

1  
290



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO**

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES  
CUAUTITLAN**



**SEPARACION DE LANTANO COMO OXINATO  
POR EXTRACCION LIQUIDO-LIQUIDO**

**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 :**

**FRANCISCO ARROYO GONZALEZ**

**ASESOR: M. EN C. GUADALUPE PEREZ CABALLERO**

**CUAUTITLAN IZCALLI, ESTADO DE MEXICO**

**1993**

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**



## **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

	Pag
INTRODUCCION.....	2
<b>I. GENERALIDADES DE LA EXTRACCION LIQUIDO-LIQUIDO.....</b>	<b>6</b>
1.1.    Introducción.....	6
1.2.    Factores que determinan un proceso de extracción..	8
1.2.1.    Fase orgánica.....	9
1.2.2.    Fase acuosa.....	11
1.2.3.    Condiciones técnicas.....	11
<b>II. FUNDAMENTOS TEORICOS DE LA EXTRACCION LIQUIDO-LIQUIDO....</b>	<b>14</b>
2.1.    Termodinámica de la extracción líquido-líquido....	14
2.1.1.    La ley de distribución.....	14
2.1.2.    Relación de distribución.....	15
2.1.3.    Relación de los volúmenes de las fases....	15
2.1.4.    Extracciones sucesivas.....	17
2.1.5.    Rendimiento en la extracción.....	18
2.1.6.    Extracción y pH.....	19
2.2.    Cinética de la extracción líquido-líquido.....	23
2.2.1.    Velocidad de formación de especies extraíbles.....	23
2.2.1.1.    Quelatos metálicos.....	26
2.2.1.2.    Asociaciones iónicas.....	27
2.2.2.    Velocidad de transferencia de materia....	33
2.3.    Extracción de quelatos metálicos.....	36
2.3.1.    Consideraciones generales.....	36
2.3.2.    Algunos factores que influyen en la extracción de quelatos.....	40
2.3.3.    Factor de recuperación.....	43

2.3.4.	Influencia de agentes enmascarantes en la extracción de quelatos metálicos.....	45
2.3.5.	Separación de cationes metálicos entre sí.....	47
2.3.6.	Clasificación de agentes quelantes.....	50
2.4.	La oxina y sus derivados usados como ligandos extractantes.....	52
III.	LA ESPECTROFOTOMETRIA COMO TECNICA DE CUANTIFICACION.....	57
IV.	PARTE EXPERIMENTAL.....	61
4.1.	Introducción.....	61
4.2.	Equipo.....	61
4.3.	Reactivos.....	62
4.4.	Preparación de soluciones.....	62
4.5.	Metodología.....	64
4.6.	Procedimiento para obtener las curvas de $A=f(c)PHD$ .....	65
4.7.	Procedimiento para obtener las curvas de calibración.....	68
V.	ANALISIS Y DISCUSION DE RESULTADOS.....	70
	CONCLUSIONES.....	82
	APENDICE.....	83
	BIBLIOGRAFIA.....	90

## INTRODUCCION

## INTRODUCCION

Los lantánidos, anteriormente llamados Tierras Raras, han sido materiales estratégicos en el desarrollo económico de países como E.E.U.U., Japón, U.F.S.S. y Francia, por su gran variedad de aplicaciones y usos.

CERAMICA

ALEACIONES	GEOQUIMICA
PETROQUIMICA	IND. NUCLEAR
OPTICA	ELECTRONICA

ALMACENAMIENTO  
DE  
HIDROGENO

México tiene ambientes geológicos, que potencialmente pueden contener minerales con Tierras Raras en cantidades económicamente explotables.

Este trabajo, forma parte de un proyecto global, el cual pretende el desarrollo de métodos de separación y cuantificación analíticos para la determinación de trazas de Tierras Raras (elementos lantánidos), el cual se lleva a cabo en la sección de Química Analítica de la F.E.S. Cuautitlán desde 1985.

Aquí se presenta un estudio sistemático de la separación de una mezcla binaria de  $La^M$  - catión metálico a nivel de trazas, con el objeto de encontrar las condiciones óptimas de separación, tales como pH de extracción, concentración de oxina, fuerza iónica, tiempo y forma de agitación, orden de adición de reactivos, uso de agentes enmascarantes, etc.

\* Este elemento es tomado como representativo del grupo de los lantánidos, debido a que este grupo presenta propiedades fisicoquímicas muy similares.

Tomando como base la información anterior, se planteó un procedimiento de análisis similar al que se seguirá al analizar una muestra real que contendrá a todos los elementos interferentes al mismo tiempo.

Se procede a la separación de trazas de  $\text{La}^{3+}$  a partir de una mezcla multicomponente que simula la matriz de una muestra de acero real (composición Fe 90%, Cu 2%, Zn 2%, Al 0.5%, Mn 5% y La 0.5% aprox.), bajo condiciones óptimas de rendimiento, selectividad y máxima sensibilidad. En base a este conocimiento, se obtiene una curva de calibración por extracción a partir de estándares que contiene la matriz, con cantidades variables y conocidas de  $\text{La}^{3+}$ , obteniéndose una linealidad, de tal forma que se comprueba la ley de Beer.

Se desarrolla un método de separación por extracción líquido - líquido para la separación del lantano, en donde se emplea, como agente extractante, la oxina (8-hidroxiquinoleína) que es un compuesto orgánico, el cual forma complejos con una gran cantidad de elementos metálicos, los cuales son solubles en disolventes orgánicos como cloroformo, tetracloruro de carbono, etc. Se utiliza un agente enmascarante (ácido oxálico) para inhibir algunas propiedades de los elementos puestos en juego.

Se hace uso de la espectrofotometría para la cuantificación de los complejos formados, ya que, es una técnica con buena sensibilidad, rápido, barato y muy confiable.

El trabajo está dividido en 5 capítulos que se describen brevemente a continuación:

Empezamos con una introducción al tema, resaltando los alcances y limitaciones.

El capítulo 1 describe las generalidades de la técnica de extracción líquido - líquido, así como sus modalidades.

En el capítulo 2 se tratan los fundamentos teóricos de la extracción líquido - líquido, resaltando los fenómenos termodinámicos y cinéticos implicados en la técnica de extracción. Se trata la extracción de quelatos metálicos, ya que este trabajo se fundamenta en ello.

En el capítulo 3 describimos la espectrofotometría como técnica de cuantificación, aplicada al estudio de los quelatos metálicos en fase orgánica, así como sus alcances y sus limitaciones.

En el capítulo 4 se mencionan las condiciones de estudio, preparación de reactivos, metodología y procedimientos para la realización de los experimentos.

En el capítulo 5 se realiza un análisis y discusión de los resultados obtenidos.

Se dan las conclusiones del trabajo, así como un apéndice y una bibliografía.

## I. GENERALIDADES DE LA EXTRACCION LIQUIDO - LIQUIDO

## I. GENERALIDADES DE LA EXTRACCION LIQUIDO-LIQUIDO.

### 1.1. Introducción.

El nombre de partición se designa a la distribución de una forma química determinada, generalmente un soluto, entre dos fases. Existen varios tipos de métodos de partición, por lo cual este trabajo se limitará a la partición de un soluto entre dos fases líquidas inmiscibles entre sí y el cual recibe el nombre de extracción líquido-líquido. Según la IUPAC, puede definirse también como "distribución líquido-líquido".(12).

El sistema más interesante es cuando uno de los disolventes es el agua y el otro, un disolvente orgánico no soluble en el agua tetracloruro de carbono, éter, cloroformo, etc.

La principal característica de la extracción líquido-líquido es la diferencia de solubilidad de los solutos entre las dos fases y, las fuerzas puestas en juego se basan en procesos de partición, los cuales comprenden equilibrios de distribución a los que se pueden aplicar relaciones termodinámicas y cinéticas.

La extracción líquido-líquido constituye uno de los métodos más importantes de separación y preconcentración analíticas. Estos procesos son auxiliares en determinaciones cuantitativas y cualitativas, cuando éstas no pueden aplicarse directamente a la muestra.

En la mayoría de los métodos de cuantificación de una especie química, contenida en una muestra, el método de separación para la eliminación de interferencias, es un paso clave para realizar con éxito dicha cuantificación. En el análisis de trazas, ciertos métodos de separación, como por ejemplo, la extracción líquido-líquido, son de gran valor en procesos de concentración previa de

la especie a determinar, cuando el método analítico aplicado no permite la detección de pequeñas cantidades de la misma.

La extracción tiene una larga historia que no detallaremos aquí. Sin embargo, la extracción de sustancias orgánicas data de más de doscientos años y ofrece un interés vigente en química orgánica. En análisis inorgánico su aplicación es relativamente reciente (años 50s), debido a que los métodos están basados en la extracción de quelatos metálicos, que dan la posibilidad de llevar a cabo separaciones extremadamente selectivas.

En un estudio estadístico, realizado entre 1950 y 1970, por Brooks y Smythe, se puede constatar el número de artículos científicos publicados, acerca de los métodos de separación en donde resalta el auge de la extracción líquido-líquido. (3). Ver anexo 1 del apéndice.

En los años 60s, Diamond y Tuck publicaron una clasificación de sistemas de extracción líquido-líquido, la que sirvió como base para posteriores clasificaciones más generales y rigurosas. (5).

La extracción líquido-líquido se ha convertido en los últimos años en uno de los métodos de separación más usados en los laboratorios analíticos, debido a importantes ventajas tales como simplicidad, rapidez, eficiencia y gran campo de aplicación. Se han descrito métodos de separación por extracción para casi la totalidad de los elementos del sistema periódico. La técnica puede llevarse a cabo a toda escala de trabajo: desde el microanálisis a procesos industriales. Además se aplica tanto para macrocomponentes como para trazas de elementos.

Por otro lado, la extracción líquido-líquido se emplea muy a menudo a escala de laboratorio con distintas finalidades:

- como técnica de concentración de trazas.
- con fines separativos.
- para facilitar la determinación analítica, que a veces no es factible o se dificulta en medio acuoso.
- como técnica de preparación y purificación de reactivos.
- como técnica para la determinación de constantes que rigen sistemas químicos.

El principal papel de la extracción líquido-líquido, en la determinación analítica, es la separación de una especie de los demás componentes de la matriz de una muestra, la cual puede ser una aleación, un mineral, material cerámico, roca fosfórica, etc.

#### 1.2. Factores que determinan un proceso de extracción.

En el siguiente esquema, se muestran los diversos aspectos de la partición líquido-líquido. (16).

##### A. Fase orgánica.

- Extractante.
- Diluyente.
- Modificador.

##### B. Fase acuosa.

- Composición.
- pH.
- Presencia de ligandos enmascarantes.
- Presencia de agentes salinos.

##### C. Condiciones técnicas.

- Relación de fases.
- Agitación
  - Duración.

- Intensidad.
- Separación de fases.
- Temperatura.

### 1.2.1. Fase orgánica.

La fase orgánica, en contacto con la acuosa, es la que permite la separación de los solutos sometidos al proceso de extracción. También se le conoce como "disolvente", (22), es inerte, no disociante, y en él se disuelven las sustancias orgánicas no ionizadas, los quelatos metálicos y pares iónicos formados.

Generalmente está compuesta por varias sustancias:

#### a) Extractante.

El extractante es la sustancia activa en la fase orgánica, responsable principalmente, de la transferencia de un soluto de la fase acuosa, formando aductos, quelatos metálicos, etc., previa a la extracción. La cantidad de agente extractante en la fase orgánica es de suma importancia. Regularmente se pone un exceso a la cantidad estequiométrica, teniendo cuidado de no sobrepasar dicha cantidad, ya que se tendrían reacciones secundarias indeseables.

#### b) Diluyente.

El diluyente es el líquido o mezcla homogénea de líquidos en que el extractante es disuelto, junto con el modificador, para formar la fase orgánica.

#### c) Modificador.

El modificador es aquella sustancia disuelta en el disolvente orgánico que ayuda al proceso de extracción y, por lo tanto, mejora las propiedades. Un ejemplo, muy conocido, es el uso de agentes surfactantes.

Además de estos componentes, se debe tener en cuenta, la volatilidad del disolvente y la densidad del mismo con respecto a

la fase acuosa, ya que esto nos da la pauta en la separación de las fases. Una vez hecha la separación de las fases, a la orgánica conteniendo la sustancia extraída, se le llama "extracto". (22).

Otras características importantes que debe poseer un disolvente orgánico para su empleo en un proceso de extracción líquido-líquido son:

- baja solubilidad y reactividad con el agua.
- su punto de ebullición no debe ser excesivamente bajo.
- moderada presión de vapor y viscosidad.
- baja tendencia a formar emulsiones.
- alta estabilidad química.
- preferentemente no debe ser tóxico.

Ver anexo 2 del apéndice.

La presión de vapor y el punto de ebullición del disolvente orgánico afectan considerablemente el proceso de extracción líquido-líquido. Por ejemplo, si ésta presión de vapor es baja a temperatura ambiente existe la posibilidad de inflamación, así como posibles pérdidas del mismo por volatilización durante el proceso de distribución.

La densidad del disolvente es otro parámetro importante a considerar ya que, de ser posible, ésta debe ser mayor a la del agua. En estas circunstancias se favorece la separación de las fases, disminuye notablemente la humedad de la fase orgánica tras el proceso de extracción y se reduce la complejidad de la técnica experimental en un proceso de extracción múltiple. Por otro lado, la viscosidad influye de modo considerable sobre dos factores importantes del proceso de distribución líquido-líquido: agitación y separación de las fases.

### 1.2.2 Fase acuosa.

#### a) Composición.

Ordinariamente, la solución acuosa contiene al soluto a ser extraído y, además puede contener ácidos o bases, sales y raramente sustancias orgánicas. Los componentes de la fase acuosa, aparte del soluto, provienen del tratamiento previo de la matriz y de la adición intencionada para favorecer la extracción.

#### b) El pH.

El pH de la fase acuosa, es muy importante en el proceso de separación, ya que se puede lograr la extracción selectiva de quelatos metálicos. Para mantener el pH constante, generalmente se usan soluciones reguladoras, según sea el sistema de trabajo.

#### c) Presencia de ligandos enmascarantes.

Los ligandos enmascarantes pueden ser agentes complejantes o enmascarantes. Estos son muy importantes cuando se quiere hacer una extracción selectiva de metales, en forma de quelatos. La acción principal de estos agentes, es variar el pH de extracción, y así lograr la separación selectiva. En la formación de pares iónicos generalmente se recomienda la presencia de contraiones voluminosos, y el clorato  $\text{ClO}_4^-$  es el más usado.

#### d) Presencia de agentes salinos.

En la mayoría de los sistemas de extracción, la presencia de agentes salinos es imprescindible para favorecer el paso del soluto a la fase orgánica, generalmente, como quelatos metálicos. Estos agentes salinos, se añaden en gran cantidad para disminuir la actividad del agua y de esta forma favorecer la solvatación.

### 1.2.3. Condiciones técnicas.

#### a) Relación de fases.

La relación de fases (volumen de fase orgánica en relación con el volumen de la fase acuosa) es muy importante en la facilidad

de extracción, ya que intervienen fenómenos cinéticos. La relación es casi siempre de 1.

b) Agitación.

La agitación es una variable que está íntimamente relacionada con el tiempo y la intensidad de la agitación. En la mayoría de los sistemas, el equilibrio se alcanza rápidamente (2-5 min. aprox.) agitando vigorosamente, dependiendo del tipo de agitación (agitación mecánica, manual, etc.).

c) Separación de fases.

En la separación de las fases, que es el objetivo esencial de la extracción, se debe tener cuidado, de que no existan emulsiones, (las cuales son muy difíciles de romper y pueden tardar hasta varios días para desaparecer), así como precipitados.

d) Temperatura.

