

37
207



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

EXTRACCION LIQUIDO-LIQUIDO DE DIVERSOS
IONES METALICOS (In(III), Fe(III), Zn(II), Pb(II),
Cd(II), y (Cu(II)) CON D2EHPA EN MEDIOS
ACIDOS (HCl y H₂SO₄).



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

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 :
CESAR VARGAS RAZO

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

MEXICO, D. F.

AGOSTO DE 1994





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.

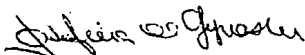
JURADO

Presidente	M. en C. Santiago Capella Vizcaino
Vocal	Dra. Josefina de Gyves Marciniak
Secretario	M. en C. Francisco Rojo Callejas
1 ^{er} Suplente	Dr. Alain Queré Thorent
2 ^o Suplente	Dr. José Luz González Chavez

Sitio donde se desarrolló el tema:

Laboratorio 113, Departamento de Química Analítica de la División de Estudios de Posgrado, Facultad de Química, UNAM.

Asesor


Josefina de Gyves Marciniak

Sustentante


César Vargas Razo

***“ Recuerda siempre que tu propia resolución de triunfar es más importante
que cualquier otra cosa. ”***

Abraham Lincoln

Es a mi familia a quienes deseo dedicar principalmente este trabajo, con todo el respeto que puedo ofrecer y con el orgullo que siento al ser parte de ustedes

**a mi madre, por darme la oportunidad de vivir y por comunicarme su fortaleza
a mi padre, por respetar mis decisiones y por enseñarme que trabajar no es una obligación, sino un orgullo
y a mis hermanas, por ser como son y por aguantarme como soy y como fui.**

Llega un momento, durante la carrera, en que esta Facultad se convierte en nuestra casa. Como en toda casa, uno se hace parte de una familia, y como en toda familia, obtenemos una fuente de apoyo constante para cualquier necesidad. Con agradecimiento y cariño, para la familia que esta Facultad me dió

a Gonzalo y a su familia, por una amistad que a veces se aleja pero nunca se debilita

a Kira, por haberme soportado más tiempo que nadie en esta Facultad

a Juan Pablo, porque no sólo los lazos de sangre dan hermanos

en fin, a Dara, Luis Miguel, Maru, Mariana, Fernando, Guillermo, Vanessa, Vanesaa, Eduardo, Julio César, Juan Carlos, Fernando Cervantes, Mónica y a la familia Bernal Uruchurtu, por la suerte de conocerlos.

Vaya una nota especial para Yuri, por ser siempre una melodía de belleza suave y reconfortante. Gracias.

A la Sra. Janet Rogozinski y al Sr. Richard Hojel, porque nunca dejaré de agradecer su confianza y apoyo incondicionales. Gracias por creer en mí.

Agradezco a los integrantes del H. Jurado el tiempo que dedicaron a la revisión de este trabajo y sus comentarios, los cuales permitieron enriquecerlo.

A la Dra. Josefina de Gyves es mucho lo que debo agradecerle (y la cantidad sigue en aumento), pero en especial, gracias por la confianza depositada en mi persona.

Únicamente resta agradecer a la Unión Europea de Naciones (proyecto CEE CII*/0552 MEX (JR)) y la Dirección General de Asuntos del Personal Académico de la UNAM (proyecto IN301892) el soporte económico proporcionado para la realización de este trabajo.

Partes de este trabajo se presentaron en el XXIX Congreso de la Sociedad Química de México, celebrado en Cancún, Quintana Roo (noviembre de 1993).

Índice

Introducción.....	i
Tablas y Figuras.....	iii
1 Generalidades.....	1
1.1 El indio.....	1
1.1.1 Fuentes.....	1
1.1.2 Propiedades.....	2
1.1.3 Producción.....	3
1.1.4 Usos.....	3
1.2 Metales involucrados en la producción de indio.....	4
1.3 La extracción líquido-líquido como un método de separación de indio.....	5
1.3.1 La extracción líquido-líquido frente a otros métodos de separación.....	5
1.3.2 Características del D2EHPA.....	7
Objetivos.....	8
2 Consideraciones teóricas.....	9
2.1 Acerca del método de monitoreo.....	9
2.2 Extracción líquido-líquido con compuestos organofosforados ácidos.....	12
2.2.1 Características generales de los ésteres del ácido fosfórico.....	13
2.2.2 Extracción de metales.....	14
2.2.3 Ecuaciones y equilibrios químicos a considerar.....	15
2.2.4 Presentación de resultados.....	18
3 Desarrollo Experimental.....	19
3.1 Material y reactivos.....	19
3.2 Obtención de resultados a partir de EAA-flama.....	20
3.3 Condiciones de trabajo.....	23
3.4 Resultados.....	25
3.4.1 Extracción en función del pH.....	25
3.4.2 Estequiometría de las especies extraídas.....	29
3.4.2.1 Uso de métodos gráficos.....	29
3.4.2.2 Uso de un programa computacional.....	37
3.4.3 Solubilidad del D2EHPA en fase acuosa.....	41

