentra extensamente en las membranas biológicas.

El transporte acoplado a corriente (cocurrent coupled transport) ha sido observado en soluciones que contienen componentes iónicos (fig.3.2). Si el componente A es un anión, debido al requisito de electroneutralidad de la solución, sólo puede permear a través de la membrana cuando es acoplado al transporte de un componente positivamente cargado (por ej. un catión). Incluso si más de un catión se encuentra disponible en la solución de alimentación, sólo uno (componente C) puede atravesar la membrana a causa de la selectividad de B por C. El componente C es transportado a través de la membrana incluso contra su gradiente de concentración debido a que el transporte se encuentra acoplado al flujo del ión A. Un ejemplo típico de este tipo de transporte es el flujo de Potasio contra su gradiente de concentración a partir de una solución de alimentación de cloruro de Sodio y Potasio por la acción de un éter corona inmovilizado en la membrana.

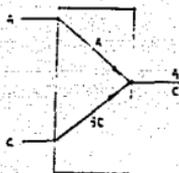


Fig.3.2 Transporte acoplado a corriente

Una ventaja de los sistemas con membranas es que pueden construirse en módulos, lo que facilita el manejo y adecuación de los procesos de extracción a condiciones industriales.

La tecnología de membranas líquidas soportadas se ha utilizado para la extracción de Indio de los sedimentos de las soluciones procedentes de la lixiviación del Cobre (42,43).

Una forma sencilla de caracterizar la separación por una membrana es mediante la medición de la permeabilidad de ésta frente al flujo de una especie. Esta caracterización tiene la ventaja de ser una medida independiente del área total de la membrana y la concentración de la especie.

Al definir el flujo molar J por:

$$J \left[\frac{\text{mol}}{\text{cm}^2 \text{s}} \right] = \frac{-d (E) V}{d t Q} \quad (3.16)$$

donde Q es el área de la membrana, V el volumen de la solución de alimentación, (E) la concentración de la especie en dicha solución y t el tiempo.

Y definir la permeabilidad P por:

$$P \left[\text{cm/s} \right] = \frac{J}{(E)} \quad (3.17)$$

mediante sustitución de (3.16) en (3.17) y al resolver la ecuación diferencial es posible obtener una relación a partir de la cual puede medirse la permeabilidad:

$$\ln (E) = \ln (E)_0 - P (Q/V) t \quad (3.18)$$

ya que un gráfico de $\ln (E)$ vs. t es una línea recta con pendiente $m = - P (Q/V)$.

3.3.2 Montaje experimental

En las membranas líquidas soportadas, los poros de una membrana pelicular son llenados con un material líquido que actúa como barrera selectiva. La estructura microporosa provee del soporte mecánico y los poros llenos de líquido funcionan como la barrera de separación selectiva.

Los experimentos con membranas pueden efectuarse en una celda como la descrita en (44). La celda está provista de una ventana rectangular donde el soporte sólido de la membrana es colocado. La membrana líquida se prepara impregnando el film poroso con la solución correspondiente de extractante orgánico. De esta forma, la membrana líquida soportada separa los compartimentos que contienen a la solución de alimentación y reextracción respectivamente.

El proceso de transporte de masa a través de la membrana de un compartimento a otro es agilizado por la agitación de ambas soluciones con dispositivos mecánicos. La velocidad de agitación es controlada mediante el uso de un tacómetro.

En la fig.3.3 se muestra un esquema de esta celda.

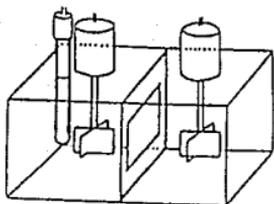


Fig.3.3 Celda empleada en las experiencias con membranas líquidas de soporte sólido.

4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

4.1 Material y reactivos

Equipo:

Polarógrafo EG&G PARC modelo 303A SMDE

Potencióstato EG&G PARC modelo 264A

Registrador EG&G PARC modelo REO150

Espectrofotómetro de Absorción Atómica Perkin-Elmer 2380

Impresora de Registros Perkin-Elmer PRS-10

Microdigestor 300 PROLABO

pHmetro Metrohm 620

Electrodo de vidrio Metrohm 6.0202.000

Balanza Mettler AE 240

Película Millipore GVHP 09050 de 125 μm de espesor y 75% de porosidad.

Fuente de alimentación MBT S.A.(España) para los motores de agitación de la celda de extracción.

Tacómetro óptico IKA-tron, D2M 1, 5/2000, Schott, Alemania.

Reactivos:

-Aliquot 336 (cloruro de tricaprilmetil amonio) Aldrich Chemical Company, Inc.

-Adogén 364 (mezcla al 50% de aminas terciarias de cadenas C_8 y C_{10}) Henkel Corporation.

- InCl_3 , Merk R.A.

-Keroseno. Producto industrial, se le utiliza tal y como se le

adquiere sin ningún tipo de purificación.

-o-xileno Baker R.A.

-tolueno Baker R.A.

-HCl Baker R.A.

-H₂SO₄ Laboratorios Laitz, S.A.

-HNO₃ Química JVC R.A.

-CH₃COONa anhidro Merk para análisis.

-KCl Merk R.A.

-LiCl Baker R.A.

-Alcohol caprílico Sigma de México, S.A.

-Solución estándar de Indio para A.A. Aldrich Chemical Company, Inc.

-Acetilacetona (2,4-pentanediona) Aldrich Chemical Company, Inc.

-HClO₄ Baker R.A.

4.2 Resultados de los métodos de monitoreo

4.2.1 Monitoreo y medida electroquímica

4.2.1.1 Adecuación del método a las condiciones de extracción

Las aminas alifáticas utilizadas en los procesos de extracción tienen bajas solubilidades en soluciones acuosas ácidas, siendo generalmente cercanas a 10 p.p.m.

Dado que las aminas con características similares a las empleadas presentan actividad como tensoactivos (agentes tensoactivos catiónicos) su presencia en la fase acuosa, aún a bajas concentraciones, puede provocar alteraciones en el sistema de monitoreo electroquímico. Es por esto que se impuso la necesidad de llevar un estudio encaminado a identificar las posibles modificaciones y avalar el método de determinación del Indio bajo las condiciones experimentales de extracción.

En todos los experimentos los polarogramas se trazaron bajo las siguientes condiciones:

velocidad de barrido: 5 mV/seg

tiempo de burbujeo de N₂: 2 min.

tiempo de goteo: 1 seg.

amplitud de pulso: 25 mV

Para los medios de H_2SO_4 y HNO_3 la adición de KCl sólido se efectuó después de realizados los ensayos. La concentración de KCl en disolución fué siempre de 0.2 F.

Se observó que la intensidad de corriente presentaba un abatimiento proporcional a la cantidad de amina presente. Con el fin de realizar el estudio del comportamiento de la onda del Indio en presencia del agente extractante en una concentración similar a la que tendría cada fase acuosa producto de una extracción, se prepararon disoluciones estándar de Indio por dilución de una disolución concentrada de $InCl_3$ $1 \times 10^{-2}M$ con una disolución acuosa ácida previamente equilibrada con el disolvente a una concentración de amina dada. Esta concentración de amina de pretratamiento estaba determinada por la concentración de extractante a la que se verificaba el estudio. Esto es, se utilizaron estándares que contemplaban cada medio ácido y cada concentración de extractante, con el fin de que éstos tuvieran las condiciones más parecidas a las fases acuosas provenientes de las extracciones.

La relación entre la intensidad de corriente observada y la concentración analítica del catión en el medio bajo las condiciones experimentales permaneció con una tendencia de tipo lineal en el intervalo de concentraciones de nuestro interés (fig.4.1).

Naturalmente se trazaron curvas de calibración para todos los medios ácidos a estudiar en presencia de la amina o sal cuaternaria de amonio disuelta, teniendo cuidado en que para H_2SO_4 y HNO_3 la adición de KCl es fundamental, según lo mencionado en párrafos precedentes.

Algunas de las ondas polarográficas obtenidas por este procedimiento experimental se muestran en la fig.4.2.

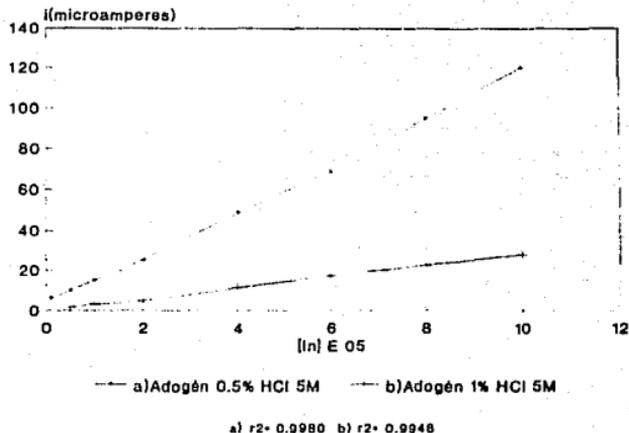


Fig. 4.1 Curva de calibración de In en presencia de amina.