La temperatura es un factor importante en cualquier método de distribución, pero en general, los procesos de extracción no se modifican sustancialmente entre 18 y 30°C. El principal problema que existe al rebasar el límite superior, es la formación de precipitados y reacciones secundarias indeseables.

**II. FUNDAMENTOS TEORICOS DE LA EXTRACCION  
LIQUIDO - LIQUIDO**

## II. FUNDAMENTOS TEORICOS DE LA EXTRACCION LIQUIDO - LIQUIDO.

### 2.1. Termodinámica de la extracción líquido-líquido.

#### 2.1.1. La ley de distribución.

Esta ley se puede enunciar de la siguiente forma: a una temperatura dada, la relación de las concentraciones en equilibrio (más exactamente, de las actividades) de una sustancia distribuida entre dos disolventes no miscibles, en contacto, es constante. (1). Esta constante se llama constante de distribución. (12).

Para un soluto X distribuido entre dos disolventes (orgánico y acuoso), al alcanzar el equilibrio, tenemos



y, aplicando la ley de acción de masas:

$$K_D = \frac{[X]_{org.}}{[X]_{ac.}}$$

en donde,  $K_D$  es la constante de distribución del compuesto entre el disolvente orgánico y el agua, y los corchetes denotan concentraciones.

A pesar de que la relación,  $K_D$ , es constante (depende sólo de la temperatura y la fuerza iónica) para cada soluto en un sistema de extracción determinado, existen dos factores experimentales que no afectan su valor, pero sí condicionan la proporción de soluto extraído: la cantidad de volúmenes de las fases inmiscibles y el número de veces que se alcanza el equilibrio con porciones "nuevas" de una de las fases. (extracciones sucesivas).

### 2.1.2. Relación de distribución.(20).

La relación de distribución es muy importante en el proceso de extracción. Una especie química (X), puede sufrir interacciones por las demás especies distribuidas en cada fase, lo que trae consigo una desviación aparente de la constante de distribución ( $K_D$ ). Esta interacción da lugar a que la especie de interés se presente en varias formas químicas, y es necesario introducir una cantidad más práctica que describe la extracción, llamada la relación de distribución, D. Esta es una relación estequiométrica incluyendo todas las especies del mismo componente, (iónica, formando complejos, polímeros, etc.), entre las fases.

$$D = \frac{\text{Concentración total en la fase orgánica.}}{\text{Concentración total en la fase acuosa.}}$$

Si conocemos todas las interacciones significantes de las especies distribuidas, es posible evaluar apropiadamente una expresión para D como una función de los parámetros experimentales. Ver 2.1.5. Si nuestra especie de interés no reacciona en cada una de las fases,  $K_D$  se puede reemplazar por D.

### 2.1.3. Relación de los volúmenes de las fases.(28).

Si variamos los volúmenes de las fases ( $V_a$ = fase acuosa y  $V_o$ = fase orgánica), la extracción se favorecerá hacia la fase que aumente su volumen.

Ahora bien, si tenemos  $C_o$  la concentración inicial del soluto en la fase acuosa de volumen  $V_a$ , que se equilibra con un volumen  $V_o$  de un disolvente orgánico inmisible. Cuando se alcanza el equilibrio de distribución, las concentraciones serán, respectivamente,  $C_1$  y  $C_1'$  en las fases y haciendo el balance de materia:

$$C_0 V_0 = C_1 V_a + C_1' V_0$$

y la constante de distribución será:

$$D = \frac{C_1'}{C_1}$$

Si sustituimos  $C_1'$  en la expresión anterior, tenemos:

$$C_0 V_0 = C_1 V_a + D C_1 V_0 = C_1 (V_a + D V_0)$$

Así, podemos calcular la concentración que queda en la fase acuosa

$$C_1 = C_0 \frac{V_0}{V_a + D V_0}$$

Por otro lado, si dividimos el numerador y denominador por  $V_0$ , definiremos el parámetro  $r$ , que es la relación entre los volúmenes:

$$C_1 = C_0 \frac{1}{1 + D r}$$

$$\text{donde } r = \frac{V_0}{V_a}$$

Finalmente, si los volúmenes son iguales  $V_a = V_0$ ,  $r=1$  y la última expresión quedará:

$$C_1 = C_0 \frac{1}{1 + D}$$

Esta ecuación es muy importante, porque, generalmente se trabaja con volúmenes iguales en los sistemas de extracción.

#### 2.1.4. Extracciones sucesivas.

Al realizar extracciones sucesivas, se tiene una mayor cantidad de constituyente extraído, que al emplear una sola extracción con el mismo volumen de fase orgánica. (21).

Por ejemplo; si se considera un constituyente que se encuentra en una fase acuosa de volumen  $V_a$ , el cual se extrae con un volumen  $V_o$  de un disolvente orgánico, y se extrae el 80% del constituyente, dejando un 20% en la fase acuosa. Nuevamente la fase acuosa se agita con una porción  $V_o$  del disolvente nuevo, esta segunda extracción sacará el 80% del 20% que había quedado. Por lo que combinando los dos extractos del disolvente orgánico contendrán el 96% del constituyente y en la fase acuosa estará quedando solo un 4%. Si continuamos el proceso, llegará un momento en que el constituyente estaría en la fase acuosa en un nivel despreciable.

Por lo tanto, se cuenta con una expresión matemática para encontrar la fracción retenida en la fase acuosa, y de esta forma conocer la fracción extraída:

$$\text{Fracción retenida} = \frac{N_a}{N_{\text{Tot.}}} = \left[ \frac{1}{1 + D V_o/V_a} \right]^n$$

donde  $V_a$  es el volumen de la fase acuosa y es fija, y  $V_o$  es el volumen del disolvente orgánico utilizado en cada una de las extracciones sucesivas,  $N$  es el número de extracciones y  $n$  es el número de milimoles.

### 2.1.5. Rendimiento en la extracción.

Si el rendimiento de la extracción, lo representamos por, R, y lo podemos definir como la fracción o porcentaje de la cantidad total del soluto A extraída en la fase orgánica, Q, en relación con la cantidad total de soluto puesta en juego, Q', que se encuentra inicialmente en la fase acuosa, tenemos:

$$R_A = \frac{Q_A}{Q'_A} (100)$$

Por otro lado, si relacionamos volúmenes y concentraciones, al extraer de una disolución acuosa ( $V_a$ ) un soluto de concentración  $C_o$ , con un volumen  $V_o$  de un disolvente inmisible; cuando se alcanza el equilibrio, queda una concentración  $C_1$  en la disolución acuosa y  $C'_1$  en la fase orgánica. El factor de recuperación o rendimiento de la extracción será

$$R = \frac{\text{milimoles fase orgánica}}{\text{milimoles iniciales}} = \frac{C'_1 V_o}{C_o V_a} = \frac{C'_1 V_o}{C_1 V_a + C'_1 V_o}$$

y, relacionando, R, con las concentraciones en la fase acuosa:

$$R = \frac{\text{milimoles separados de fase acuosa}}{\text{milimoles iniciales}} = \frac{C_o V_a - C_1 V_a}{C_o V_a} = 1 - \frac{C_1}{C_o}$$

si se tienen diferencias de volúmenes:

$$R = 1 - \frac{1}{1 + D r} = \frac{D r}{1 + D r}$$

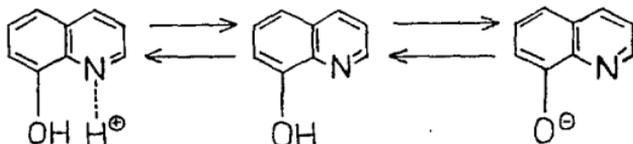
Finalmente, si se han realizado N extracciones sucesivas con n volúmenes iguales del disolvente orgánico inmiscible, la expresión para R queda:

$$R = \frac{C_0 - C_n}{C_0} = 1 - \left[ \frac{1}{1 + D r} \right]^n$$

Las expresiones algebraicas entre la relación de distribución y el rendimiento de la extracción, son importantes pues relacionan un concepto teórico con la realidad práctica, no son inmediatas, y, por lo tanto, difíciles de visualizar claramente, lo que hace difícil encontrar relaciones prácticas entre los parámetros que influyen en la extracción (r y n) con R. De ahí que, normalmente, las condiciones de extracción se seleccionan por optimización experimental o por condiciones semi empíricas. (28).

#### 2.1.6. Extracción y pH. (4).

Consideremos el caso que nos ocupará en este trabajo. La 8-hidroxiquinoleína (oxina), que es una sustancia anfótera: tiene un grupo ácido (-OH) y un grupo básico (N piridinico) y tiene los siguientes equilibrios:



que se pueden representar como:



Tomando al ion oxinio ( $\text{H}_2\text{Ox}^+$ ) como un ácido dibásico, cuyas constantes de disociación son:

$$K_1 = \frac{(\text{HOx})(\text{H}^+)}{(\text{H}_2\text{Ox}^+)} = 10^{-5.0} \quad \text{p}K_1 = 5.0$$

$$K_2 = \frac{(\text{Ox}^-)(\text{H}^+)}{(\text{HOx})} = 10^{-8.7} \quad \text{p}K_2 = 8.7$$

La única especie soluble (extraíble) en cloroformo de la disolución acuosa es la HOx, sin disociar. Por lo tanto, la relación de distribución, D, está dada por:

$$\begin{aligned} D &= \frac{[\text{HOx}]_{\text{org.}}}{[\text{HOx}]_{\text{ac.}} + [\text{H}_2\text{Ox}^+] + [\text{Ox}^-]} = \frac{K_D}{[\text{HOx}]_{\text{ac.}} \left[ 1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_1} + \frac{K_2}{[\text{H}^+]} \right]} \\ &= \frac{K_D}{1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_1} + \frac{K_2}{[\text{H}^+]}} \end{aligned}$$

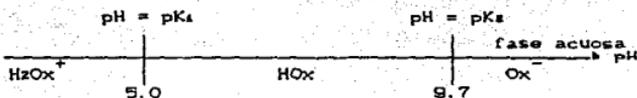
Como el valor de la constante de distribución en cloroformo es 720

$$K_D = \frac{C_{\text{HOx}}^{\text{org.}}}{C_{\text{HOx}}^{\text{ac.}}} = 720$$

Finalmente, se obtiene:

$$D = \frac{720}{1 + \frac{[\text{H}^+]}{10^{-5.0}} + \frac{10^{-9.7}}{[\text{H}^+]}}$$

En un diagrama de zonas de predominio:



En base a este diagrama de zonas de predominio, en la fase acuosa, en función del pH, veremos que:

A  $\text{pH} < \text{p}K_1$  la especie dominante es el catión oxinico no extraíble. Su proporción aumenta con la  $[\text{H}^+]$ , y  $K_D$  disminuye.

$$D = K_D \frac{1}{1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_1}} \approx K_D \frac{K_1}{[\text{H}^+]}$$

Introduciendo logaritmos:

$$\log D = \log K_D K_1 + \text{pH}$$

y es la ecuación de una recta, con pendiente +1.

A  $pK_1 < pH < pK_2$ , la especie predominante es la oxina sin disociar; por lo tanto:

$$D = K_D \quad \text{y} \quad \log D \approx \log K_D$$

la representación corresponde a una recta paralela al eje de pH.

A  $pH > pK_2$  la especie predominante es el ion oxinato, no extraíble.

Su proporción aumenta al disminuir la  $[H^+]$ , en este caso;

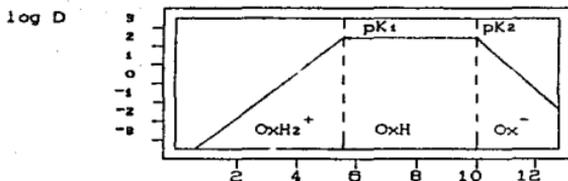
$$D = K_D \frac{1}{1 + \frac{K_2}{[H^+]}} \approx K_D \frac{[H^+]}{K_2}$$

introduciendo logaritmos:

$$\log D = \log K_D / K_2 - pH$$

es la ecuación de una recta con pendiente -1.

Gráficamente, se comporta de la siguiente manera:



De la gráfica, se observa que, a valores de pH comprendidos entre 5.5 y 9.7 la extracción es más favorable.

En el anexo 3 del apéndice, se muestra la variación de la relación de distribución de 8-quinolínol (oxina) con el pH. (15).

## 2.2. Cinética de la extracción líquido - líquido.

El tratamiento termodinámico de la extracción líquido-líquido solo considera el equilibrio de la extracción, pero no el tiempo en que se alcanza dicho equilibrio. En este momento, es oportuno analizar los factores que determinan este equilibrio.

La extracción involucra procesos químicos y de transferencia de masa a través de la interfase entre los líquidos. La cinética global depende de dos etapas:

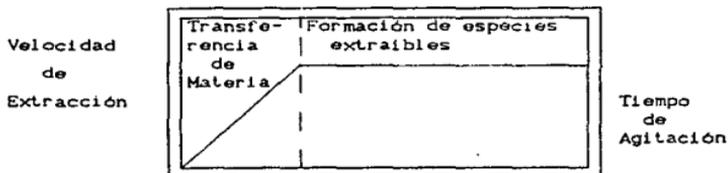
- 1) Formación de las especies a extraer.
- 2) Transferencia de materia entre las dos fases.

La extracción es determinada por el proceso más lento. Este proceso casi siempre es la formación del complejo a extraer.

Del estudio cinético, se puede deducir el mecanismo de extracción y, en particular, la naturaleza química del complejo que se extrae.

### 2.2.1. Velocidad de formación de especies extraíbles.

En la mayoría de los sistemas de extracción, la agitación juega un papel muy importante; si tenemos una agitación vigorosa, la velocidad de extracción de un soluto aumenta considerablemente al paso del tiempo. Esto se representa en la siguiente figura.



En la extracción líquido-líquido se consideran procesos químicos, de transporte de materia de las diversas formas en que se encuentra el soluto en las dos fases y las interacciones químicas que puedan suceder en el proceso de extracción. Si las interacciones químicas son lentas, esto influye en gran medida, en la velocidad de extracción.

Antes de llevarse a cabo la transferencia de materia, tienen lugar varios procesos previos, dos de los cuales, se mencionan a continuación:

- Interacción soluto-disolvente, los cuales pueden ser, deshidratación, solvatación, etc.
- Reacciones químicas, como son: ácido-base, reacciones redox, formación de complejos, asociaciones iónicas, polimerización, etc., provocadas por la naturaleza de las fases o por la presencia de agentes químicos (buffers, ligandos, agentes enmascarantes, etc.).

Por otro lado, de acuerdo con el comportamiento del soluto en el sistema de extracción, pueden suceder dos cosas:

- Que el soluto esté en la misma forma química en ambas fases. En este caso, sólo procesos de deshidratación y solvatación pueden afectar a la velocidad de extracción. Este es el caso de la extracción de sustancias moleculares.
- Que el soluto se encuentre en diferentes formas químicas en ambas fases. Esto es, que ocurran una o varias reacciones químicas en el curso de la extracción, además de los fenómenos de deshidratación y solvatación. Si cualquiera de estos procesos es lento, éste será el que controle la cinética de la extracción.

Finalmente, veremos algunas generalidades sobre la velocidad de formación de especies extraíbles:

- La extracción de especies por formación de pares iónicos es casi siempre rápida. Solo en ciertos casos, la lentitud de solvatación de ciertos iones provoca que el proceso sea lento e influenciado por un gran número de variables. Muchos investigadores recomiendan, en estos casos, calentar (incluso hervir) antes de proceder a la extracción.

- Solo en contados casos, la velocidad es lenta. Esto ocurre generalmente en la extracción de quelatos metálicos.

- La velocidad de extracción disminuye, a medida que la concentración del ligando y del catión metálico disminuyen.