4	Discusión de resultados.....	44
4.1	<i>Extracción en función del pH</i>	44
4.2	<i>Especies extraídas y constantes de extracción</i>	50
4.3	<i>Solubilidad del D2EHPA</i>	51
4.4	<i>Separación del In(III) de la mezcla</i>	51
	Conclusiones	53
	Apéndice I	55
	Apéndice II	59
	Apéndice III	61
	Bibliografía	63

Introducción

México cuenta con una gran diversidad de recursos minerales, de los cuales una enorme proporción no se aprovecha, o bien, no se aprovecha eficientemente. Diversos elementos como el germanio, galio, indio, etc., constituyen ejemplos clásicos de la categoría anterior. Estos elementos se encuentran en minerales de zinc y hierro (entre otros), en cantidades pequeñas, por lo que la industria minera nacional no ha definido métodos para su recuperación y quedan finalmente en el efluente del proceso de extracción de los metales mayoritarios, efluente considerado como inútil y que se desperdicia o se vende a empresas extranjeras, las cuales realizan la separación de estos tres elementos y algunas otras sustancias.

De los elementos mencionados, el indio es objeto de gran interés industrial por su uso en aleaciones, anticorrosivos, y, más recientemente, en electrónica, superconductores y óptica. Nuestro país cuenta con importantes yacimientos de mineral de sulfuro de zinc (esfalerita), localizados en los estados de Chihuahua, Zacatecas, San Luis Potosí, Hidalgo y Guerrero; la producción nacional de este mineral coloca a México como el sexto productor mundial de zinc [20]. No existe información detallada del contenido de indio en tales yacimientos y es necesario realizar análisis para la determinación de tal contenido a fin de establecer los métodos más adecuados para la recuperación de este elemento.

Los métodos más comunes para la recuperación del indio consisten en técnicas hidrometalúrgicas que inician con un tratamiento del mineral con ácido sulfúrico diluido (lixiviación), lo que permite la remoción de la mayor parte del zinc presente. El residuo es lixiviado con ácido clorhídrico diluido para permitir la disolución del indio. Luego de una neutralización del ácido, que ocasiona la precipitación del indio como $\text{In}(\text{OH})_3$, y de una nueva lixiviación del residuo con NaOH que produce mayor precipitación de $\text{In}(\text{OH})_3$, todo el indio precipitado se disuelve en ácido clorhídrico diluido, purificándose y recuperándose finalmente mediante procesos de cementación que se caracterizan por su baja efectividad [26].

Recientemente, la extracción líquido-líquido o extracción por disolventes ha sido aplicada a la recuperación final del indio y otros metales, encontrándose varios reactivos que permiten realizar el proceso con gran eficiencia, entre los que se cuentan diversas hidroxiquinoleinas[2] y algunos compuestos organofosforados[5]. Esta técnica encuentra cada vez mayor aplicación en las fases finales de los procesos hidrometalúrgicos.

Este trabajo de tesis se dedicó al análisis de un procedimiento para llevar a cabo la separación del indio a partir de una mezcla de metales en medio ácido, haciendo uso de la extracción líquido-líquido como método de separación, y se presenta como una contribución modesta a la elaboración de técnicas definitivas para la recuperación y aprovechamiento del indio.

Tablas y Figuras

Tabla 1. Contenido de indio en algunos minerales.....	1
Tabla 2. Propiedades físicas del indio.....	2
Tabla 3. Consumo estimado de indio en 1985.....	4
Tabla 4. Extractantes utilizados con indio.....	6
Figura 1. Estructura del ácido bis(2-etilhexil) fosfórico, D2EHPA.....	7
Figura 2. Proceso de absorción atómica.....	11
Tabla 5. Tipos de extractantes organofosforados ácidos.....	12
Figura 3. Estructuras poliméricas.....	13
Figura 4. Acido dialquilsfosfórico en agua.....	15
Tabla 6. Parámetros instrumentales en EAA-flama para cada elemento.....	20
Gráfica 3.1. Curva de calibración para In.....	21
Gráfica 3.2. Curva de calibración para Fe.....	21
Gráfica 3.3. Curva de calibración para Zn.....	21
Gráfica 3.4. Curva de calibración para Pb.....	22
Gráfica 3.5. Curva de calibración para Cd.....	22
Gráfica 3.6. Curva de calibración para Cu.....	22
Tabla 6a. Hidróxidos de los metales de interés.....	24
Gráfica 3.7. Extracciones individuales de cada metal con D2EHPA a partir de soluciones con HCl.....	25
Gráfica 3.8. Extracción de la mezcla de metales con D2EHPA a partir de soluciones con HCl.....	26
Gráfica 3.9. Extracciones individuales de cada metal con D2EHPA a partir de soluciones con H ₂ SO ₄	27
Gráfica 3.10. Extracción de la mezcla de metales con D2EHPA a partir de soluciones con H ₂ SO ₄	28
Gráfica 3.11. Especiación de In(III) en HCl.....	30
Gráfica 3.12. Especiación de Fe(III) en HCl.....	31
Gráfica 3.13. Especiación de Zn(II) en HCl.....	31
Gráfica 3.14. Especiación de Pb(II) en HCl.....	32