Fig. 4.2

HCl 5M, Aliquota 336 0.5%
 potencial inicial -650 mV
 velocidad barrido 5 mV/seg
 gota 1 seg
 amplitud de pulso 25 mV

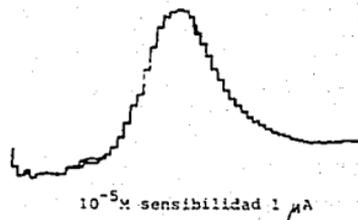
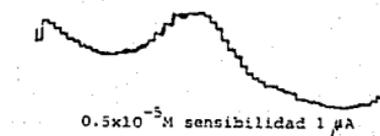
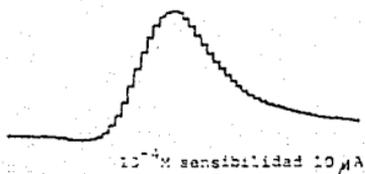
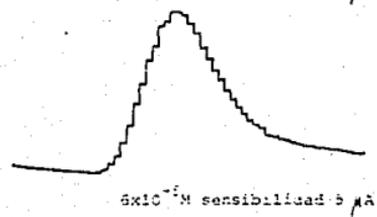
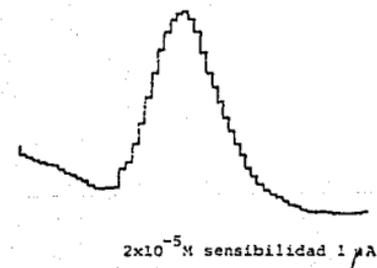
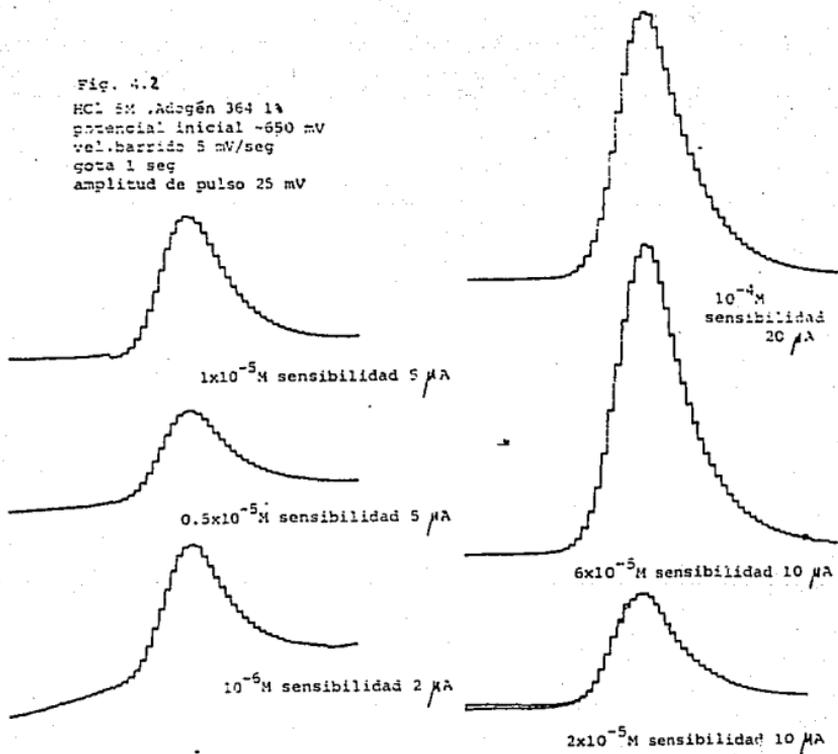


Fig. 4.2
HCl 5M, Adogén 364 1A
potencial inicial -650 mV
vel. barrido 5 mV/seg
gota 1 seg
amplitud de pulso 25 mV



En los gráficos de la fig.4.3 se observa que conforme disminuye la concentración de ácido la pérdida de sensibilidad aumenta, posiblemente como consecuencia de la mayor solubilidad de la trialquilamina en el medio. Sin embargo, para el caso de la sal de amonio cuaternario, no se observó una pérdida tan alta de sensibilidad con el incremento de su concentración inicial en fase orgánica, sino que la sensibilidad permaneció muy parecida en todos los experimentos.

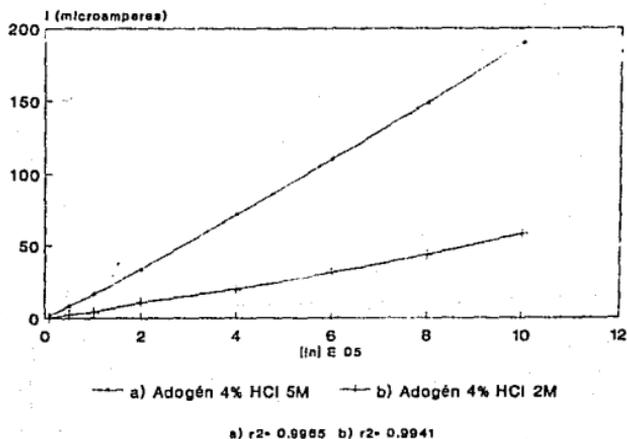


Fig.4.3. Curvas de calibración de In en presencia de Adogén 264

Así las experiencias se efectuaron en el rango de concentraciones $2M < HCl < 5M$. Por debajo de 2M, la presencia de la amina en fase acuosa interfería totalmente con el monitoreo, mientras que por arriba de 5M, la prematura aparición del muro de

reducción, como posible consecuencia también de la amina presente en fase acuosa junto con la disminución del dominio de electroactividad que se espera con el aumento en la concentración de HCl, impidió el estudio en medios más concentrados.

4.2.1.2 Adecuación del método a las condiciones de reextracción

Por reextracción se entiende el proceso de redistribución del metal entre un par de disolventes: el orgánico proveniente de la extracción y una nueva disolución acuosa. En esta última se pretende recuperar al metal de interés lo más puro posible en medios adecuados como para hacer factible una nueva separación de dicho metal de otros metales concomitantes bajo condiciones de mayor selectividad.

En el presente trabajo se utilizaron diferentes agentes complejantes para conseguir la reextracción. Naturalmente, el seguimiento del proceso requirió del conocimiento del comportamiento electroquímico del Indio en dichos medios.

Cualitativamente se observó que el In(III) en todos los medios reextractantes empleados podía ser monitoreado si existía en el medio una concentración adecuada de cloruros. Para efectos prácticos, se mantuvo esta concentración en 0.1 M.

Sin embargo, cuando se adecuó el método de determinación a las condiciones experimentales, es decir, se consideró la posible solubilidad del agente extractante en el medio de reextracción, se vió que el Indio podía determinarse sólo en uno de los medios: acetato de sodio (pH= 7). Cuando se utilizó como medio reextractante el agua o la acetilacetona, la fase acuosa presentaba un alto grado de turbulencia que desaparecía después de algún tiempo, pero la onda del Indio se veía totalmente abatida lo que afectaba por completo al método de monitoreo.

La determinación electroquímica de In en el intervalo de concentraciones de 1×10^{-5} a 3×10^{-4} M mediante polarografía

diferencial de pulsos en medio de acetato de sodio (0.25 y 0.5M) y HCl 0.1 M fué así estudiada. La relación entre la intensidad de corriente observada y la concentración analítica del catión en el medio mantuvo un comportamiento lineal (fig 4.4).

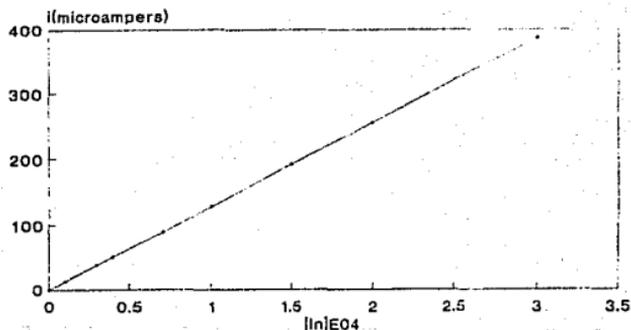


Fig.4.4Curva de calibración de In en acetato de sodio 0.5M a pH=7

Sin embargo, cuando se hallaba presente la amina en el medio, la dificultad asociada con la preparación de los estándares (que debían contener a la amina en concentraciones iguales a su solubilidad, lo que se conseguía aproximadamente mediante el aforo de una cantidad conocida de InCl_3 con el medio de reextracción previamente equilibrado con la fase orgánica pretratada con HCl), hizo que se prefiriera seguir el proceso por el empleo de la técnica de adiciones estándar, con lo que se

aprovechaba la matriz en la que se encontraba el In después de su reextracción y se evitaba la dificultosa preparación de los estándares.

Dados los inconvenientes que presentaba el monitoreo electroquímico en el proceso de reextracción con los otros agentes reextractantes y que su comparación cuantitativa era deseable, se decidió seguir mejor dicho proceso mediante el empleo de la otra técnica alternativa: la absorción atómica.

4.2.2 Monitoreo y medida espectrofotométricas

La combinación de una técnica de separación tal como la extracción líquido-líquido y un método de cuantificación espectrométrico es un procedimiento de uso muy frecuente. De hecho, más de 50 elementos pueden determinarse directamente por A.A. después de su separación por extracción.

El hecho deseable de disponer de una vía alterna de determinación hizo que se considerara adecuado el uso de la A.A. para el seguimiento de los procesos.

4.2.2.1 Adecuación del método a las condiciones de extracción

El empleo de la técnica de A.A. en nuestros experimentos tiene el inconveniente de que no es posible realizar las determinaciones "in situ", pues las muestras requieren de dilución previa dadas las altas concentraciones en ácido empleadas. Es muy importante así considerar este factor de dilución para estar siempre en intervalos de concentraciones tales que nos encontremos por arriba del límite de detección de la técnica.

El límite de detección observado es de 0.76 p.p.m. cuando se emplea la banda de 303.9 nm (45). Así la concentración mínima detectable de In en fase acuosa es de $6.62 \times 10^{-5} M$. Si se considera la necesidad de una dilución 1:10 para reducir a la décima parte

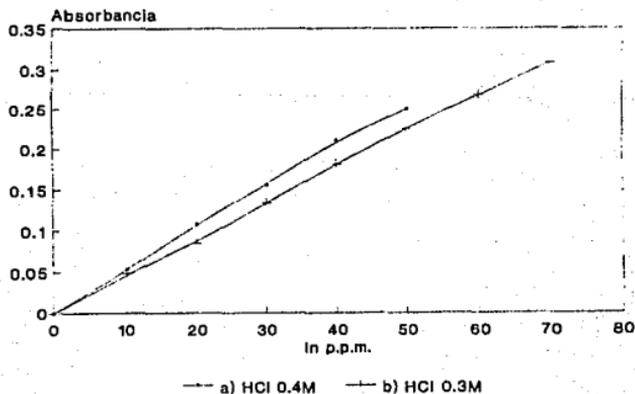
la cantidad de ácido presente en los ensayos, la concentración de In residual después de la extracción deberá ser mayor a $6.62 \times 10^{-4} M$. De aquí el hecho de que esta técnica se utilizara para concentración de Indio total en el orden de $1 \times 10^{-3} M$.

La A.A. fué empleada para el trazado de las isotermas de extracción de los sistemas, ya que permitía realizar las determinaciones de Indio con mayor flexibilidad, pues se encontró que la presencia de la cantidad de extractante disuelto en la fase acuosa no interfería en absoluto con la determinación del metal.