- Cuando existen agentes enmascarantes (EDTA,  $CN^-$ , oxalatos, etc.), la velocidad de extracción disminuye; esto es debido a que se forman especies cargadas no extraíbles. Los agentes enmascarantes actúan como inhibidores del proceso de extracción.

- En algunos sistemas, la presencia de ciertos ligandos pueden favorecer la cinética de la extracción, debido a la estructura química del mismo.

- La naturaleza del disolvente empleado juega un papel muy importante en la cinética de la extracción y, por lo tanto, en la optimización del sistema de extracción. En este sentido, es deseable que el disolvente sea totalmente inmisible, inerte y, lo más importante, que no forme emulsiones.

- El pH de la fase acuosa afecta la formación del complejo y, por lo tanto, la velocidad de extracción.

- La temperatura es otra variable importante en la velocidad de formación de las especies a extraer.

Generalmente, las especies que se forman en los sistemas de extracción son: quelatos metálicos, pares iónicos y aductos. A continuación, daremos un bosquejo de los quelatos metálicos y pares iónicos, para posteriormente, tratar los primeros individualmente, ya que, nuestro trabajo experimental se fundamenta en ello.

### 2.2.1.1. Quelatos metálicos. (28);

La velocidad de formación de los quelatos metálicos, casi siempre, es lenta. Veamos algunos ejemplos:

a) El equilibrio de extracción de Be(II) Y Fe(III) con tencitrifluoroacetona (HTTA) se alcanza después de al menos cien y doce horas de agitación, respectivamente.

b) La extracción de ciertos iones metálicos ( $Cr^{3+}$ ,  $Mo^{6+}$ ,  $W^{6+}$ ) por formación de quelatos es casi siempre lenta por la propia naturaleza del ion.

c) La extracción de ciertos ditizonatos ( $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ , etc.) y oxinatos ( $Al^{3+}$ ,  $Pd^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ , etc.) es lenta y depende en gran medida de las condiciones experimentales.

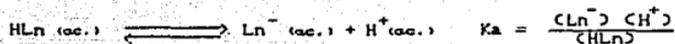
La extracción de un catión metálico, por formación de su quelato  $ML_n$  a partir de disoluciones orgánicas del ligando, ocurre en cuatro etapas:

#### 1. Transferencia del ligando a la fase acuosa



Este, no es un proceso lento en la mayoría de los casos y, por lo tanto, en general no va a determinar la cinética de la extracción.

## 2. La disociación del extractante en fase acuosa



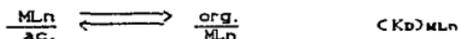
Esta etapa siempre es rápida, y prácticamente, en ningún caso controla la velocidad del proceso.

3. La reacción entre el acuo-complejo metálico y el ligando, es casi siempre la etapa crítica del proceso de extracción, cuando este es lento. En realidad se trata de una reacción de sustitución sucesiva de ligandos o de desplazamiento.

El pH de la disolución acuosa puede ser un factor decisivo en la velocidad de extracción de cationes metálicos que tengan tendencia a hidrolizarse o polimerizarse.

En la extracción de ditizonatos metálicos, se demuestra experimentalmente que, la velocidad de extracción es proporcional a las concentraciones de ion metálico en la fase acuosa y, ligando en la fase orgánica e inversamente proporcional a la concentración protolítica. (10).

4. La extracción del quelato no es una etapa lenta más que en un número reducido de caso, en los que procesos de solvatación son los que controlan la velocidad.



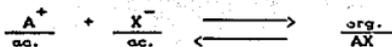
### 2.2.1.2 Asociaciones iónicas.

Si bien, en la formación de pares iónicos, las fuerzas de atracción son físicas, en contraste a las fuerzas químicas que envuelve la formación de complejos de coordinación o metálicos; ambos tipos funcionan de acuerdo a la ley de acción de masas. Por

lo tanto, para dos iones  $A^+$  y  $X^-$  que se asocian para formar  $(A^+, X^-)$ , según la ecuación

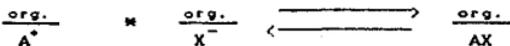


La extracción de pares iónicos se representa de la siguiente manera:



cuya constante de equilibrio  $K_{ext.}$ , rige el proceso de distribución del mismo. En el estudio del proceso global de las asociaciones iónicas se deben considerar otros equilibrios colaterales:

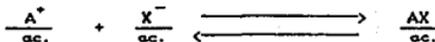
a) Formación del par iónico en la fase orgánica:



y su constante es:

$$Kf)_{org.} = \frac{CAX)_{org.}}{(A^+)_{org.} (X^-)_{org.}}$$

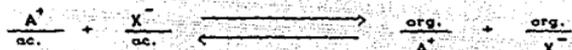
b) Formación de la asociación iónica en la fase acuosa:



y su constante es:

$$Kf)_{ac.} = \frac{CAX)_{ac.}}{(A^+)_{ac.} (X^-)_{ac.}}$$

c) Por lo tanto, se puede definir una nueva constante ( $K_{ext.}$ ) denominada constante de extracción iónica, que corresponde al equilibrio:



Finalmente, se obtiene:

$$K_{ext.} = \frac{CA^+_{org.} CX^-_{org.}}{CA^+_{ac.} CX^-_{ac.}}$$

La existencia y comportamiento de tales complejos fueron predichos por N. Bjerrum. La confirmación y amplificación de la teoría es hecha, en gran parte, por el trabajo de Fuoss y Kraus.(8).

La teoría de Bjerrum, refiere los valores de las constantes de formación del par iónico ( $K_f$ ) a la constante dieléctrica del disolvente  $\epsilon$ , a la temperatura, y al tamaño del ion en cuestión. De este modo

$$K = \frac{4\pi N}{1000} \frac{e^2}{\epsilon KT} Q(b) \quad b = \frac{e^2}{a\epsilon KT}$$

donde N es el número de Avogadro, e es la unidad de carga, K es la constante de Boltzmann, T es la temperatura absoluta,  $Q(b)$  es una función calculable y a es un parámetro empírico, que puede ser interpretado como representativo de la distancia entre los centros de la carga del par iónico cuando están en contacto.

Existen varios trabajos en donde se explica la dependencia de K con respecto a sustancias orgánicas e inorgánicas y sus parámetros.(10, 13, 27, 14.).

El gran desarrollo práctico de la técnica de extracción de

pares iónicos ha suscitado la necesidad de elucidar los mecanismos de estos procesos de extracción. Los estudios realizados sobre los factores que afectan a la cinética de la extracción de pares iónicos puede ser de gran interés en el desarrollo de la cromatografía líquida, basada en la distribución de pares iónicos, ya que la velocidad de transferencia entre las fases puede tener una influencia considerable en la eficiencia de la propia separación.

La evaluación de las constantes de velocidad en este proceso de extracción líquido-líquido se basa en la suposición de un estado estacionario para las concentraciones de sustrato en la interfase.

Aunque, el mecanismo de extracción de pares iónicos es desconocido, se han establecido distintos modelos para explicar tal mecanismo.

Para el estudio cinético de los modelos que se proponen se considera que una de las fases, generalmente la acuosa, fluye de forma continua en el sistema de extracción, y la otra fase, la orgánica, se encuentra dispersa en la anterior en forma de gotas pequeñas, que ascienden o descienden a su través.

La velocidad de transferencia observada  $V$ , de una sustancia entre ambas fases, esta definida por:

$$V = \frac{dQ}{A dt}$$

donde  $Q$  es el número de moles y  $A$  el área interfacial, como puede ser el área de la gota. Si se considera en un supuesto ideal que estas gotas son esféricas, la expresión de la velocidad de transferencia se transforma en:

$$V = \frac{r}{3000} \frac{dC}{dt}$$

donde  $r$  es el radio de la gota y  $C$  es la concentración de la sustancia transferida en moles por litro.

Se han propuesto varios modelos para el estudio de la transferencia de iones entre ambas fases: (28).

#### MODELO I. Extracción global del par iónico.

En este modelo se han de considerar dos etapas:

- 1) Transporte de iones entre el seno de la fase acuosa y la interfase (constantes de velocidad:  $K_1$ ,  $K_{-1}$ ,  $K_2$  y  $K_{-2}$ ).
- 2) Transporte interfacial, formación o disociación del par iónico y transporte desde la interfase al seno de la fase orgánica (constantes de velocidad:  $K_3$  y  $K_{-3}$ ). Este modelo sólo es válido cuando las especies extraídas forman globalmente el par iónico en la fase orgánica.

#### MODELO II. Extracción iónica.

En este modelo también se pueden diferenciar dos etapas:

- 1) Transporte de iones desde el seno de la fase acuosa a la interfase (constantes de velocidad:  $K_1$ ,  $K_{-1}$ ,  $K_2$  y  $K_{-2}$ ).
- 2) Transporte interfacial entre la interfase y el seno de la fase orgánica (constantes de velocidad:  $K_3$  y  $K_{-3}$ ).

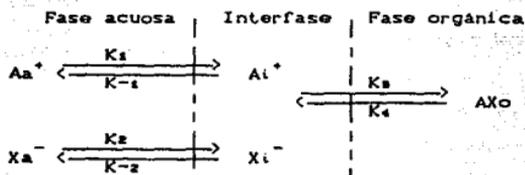
En este caso se considera que las especies extraídas quedan como tales iones en la fase orgánica.

#### MODELO III. Extracción por etapas del par iónico.

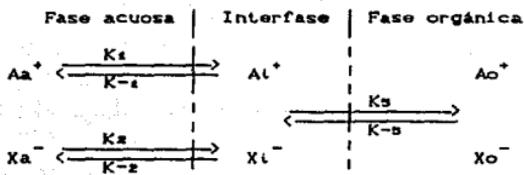
En este modelo se considera la extracción del par iónico como un proceso por etapas.

En la siguiente ilustración se muestran los esquemas de extracción, de acuerdo con los distintos modelos.

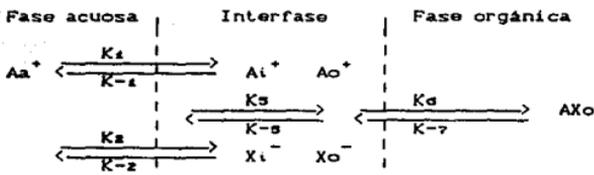
Extracción global del par iónico



Extracción iónica

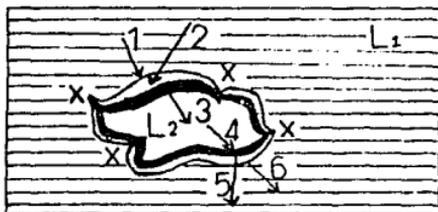


Extracción por etapas del par iónico



### 2.2.2. Velocidad de transferencia de materia.

Anteriormente, mencionamos que el equilibrio de extracción se alcanza rápidamente con una agitación vigorosa. Al agitar, se forma en principio una emulsión entre los dos disolventes inmiscibles, por lo tanto, se puede esquematizar una situación real, en un instante determinado de tiempo para una gotita de esta emulsión.



Según la figura, si suponemos que en la fase L1 se ha formado la especie a ser extraída, la parte esencial del proceso de extracción es el transporte de la misma a la otra fase L2, y viceversa, para que se establezca el equilibrio dinámico. La doble capa ofrece una resistencia a la transferencia de materia entre L1 y L2.

La transferencia de materia ocurre en tres etapas:

- 1) Difusión de la especie transferible desde la fase L1 a la interfase de la capa estática de líquido de la interfase (etapa 1). En sentido contrario será la etapa 6.
- 2) Difusión de la especie transferible a través de la doble capa estacionaria en el sentido L1  $\rightarrow$  L2 (etapa 2) y en el otro sentido, esto es L2  $\rightarrow$  L1 (etapa 5).
- 3) Difusión de la especie transferible desde la doble capa hasta el seno de la fase L2 (etapa 3) o L1 (etapa 4).

Las etapas de difusión entre las películas (2 y 5) pueden ser lentas y, por lo tanto, determinantes de la velocidad de transporte materia.

Los siguientes factores afectan considerablemente la difusión a través de la interfase:

- 1) Características de la interfase:
  - a) Espesor de la doble capa líquida.
  - b) Área de la interfase.
  - c) Existencia de irregularidades en la misma.
- 2) Características del soluto:
  - a) Coeficientes de difusión del material transferido en ambas fases.
  - b) Concentración del material transferido.
- 3) Características de las fases:
  - a) Propiedades físicas de ambas fases (viscosidad, tensión superficial, etc.).
  - b) Tamaño de las moléculas de ambas fases en relación con el tamaño de las moléculas transferidas.
  - c) Volumen relativo de las fases.

Consecuentemente, la agitación manual o mecánica es una variable experimental que acelera el proceso de transporte de materia y, por lo tanto, el proceso de extracción. La agitación origina, al menos, los siguientes efectos que incrementan la velocidad del proceso:

- Aumenta las difusiones de remolino.
- Incrementa el área de la doble capa, pues realiza la dispersión de una fase en pequeñas partículas dentro de la otra.
- Acelera el movimiento relativo entre las fases, por lo que la interfase o doble capa reducirá su espesor.
- Permite la existencia de las turbulencias interfaciales que anulan o minimizan las dificultades de la difusión de la película.

Finalmente, una vez alcanzado el equilibrio de transferencia de materia, ya no se conseguirá mejorar ninguno de los efectos anteriores y sólo se tendrá un movimiento de conjunto del sistema.

## 2.3. Extracción de quelatos metálicos.

### 2.3.1. Consideraciones generales.

Los métodos de separación basados en técnicas de extracción de quelatos metálicos constituyen un campo de gran importancia dentro del contexto de la química analítica, pues proporcionan la posibilidad de llevar a cabo separaciones extremadamente selectivas.

Se forma un complejo metálico cuando un átomo metálico o ion se combina con otra especie conocida como ligando, que es un anión o bien una molécula polar.

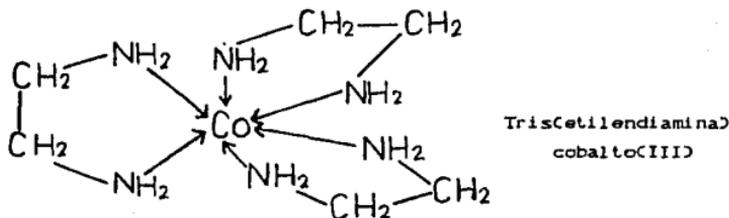
En este apartado trataremos la extracción de quelatos neutros (MLn)<sup>0</sup>, es decir, aquellos en los que las cargas del ion metálico se compensan por las de los ligandos que lo rodean. Normalmente, estos quelatos son insolubles en agua y solubles en disolventes orgánicos inmiscibles con ella.

El concepto de complejo metálico se originó en el trabajo de Alfred Werner, quién sintetizó una serie de complejos del cobalto (III) con el amoníaco. Estos contenían iones complejos tales como  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$  y  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$ : en estos tres ejemplos, el cobalto se presenta con un número de oxidación de +3 y su número de coordinación es 6.(2).

En el caso de ligandos como el cloruro y el amoníaco, sólo un par de electrones participa en la formación del enlace con el metal. Este tipo de ligando se conoce con el nombre de unidentado (literalmente, "de un solo diente"). Existen muchas moléculas o muchos iones que contienen más de un átomo donador y es factible, desde el punto de vista estérico, coordinar un átomo de metal en dos o más posiciones en su capa de coordinación - esto es, puede

comportarse en forma multidentada. Por ejemplo, la etilendiamina (1,2-diaminoetano),  $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$ , contiene dos nitrógenos donadores y actúa como ligando bidentado en relación a muchos metales.

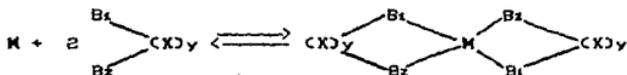
La oxidación del cobalto (II) en presencia de un exceso de etilendiamina, da como resultado la formación del ion complejo  $[\text{Co en}_6]^{3+}$ . El número de coordinación del cobalto es nuevamente 6 y posee una estequiometría octaédrica.