Cuando se midió la absorbancia en las fases orgánicas producto de las extracciones, fué primero necesario la destrucción de ésta mediante microdigestión según la técnica siguiente:

TIEMPO (MIN)	%POTENCIA	OXIDANTE
10	35	2.5 ml de H ₂ SO ₄
10	27	0.5 ml de HNO ₃
a sequedad	27	0.25 ml de HClO ₄

Algunas de las rectas de calibrado empleadas durante las determinaciones se muestran en la fig. 4.5 y 4.6.



a) $r^2 = 0.9981$ b) $r^2 = 0.9992$
 Fig. 4.5 Curvas de calibración de In en HCl 0.4M y 0.3M.

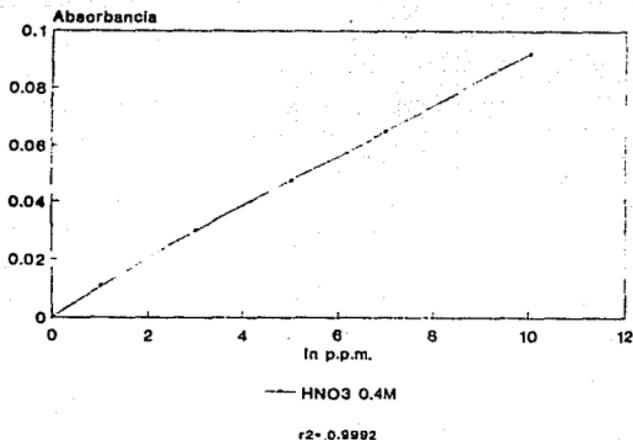


Fig.4.6 Curva de calibración de In en HNO₃ 0.4M

4.2.2.2 Adecuación del método a las condiciones de reextracción

Como se mencionó en 4.2.1.2 las dificultades que se presentaron en el monitoreo del proceso de reextracción por electroquímica hicieron que se prefiriera la técnica de A.A. para el seguimiento de este proceso.

El inconveniente del requerimiento de dilución previa que se tenía para el monitoreo de las extracciones no se presentó en las reextracciones, pues los medios empleados no causaban daño en el equipo. Así las fases acuosas de reextracción pudieron ser leídas directamente y, puesto que se encontró que la posible cantidad de amina disuelta no interfería en la determinación, la preparación

de los estándares resultó muy sencilla. Algunas de las curvas de calibración empleadas se muestran en las figs. 4.7 y 4.8.

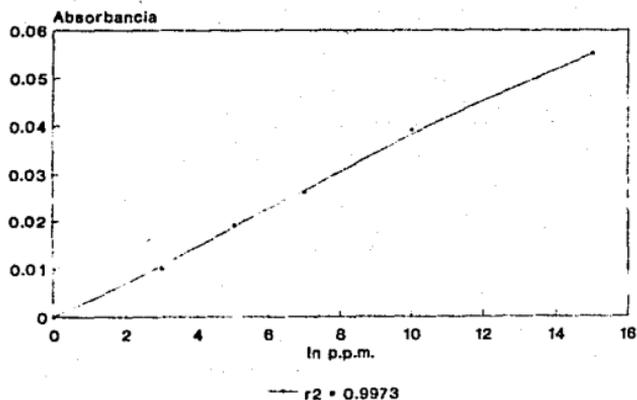


Fig.4.7 Curva de calibración de In en agua y acetilacetona 0.1M

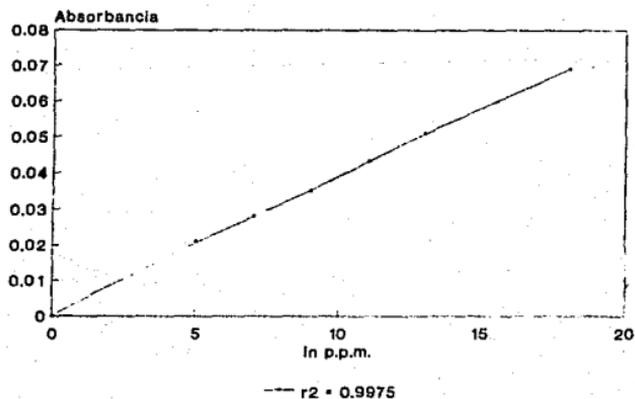


Fig.4.8 Curva de calibración de In en acetato de sodio 0.5M(pH=7)

4.3 Sistemas de extracción

4.3.1 Procedimientos empleados

4.3.1.1 Realización de extracciones de manera convencional

Con base en ensayos preliminares cualitativos que contemplaban la solubilidad del extractante y la velocidad de separación de fases, se escogió como disolvente para Adogén 364 y Aliquota 336 al keroseno. Este disolvente presenta la ventaja de ser económico y de fácil adquisición. A nivel industrial presenta la ventaja de tener un muy alto punto de flama (flash point) entre 65 y 85°C (compárese con xileno 29°C, tolueno 6-10°C, benceno 10-12°C). La correcta elección del disolvente pudo comprobarse cuando se hicieron experimentos en otros disolventes (ver sección 4.3.2.1).

Para identificar el tiempo adecuado de agitación, se realizó el estudio del porcentaje de extracción en función del tiempo con el empleo de la trialquilamina terciaria y se obtuvieron los resultados que se muestran en la fig.4.9.

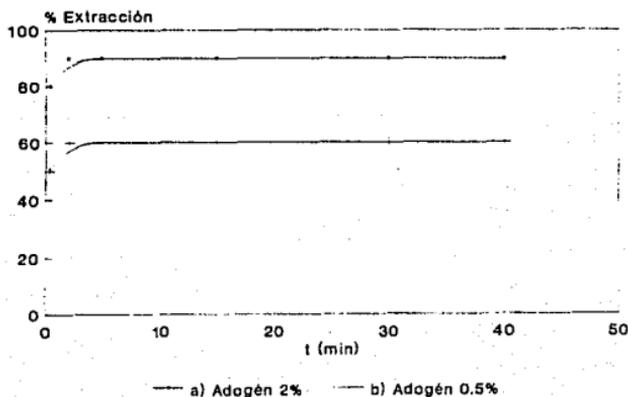


Fig.4.9 Porcentajes de extracción en función del tiempo

Puede observarse que el equilibrio de distribución se alcanza muy rápidamente, por lo que en todos los experimentos posteriores se utilizó un tiempo de agitación de 2 min (de igual manera en el caso de la reextracción).

La relación de fases empleada fué de 1:1 con volúmenes de 10ml y para el trazo de los gráficos $\log D$ vs. $\log (R_2NHA)$ siempre $(In)_r \ll$ (extractante).

4.3.1.2 Montaje de la experiencia con membrana

Se procedió al montaje del sistema impregnando el soporte sólido con una película de Adogén al 5% en keroseno.

La disolución de alimentación, 250ml de $InCl_3$ $10^{-4}M$, se agitó a 900 r.p.m., mientras que la disolución de reextracción, 250ml de acetato de sodio 0.25M, se agitó a 500 r.p.m. Si bien es cierto que estrictamente es necesario realizar experiencias que permitan determinar las velocidades óptimas de agitación de las disoluciones con el fin de hallar el intervalo de régimen estacionario de flujo a través de la membrana a causa de la convección, hay que señalar que el objetivo de este experimento fué el de observar el comportamiento del sistema experimental para posteriormente realizar estudios al respecto. Así las velocidades se escogieron de acuerdo a las empleadas en otros estudios con otros sistemas para la misma celda. (46)

La determinación de la concentración de Indio en la disolución de alimentación se realizó por la toma de alicuotas a intervalos de tiempos regulares que se leyeron por polarografía. La disolución tomada fué devuelta a la celda tras haberse hecho la determinación con el fin de no modificar el volumen de disolución de alimentación y alterar el contacto adecuado entre ésta y la membrana.

4.3.2 Resultados de las extracciones

4.3.2.1 Disolventes

La fig.4.10 muestra porcentajes de extracción de Indio en función de la concentración de HCl y se comparan diferentes disolventes empleados para el extractante orgánico.

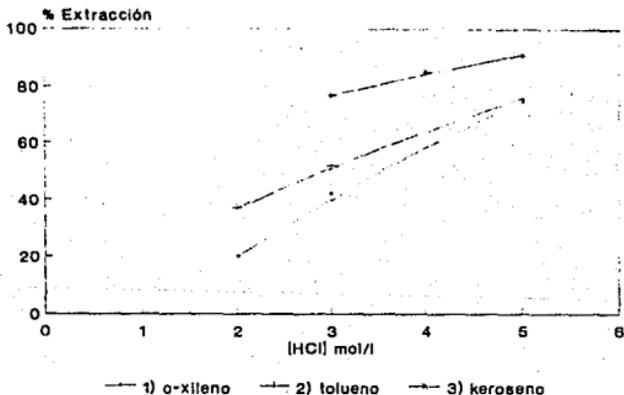


Fig.4.10 Porcentaje de extracción en función del medio ácido para diferentes disolventes orgánicos empleando Adogén 364 1% v/v

Puede observarse que el disolvente utilizado en todos los experimentos posteriores, keroseno, presenta los más altos rendimientos de extracción. La figura confirma así mismo la importancia de una correcta elección del disolvente cuando se trabajan sistemas de extracción con aminas y sales cuaternarias

de amonio. Incluso se ha llegado a afirmar que el extractante debe considerarse constituido por la amina o sal cuaternaria en conjunto con el disolvente. (47)

4.3.2.2 Medio HCl

4.3.2.2.1 Extracción

En las figuras 4.11 y 4.12 se muestran los gráficos del logaritmo del coeficiente de distribución en función de la concentración de HCl para diferentes concentraciones de extractante.

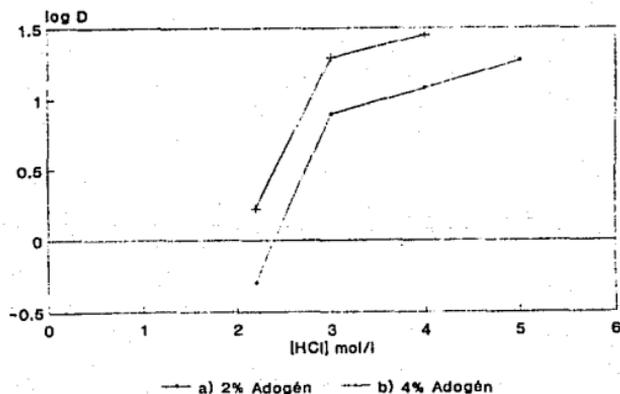


Fig.4.11 Variación de log D con la concentración del medio ácido para Adogén 364.

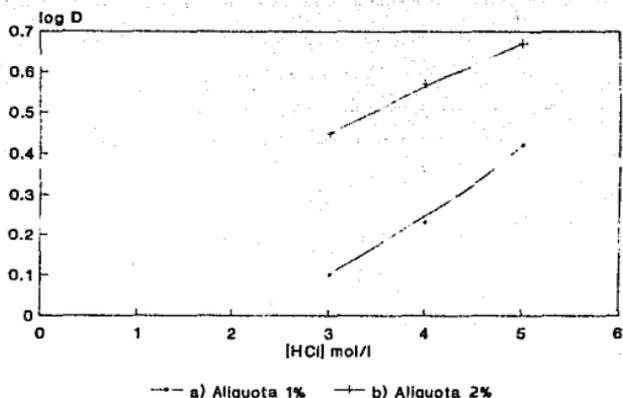
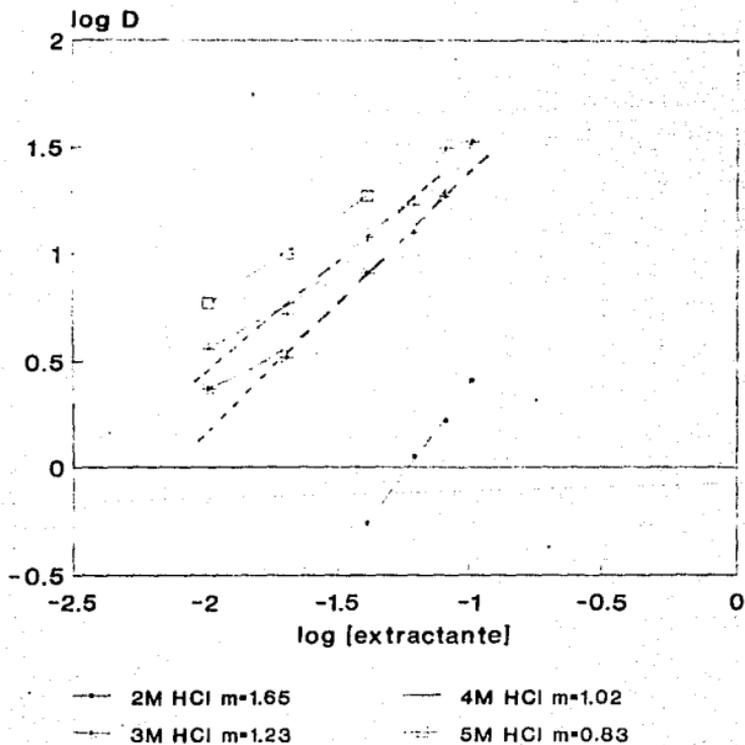


Fig.4.12 Variación de log D con la concentración del medio ácido para Aliquot 336.

Se observa que la extracción aumenta con el aumento de la concentración de ácido en la fase acuosa y la concentración de la amina terciaria o sal cuaternaria de amonio en la fase orgánica. Hay que señalar que en HCl 2.2M no se observó extracción de In^{3+} con el uso de Aliquot 336, mientras que para Adogén 364 ya se observa extracción del catión a esta concentración de ácido.

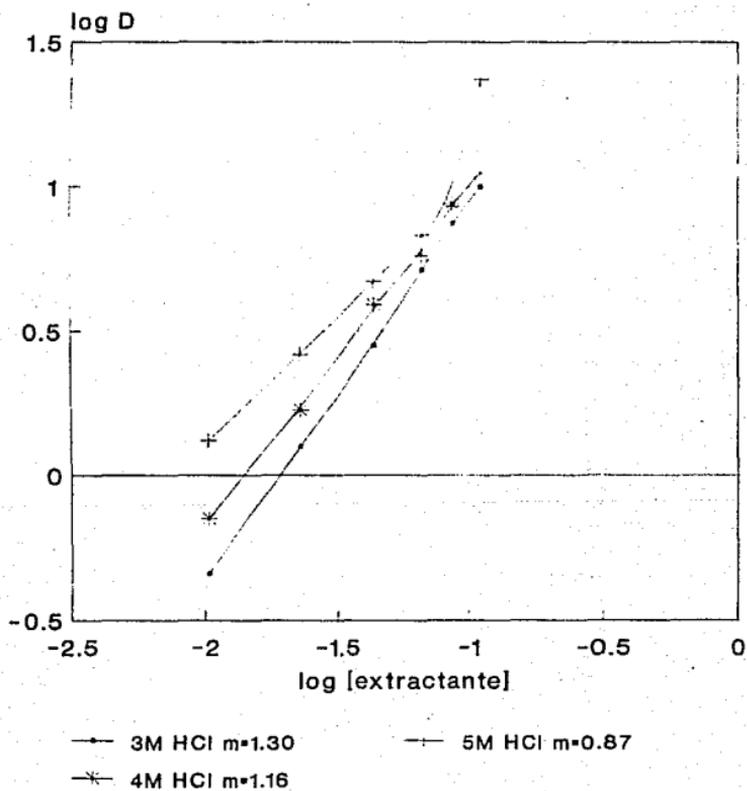
En las figuras 4.13 y 4.14 se grafica el log D en función del logaritmo de la concentración de extractante para diferentes concentraciones del medio ácido.

Fig. 4.13 Extracción con Adogén 364
Medio HCl



Nota: la línea punteada representa la recta de regresión empleada para el cálculo de la pendiente.

Fig. 4.14 Extracción con Aliquota 336
Medio HCl



Se observa, como ya ha sido señalado por Good y Holland (16), que existe un decremento en el valor de la pendiente de estas líneas rectas conforme aumenta la concentración de HCl. A partir de la comparación de ambas figuras puede verse que la trietilamina terciaria es mejor extractante para el Indio que la sal cuaternaria de amonio en cualquier medio de HCl.

A partir de la fig.4.15, donde se hace explícita la variación de la pendiente de las rectas resultantes del gráfico $\log D = f(\log \text{concentración del extractante})$, puede observarse que esta variación es prácticamente lineal y constante dentro del intervalo de concentraciones estudiado pues $d_n/d_{HCl} = -0.27$ para Adogén 364 y $d_n/d_{HCl} = -0.21$ para Aliquota 336.

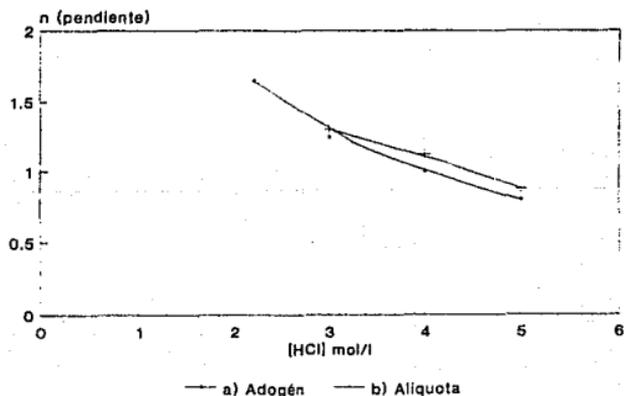


Fig.4.15 Variación de la pendiente de las rectas de las figs.4.13 y 4.14 en función de la concentración de HCl

Las isotermas de distribución de algunos de los sistemas se muestran en las figuras 4.16, 4.17 y 4.18.

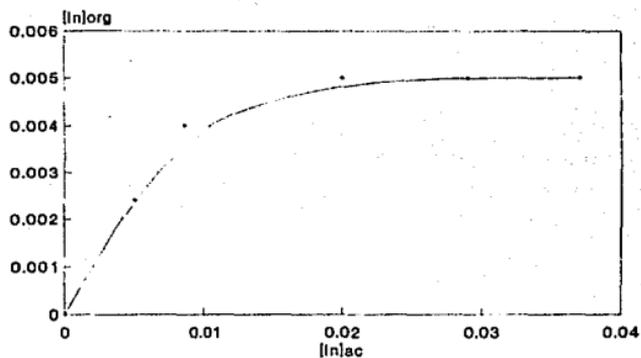


Fig.4.16 Isotherma de extracción. (Adogén)=0.01M, HCl 1M.

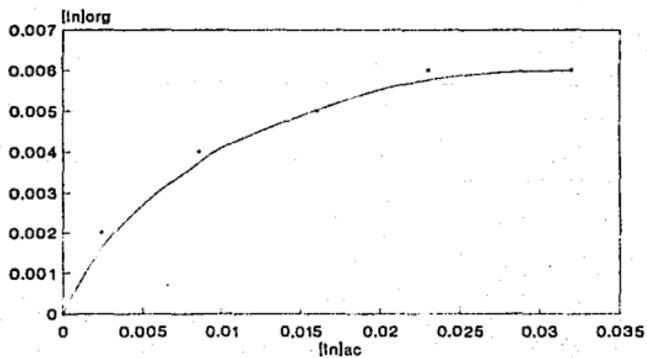


Fig.4.17 Isotherma de extracción. (Adogén)=0.01M, HCl 4M

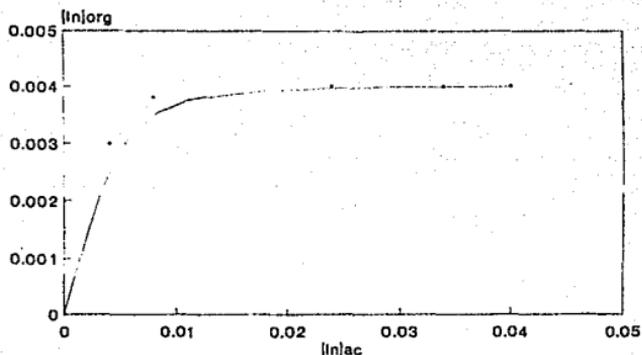


Fig.4.18 Isoterma de extracción. (Aliquot)=0.01M, HCl 3M.

Puede observarse a partir de ellas que la relación entre la concentración del extractante y la concentración de Indio presente en la fase orgánica es de 2:1 independientemente del medio de HCl y si se trate de la trialquilamina terciaria o de la sal cuaternaria de amonio.

En las figs.4.19-4.23 se muestran espectros I.R. de la fase orgánica en condiciones de saturación para diferentes medios de HCl cuando se utilizan concentraciones iniciales de la sal metálica del orden de $2.5 \times 10^{-2} M$.