En el ejemplo antes mencionado, de la etilendiamina, la coordinación del metal establece un anillo heteroatómico. Este proceso de formación de anillos se conoce como quelación. El vocablo quelato, que describe el anillo, fué propuesto originalmente en 1920 por Morgan y Drew, y se deriva del término griego *Chele*, que significa pinza de langosta. Los ligandos del tipo de la etilendiamina, que actúan de esta manera, se conocen como agentes quelantes y los complejos que forman son quelatos metálicos. La quelación cambia, a menudo profundamente las características físicas y químicas del ion metálico constituyente y las de los ligandos, tienen además consecuencias de gran repercusión en los campos de la química y la biología.

Los reactivos quelantes juegan un papel importante en la extracción de metales, porque comprenden un conjunto impresionante de agentes de extracción y agentes enmascarantes.

Los quelatos metálicos son compuestos de coordinación, en los cuales el ion metálico se combina con una especie polifuncional, capaz de ocupar dos o más posiciones de la esfera de coordinación del ion metálico, para formar un compuesto cíclico. Los grupos funcionales de la especie deben estar situados en la molécula, de tal forma, que permitan la formación de un ciclo estable, generalmente de cinco o seis miembros. De este modo, en el agente quelante idealizado  $B_2(CX)_y$ , donde B representa un átomo que tiene carácter básico (N, S u O, por ejemplo) y X es usualmente, pero no necesariamente, un carbono que reacciona con un ion metálico M, el que asume un número de coordinación de 4, y que puede ser representado como

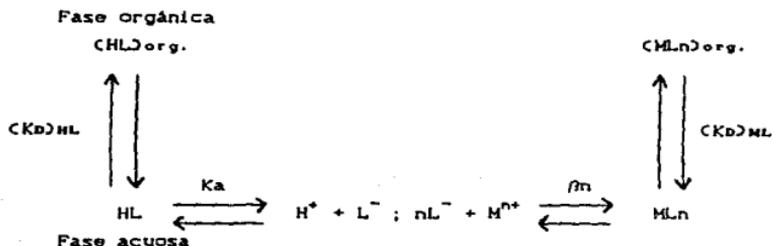


donde  $y = 2$  ó  $3$ . Las propiedades físicas y químicas de un quelato metálico dependen, generalmente de factores relacionados a la naturaleza básica del agente quelante y la naturaleza ácido del metal.

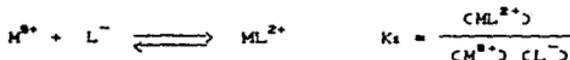
Un análisis de agentes quelantes típicos, tal como la 8-hidroxiquinoleína (oxina) o el ácido etilendiamintetracético (EDTA), revelan la presencia de ambos grupos básico y ácido en su molécula. Aún así, el reactivo a coordinar con un metal debe tener un carácter básico. Los agentes quelantes poseen grupos "ácidos" que funcionan como bases por pérdida de un proton; ejemplo, el fenolato, carboxilato, etc., la forma aniónica de la molécula es la especie reactiva. Un número de grupos básicos típicos son mostrados en el anexo 4 del apéndice, junto con una evaluación de su fuerza iónica, o más exactamente, afinidad protónica, que están dados por el valor aproximado del pKa (logaritmo negativo de la constante de disociación ácida)

correspondiendo al ácido conjugado en agua. Como puede ser observado, esa fuerza básica aumenta cuando se incrementa el valor del pKa. En el apartado 2.3.6., se da una clasificación de agentes quelantes, según el tipo de carga que posee el grupo presente.

Por otro lado, en la extracción de quelatos metálicos, el equilibrio involucrado puede ser representado por el siguiente esquema:



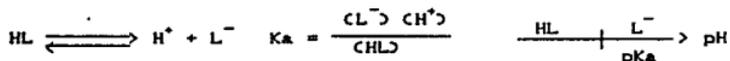
Si tenemos un ligando  $\text{L}^-$  que forma un quelato neutro  $\text{ML}_n$  (caso de la oxina con  $\text{La}^{3+}$ ) insoluble en agua con el catión trivalente  $\text{M}^{3+}$ , a través de la existencia de las especies intermedias  $\text{ML}^{2+}$  y  $\text{ML}_2^+$



$$K_f = K_1 \times K_2 \times K_3 = \frac{(ML_3)}{(M^{3+}) (L^{-})^3}$$

siendo  $K_1$ ,  $K_2$  y  $K_3$  las constantes sucesivas de formación de las especies  $ML^{2+}$ ,  $ML_2^+$  y  $ML_3$  y  $K_f$  es la constante de formación global.

El ligando es un anión que procede de un ácido débil, HL, y por lo tanto, su existencia en disolución depende del pH, según el diagrama,



Finalmente, la extracción del catión metálico  $M^{3+}$  mediante un disolvente orgánico inmisible con el agua y que lleva disuelto al ligando HL, implica las siguientes etapas sucesivas:

- 1) Transferencia del ligando HL a la fase acuosa.
- 2) Disociación del ligando HL.
- 3) Formación del quelato  $ML_3$  en competencia con otros ligandos,  
y
- 4) Transferencia del quelato  $ML_3$  a la fase orgánica.

Los equilibrios que rigen estos procesos y sus constantes se esquematizan arriba, aplicado a un ion trivalente.

### 2.3.2. Algunos factores que influyen en la extracción de quelatos.

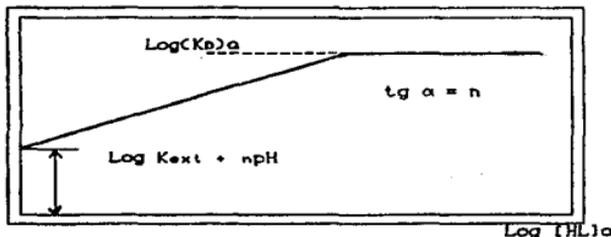
- La relación de distribución de un catión formando un quelato es independiente de la concentración analítica del mismo puesta en juego.

La extracción del catión depende directamente de la solubilidad

del quelato en la fase orgánica, que está reflejada en el valor de la constante  $(K_D)_o$  de distribución del mismo.

- La extracción del catión es directamente proporcional a la constante de estabilidad del quelato  $K_f$ . Cuanto más estable (mayor  $K_f$ ) más grande será  $D$  y, por lo tanto, se mejorará la extracción.
- La extracción del catión es proporcional a la constante ácido-base,  $K_a$ , del ligando elevada a la potencia que indique la estequiometría del quelato. Cuanto más ácido sea el ligando  $HL$  (mayor  $K_a$ ) más favorable será la extracción.
- La extracción del catión se favorecerá con la solubilidad del ligando  $HL$  en agua, pues la primera transferencia del sistema es el paso del mismo de la fase orgánica a la acuosa. Por tanto, cuanto más pequeño sea  $(K_D)_{HL}$  más favorable será la extracción. No obstante, la solubilidad en la fase orgánica debe ser apreciable, pues inicialmente se disuelve el ligando en la misma.
- La concentración de ligando en la fase orgánica  $(HL)_o$  es una variable experimental que influye positivamente en la extracción. Si ésta tiene lugar a un pH dado, existe una relación lineal entre el logaritmo de la relación de distribución y la concentración de ligando inicial en la fase orgánica, según muestra la figura siguiente.

Log D





ML<sub>2</sub>, o ML<sub>3</sub>. Hay que tener en cuenta que log D no crece indefinidamente con el pH. Se alcanzará el valor máximo cuando log. D = log.(K<sub>D</sub>)<sub>0</sub>.

### 2.3.3. Factor de recuperación.

De acuerdo con las expresiones desarrolladas en el apartado 2.1.5., la relación entre D y el rendimiento del proceso extractivo para r = 1 y n = 1 será:

$$D = \frac{R \%}{100 - R \%} = \frac{K'}{(H^+)^n}$$

siendo K' = K<sub>ext</sub>.(CHL)<sub>0</sub><sup>n</sup> siempre que se mantenga constante la concentración inicial de ligando en la fase orgánica. Tomando logaritmos queda

$$\log R \% - \log (100 - R \% ) = \log K' + n \text{ pH}$$

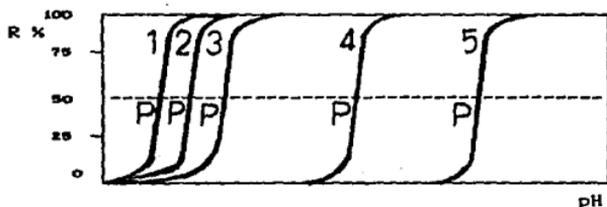
Si se representa R % = f (pH) se obtienen curvas en forma de S, cuya pendiente depende de n y cuya "situación" a lo largo del eje de pH depende de la magnitud de

$$\log K' = \log \left[ \frac{K_f K_a^n}{(K_D)_{ML}^n} (CHL)_0^n \right] = \log K_{ext} + n \log (CHL)_0$$

que incluirá la relación r = V<sub>0</sub> / V<sub>a</sub> en caso de que V<sub>0</sub> ≠ V<sub>a</sub>.

En la siguiente figura se representan cinco tipos de curvas teóricas representativas. Las curvas 1,2 y 3 nos muestra la influencia de la estequiometría del quelato en la pendiente de las curvas (+ 1 para ML (curva 3), + 2 para ML<sub>2</sub> (curva 2) y + 3 para ML<sub>3</sub> (curva 1)). La comparación entre las curvas 2 y la 4 muestra la influencia de K<sub>ext</sub>. en la extracción de dos cationes divalentes M<sup>++</sup> y M'<sup>++</sup> con un ligando L<sup>-</sup> que forma los quelatos ML<sub>2</sub>

y M'Lz. Cuanto mayor sea  $K_{ext}$ , ó  $K_f$  ó  $(K_o)_o$ , más desplazada estará la curva hacia la izquierda, es decir, la extracción se realizará a un pH menor.



Las curvas 4 y 5 muestran la influencia de la concentración inicial del ligando en la fase orgánica (CHL)<sub>o</sub> para un quelato M'Lz. Cuanto mayor sea, menor será el pH de la extracción.

Un dato muy útil en la extracción de los quelatos metálicos es el valor de pH en que se consigue el 50 % de la extracción del catión metálico, y que se representa por  $pH_{1/2}$ . En este punto ocurre que  $D = 1$ , y, por lo tanto, de la expresión general de la extracción se deduce que

$$0 = \log K_{ext} + n \log(CHL)_o + n pH_{1/2}$$

de donde

$$pH_{1/2} = - \frac{1}{n} \log K_{ext} - \log(CHL)_o$$

que corresponde a los puntos p del gráfico anterior. En esta fórmula se reflejan las influencias de  $K_f$ ,  $(K_o)_o$  y  $(CHL)_o$  expresadas anteriormente.

Estas curvas son de gran interés, pues permiten deducir la posibilidad de separación de dos ó más cationes metálicos.

### 2.3.4. Influencia de agentes enmascarantes en la extracción de quelatos metálicos.

En muchos procesos industriales, la presencia de iones metálicos extraños causa problemas debido a los efectos adversos que pueden tener en la calidad del producto. Este tipo de dificultades se evita si la concentración del ion metálico libre se reduce a un nivel tal, que por lo menos algunas de sus reacciones químicas no se observan. Un medio eficaz para evitar esto es el añadido de un apropiado agente quelante, el cual, por medio de la formación de un complejo con el ion metálico, enmascara sus reacciones características. Se conoce como secuestro el proceso por el que se produce un complejo metálico soluble, de modo que ya no haya precipitación por acción de los aniones que forman sales ligeramente solubles con el ion metálico libre. (La palabra deriva del vocablo latino "squestrare" que significa conservar para guardar). Las especies formadoras de complejos que dan origen a este fenómeno se conocen como agentes secuestradores.

En el planteamiento general de la extracción de quelatos, sección (2.3.1.), se observa la posibilidad de la presencia de agentes enmascarantes,  $X^{n-}$ , que originan complejos solubles y no extraíbles con el ion metálico, y que entran en competencia con el ligando  $L^-$  formador del quelato extraíble. Este aparente aspecto negativo se convierte en un factor favorable cuando los ligandos enmascarantes (  $CN^-$ , EDTA,  $NH_3$ , tartratos, citratos, oxalatos, etc.), en conjunción con el pH, permiten la extracción selectiva de un catión en presencia de otros que quedan enmascarados.

Consideremos el caso general para ligandos tales como citrato, tartrato, cianuro, amoníaco, oxalato, etc., formando las especies  $MA$ ,  $MA_2$ , ...,  $MA_p$ , con el ligando sin carga

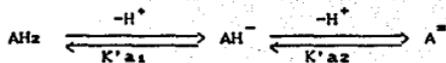
$$D = \frac{(ML_n)_0}{(ML_n) + (M^{n+}) + (MA^{n+}) + (MA_2^{n+}) + \dots + (MA_p^{n+})}$$

$$= \frac{C_{MLn}^0}{C_{MLn} + \frac{C_{M^{n+}}}{\gamma}}$$

siendo  $1/\gamma = 1 + K_1CA + K_1K_2CA^2 + \dots + K_1K_2\dots K_pCA^p$   
de donde

$$D = K_{ext} \frac{C_{HL}^0^n}{C_{H^+}^n} \cdot \gamma$$

Si A es un ligando aniónico



con constantes;

$$K'_{a1} = \frac{C_{AH^-}C_{H^+}}{C_{AH_2}}$$

$$K'_{a2} = \frac{C_{A^{=}}C_{H^+}}{C_{AH^-}}$$

Se calcula la fracción molar del ligando  $A^{=}$  en función del pH

$$\alpha_2 = \frac{K'_{a1} \cdot K'_{a2}}{C_{H^+}^2 + K'_{a1}C_{H^+} + K'_{a1}K'_{a2}} = \frac{C_{A^{=}}}{C_A}$$

y se sustituye el valor  $C_{A^{=}} = C_A \alpha_2$  en la expresión  $1/\gamma$

$$1/\gamma = 1 + K_1\alpha_2CA + K_1K_2\alpha_2^2CA^2 + \dots + K_1K_2\dots K_p\alpha_2^pCA^p$$

y entonces el pH tendrá una doble influencia en el valor de D, ya que  $\alpha$  depende del pH. Con frecuencia, se usan las curvas  $R\% = f(\text{pH})$  para demostrar la influencia de los agentes enmascarantes.

### 2.3.5. Separación de cationes metálicos entre sí.

La separación de dos cationes metálicos  $M^{n+}$  y  $M'^{m+}$  disueltos conjuntamente y que forman quelatos extraíbles con un mismo ligando  $ML_n$  y  $M'L_n$ , depende de dos factores principalmente:

- De los valores respectivos de  $\text{pH}_{1/2}$ , que dependerán de los valores de  $-1/n \log K$ , puesto que la concentración de  $(\text{HL})_0$  es la misma. Cuanto más dispares sean, mejor separación se logrará.
- Del valor de las respectivas relaciones estequiométricas. Cuanto mayor sea la diferencia entre  $n$  o  $m$ , más diferencia de pendiente tendrán las curvas  $R\% = f(\text{pH})$ , y, por lo tanto, habrá menor probabilidad de interacción entre las mismas.

Las curvas  $R\% = f(\text{pH})$  nos permiten elegir el pH (o intervalo) en que se logra la máxima separación. El quelato que tenga la curva más a la izquierda se extraerá primero. Se traza una línea vertical que se desplaza por el eje de abscisas. Las cruces superior (curva izquierda) e inferior (curva derecha) nos darán los porcentajes de extracción, que deberán ser en el pH óptimo del 100% y del 0%, respectivamente.