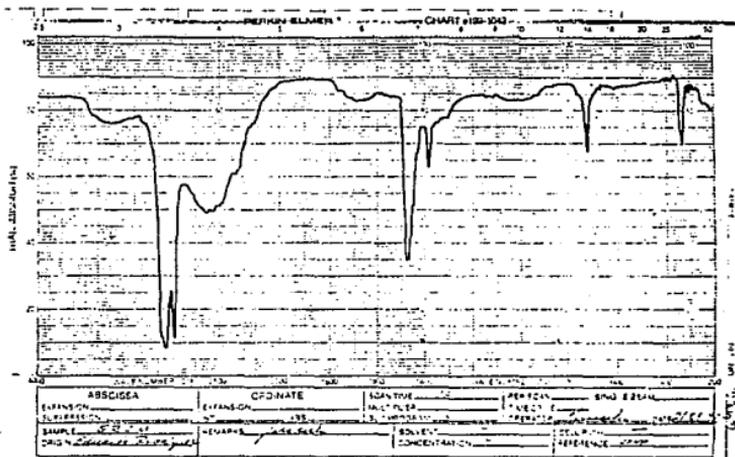


Fig.4.21 Fase orgánica de extracción en HCl 1M. $(In)=2.5 \times 10^{-2} M$

(Adogén 364)=0.01M

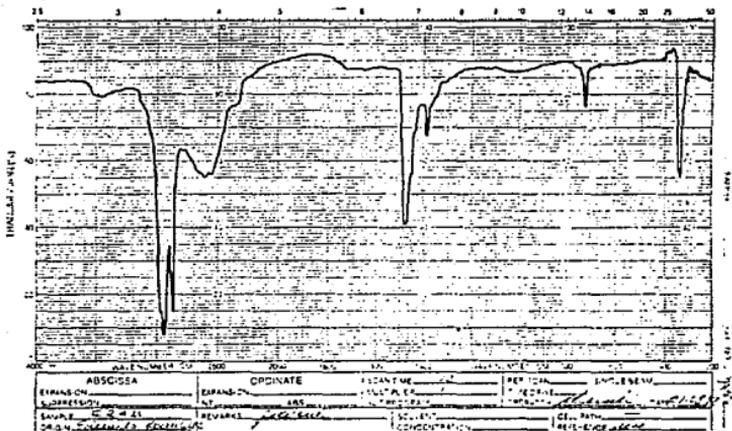


Fig.4.22 Fase orgánica de extracción en HCl 4M. $(In)=2.5 \times 10^{-2} M$

(Adogén 364)=0.01M

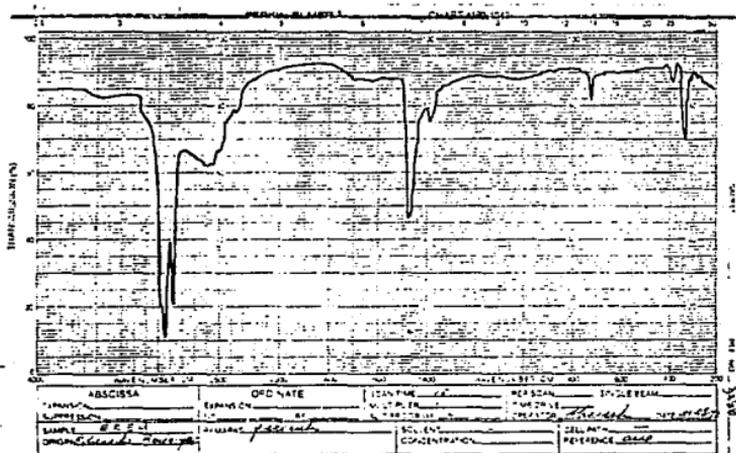


Fig. 4.23 Fase orgánica de extracción en HCl 5M. $(In)=2.5 \times 10^{-2}$ M
 (Adogón 364)=0.01M

La mezcla de dos extractantes puede algunas veces mejorar la extracción que se obtiene usando cualquiera de los dos extractantes solos. Este fenómeno es llamado sinergismo y su química depende de la naturaleza de los extractantes en la mezcla.

Con el fin de observar si se verificaba algún efecto de este tipo en el sistema de nuestro interés, se probaron diferentes mezclas de disolventes. A partir de algunos de los resultados que se muestran en la tabla 4.1 puede verse que no se obtuvo ningún efecto favorable, pues el disolvente keroseno solo proporcionó los más altos rendimientos.

TABLA 4.1 SINERGISMO. ADOGEN 0.5%, HCL 5%

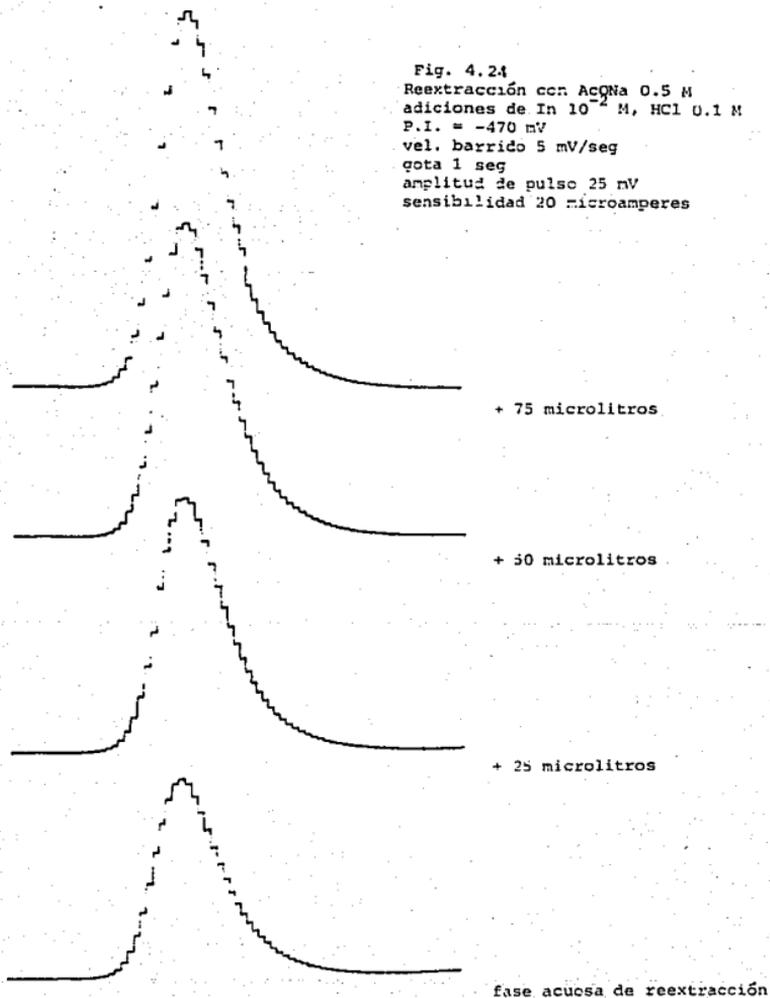
MEZCLA (X VOLUMEN)	X EXTRACCION
alc. caprílico/keroseno (5:95)	13.8
tolueno/keroseno (30:70)	63.5
xileno/keroseno (30:70)	81.7
keroseno	85.5

4.3.2.2.2 Reextracción

Al disponer de dos métodos de determinación de Indio en medio de acetato de sodio, pues era factible el utilizar la polarografía (sección 4.2.1.2) o la absorción atómica (sección 4.2.2.2), se procedió a monitorear el proceso por ambas técnicas y confrontar los resultados que se obtuvieran por cada una de ellas.

En la fig.4.24 se muestran los polarogramas obtenidos durante la reextracción del In(III) en acetato de sodio 0.5 M, donde se ha hecho uso de la técnica de adiciones estándar (sección 4.2.1.2).

Fig. 4.24
Reextracción con AcONa 0.5 M
adiciones de In 10^{-2} M, HCl 0.1 M
P.I. = -470 mV
vel. barrido 5 mV/seg
gota 1 seg
amplitud de pulso 25 mV
sensibilidad 20 microamperes



Por otra parte, al emplear la absorción atómica como técnica de monitoreo de la reextracción, cuando se utilizó éste y otros agentes reextractantes, se obtuvieron los resultados que se muestran en la tabla 4.2.

TABLA 4.2. REEXTRACCIÓN POR A.A.

AGENTE REEXTRACTANTE	P.P.H. DE IN EN FASE ACUOSA
acetato de sodio 0.5M	10.8
agua	11.4
acetilacetona	11.4
acetato de sodio 0.1M	11.6

Las extracciones se efectuaron a partir de HCl 5M con Adogén al 4K. (In)₀ = 11.4 p.p.m.

4.3.2.3 Medio H_2SO_4

Las experiencias llevadas a cabo bajo diferentes concentraciones de extractante (1-5%) y diferentes medios ácidos (1-3M), en un estudio análogo al efectuado para HCl, mostraron una extracción nula del In(III) en este ácido.

4.3.2.4 Medio HNO_3

Al igual que en ácido sulfúrico no se observa extracción del In(III) en este medio ácido en concentraciones de 1 a 4M.

4.3.2.5 Sistema con membrana

En la fig.4.25 se muestran los resultados obtenidos en forma de un gráfico (In)_{alimentación} como una función del tiempo.

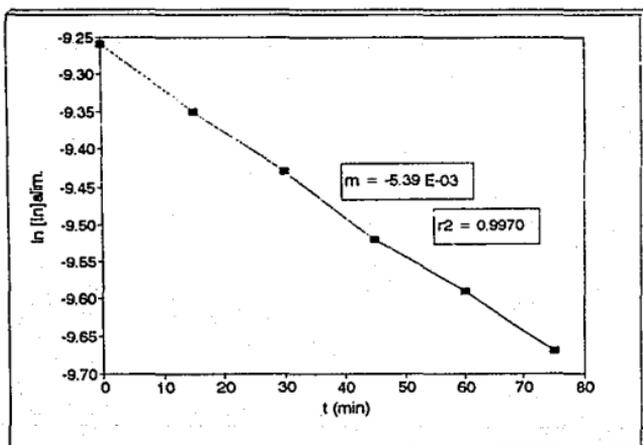


Fig. 4.25 Sistema con membrana. Permeabilidad de la membrana.