El factor de separación puede calcularse a partir de la expresión general para dos cationes que forman quelatos extraíbles con un mismo ligando.

$$\alpha = \frac{(D)_{a1}}{(D)_{a2}} = \frac{(K_D)_{a1} \frac{K_{f1} K_a^n}{(K_D)_{HL}^n} \frac{(HL)_0^n}{(H^+)^n}}{(K_D)_{a2} \frac{K_{f2} K_a^m}{(K_D)_{HL}^m} \frac{(HL)_0^m}{(H^+)^m}}$$

$$= \frac{(K_D)_{a1}}{(K_D)_{a2}} \frac{K_{f1}}{K_{f2}} K_a^{n-m} (K_D)_{HL}^{n-m} (HL)_0^{n-m} (H^+)^{m-n}$$

de esta expresión pueden deducirse la influencia de los diversos factores en la separación por extracción de dos cationes:

a) Cuando los quelatos tienen distinta estequiometría ( $m \neq n$ ) intervienen en este factor de separación  $K_a$ ,  $(K_D)_1$ ,  $(CHL)_0$  y el pH, además de las relaciones entre los valores de  $(K_D)_1$  y  $K_f$ .

b) Cuando los quelatos son de igual estequiometría ( $m=n$ ), entonces el factor de separación es la relación entre los valores de  $(K_D)_1$  y  $K_f$ , con independencia de los valores experimentales de  $(CHL)_0$  y pH. Como quiera que

$$K_{ext} = (K_D)_1 K_f = (S_D)/(P_S)_1$$

el valor del factor de separación será:

$$\alpha = \frac{(K_D)_1}{(K_D)_2} \frac{K_{f1}}{K_{f2}} = \frac{K'_{f1}}{K'_{f2}} = \frac{(S_D)_1}{(S_D)_2} \frac{(P_S)_2}{(P_S)_1}$$

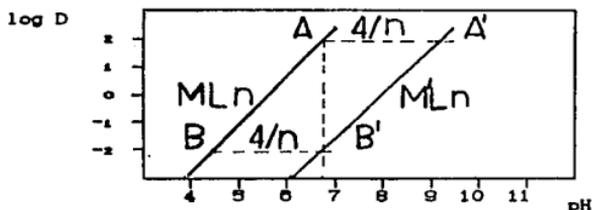
y, por lo tanto,  $\alpha$  será directamente proporcional a la relación de las solubilidades de los quelatos en la fase orgánica e inversamente proporcional a la relación de los productos de solubilidad de los quelatos en la fase acuosa.

También es interesante considerar el factor de separación cuando intervienen ligandos enmascarantes, que pueden mejorarlo en algunos casos. Cuando los quelatos extraíbles son de igual estequiometría,  $M_1L_n$  y  $M_2L_n$  y forman con el EDTA quelatos estables y solubles del tipo 1:1, este factor de separación será:

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{D_1}{D_2} = \frac{K_1/K_{M_1Y} C_{EDTA}}{K_2/K_{M_2Y} C_{EDTA}} = \frac{K_1 K_{M_2Y}}{K_2 K_{M_1Y}} \\ &= \frac{(K_D)_1}{(K_D)_2} \frac{K_{f1}}{K_{f2}} \frac{K_{M_2Y}}{K_{M_1Y}} \end{aligned}$$

De esta expresión se deduce que  $\alpha$  es inversamente proporcional a las constantes de formación de los complejos solubles. La relación  $K_{M_2Y}/K_{M_1Y}$  puede mejorar ostensiblemente el valor de  $\alpha$ .

Con el uso de las gráficas  $\log D = f(\text{pH})$  también puede evaluarse esta posibilidad de separación. Sean dos metales divalentes  $M^{n+}$  y  $M'^{n+}$  que forman los quelatos extraíbles  $ML_n$  y  $M'L_n$  cuyas curvas  $\log D = f(\text{pH})$  se encuentran en la siguiente figura:



Se considera la extracción completa cuando es del 99 %, o sea, cuando  $\log D = 2$  (puntos A y A' de la figura) y se considera la no extracción para  $R \% \leq 1 \%$ , o sea,  $\log D = 10^{-2}$  (puntos B y B' de la gráfica).

Estas representaciones permiten predecir cuándo es posible la separación y a qué pH se consigue. Cuando  $ML_n$  se ha extraído en un 99 % (punto A)  $\log D_{ML_n} = 2$ , debe alcanzarse el punto B' del  $M'L_n$  (extracción del 1 %),  $\log D_{M'L_n} = -2$ . Gráficamente se deduce que  $AB' = 4$ , y como quiera que la pendiente de ambas rectas es  $n$  se tiene que la distancia entre las rectas  $BB'$  (o  $AA'$ ) será

$$n = 4 / BB' \quad ; \quad BB' = 4 / n$$

Por lo tanto, para lograr una separación con un error de  $\pm 1 \%$  el intervalo de pH mínimo es de  $4 / n$  unidades entre las dos rectas. Cuando se trabaja con mayor precisión, este intervalo se amplía: para un error máximo de 0.1 % se demuestra fácilmente que esta separación es de  $5 / n$  unidades de la escala de pH.

Estas consideraciones son válidas cuando ambos complejos tienen idéntica estequiometría. Es interesante hacer constar que cuando crece o menor será el intervalo de pH necesario para llevar a cabo la separación.

### 2.3.6. Clasificación de agentes quelantes. (20).

Los agentes quelantes pueden ser clasificados según al tipo de carga del grupo básico presente. Si los grupos básicos del reactivo quelante no tienen carga, un quelato metálico cargado positivamente será formado. Si el reactivo tiene un grupo aniónico, generalmente resulta un quelato neutro. Finalmente, la presencia de carga negativa múltiple sobre el agente quelante puede resultar un quelato cargado negativamente. Algunos de los tipos más importantes de agentes quelantes son tabulados en seguida:

#### I. Reactivos bidentados.

##### A. Dos grupos básicos aniónicos.

- a) Ácidos hidroxycarboxílicos.
- b) Compuestos Dimercapto.

##### B. Un grupo aniónico y un básico sin carga.

#### 1. Formando un ciclo de cuatro miembros.

- a) Ácidos ditiocarboxílicos

#### 2. Formando un ciclo de cinco miembros.

- a) Compuestos que tienen el grupo reactivo  $\text{N-C-C-O}^-$
- b) Compuestos que tienen el grupo reactivo  $-\text{N}=\text{C}-\text{C}=\text{N}^-$
- c) Compuestos que tienen el grupo reactivo  $\text{N}=\text{N}=\text{C}-\text{S}^-$
- d) Compuestos que tienen el grupo reactivo  $\text{O}=\text{N}-\text{N}-\text{O}^-$

#### 3. Formando un ciclo de seis miembros.

- a) Compuestos que tienen el grupo reactivo  $\text{O}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{O}^-$
- b) Compuestos que tienen el grupo reactivo  $\text{N}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{O}^-$
- c) Compuestos que tienen el grupo reactivo  $\text{O}=\text{N}-\text{C}=\text{C}-\text{O}^-$

C. Dos grupos básicos sin carga.

a) Compuestos que tienen el grupo reactivo N-C-C-N

II. Reactivos polidentados.

A. Reactivos tridentados.

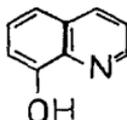
B. Reactivos tetradentados

C. Reactivos hexadentados.

#### 2.4. La oxina y sus derivados usados como ligandos extractantes.

##### 8-hidroxiquinoleína.

Este compuesto, también conocido como 8-quinolínol, es comúnmente conocido por los químicos analíticos como oxina (HOX). Su estructura química es:



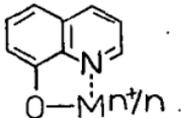
HOX

Su peso molecular es 145.15, es un compuesto sólido blanco cristalino, con punto de fusión  $73^{\circ}$ - $74^{\circ}$ C, es casi insoluble en agua y éter pero muy soluble en alcohol, cloroformo, benceno, soluciones acuosas de ácidos minerales y otros disolventes "inertes". Este reactivo es sensible a la luz, por tanto, es necesario guardarse en frascos color ámbar y preferentemente en refrigeración.

La oxina, generalmente se usa en solución clorofórmica al 1% (0.07 M), aunque también se usa a concentraciones de 0.1 - 10 %, para favorecer las extracciones y ser más completas. Es uno de los reactivos más versátiles y empleados: se ha descrito su reacción con al menos cuarenta y tres cationes metálicos. (29).

En la estructura química de la oxina, se encuentra un nitrógeno básico y un grupo hidróxilo fenólico, por lo que se le conoce como sustancia anfótera, en medio acuoso. Véase apartado 2.1.6. La distribución del compuesto neutro entre cloroformo y agua es de 720 a  $18^{\circ}$ C, a un pH entre 5 y 9 de la fase acuosa.

Generalmente, la oxina forma quelatos metálicos neutros, y por esto, los oxinatos metálicos dependen de la carga del catión, como se observa en la estructura siguiente:



Los quelatos metálicos di y trivalentes tienen la fórmula general  $MCCoH_2OON)_2$  y  $MCCoH_2OON)_3$  respectivamente.

Se han realizado experimentos muy diversos e interesantes para los diferentes oxinatos metálicos. (24).

La extracción de los diferentes oxinatos metálicos depende de varios factores como son: a) constante de formación del quelato; b) el pH de la disolución acuosa; c) concentración de oxina, y d) la presencia de agentes complejantes. De esta forma, se establecen "zonas óptimas" de pH en la extracción de cada catión metálico, pero la oxina se extrae en un rango amplio de pH, de 5 a 9, por lo que no es un reactivo muy selectivo, entonces es necesario seleccionar agentes enmascarantes ( EDTA, tartrato, citrato, oxalato, etc.), los cuales amplían enormemente la posibilidad de separación de iones metálicos entre sí, como es el caso que nos ocupa en este trabajo.

Un caso interesante, que sirve como ejemplo, es la separación y determinación de una mezcla de hierro y aluminio, por su extracción selectiva con oxina por cambio del pH.

A continuación, se comentan algunos ejemplos característicos de la extracción de oxinatos metálicos en presencia de agentes enmascarantes:

- Las interferencias de elementos, tales como Fe, Cu, Mo, y Ni pueden ser removidos por el uso de cianuro, por formación del complejo de cianuro previo a la extracción. (30, 25), o por agitación del extracto con una solución de cianuro. (17).
- La extracción de Fe (III) puede ser prevenida al reducirlo con hidroxilamina a Fe (II) y posterior adición de 1. 10-fenantrolina, que forma el quelato soluble y estable  $Fe(fen)_3^{2+}$  que no se destruye por la formación del oxinato. (17).
- El enmascaramiento de Th se lleva a cabo con el uso de ácido 4-sulfobencenarsónico o acetato de amonio concentrado (6 M). (17).

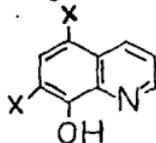
- El EDTA ha sido el agente complejante que en conjunción con la oxina/ $\text{CHCl}_3$  ha logrado resultados más amplios y espectaculares en la separación de cationes metálicos.

En la mayoría de los trabajos experimentales de formación de oxinatos metálicos disueltos en cloroformo, sirven para la determinación cuantitativa de los cationes metálicos. La propiedad que presentan la mayoría de los oxinatos metálicos, es la coloración y, por lo tanto, pueden determinarse fotométricamente, y los que exhiben fluorescencia mediante la fluorometría. También se han empleado la absorción atómica y la fotometría de llama.

#### Derivados de la oxina.

Debido al éxito obtenido por la oxina, muchos investigadores se dedicaron al estudio de sus derivados, procedentes de la sustitución de los hidrógenos en el anillo quinólico. Veamos algunos:

a) Derivados halogenados en posición 5 y 7 de fórmula:

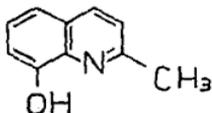


(X = Cl, Br, I)

Dyrssen establece los 5,7-dihalo-8-quinolinos para extraer Th, La y  $\text{UO}_2^{2+}$  a valores de pH menores que la propia oxina. (6). El 5,7-dicloro-8-quinolinol se ha aplicado a la extracción de algunos de los iones de tierras raras (elementos lantánidos), por ser más eficientes que la oxina misma. (19). El Erbio (III) y Neodimio (III) son extraídos cuantitativamente a valores de pH por arriba de 8.5. El paladio ha sido extraído con 5-metil-8-quinolinol en cloroformo. (23).

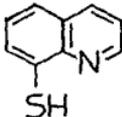
b) Derivados metilados.

Ofrecen unas zonas óptimas de pH para la extracción de metales muy parecidos a las de la oxina misma. El derivado más interesante es el 2-metil-8-hidroxiquinoleína:



que no forma oxinatos trivalentes,  $M(OX)_3$ , por el impedimento estérico. Se ha usado como extractante previo a la separación de Al (III) en aleaciones ferrosas y no ferrosas.(11).

c) La tioxina (8-mercaptoquinoleína) puede considerarse un derivado de la oxina en el que el grupo hidroxilo se ha sustituido por el tiol. En su forma ácida es muy inestable y se oxida con facilidad, pero su sal sódica es más estable.



Es más selectiva que la oxina: reacciona sólo con iones metálicos pesados y los metales de transición más electronegativos, pero no reacciona con Al (III) y los metales alcalinoterreos. Debido a que su  $K_1$  es más grande, la extracción se realiza a pH más bajo que con la oxina, lo que reporta ventajas importantes.

d) Otros derivados también se han usado: los más importantes son los derivados nitrados y sulfonados. Entre ellos destacaremos al ferrón (ácido-5-sulfónico-7-yodo-8-hidroxiquinoleína) que se ha usado para extraer los vanadatos y determinarlos fotométricamente.

**III. LA ESPECTROFOTOMETRIA COMO TECNICA  
DE CUANTIFICACION**

### III. LA ESPECTROFOTOMETRIA COMO TECNICA DE CUANTIFICACION.

Uno de los métodos fisicoquímicos más empleados en el análisis es el de la medida de la absorción o emisión de la energía radiante. (7). La gran difusión de esta técnica es consecuencia de los factores siguientes:

- a) el amplio intervalo de longitudes de onda o de frecuencias de energía radiante y sus diferentes modos de interacción con la materia.
- b) la existencia en el mercado de instrumentos de medida cada vez más precisos.
- c) las ventajas inherentes al método, como es, un análisis muy rápido.

Además, el método es, en general, aplicable a la determinación exacta de cantidades de constituyentes mucho menores que con los métodos gravimétricos o volumétricos; es, por tanto, muy adecuado para el análisis de trazas. Los métodos espectrofotométricos tienen tal importancia, que son los más utilizados en casi todos los laboratorios industriales, clínicos, de investigación o de enseñanza.

Los métodos espectrofotométricos aplicados a la determinación de elementos y particularmente al caso de los lantánidos, se pueden llevar a cabo en dos formas: la espectrofotometría directa, en la cual, la determinación se efectúa comúnmente en fase acuosa, en una sola etapa, y la extracción espectrofotométrica, en la que se hace uso de la técnica de extracción líquido-líquido y la determinación se realiza casi siempre en fase orgánica.(8).

Al seleccionar un método de análisis se deben tomar en cuenta diversos factores como son: precisión, sensibilidad, reproducibilidad, el tiempo requerido para desarrollarlo y el costo. En los métodos espectrofotométricos, la precisión está referida a la determinación de una concentración, y ésta a su vez,

depende en parte de la precisión de las medidas de absorbancia,

Ya que hablamos de absorbancia, es oportuno hablar de la ley de Beer. Hace tiempo que se demostró que la transmitancia de la luz por una solución es una función exponencial de la longitud de la trayectoria (Bouger, 1729, y Lambert, 1780), y de la concentración de la especie que absorbe (Beer, 1852). La combinación de estos descubrimientos ha llegado a ser conocida como la ley de Beer, quizás porque la dependencia de la concentración es la que mas se aplica en el análisis químico. La ley de Beer está dada por:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = abc$$

donde:

A = absorbancia.