5. ANALISIS Y DISCUSION DE RESULTADOS

5.1 Medio HCl

5.1.1 Extracción

5.1.1.1 Relaciones cualitativas

Pueden obtenerse conclusiones respecto a la cuantitatividad de las extracciones en los sistemas estudiados, ya que dentro del intervalo de concentraciones de ácido empleadas, ésta aumenta con el incremento de la concentración del medio y el incremento en la concentración del extractante (figs.4.11-4.14). Además se observa que la trialquilamina terciaria Adogén 364 es mejor extractante del Indio que la sal cuaternaria Aliquota 336 en cualquier medio.

En cuanto al disolvente empleado en las experiencias, keroseno, mostró porcentajes de extracción superiores respecto a tolueno y o-xileno (fig.4.10).

También se observó que el equilibrio de distribución de la sal metálica se alcanza en intervalos muy cortos de tiempo (fig.4.9).

5.1.1.2 Caracterización de especies

A partir de los gráficos de las figuras 4.13 y 4.14 que muestran el logaritmo del coeficiente de distribución como una función del logaritmo de la concentración analítica del extractante y de acuerdo al desarrollo teórico indicado en el

capítulo 3 sección 3.2.2.1, la caracterización de la especie presente en fase orgánica es posible vía la pendiente de las líneas rectas que se obtienen (ecuación 3.10). Así puede sugerirse la especie $(R_3NH^+)_2InCl_5^{2-}$ (relación 2:1) en medio de HCl 2.2M y la especie $R_3NH^+, InCl_4^-$ (1:1) en HCl 5M para la trialquilamina terciaria Adogén 364. En el caso de la sal de amonio cuaternario Aliquota 336, en medio de HCl 3 y 5M la especie puede ser $R_4N^+, InCl_4^-$.

La veracidad sobre el correcto empleo de este método para determinar la estequiometría del compuesto extraído ha sido objeto de discusiones por varios investigadores (16,48). El descenso en el valor de la pendiente de los gráficos $\log D=f(\log \text{conc. ext.})$ originado por el aumento de la concentración de ácido, causa incertidumbre sobre la interpretación de los resultados.

Por otra parte a partir de los gráficos de las figuras 4.16 a 4.18 que muestran las isotermas de extracción de diferentes sistemas, puede deducirse que la especie presente en la fase orgánica es la que guarda una relación de 2:1 independientemente del medio ácido, resultado que se contrapone al obtenido según los gráficos $\log D=f(\log \text{conc. ext.})$.

En la fig.4.19 se muestra el espectro I.R. de la trialquilamina terciaria Adogén 364. Cuando a esta amina se le transforma en su hidrocloreuro por tratamiento con HCl, de tal forma que se forma el agente extractante, se observa la aparición de la vibración N-H (fig. 4.20) en la región de 2500 a 2600 cm^{-1} . El ambiente químico de la fase orgánica determinará las características de esta vibración siendo posible diferenciar claramente entre el complejo de estequiometría 1:1 y el de 2:1 (49), pues en el primer caso esta banda aparece muy marcada aproximadamente a 3100 cm^{-1} y en el segundo tiene la peculiar forma de un doble pico seguido de un hombro en la región de 2500 a 2600 cm^{-1} . En las figuras 4.21 a 4.23 se muestran los espectros obtenidos de la fase orgánica saturada con Indio a diferentes concentraciones de HCl (1, 4 y 5M respectivamente). Puede

observarse que para todos los medios se aprecia la vibración característica del complejo de estequiometría 2:1. Por otra parte en estas figuras también se observan dos vibraciones en 330 cm^{-1} y 340 cm^{-1} aproximadamente correspondientes a la presencia del grupo InCl_4^- (50).

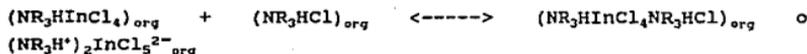
La información proporcionada por la espectroscopía I.R. permite así sugerir que la especie $\text{R}_3\text{NHInCl}_4 \cdot \text{R}_3\text{NHCl}$ se encuentra presente siempre en la fase orgánica independientemente de la concentración del medio ácido.

De esta forma los datos espectroscópicos concuerdan con los obtenidos por medio de las isothermas de extracción, pero se encuentran en discrepancia con los obtenidos en los estudios a nivel de trazas (gráficos $\log D = f(\log (\text{R}_3\text{NHCl}))$).

Hay que señalar que las condiciones en que se efectúan los diferentes métodos difieren en cuanto a la concentración de la sal metálica inicial presente en fase acuosa. En el caso de los gráficos $\log D = f(\log(\text{extractante}))$ es el extractante quien se encuentra en exceso respecto al catión metálico, el cual está a nivel de trazas, mientras que en el caso de las isothermas de extracción, la sal metálica supera por varias veces la concentración del extractante en fase orgánica.

Así los resultados se explican con base al hecho de que no es necesaria la extracción de la misma especie cuando al metal se le encuentra a nivel de trazas que cuando se le encuentra a concentraciones muy superiores.

Además para ser consistentes con los resultados obtenidos por los diferentes métodos, definitivamente resulta incorrecta la postulación de la especie que guarda la relación 2:1 de la forma $(\text{R}_3\text{NH}^+)_2\text{InCl}_5^{2-}$, siendo más correcto el describirla de la manera $\text{R}_3\text{NHCl} - \text{R}_3\text{NHInCl}_4$ (49). Esta reacción parecería no ocurrir en el caso de las sales cuaternarias de amonio y quizás sea dependiente de la constante dieléctrica orgánica o en menor grado de la estructura y solvatación de las especies. (51)

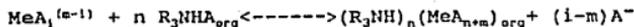


De esta forma el elucidar cual es la estequiometría de la especie de Indio extraída a partir de los medios de HCl no es tarea sencilla más aún cuando parece ser que la naturaleza de dicha especie depende del tipo de agente extractante, la concentración a la que se le emplea, el tipo de disolvente empleado(48), la concentración del medio ácido y la relación entre las concentraciones de la sal metálica y el extractante.

5.1.1.3 Hipótesis para la interpretación de los resultados

Una postura para explicar la variación del valor de las pendientes de las figs.4.13 y 4.14, consiste en tomar en cuenta los posibles complejos de In(III) presentes en la fase acuosa. Al asumir esto, las expresiones del capítulo 3 sufren algunas modificaciones.

Considérese el equilibrio general señalado por la ecuación (3.3):



o bien expresado de la forma:



Al definirse el coeficiente de distribución condicional D' como:

$$D' = \frac{(R_3NHA)_n (MeA_{n+m})_{org}}{(Me)'} \quad (5.2)$$

y definirse $\alpha_{Me(A)} = \sum \beta_i(A)^i$ (5.3) donde $\beta_0 = 1$ puede deducirse:

$$\log D' = \log D - \log \alpha_{\text{Hc(A)}} \quad (5.4)$$

Al hacer uso de (3.9) en esta expresión y utilizando (5.3):

$$\log D' = \log K_E + m \log(A^-) + (m+1) \log \gamma_{\text{HcAm}} + n \log (R_3\text{NHA})_{\text{org}} - \log \sum \beta_i(A^-)^i \quad (5.5)$$

A partir de (5.5) puede observarse la variación que existe en la pendiente de los gráficos $\log D$ vs. $\log (R_3\text{NHA})$ dado que:

$$\frac{dn}{d(A^-)} = \frac{\sum (i-m)\beta_i(A^-)^i}{(A^-)\sum \beta_i(A^-)^i \cdot 2.3 \log (R_3\text{NHA})_{\text{org}}} \quad (5.6)$$

Si bien es esta una relación compleja, muestra que la pendiente, y por lo tanto el número de moléculas de extractante que participan en el equilibrio de distribución, depende de la concentración del medio ácido, la concentración de extractante utilizado y las especies de In presentes en la fase acuosa.

Un análisis detallado de la ecuación (5.6) muestra que si en fase acuosa predominan los complejos catiónicos la $dn/d(A) > 0$, si es el complejo neutro $dn/d(A) = 0$ y si son los complejos aniónicos $dn/d(A) < 0$. Este hecho hace pensar en la presencia de un máximo en el valor de n , el número de moléculas de la sal de la amina que participan en el equilibrio de distribución, en el momento en que es extraído el complejo neutro. Así no podrá sobrepasarse este valor de n pero sí podrá ser menor.

De esta forma, el comportamiento del valor de las pendientes de los gráficos de la fig.4.13 es consistente con el hecho de que el valor máximo de n se esperaría cuando predomine principalmente la especie InCl_3 ($0.1M < \text{HCl} < 3M$) para posteriormente decrecer conforme a la aparición de los complejos aniónicos ($3M < \text{HCl} < 5M$) de acuerdo con lo indicado en la sección 3.1.2.1.

La presencia de este máximo en el valor de la pendiente de los gráficos $\log D = f(\log \text{conc. ext.})$ puede ser consecuencia del cambio

de mecanismo de la reacción de extracción (adición por intercambio aniónico) originado por las especies metálicas presentes en fase acuosa.

En este punto podría pensarse que a partir de (3.9) pudo haberse hecho directamente la derivación y llegar a un resultado un poco diferente a (5.6). Al proceder de esta forma el resultado que se obtendría:

$$\frac{dn}{d(A^-)} = \frac{-m}{(A^-) 2.3 \log (R_3NHA)_{org}}$$

señalaría un decremento en el valor de la pendiente conforme aumenta la concentración de ácido de tipo hiperbólico creciente, lo que no se observó en los resultados experimentales (fig.4.15).

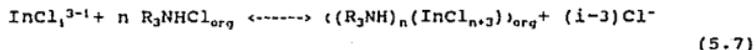
Por supuesto resulta factible que el intervalo de concentraciones estudiado resulte ser demasiado estrecho para obtener conclusiones acertadas pero la falta de consideración de las especies en fase acuosa puede conducir a una explicación incompleta de los fenómenos ocurientes durante el proceso de distribución, pues el hecho de que dichas especies influyen sobre la extracción se observa en el marcado decremento de la cuantitatividad cuando se pasa de HCl 2.2M a HCl 3M (fig.4.11).

Por otra parte se ha observado que la extracción de metales por aminas de disoluciones de HCl presenta un máximo en las curvas de extracción (38). El máximo de extracción parece encontrarse a concentraciones cercanas a 9M de HCl. El descenso en la extracción a concentraciones superiores se considera ocasionado por la extracción preferencial del ácido, probablemente como HCl_2^- . Es por esta razón que generalmente la extracción de metales de soluciones de cloruros alcalinas es mayor que de las ácidas.

Desafortunadamente no fué posible llevar a cabo las experiencias en medios más concentrados de HCl por lo que no se vió este máximo. Algunos ensayos efectuados con LiCl en lugar de

HCl mostraron los mismos porcentajes de extracción para concentraciones iguales de cloruros dentro del intervalo estudiado.

Sin embargo, de acuerdo con el equilibrio señalado por la ecuación (3.3) aplicada a nuestro sistema de estudio:



la variación del coeficiente de distribución con el cambio en la concentración de ácido:

$$D = \frac{K_E (\text{R}_3\text{NHCl})_{org}^n}{(\text{Cl}^-)^{i-3}} \quad (5.8)$$

predice que D tenderá a aumentar cuando $i < 3$ (InCl_2^+ , InCl_3^+),

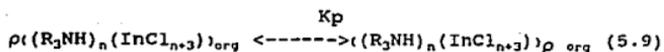
alcance su valor máximo en $i = 3$ (InCl_3), y entonces el coeficiente de distribución sea independiente de (Cl^-) , y que D decrezca cuando $i > 3$ (InCl_4^- y demás complejos aniónicos).

Como se observa en las figs. 4.13 y 4.14, este comportamiento predicho no se observa. La explicación a ello puede encontrarse en dos factores: 1) No considerar la variación de los coeficientes de actividad de las especies en estos medios concentrados, y 2) discriminar la formación de asociados moleculares en la fase orgánica.

Para sustentar lo anteriormente dicho, en la literatura se reporta que la actividad del ion cloruro $a_{\text{Cl}^-} = 4$ y 6 para $C = 5$ y 7 mol/l (52), por lo que se esperaría un decremento en D con el aumento en (Cl^-) menor al predicho por la ecuación (5.8).

En lo que respecta al segundo punto, la formación de agregados en fase orgánica, dado que se tratan con equilibrios de asociación iónica en solventes de baja constante dieléctrica, no es de extrañar que estos fenómenos ocurran.

Así, el equilibrio señalado en la ecuación (5.7) debe también considerar el proceso:



de tal forma que la ecuación (5.8) se transforma en:

$$D = \frac{K_E' (R_3NHCl)_{org}^n}{a_{Cl}^{1-n}} \quad (5.10)$$

en donde se observa que el equilibrio indicado en (5.9) ocasiona un aumento en la constante de extracción, K_E' , (de acuerdo con el valor de K_p), lo que se traduce en un aumento en el coeficiente de distribución D.

Hasta el momento la explicación a los resultados obtenidos ha tenido que realizarse con base en varias hipótesis de carácter teórico cuya verificación es necesaria.

Sin embargo, la complejidad en el manejo de todos los equilibrios simultáneos (formación de complejos metálicos en fase acuosa, extracción del ácido del medio, extracción del catión metálico, polimerización en fase orgánica), hace necesario el empleo de técnicas que permitan el estudio de la variación del coeficiente de distribución en función de la concentración del ácido considerando todos los fenómenos posibles al mismo tiempo. Una forma de abordar este problema consiste en el empleo de programas numéricos que complementen a los métodos gráficos. La utilidad del programa LETAGROP (53) radica en la posibilidad que con él se tiene de hacer esto. Así, un análisis de los resultados por medio de este programa es recomendable para sustentar cualquiera de las hipótesis.

5.1.2 Reextracción

Mediante los polarogramas que se muestran en la fig 4.24 se realizó el gráfico de la fig. 5.1.

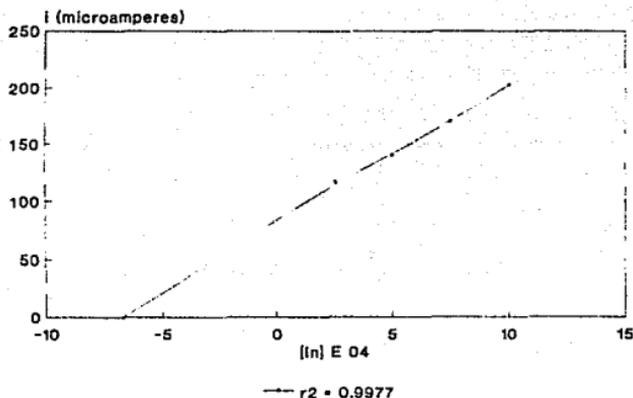


Fig.5.1 Método de adiciones estándar para la determinación de la conc.de In en la fase de reextracción (acetato de sodio 0.5M)

De acuerdo con el método de adiciones estándar, la intersección de la recta experimental con el eje de las abscisas representa el negativo de la concentración del problema. Así en este caso $(In)_{f.ac.} = 0.6724 \times 10^{-4}$ M que representa al 79.10% de la concentración de Indio en la fase orgánica.

Para este mismo experimento la concentración de Indio determinada por A.A. fué de 0.6698×10^{-4} M que representa al 78.8% de la concentración en fase orgánica.

Comparando los resultados obtenidos por espectrofotometría y por electroquímica se observa que los valores son muy similares.

Hay que señalar que estos resultados corresponden al caso de la reextracción con acetato de sodio 0.5 M (sección 4.3.2.2.2).

El empleo de otros agentes (Tabla 4.2) mostró que el tratar a la fase orgánica con agua o acetilacetona 0.1 M proporciona una mejor manera de reextraer al catión. El agua presenta la ventaja respecto a la solución de acetilacetona de ser más económica, pero con fines de selectividad en la reextracción, podría pensarse en la acetilacetona como una opción interesante.

5.2 Medio H_2SO_4

Como se señaló en 4.3.2.3 no se observó la extracción de Indio en este medio ácido en el intervalo de concentraciones de 1-3M.

Puesto que en la literatura se encuentran reportadas constantes globales de formación de complejos de In(III) con sulfatos (54), la explicación de los resultados obtenidos se buscará sin poner en duda la existencia de dichos complejos de Indio en disolución acuosa.

Primeramente habría que señalar que en la extracción de un ácido por una amina mediante una reacción de adición, el anión de la sal se encuentra unido al ácido. Ya que el anión es el que participa en la extracción de complejos aniónicos o moléculas neutras de sales metálicas, un incremento en la extracción del ácido tiene un efecto adverso en la extracción de otros complejos en disolución. Se ha observado que la competencia del ácido extraído por la sal de la amina es mayor, entre más nucleofílico es el anión. De acuerdo con esto, la extracción de sales metálicas de disoluciones ácidas que tienen aniones fuertemente nucleofílicos (carga > 2) será efectiva solamente si la concentración del anión es suficientemente baja, esto es, cuando la sal de la amina se encuentra enlazada al ácido solamente en pequeña proporción (55). La extracción de sales metálicas de disoluciones ácidas con aniones menos nucleofílicos (carga < 1 o igual a uno) puede proceder, por el contrario, incluso si la concentración del ácido en la fase acuosa es relativamente alta, ya que en dicho caso la competencia del ácido por la sal de la

amina es muy débil.

La razón más importante del incremento de la constante de extracción del ácido con el incremento del radio del anión es el decremento de la energía de hidratación de los aniones, por lo que su transferencia de la fase acuosa a la orgánica se ve facilitada (56). Así en la mayoría de los sistemas reportados las diferencias en la energía de hidratación de los aniones individuales parece ser el factor más importante que determina la extracción relativa de diferentes ácidos con aminas.

Otra explicación alterna a la ausencia de extracción es que ésta fuera originada por impedimentos de tipo estérico entre las cadenas alquilo de estas aminas y los voluminosos aniones con sulfatos. Evidencia sobre esta suposición puede ser el hecho de que las aminas primarias son capaces de extraer un mayor número de elementos a partir de disoluciones de sulfatos que las aminas terciarias (37).

Por otra parte si se considera que la energía electrostática de formación de la sal en fase orgánica es directamente proporcional a e^2/r , donde e son las cargas del anión y el catión y r es la distancia entre ellos, se observa que esta magnitud decrece cuando la distancia entre el catión y el anión se incrementa. Ya que $r = r^+ + r^-$, donde r^+ es el radio del catión amoniacal substituído y r^- es el radio del anión metálico complejo a ser extraído, es claro que si el radio del anión se incrementa, la energía de formación de la sal decrece. De esta forma si se comparan las extracciones de sales metálicas en medio HCl y H₂SO₄, puede esperarse una mayor estabilidad de la sal en fase orgánica en el primero de estos ácidos. Así posiblemente la energía de estabilización del producto en fase orgánica pareciera no ser suficiente para que se efectúe la extracción del complejo metálico en estos medios.

Sin embargo, sea cual sea la razón de la extracción nula del Indio en medio de H₂SO₄, la necesidad de más evidencia experimental es requerida para soportar cualquiera de las teorías

posibles.

5.3 Medio HNO_3

Como se mencionó en la sección 4.3.2.4, el In(III) no se extrae de este medio ácido en el intervalo de concentración de 1 a 4 M.

Al contrario de lo que ocurre en ácido sulfúrico, no puede esperarse que la competencia de la extracción del HNO_3 sea un factor involucrado en este comportamiento (ya que la carga del anión = 1), ni lo sean tampoco impedimentos de tipo estérico, pues los aniones NO_3^- y Cl^- tienen radios similares (1.89 y 1.81 Angstroms, respectivamente (57)).

Por lo anterior expuesto, cabría suponer ahora que la explicación a la ausencia de extracción ha de buscarse en la forma en que se encuentra el Indio(III) en disolución acuosa.

Dado que en la literatura no se reportan complejos de dicho catión con nitratos, y que las sales metálicas de ellos son en general bastante solubles, posiblemente al metal se le encuentre libre en fase acuosa cargado positivamente, y debido a la naturaleza electrostática del proceso de extracción, donde la sal de la amina que participa como extractante tiene carga positiva, la asociación resulta imposible y por ende, también la extracción.