$I_0$  = intensidad de la radiación incidente.

I = intensidad de la radiación que emerge después de su paso por la solución que contiene la(s) especie(s) absorbente(s).

a = absorptividad de la(s) especie(s) en cuestión.

b = longitud del paso de la luz a través de la solución, en cm.

c = concentración de la(s) especie(s) absorbente(s). Cuando C es expresada en mol por litro, a se convierte en  $\epsilon$ , la absorptividad molar, cuyas unidades son  $l/mol \text{ cm}$ .

La ley de Beer se refiere a la relación entre la concentración y la absorbancia, cuando permanecen constantes b y la longitud de onda.

Para determinar la relación entre la concentración y la absorbancia, se efectúa la medición de absorbancia de una serie de soluciones, del elemento a determinar, a una determinada longitud de onda establecida previamente y se traza una gráfica de absorbancia como ordenada contra concentración como abscisa para obtener una curva de calibración.

La mayor parte de los errores indeterminados o desviaciones se deben a las perturbaciones en el sistema fotoeléctrico, errores en

la lectura de la escala y a una posible irreproducibilidad en la colocación de las celdas de absorción. La mayoría de las desviaciones estándar son determinadas por fuentes instrumentales y generalmente ocurren a absorbancias relativamente grandes.(24). En concentraciones a nivel de trazas, la desviación relativa permisible es mayor que cuando se determinan altas concentraciones.

Casi siempre, el factor limitante en un análisis espectrofotométrico es la presencia de sustancias que interfieren. Hay dos tipos de interferencias: positivas y negativas. En la primera, las sustancias interferentes pueden reaccionar con el elemento a determinar o pueden formar un complejo más estable con el reactivo cromogénico y no absorber a la longitud de onda de trabajo. En la segunda, las sustancias interferentes forman especies absorbentes con el reactivo usado.(24).

En la determinación de muchos metales, a nivel de trazas y aún a concentraciones relativamente altas, los métodos espectrofotométricos han tenido una gran aceptación debido a la alta sensibilidad que muestran con respecto a otros.(24).

#### **IV. PARTE EXPERIMENTAL**

#### IV. PARTE EXPERIMENTAL.

##### 4.1. Introducción.

En esta sección, se describe la investigación experimental realizada para la separación y determinación espectrofotométrica de trazas de  $\text{La}^{3+}$ , con oxina como agente extractante y usando cloroformo como disolvente. Estas separaciones por extracción líquido - líquido, se realizaron a partir de una mezcla artificial que simuló la composición de un acero especial. La composición aproximada del acero que se tomó como base para conformar las mezclas fue:  $\text{Fe}^{3+}$  90%,  $\text{Cu}^{2+}$  2%,  $\text{Zn}^{2+}$  2%,  $\text{Al}^{3+}$  0.5%,  $\text{Mn}^{2+}$  5% y  $\text{La}^{3+}$  0.5%.

Se describe, en detalle, como se llevaron a cabo los diversos experimentos, cuyos diseños tomaron en cuenta cada una de las variables que tienen un efecto importante en el fenómeno de extracción (pH, naturaleza del sistema amortiguador, fuerza iónica, agente complejante, forma y tiempo de agitación, concentración de agente extractante, etc.).

Por otro lado, se menciona el equipo, material, reactivos, así como la forma de preparar las soluciones que fueron necesarias en la realización de los experimentos.

##### 4.2. Equipo.

- Espectrofotómetro BECKMAN Modelo 25 de doble haz.
- pH-metro CORNING Modelo 12 Research, con escala expandida.
- Balanza Analítica METTLER H 72.
- Estufa Blue M.
- Además, se utilizó el material de vidrio siguiente:  
Vasos de p.p. de 60, 100 y 200 ml.; matraces volumétricos de

10, 50 y 100 ml.; pipetas de 1, 2, 3, 5 y 10 ml.; bureta de 25 ml.; probeta de 50 ml.; embudos de separación de 50 ml.; vidrios de reloj, agitador magnético.

Todo el material de vidrio a utilizar fue lavado con una mezcla de  $H_2SO_4$  y  $HNO_3$  concentrados, en una relación de 1 : 1, luego se lava con jabón y, posteriormente, con agua de la llave varias veces, finalmente, con agua destilada.

#### 4.3. Reactivos.

- Oxina (8-hidroxi-quinoleína)	R. A. (Baker). $\rho = 99\%$ .
- Cloroformo	R. A. (Baker). $\rho = 99.9\%$ .
- Nitrato de Lantano hexahidratado	R. A. (Baker).
- Nitrato Férrico nonahidratado	R. A. (Baker). $\rho = 99\%$ .
- Cloruro de Cobre II dihidratado	R. A. (Baker). $\rho = 99.7\%$ .
- Cloruro de Zinc II	R. A. (Baker). $\rho = 97\%$ .
- Cloruro de Aluminio hexahidratado	R. A. (Baker). $\rho = 99.2\%$ .
- Cloruro de Manganeso tetrahidratado	R. A. (Baker). $\rho = 99.3\%$ .
- Perclorato de Potasio	R. A. (Baker). $\rho = 99.4\%$ .
- Borato de Sodio decahidratado	R. A. (Baker). $\rho = 99\%$ .
- Hidróxido de Sodio	R. A. (Baker). $\rho = 98.5\%$ .
- EDTA.	R. A. (Baker). $\rho = 99.4\%$ .
- Naranja de Xilenol	R. A. (Baker).
- Acido clorhídrico	R. A. (Baker). $\rho = 37.2\%$ .
- Acido Oxálico	R. A. (Baker). $\rho = 99\%$ .
- Acido Sulfúrico	R. A. (Baker). $\rho = 97\%$ .
- Agua Destilada.	
- Agua acidulada $pH = 1$ .	

#### 4.4. Preparación de soluciones.

- 250 ml. de oxina 0.1 M. en cloroformo.

Se pesan 3.63 gr. de oxina y se disuelven en 250 ml. de cloroformo.

- 100 ml. de  $\text{Fe}^{3+}$   $8.0 \times 10^{-5}$  M.

Se pesan 0.3232 gr. de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  y se disuelven en 100 ml. de agua acidulada pH = 1.

- 100 ml. de  $\text{La}^{3+}$   $1.0 \times 10^{-2}$  M.

Se pesan 0.4330 gr. de  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y se disuelven en 100 ml. de agua destilada.

- 100 ml. de  $\text{Cu}^{2+}$   $1.0 \times 10^{-2}$  M.

Se pesan 0.1704 gr. de  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y se disuelven en 100 ml. de agua destilada.

- 100 ml. de  $\text{Zn}^{2+}$   $1.0 \times 10^{-2}$  M.

Se pesan 0.1362 gr. de  $\text{ZnCl}_2$  y se disuelven en 100 ml. de agua destilada.

- 100 ml. de  $\text{Al}^{3+}$   $1.0 \times 10^{-2}$  M.

Se pesan 0.2414 gr. de  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y se disuelven en 100 ml. de agua destilada.

- 100 ml. de  $\text{Mn}^{2+}$   $1.0 \times 10^{-2}$  M.

Se pesan 0.1979 gr. de  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  y se disuelven en 100 ml. de agua destilada.

- 50 ml. de  $\text{H}_2\text{O}_2$   $1.0 \times 10^{-1}$  M.

Se pesan 0.6303 gr. de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y se disuelven en 50 ml. de agua destilada.

- 100 ml. de Buffer Borax-NaOH 0.1M. pH=9.5 en agua destilada.

Se ponen 50 ml. de Borax 0.025M con 11 ml. de NaOH 0.1M y se diluye a 100 ml. con agua destilada.

El cloroformo, una vez utilizado, se recupera de la siguiente manera: se lava con una solución de ácido sulfúrico 6M. y, posteriormente, un lavado con hidróxido de sodio al 5% (los dos reactivos en una cantidad adecuada, 50/200 ml. de cloroformo), y finalmente, se hace una destilación fraccionada para obtener al cloroformo purificado. La pureza se comprueba con la medida del

p. eb., y el índice de refracción.

#### 4.5. Metodología.

La metodología que se siguió para la realización experimental de este trabajo, se resume brevemente a continuación:

- A partir de una investigación y análisis bibliográficas, se seleccionaron alrededor de siete artículos que presentaban una relación estrecha con los objetivos de esta tesis, sobresaliendo el artículo de Stary (26).
- Tomando como base dicho artículo, se establecen y optimizan las condiciones experimentales (pH, conc. de oxina, fuerza iónica, tiempo y forma de agitación, etc.), para llevar a cabo la extracción individual de cada catión, y así obtener las curvas de  $A = f(\text{pH})$  experimentales.
- Del análisis de estas curvas experimentales, se realiza la eliminación de algunos cationes interferentes para la separación de  $\text{La}^{3+}$  a partir de una mezcla artificial, mediante el efecto del pH.
- Se realizan los experimentos para la extracción y corroboración de la separación cuantitativa de  $\text{La}^{3+}$ .
- Se investiga el efecto de algunos agentes complejantes para lograr la separación que no fué posible por solo efecto del pH.
- Aplicación del efecto pH y agente complejante para lograr la separación selectiva y cuantitativa de  $\text{La}^{3+}$ .
- Obtención de las curvas de calibración por extracción en

condiciones óptimas.

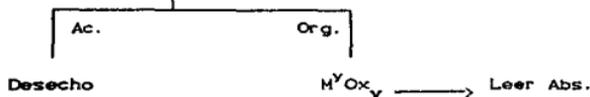
#### 4.6. Procedimiento para obtener las curvas de $A = f(\text{pH})$ .

a) En ausencia de ácido oxálico.

En un vaso de precipitados de 50 ml., se pone una solución de oxina 0.1M en cloroformo (10 ml.), con un volumen igual de una fase acuosa conteniendo al ión metálico en cuestión, se agrega 0.1385 gr. de perclorato de potasio. Ambas fases son agitadas por un agitador magnético durante cinco minutos y, simultáneamente, se ajusta el pH por adición de solución de HCl y/o NaOH. Se deja reposar cinco minutos para que se alcance el equilibrio, se separan las fases y se mide la absorbancia en la fase orgánica contra un blanco reactivo de extracción.

Procedimiento de extracción para la obtención de las curvas de  $A = f(\text{pH})$  en ausencia de ácido oxálico.

- 10 ml. oxina 0.1M en  $\text{CHCl}_3$ .
- 10 ml. muestra conteniendo  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  y  $\text{La}^{3+}$ , respectivamente.
- 0.1385 gr. de  $\text{KClO}_4$ .
- Ajustar pH con HCl y/o NaOH.
- Agitar 5 min.
- Reposar 5 min.
- Separar fases.

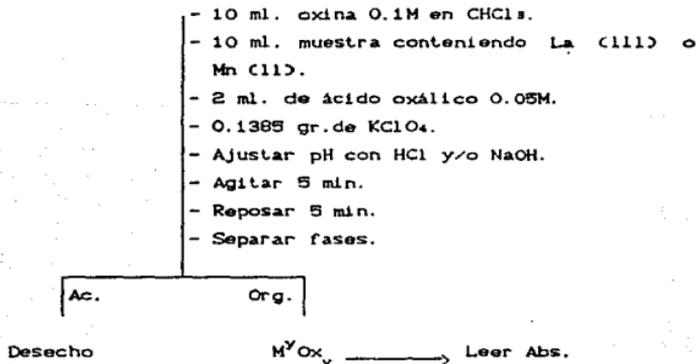


b) En presencia de ácido oxálico.

En algunos sistemas de extracción donde no puede hacerse la separación de los iones (en el caso de  $Mn^{2+}$  y  $La^{3+}$ ), se usa ácido oxálico 0.01M como agente enmascarante para complejar los iones y, así poder realizar la separación cuantitativa.

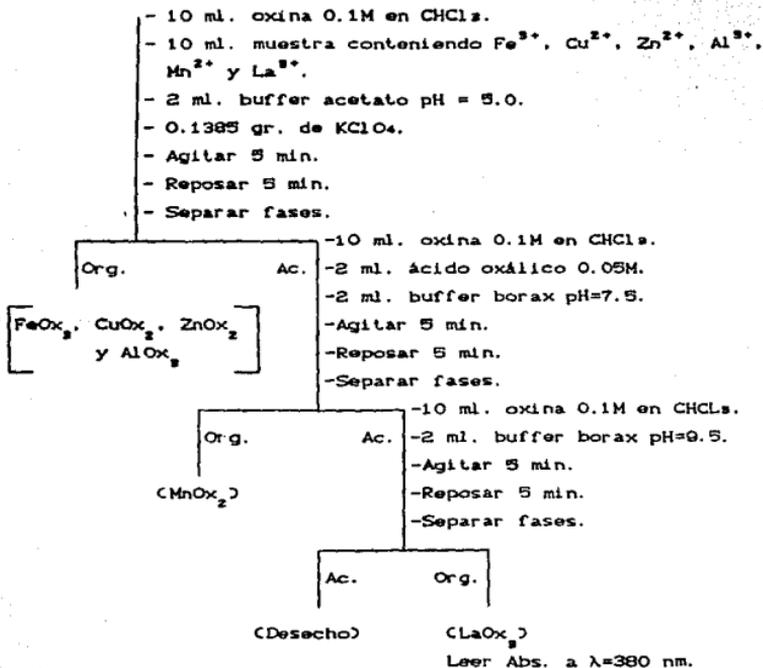
En un vaso de precipitados de 50 ml., se pone una solución de oxina 0.1M en cloroformo (10 ml.), con un volumen igual de una fase acuosa conteniendo al ión metálico ( $Mn(II)$  y/o  $La(III)$ ); se agrega 0.1385 gr. de perclorato de potasio y 2 ml. de ácido oxálico 0.05M. Ambas fases son agitadas por un agitador magnético y se sigue el procedimiento señalado en el inciso anterior.

Procedimiento de extracción para la obtención de las curvas de  $A = f(pH)$  en presencia de ácido oxálico.



Ya establecido el pH óptimo de extracción, se emplearon sistemas buffer para llevar a cabo las separaciones de los iones metálicos y realizar la eliminación de las interferencias.

Procedimiento de extracción para la eliminación de interferencias y la cuantificación de La (III).



4.7. Procedimiento para obtener las curvas de calibración.

a). Curva de calibración para La (III) en ausencia de ácido oxálico.

BLANCO

10 ml. oxina 0.1M en  $\text{CHCl}_3$ .  
10 ml.  $\text{H}_2\text{O}$  dest.  
1 ml. buffer borax pH=8.0.  
0.1385 gr. de  $\text{KClO}_4$ .  
Agitar 5 min.  
Reposar 5 min.  
Separar fases.  
Calibrar a 0.000 a  $\lambda=380$  nm.

PROBLEMA

10 ml. oxina 0.1M en  $\text{CHCl}_3$ .  
10 ml. La (III) a concentración indicada.  
1 ml. buffer borax pH=8.0.  
0.1385 gr. de  $\text{KClO}_4$ .  
Agitar 5 min.  
Reposar 5 min.  
Separar fases.  
Leer absorbancia a  $\lambda=380$  nm.

b) Curva de calibración para La (III) en presencia de ácido oxálico.

BLANCO

10 ml. oxina 0.1M. en  $\text{CHCl}_3$ .  
2 ml. de ácido oxálico 0.05M.  
2 ml. de agua destilada.  
3 ml. de NaOH 0.1M.  
3 ml. de buffer borax pH=9.5.  
0.1385 gr. de  $\text{KClO}_4$ .  
Agitar 5 min.  
Reposar 5 min.  
Separar fases.  
Calibrar a 0.000 a  $\lambda=380$  nm.