5.4 Sistema con membrana

A partir del gráfico de la fig.4.25 y de acuerdo con el marco teórico desarrollado en 3.3.1 se procederá al cálculo de la permeabilidad de la membrana (P) según la ecuación (3.18) aplicada al sistema estudiado en 4.3.2.5:

$$\ln (I_n) = \ln (I_n)_0 - P (Q/V) t$$

en donde $Q = 17.35 \text{ cm}^2$

$$V = 250 \text{ ml}$$

y según la fig.4.22: $- P (Q/V) = -5.39 \times 10^{-3}$

Por lo que finalmente $P = 7.78 \times 10^{-2} \text{ cm/s}$

Aunque en forma aislada este resultado parecería indicar poco, el conocimiento de la permeabilidad de la membrana hacia diferentes cationes proporciona una técnica potencial interesante para realizar la separación de ellos cuando se encuentran en mezclas. Ya que este parámetro permite evaluar el grado de funcionamiento del sistema bajo ciertas condiciones experimentales, es posible también utilizarlo como medida para la optimización del mismo.

Así, en primera instancia, se observa que el sistema de extracción propuesto puede ser una opción conveniente para realizar posteriores estudios sobre él.

6. CONCLUSIONES

1) La extracción de In(III) a partir de medios concentrados en HCl (1-5M) se ve favorecida con el aumento en la concentración del ácido y la concentración de extractante. De esta forma, bajo las condiciones experimentales, el 98% de In(III) puede ser extraído a partir de HCl 5M cuando se utiliza Adogén 364 al 2% en keroseno.

2) Al utilizarse la sal cuaternaria de amonio en lugar de la amina terciaria, los rendimientos de la extracción, para una determinada concentración de ácido, se ven disminuídos.

3) La reextracción del catión es posible mediante el simple tratamiento de la fase orgánica con agua o con una agente complejante como lo es la acetilacetona (0.1 M) o el acetato de sodio (0.1M, pH=7).

4) El sistema de extracción ofrece posibilidades para estudios posteriores sobre una membrana líquida soportada. El coeficiente de permeabilidad encontrado cuando se utilizó como disolución de alimentación InCl_3 10^{-4} M en HCl 5M, disolución de reextracción acetato de sodio 0.25M y el soporte sólido de la membrana impregnado con Adogén 364 al 5% en keroseno fué de $7.78 \times 10^{-2} \text{cm/s}$.

5) Los resultados experimentales indican que la naturaleza de la especie presente en fase orgánica depende del tipo de agente extractante empleado (amina terciaria o sal cuaternaria de amonio), su concentración, el tipo de disolvente, la concentración del medio ácido y la relación de concentraciones entre la sal

metálica en fase acuosa y el extractante.

6) En el caso de los medios HNO_3 (1-4 M) y H_2SO_4 (1-3 M) se encontró una extracción nula del catión independiente de la concentración del ácido y del extractante (0.5-5% v/v).

7. Perspectivas

El estudio de la recuperación de In(III) se encuentra aún en desarrollo. El encontrar condiciones adecuadas para la extracción y recuperación selectiva del metal, representan objetivos que deberán ser cubiertos a futuro si se quiere disponer de un buen método de separación de este importante elemento.

A continuación se sugieren algunas líneas de investigación que se considera deberán seguirse en futuras investigaciones para poner a punto la extracción selectiva y exacta de In(III), en una primera etapa, a partir de medios concentrados en ácidos minerales:

- 1) Analizar la influencia de otros posibles cationes interferentes en la extracción de In(III).
- 2) Estudiar y optimizar el sistema de membrana líquida soportada.
- 3) Estudiar mezclas sinérgicas o extractantes que permitan extraer cuantitativamente al In(III) de los medios de ácido sulfúrico o mezclas HCl/H₂SO₄.

Si se desea continuar con el estudio formal de los procesos de extracción con aminas y sales cuaternarias de amonio se recomienda:

- 1) Analizar los procesos de polimerización de estos extractantes en la fase orgánica.
- 2) Emplear métodos numéricos (LETAGROP) que permitan el análisis del proceso de extracción considerando simultáneamente todos los equilibrios involucrados.
- 3) Determinar la variación de los coeficientes de actividad de las especies en los medios de estudio.
- 3) Evaluar las constantes de equilibrio condicionales y determinar el valor aproximado de la constante termodinámica.

8. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- 1) Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Fifth Edition. VCH Verlagsgesellschaft. Weinheim, Germany, 1988.
- 2) Kolthoff, Izaak Maurits. Treatise on Analytical Chemistry. Second edition. J. Wiley. New York (1978).
- 3) W.Krajewski y K.Hanusch, Preussag Aktiengesellschaft Metall, US 4666 686, 1987.
- 4) E.Reynolds Jones y A.R.Williams, Hazer Research.Inc USA, CA 1 188 105, 1985.
- 5) R.Perri, Cominco Ltd, CA 1218 237, 1987.
- 6) Wyttenbach, A., Bajo, S. J. Inorg. Nucl. Chem., 41(6), 867 (1979).
- 7) Kuzmin, N.M., Zh. Anal. Khim., 30(10), 1924 (1975); CA 84, 65769.
- 8) Takashima, Y. y Kawazu, K., Mem. Fac. Sci. Kyushu Univ., Ser. C., 5(5), 163 (1966); CA 65, 19356.
- 9) Zolotov, Y.A. y Golovanov, V.Y., Dokl. Akad. Nauk USSR, 191(1), 92 (1970); CA 72, 1370 05.
- 10) Irving, H.M.N.H. y Lewis D., Chem. Sci., 5(5), 208 (1974); CA 81, 17364.
- 11) Charewirz, W.A., Chem. Stosow, 28(3-4), 497 (1984); CA 103, 164 113.
- 12) Yashin, V., Dokl. Akad. Nauk USSR, 274(4), 868 (1984); CA 100, 18 0948.
- 13) Levin, I.S., Zh. Prikl. Khim., 35, 2368 (1962); CA 58, 8675.
- 14) Lacroix, S., Anal. Chim. Acta, 1, 260 (1947); CA 42, 7194.

- 15) Sherif, Sh., *Talanta*, 17(2), 137 (1970); CA 72, 115 325.
- 16) Holland, J. *Inorg. Nucl. Chem.* 26(2), 321 (1964); CA 60, 6268.
- 17) J. *Radioanal. Nucl. Chem.*, 88(2), 193 (1985); CA 102, 173 505.
- 18) Evans, H. y Brook, P.J., *An. Chim. Acta*, 148, 203 (1983).
- 19) Alles, A.J., *An. Chim. Acta*, 134, 321 (1982).
- 20) Aguilar, J.C., Rodríguez de San Miguel, E. y de Gyves, J., *Rev. Afinidad*, en prensa. (1992)
- 21) Good, M.L. y Bryan, S.E., *J. Am. Soc.*, 82, 5636 (1962).
- 22) Smullet W. y Siekiewski, S., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 24, 1651 (1962).
- 23) Good, M.L. y Bryan, S., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 20, 140 (1961).
- 24) Coleman, C., *Industr. and Engng. Chem.*, 51, 1961 (1959).
- 25) Lloyd y Mason, *Nucl. Sci. Abstrs.*, 5920 (1965).
- 26) Crouse, D., *Industr. and Engng. Chem.*, 51, 1461 (1959).
- 27) Ritcey, J. y Ashbrook, A., *Nucl. Sci. Abstrs.*, 24630 (1965).
- 28) Coleman, C., *Industr. and Engng. Chem.*, 50, 1756 (1958).
- 29) Hart, I., US patent. 3, 223, 476. XII.65; *Nucl. Sci. Abstrs.*, 12441 (1966).
- 30) Agett, J., *Nucl. Sci. Abstrs.*, 39362 (1964).
- 31) Churchward, P., US Patent 3, 244, 475. 5.IV.66; *Nucl. Sci. Abstrs.*, 25223 (1966).
- 32) Moore, F., *Analyt. Chem.*, 27, 70 (1955).
- 33) Moore, F., *Analyt. Chem.*, 29, 1660 (1957).
- 34) Blundi, P., *Industr. and Engng. Chem.*, 29, 1119 (1967).
- 35) Crouse, D., US Patent 3, 211, 526. X.65.; *Nucl. Sci. Abstrs.*, 1578 (1966).
- 36) Lucas, M. y Bathellier, A., Note CEA, No. 856, 227. 1966-1967.
- 37) Schmidt, V.S., *Amine Extraction. Israel Program for Scientific Translations. Jerusalem 1971.*
- 38) Ritcey, G.M., *Solvent Extraction. Part I. Elsevier Science Publishers B. V., Netherlands 1984.*
- 39) Sekine, T., *Solvent Extraction Chemistry. Marcel Dekker, Inc. New York 1977.*

- 40) Meares, Patrick. Membrane Separation Processes. Elsevier Scientific Publishing Company. New York (1976).
- 41) Cox, J.A. y Bhatnagar, A., Talanta, 37, no.11, 1037 (1990).
- 42) Guerziero, R., Samin Societa Azionarva Minerio Metallurgica S.P.A., BE 902 890 (1986).
- 43) Guerziero, R., Meregalli, L. y Zhang, X., ISEC Int.Solvent Extr.Conf., Dechama, Frankfurt 1986, p.p. 585-589.
- 44) Danesi, P.R., Chiarizia, R. y Castanyola, A.J., J.Membr.Sci. 14, 161 (1984).
- 45) Manual de Absorción Atómica Perkin-Elmer. U.S.A. (1982).
- 46) Muñoz, M., Fernández, A. y Valiente, M., Chemica Scripta, 29, 191 (1989).
- 47) Coleman, C.F. y coautores, Industr. and Engng.Chem., 50, no.12, 1756 (1958).
- 48) Irving, H.M.N.H. y Damodaran, A.D., Anal.Chim.Acta, 50, 277 (1970).
- 49) Fischer, C. y Wagner, H., J.Inorg.Nucl.Chem., 39, 513 (1977).
- 50) Good, M.L. y Srivastava, S.C., J.Inorg.Nucl.Chem., 27, 2429 (1965).
- 51) Nelson, A.D., Fasching, J.L. y Mc Donald, R.L., J.Inorg.Nucl.Chem., 27, 439 (1965).
- 52) Sella, C. y Bauer, D., Hydrometallurgy, 23, 353 (1990).
- 53) Liem, D.H., Act.Chem.Scand., 25, 1521 (1971).
- 54) Ringbom, A. Formación de Complejos en Química Analítica. Editorial Alhambra, España 1979.
- 55) Shmidt, V.S. y Shesterikov, V.V., Radiokhimiya, 12 (1970).
- 56) Scibona, G. y coautores, J.Inorg. and Nucl.Chem., 28, 170 (1966).
- 57) Muirhead, J. y coautores, Trans.Faraday Soc., 63, 944 (1967).