PROBLEMA

10 ml. oxina 0.1M en  $\text{CHCl}_3$ .  
2 ml. de ácido oxálico 0.05M.  
X ml. de agua destilada.  
3 ml. de NaOH 0.1M.  
3 ml. de buffer borax pH=9.5.  
Y ml. de La (III)  $1.1 \times 10^{-5}$ M.  
0.1385 gr. de  $\text{KClO}_4$ .  
Agitar 5 min.  
Reposar 5 min.  
Separar fases.  
Leer absorbancia a  $\lambda=380$  nm.

**V. ANALISIS Y DISCUSION DE RESULTADOS**

## V. ANALISIS Y DISCUSION DE RESULTADOS.

### Características espectrales.

La oxina libre presenta una longitud de onda de máxima absorción a 315 nm. Al realizar las medidas de absorbancia de los diferentes oxinatos metálicos, se usa un blanco reactivo de extracción para que el efecto de la oxina libre sea despreciable.

Los complejos que se forman entre la oxina y los diferentes iones metálicos son: con  $Fe^{3+}$ ,  $FeOx_3$ ; con  $Cu^{2+}$ ,  $CuOx_2$ ; con  $Zn^{2+}$ ,  $ZnOx_2$ ; con  $Al^{3+}$ ,  $AlOx_3$ ; con  $Mn^{2+}$ ,  $MnOx_2$ ; y con  $La^{3+}$ ,  $LaOx_3$ .

Los oxinatos metálicos que se trabajan presentan un color característico que son:  $FeOx_3$ , es negro;  $CuOx_2$ , es amarillo;  $ZnOx_2$ , es amarillo-verde;  $AlOx_3$ , es amarillo;  $MnOx_2$ , es amarillo;  $LaOx_3$ , es amarillo-verde.

El  $FeOx_3$  presenta dos longitudes de onda de absorción, que son a 470 y 580 nm., sin embargo, se utiliza la región de 470 nm. ya que, es la región de máxima absorción. Los demás oxinatos presentan una sola longitud de onda de máxima absorción, los datos se presentan en el siguiente cuadro:

METAL	COMPLEJO	COLOR	$\lambda$ (nm.)	C (m/lit)	pH
Fe (111)	$FeOx_3$	Negro	470 y 580	$2.0 \times 10^{-4} M$	2.5
Cu (11)	$CuOx_2$	Amarillo	400	$2.0 \times 10^{-4} M$	2.5
Zn (11)	$ZnOx_2$	Amarillo-verde	380	$2.0 \times 10^{-4} M$	5.0
Al (111)	$AlOx_3$	Amarillo	390	$2.0 \times 10^{-4} M$	5.0
Mn (11)	$MnOx_2$	Amarillo	395	$2.0 \times 10^{-4} M$	7.5
La (111)	$LaOx_3$	Amarillo-verde	380	$2.0 \times 10^{-4} M$	8.0

La concentración del complejo y el pH de extracción son proporcionales, y de ahí, que se presenten bandas altas o bajas; anchas o angostas, según las condiciones de trabajo. En el anexo 5 del apéndice, se presenta el espectro del complejo  $FeOx_2$ , donde se observan las dos regiones de máxima absorción, la concentración es de  $2.0 \times 10^{-4} M$ .

#### Efecto del pH.

Una de las variables más importantes de los sistemas estudiados y que fué determinada, para la extracción de los cationes metálicos, fué el pH. De esta forma, se logra obtener selectividad y sensibilidad.

A continuación, se muestran los datos de absorbancia obtenidos en la extracción de los oxinatos metálicos, al variar el pH, con el fin de precisar el valor de pH adecuado para la separación de los cationes interferentes.

$FeOx_2$		$CuOx_2$		$ZnOx_2$		$AlOx_3$	
pH	$A^{\lambda_{máx.}}$	pH	$A^{\lambda_{máx.}}$	pH	$A^{\lambda_{máx.}}$	pH	$A^{\lambda_{máx.}}$
1.0	0.000	1.0	0.003	3.0	0.000	2.0	0.015
1.5	0.105	1.5	0.035	3.5	0.395	2.5	0.127
2.0	1.015	2.0	0.848	4.0	0.775	3.5	0.405
2.5	1.090	2.5	1.095	4.5	0.885	4.0	0.900
3.5	1.090	4.0	1.110	5.0	0.885	4.5	0.997
4.0	1.110	5.0	1.105	6.0	0.860	5.0	1.080
				7.0	0.470	7.0	1.080

MnOx <sub>2</sub>		LaOx <sub>3</sub>	
pH	A <sup>λ</sup> máx.	pH	A <sup>λ</sup> máx.
4.5	0.005	5.0	0.000
5.5	0.045	6.0	0.015
6.0	0.275	7.0	0.020
6.5	0.650	8.0	1.120
7.0	0.940	9.0	1.140
7.5	1.045	10.0	1.065
8.0	1.075	11.0	0.890
10.0	1.065	12.0	0.100

La figura 1 muestra las curvas de  $A = f(\text{pH})$  para cada cation. Estas curvas muestran que los oxinatos de Fe, Cu, Zn y Al, son completamente extraídos a un pH = 5.0, sin que el Mn y La se extraigan. Mientras que los oxinatos de La y Mn, se extraen práctica y simultáneamente a cualquier valor de pH, lo cual no hace posible su separación. La extracción de ambos oxinatos es cuantitativa en el intervalo de pH = 8.0-9.0. Además, en la curva del oxinato de lantano, se observa un decremento de la absorbancia a pH básicos (pH > 9.5), esto es debido a la formación del hidróxido de lantano.

#### Efecto del agente enmascarante.

Como se observó anteriormente, en la figura 1, los oxinatos de lantano y manganeso son extraídos simultáneamente, prácticamente a cualquier valor de pH, siendo imposible su separación con una buena selectividad.

# CURVAS DE ABSORBANCIA EN FUNCION DE pH

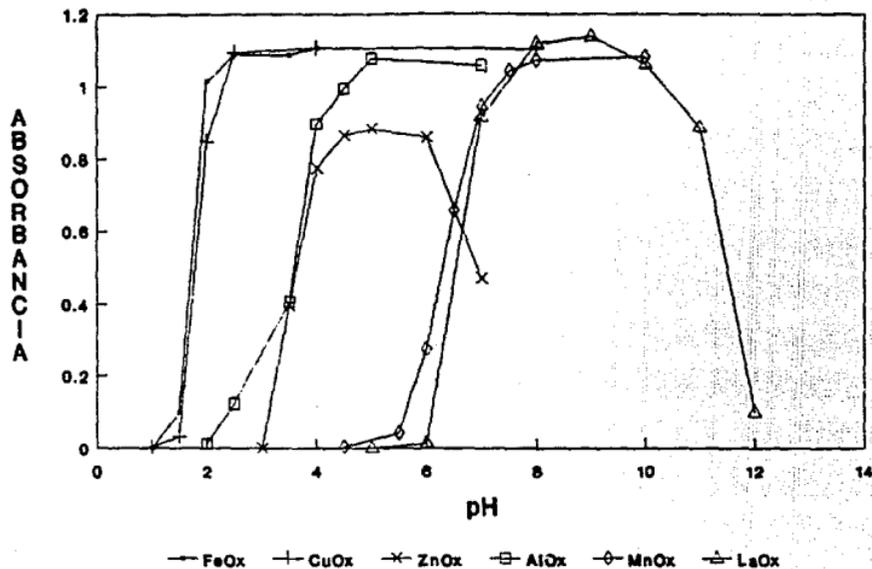


FIGURA 1

Debido a esto, fué necesario el empleo de un agente enmascarante que tuviera como propósito, lograr una separación adecuada entre dichas curvas de extracción. Este agente complejante resultó ser el oxalato, el cual forma complejos, tanto con el La (III) como con el Mn (II), de diferente estabilidad a las condiciones de amortiguamiento del sistema. (En la presencia de  $H_2Ox$  0.01M, es posible extraer al oxinato de manganeso sin extraer al oxinato de lantano). Ver fig. 2.

$MnOx_2$			$LaOx_3$		
pH	$A^{\lambda_{máx}}$		pH	$A^{\lambda_{máx}}$	
	X	■		X	■
4.5	0.007	0.000	5.0	0.000	0.000
5.0	0.015	0.000	6.0	0.015	0.000
5.5	0.047	0.000	7.0	0.020	0.000
6.0	0.277	0.000	7.5	---	0.040
6.5	0.658	0.000	8.0	1.125	0.185
7.0	0.945	0.595	8.5	---	0.450
7.5	1.045	0.870	9.0	1.130	0.730
8.0	1.078	0.965	9.5	---	0.850
9.0	1.070	0.960	10.0	1.065	0.750
10.0	1.025	0.850	11.0	0.890	---
			12.0	0.100	---

X Sin oxalato.

■ Con oxalato.

## CURVAS DE ABSORBANCIA EN FUNCION DE pH

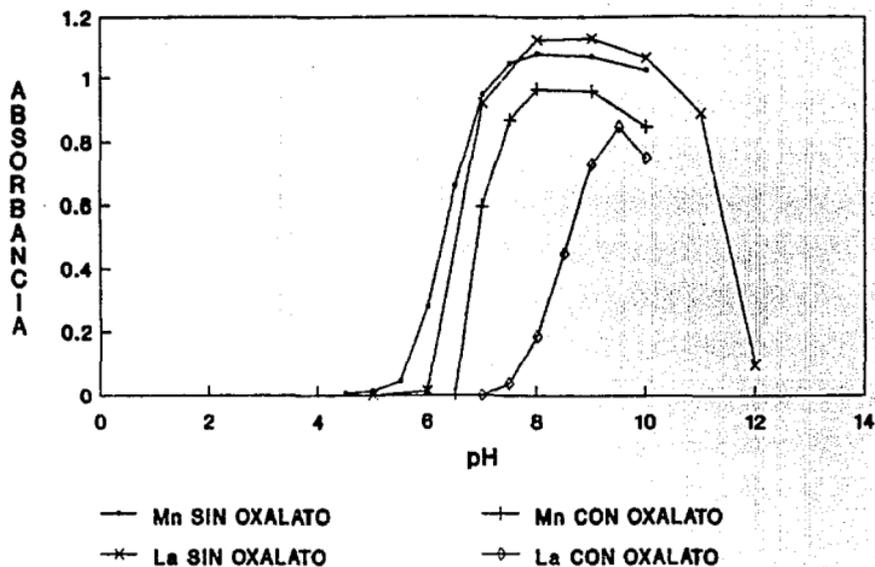


FIGURA 2

### Efecto de la fuerza iónica.

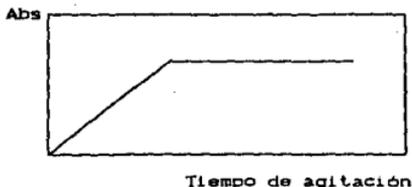
Se fijó la fuerza iónica con  $\text{KClO}_4$  a 0.1M en todos los experimentos, la cual fué suficiente para mantener la (I) constante.

Las fuerzas iónicas son aditivas, pero este efecto no causa problema alguno, ya que, la concentración de  $10^{-4}\text{M}$  (concentraciones de trabajo), es despreciable frente a una concentración de 0.1M.

El electrolito que se usó ( $\text{KClO}_4$ ), no presentó efecto alguno de otra índole.

### Tiempo y forma de agitación.

El tiempo de agitación, en todos los casos, fué de cinco minutos, ya que, durante este tiempo la absorbancia alcanza su valor máximo y, después, se mantiene constante. Los resultados obedecen a la siguiente gráfica:



La fase acuosa y orgánica fueron agitadas en dos formas: una de ellas fué en un embudo de separación, en forma manual, pero no funciona, ya que, se forman emulsiones que son muy difíciles de romper.

La otra forma fué por el uso de un agitador magnético. Esta forma nos dió buen resultado porque se obtuvo una mayor eficiencia en la extracción y se evitó la formación de emulsiones.

Una vez agitadas las fases, el tiempo de equilibrio o reposo fué de cinco minutos.

#### Curvas de calibración.

a). Curva de calibración para La (III) en ausencia de ácido oxálico.

Datos experimentales:

Concentración (m/l).	Absorbancia
$0.4 \times 10^{-4} M$	0.225
$0.6 \times 10^{-4} M$	0.335
$0.8 \times 10^{-4} M$	0.445
$1.0 \times 10^{-4} M$	0.540
$1.2 \times 10^{-4} M$	0.670
$1.4 \times 10^{-4} M$	0.790
$1.6 \times 10^{-4} M$	0.940

Los datos experimentales se ajustan por el método de mínimos cuadrados:

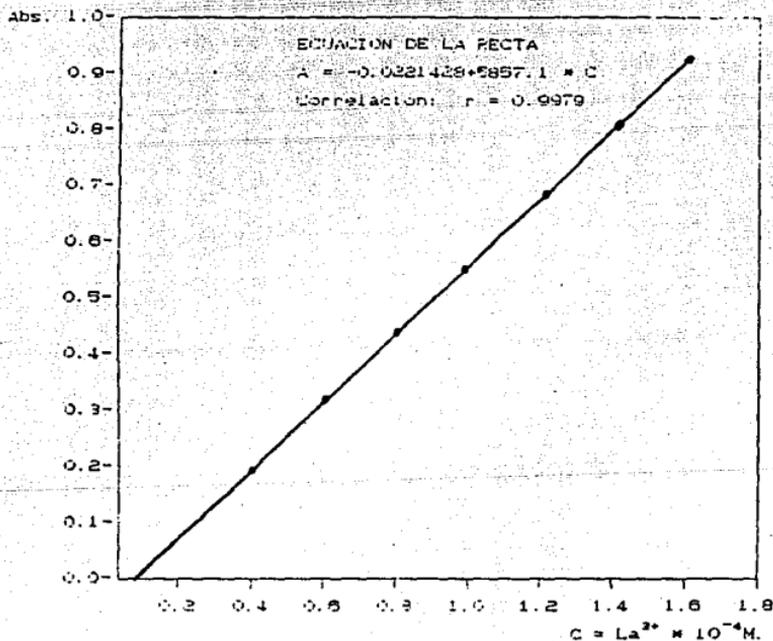
Ecuación de la recta:  $A = -0.0221428 + 5857.1 C$

Correlación:  $r = 0.9978$

Ver figura 3.

b) Curva de calibración para La (III) en presencia de ácido oxálico.

CURVA DE CALIBRACION PARA LA (111) EN AUSENCIA  
DE ACIDO OXALICO



$\lambda_{\text{máx.}} = 380 \text{ nm.}$

$\text{pH} = 8.0 \text{ Buffer acetato.}$

FIGURA 3

ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA

Datos experimentales:

Concentración (m/l).	Absorbancia
$0.22 \times 10^{-4} M$	0.110
$0.44 \times 10^{-4} M$	0.220
$0.66 \times 10^{-4} M$	0.345
$0.88 \times 10^{-4} M$	0.450
$1.10 \times 10^{-4} M$	0.540
$1.32 \times 10^{-4} M$	0.630
$1.54 \times 10^{-4} M$	0.715
$1.76 \times 10^{-4} M$	0.825
$1.98 \times 10^{-4} M$	0.915

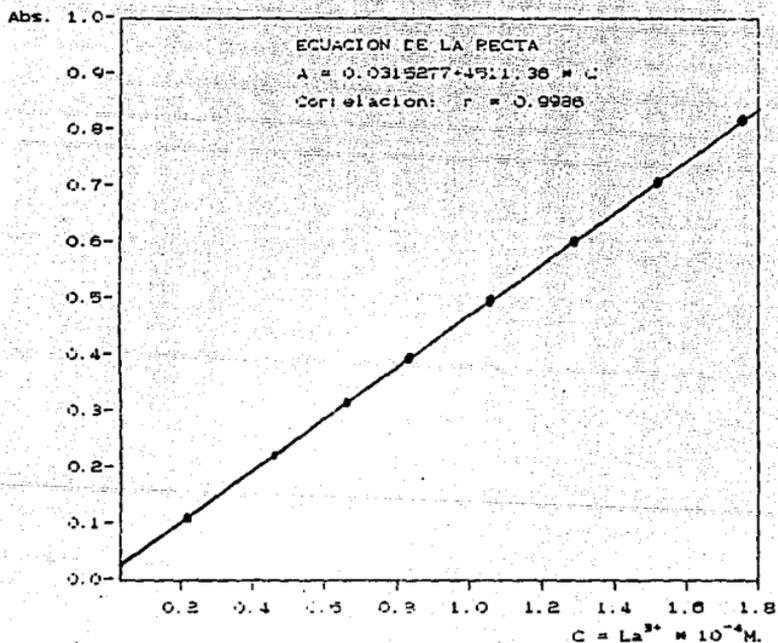
Los datos experimentales se ajustan por el método de mínimos cuadrados:

Ecuación de la recta:  $A = 0.0315277 + 4511.3636 C$

Correlación:  $r = 0.9988$

Ver figura 4.

CURVA DE CALIBRACION PARA LA (111) EN PRESENCIA  
DE ACIDO OXALICO



$\lambda_{\text{máx.}}$  = 380 nm.

pH = 9.5 Buffer acetato.

FIGURA 4

## CONCLUSIONES

## CONCLUSIONES.

Se estableció un método de extracción espectrofotométrico para la determinación de trazas de lantano como oxinato en cloroformo, en la ausencia y en presencia de ácido oxálico, a partir de una mezcla conteniendo pequeñas cantidades Cu (II), Zn (II), Al (III), Mn (II) y un exceso de Fe (III).

La extracción de todos los oxinatos metálicos, excepto La (III) y Mn (II) fué lograda cuantitativamente ajustando el pH = 5.0.

La separación de La (III) y Mn (II), solo fué posible en presencia de ácido oxálico como agente enmascarante y a un pH = 7.5.

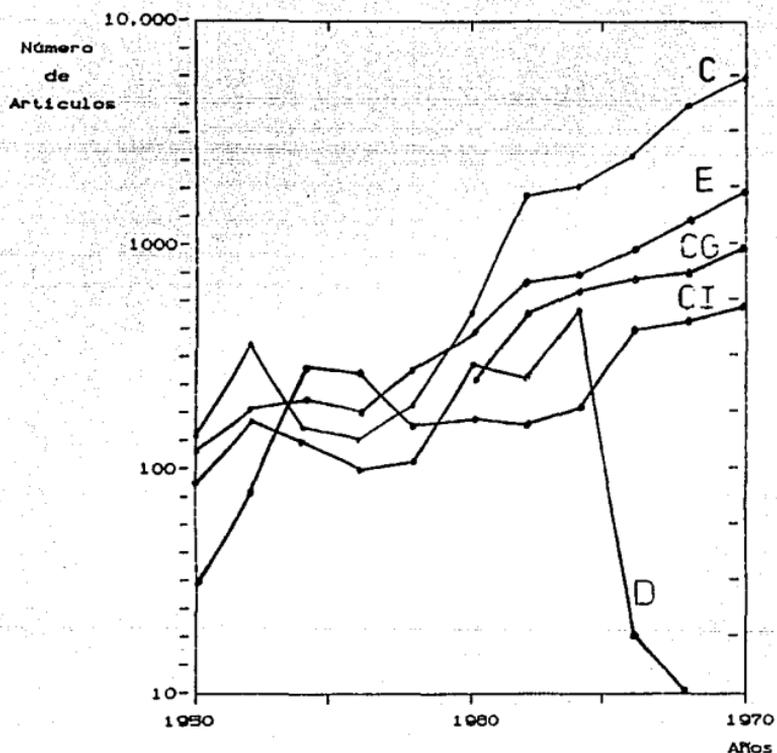
Para fijar el pH, se utilizaron soluciones amortiguadoras de ácido acético - acetato, pH = 5.0; borax pH = 7.5 y 9.5. La fuerza iónica se fijó a 0.1M con KClO<sub>4</sub>.

La extracción se realizó, en todos los casos, durante cinco minutos de agitación y reposo.

Las curvas espectrofotométricas de extracción fueron obtenidas bajo las siguientes condiciones óptimas: oxina 0.1M en cloroformo, fuerza iónica 0.1M con KClO<sub>4</sub>, V(caq.) = V(org.) = 10 ml., ácido oxálico 0.01M, pH = 9.5 y una longitud de onda de 380 nm.

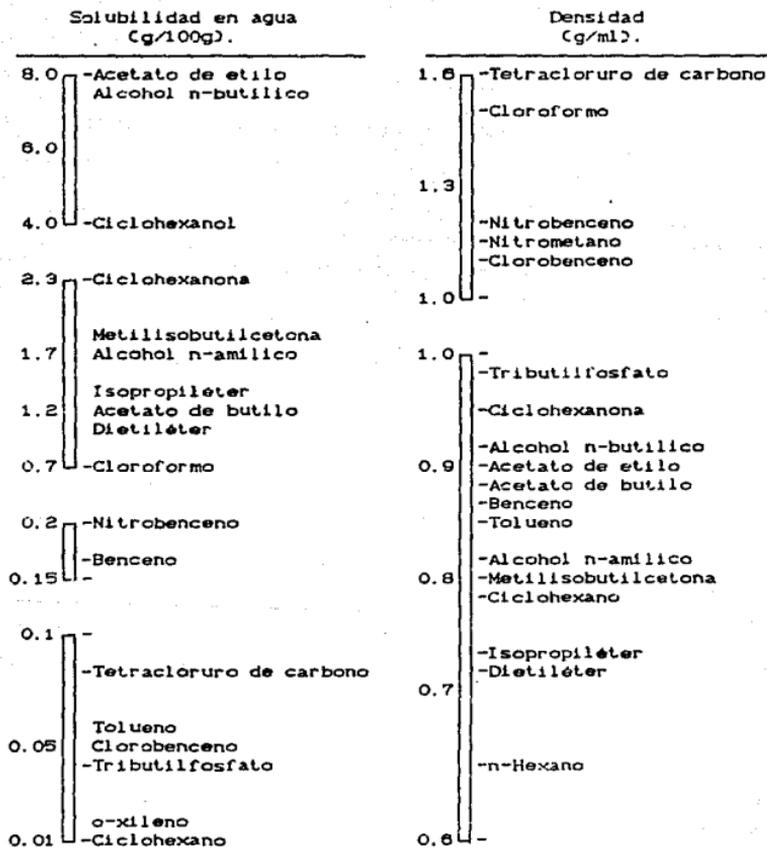
La ley de Beer se obedece en el rango de concentración de  $2.0 \times 10^{-5}$  -  $2.0 \times 10^{-4}$ M.

**APENDICE**



Evaluación de los distintos métodos de separación en los años 50's a los 70's. D: destilación, CI: cambio iónico, CG: cromatografía de gases, E: extracción líquido-líquido y C: cromatografía.

Propiedades generales de los disolventes orgánicos más usuales  
en extracción líquido-líquido.



Continuación:

Propiedades generales de los disolventes orgánicos más usuales  
en extracción líquido-líquido.

Constante dieléctrica	Punto de ebullición (°C)
40 - Nitrometano	215 - Nitrobenzono
30 - Nitrobenzono	- Acetato de etilo
20 - Ciclohexanona	170 - Ciclohexanol
Alcohol n-butílico	- Ciclohexanona
Alcohol n-amílico	- o-xileno
- Metiletilcetona	- Clorobenceno
- Ciclohexanol	- Alcohol n-amílico
13 - Metilisobutilcetona	- Acetato de butilo
8.0 - Tributilfosfato	120 - Alcohol n-butílico
7.0	- Metilisobutilcetona
6.0 - Acetato de etilo	- Tolueno
- Clorobenceno	100 - Nitrometano
5.0 - Acetato de butilo	- Ciclohexano
- Cloroformo	- Benzono
4.0 - Dietiléter	- Metiletilcetona
- Isopropiléter	- Tetracloruro de carbono
3.0 - o-xileno	- n-hexano
- Benzono	- Isopropiléter
- Tolueno	60 - Cloroformo
- Tetracloruro de carbono	40 - Dietiléter
- Ciclohexano	30 -
1.9 - n-Hexano	

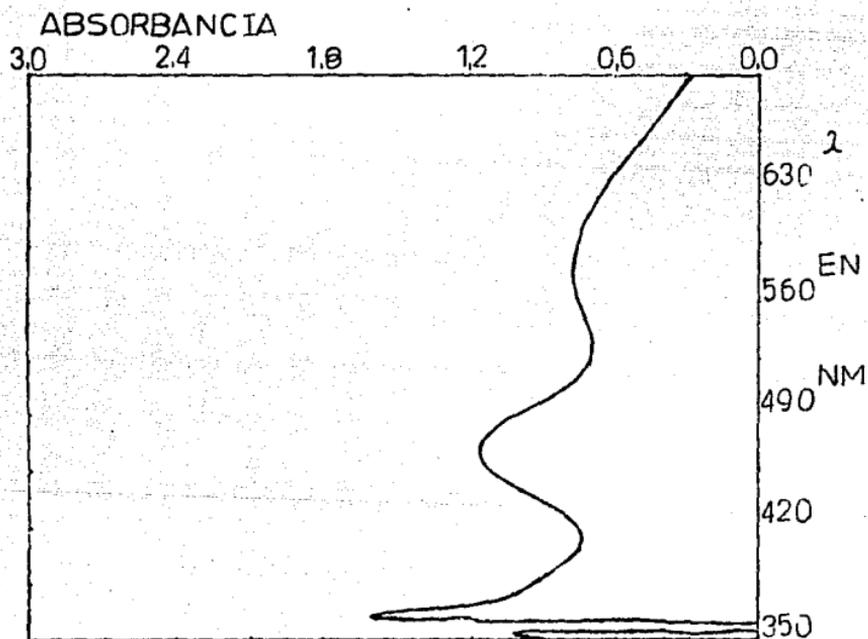
VARIACION DE LA RELACION DE DISTRIBUCION DE  
8-HIDROXIQUINOLEINA CON EL pH.

pH	% de Extracción.	D Observado	D Calculado
0	0.59	0.005	0.005
1	5.57	0.059	0.058
2	37.1	0.59	0.58
3	83.7	5.9	5.8
4	97.8	59	58
7	100	720	720
9	100	720	720
10	99.8	500	300
11	98	50	48
12	88	5.0	5.0
13	33.3	0.50	0.50
14	5.0	0.053	0.05

GRUPOS BASICOS REPRESENTATIVOS.

No cargados	pKa	Aniónicos	pKa
<u>Aminas alifáticas</u>		<u>Carboxilatos</u>	
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	10.8	Acetato	4.7
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NH	10.9	Salicilato	3.0
C(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> N	10.8	Oxalato	1.5
H <sub>2</sub> N-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -NH <sub>2</sub>	10.2		
<u>Aminas aromáticas</u>		<u>Fenolatos</u>	
Anilina	4.3	Fenolato	9.9
p-Nitroanilina	2.0		
p-Toluidina	5.3	<u>Enolato</u>	
<u>Aminas heterocíclicas</u>		Acetilacetato	9.7
Piridina	5.5	<u>Mercaptalato</u>	
Quinolina	5.0	Tiofenolato	7.9
Piperidina	11.3		
o-fenantrolina	5.0	<u>Oximato</u>	
<u>Grupos varios</u>		Dimetilglioximato	11
Grupo carbonilo	-6		
Grupo hidroxilo	0		
Grupo nitroso	0		
Oxígeno etéreo	0		

GRAFICA DE ABSORCION DE LA ESPECIE  $FeOx_2$  PARA ENCONTRAR LA LONGITUD DE ONDA DE MAXIMA ABSORCION.



ANEXO 5

## BIBLIOGRAFIA

## BIBLIOGRAFIA

1. Ayres, G.H.  
Análisis Químico Cuantitativo.  
Harla, México, (1970).
2. Bell, C.F.  
Quelación de Metales: Principios y Aplicaciones.  
Ed. El Manual Moderno, México, (1980).
3. Brooks, R.R. and L.E. Smythe.  
"The Progress of Analytical Chemistry",  
Talanta, (1975), 22, 495.
4. Charlot, G.  
Química Analítica General, Tomo 1.  
Toray - Masson, S.A., Paris, (1980).
5. Diamond, R.M. and D.G. Tuck.  
Progress in Inorganic Chemistry, Vol. 2.  
Wiley - Interscience, New York, (1980).
6. Dyrssen, D., M. Dyrssen and E. Johansson.  
Acta Chem. Scand., (1956), 10, 341.
7. Fisher, R.B.  
Anal. Chem., (1955), 37, 27 a.
8. Fuoss, R.M. and C.A. Kraus.  
J. Am. Chem. Soc., (1933), 55, 1019.

9. Gschneider, K. and Eyring.  
Handbook on the Physics and Chemistry of the Rare Earths.  
North - Holl and Publishing Company. Amsterdam. (1979).
10. Hasted, J.B., D.M. Ritson and C.H. Collie.  
J. Chem. Phys., (1948), 1, 10.
11. Hynek, R.J. and L.J. Wrangell.  
Anal. Chem., (1936), 28, 1520.
12. Irving, H.M.N.H., H. Freiser and T.S. West.  
Compendium of Analytical Nomenclature.  
I.U.P.A.C., Pergamon Press, Oxford, U.S.A., (1978).
13. Kraus, C.A.  
J. Phys. Chem., (1936), 60, 129.
14. Kraus, C.A. and R.M. Fuoss.  
J. Am. Chem. Soc., (1933), 55, 21.
15. Lacroix, S.  
Analytical Chim. Acta. (1947), 1, 280.
16. Marcus, Y.  
"Development and Publication of Solvent Extraction Methods".  
Talanta, (1978), 23, 203.
17. Margerum, D.W., W. Sprain and C.V. Banks.  
Anal. Chem., (1953), 25, 249.
18. McClellan, B.E. and H. Freiser.  
"Kinetics and Mechanism of Extraction of Zinc, Niquel,  
Cobalt and Cadmium with Diphenylthiocarbazone,  
Di-o-Tolythiocarbazone and Di-o-Naphthylthiocarbazone".  
Anal. Chem., (1964), 36, 2262.

19. Moeller, T. and D.E. Jackson.  
Anal. Chem., (1950), 22, 1393.
20. Morrison, G.H. and H. Freiser.  
Solvent Extraction in Analytical Chemistry.  
Wiley, New York, (1957).
21. Ramette, R.W.  
Equilibrio y Análisis Químico.  
Fondo Educativo Interamericano, México, (1983).
22. Rice, N.M.  
Recommended Nomenclature for Solvent Extraction.  
Chemistry and Industry, (1977), 3 Sept., 718.
23. Sa, A.  
Rev. Asoc. Bioquím., Argentina, (1949), 16, 7.
24. Sandell E. and H. Onishi.  
Photometric Determination of Trace Metals.  
John Wiley, 4a. ed., U.S.A., (1978).
25. Silverman, L., L. Moudy and D.W. Howley.  
Anal. Chem., (1953), 25, 1389.
26. Stary, J.  
Anal. Chim. Acta, (1963), 28, 132.
27. Tribalat, S.  
Anal. Chim. Acta, (1950), 4, 228.

28. Valcarcel, M.C. y M.S. Rodríguez.  
Teoría y Práctica de la Extracción Líquido-Líquido.  
Alhambra, Madrid, (1984).
29. Welcher, F.J.  
Organic Analytical Reagents, Vol. 1.  
D. Van Nostrand Co., Inc. Princeton, N. J., (1947).
30. Westwood, W. and A. Mayer.  
Analyst, (1948), 73, 275.