Gráfica 3.15. Comparación entre las pendientes m obtenidas para cada metal en HCl.....	32
Tabla 7. Especies extraídas a partir de HCl con D2EHPA.....	33
Gráfica 3.16. Especiación de In(III) en H_2SO_4	34
Gráfica 3.17. Especiación de Fe(III) en H_2SO_4	34
Gráfica 3.18. Especiación de Zn(II) en H_2SO_4	35
Gráfica 3.19. Especiación de Pb(II) en H_2SO_4	35
Gráfica 3.20. Comparación entre las pendientes m obtenidas para cada metal en H_2SO_4	36
Tabla 8. Especies extraídas a partir de H_2SO_4 con D2EHPA.....	36
Tabla 8a. Constantes de formación de complejos con Cl^- y OH^-	40
Tabla 9. Valores de $\log K'_{\alpha}$ para In(III), Fe(III), Zn(II) y Pb(II) a partir de HCl obtenidas mediante el uso del programa LETAGROP-DISTR....	40
Tabla 10. Valores de $\log K'_{\alpha}$ para In(III), Fe(III), Zn(II) y Pb(II) a partir de H_2SO_4 obtenidas mediante el uso del programa LETAGROP-DISTR.	41
Gráfica 3.21. Solubilidad del D2EHPA en HCl.....	43
Gráfica 3.22. Solubilidad del D2EHPA en H_2SO_4	43
Gráfica 4.1. Diagrama de predominio de especies para In(III) en HCl.....	45
Gráfica 4.2. Diagrama de predominio de especies para Fe(III) en HCl.....	45
Gráfica 4.3. Diagrama de predominio de especies para Zn(II) en HCl.....	46
Gráfica 4.4. Diagrama de predominio de especies para Pb(II) en HCl.....	46
Tabla 11. Radios de los iones metálicos estudiados.....	47
Gráfica 4.5. Diagrama de predominio de especies para In(III) en H_2SO_4	48
Gráfica 4.6. Diagrama de predominio de especies para Fe(III) en H_2SO_4	49

1 Generalidades

1.1 El indio

El indio, In, elemento No.49 de la tabla periódica, es un metal suave y lustroso de color blanco plateado. Fue descubierto en 1863 en la esfalerita (mineral de zinc), por Reich y Richter en el Freiburg School of Mines en Alemania, y su nombre le fue dado debido a las líneas espectrales azul indigo que lo caracterizan[1].

1.1.1 Fuentes. El indio no se encuentra en la naturaleza en su forma nativa, sino que se presenta en una gran variedad de formas en concentraciones muy pequeñas. Su contenido en la corteza terrestre es aproximadamente 0.1 ppm., y aparece en niveles de trazas en diversos minerales.

La *esfalerita* (constituida por ZnS principalmente), es el mineral más importante en cuanto a contenido de indio (In_2S_3), seguida en importancia por los minerales de sulfuro de plomo y sulfuro de cobre. El contenido de indio en esfalerita varía ampliamente incluso dentro de un mismo yacimiento, siendo típicamente de 10 a 20 ppm, pero puede llegar hasta el 1% (10 000 ppm). En la tabla 1 se muestra el contenido típico de indio en diversos minerales[2].

Tabla 1. Contenido de In en algunos minerales[3].

Mineral	Composición	Contenido de In (ppm)
Esfalerita	ZnS	0.5 - 10 000
Galena	PbS	0.5 - 100
Calcopirita	CuFeS ₂	0.0 - 1 500
Enargita	Cu ₃ AsS ₄	0.0 - 100
Bornita	Cu ₅ FeS ₄	1.0 - 1 000
Tetraedrita	(Cu,Fe) ₁₂ Sb ₄ S ₁₃	0.1 - 160
Covalita	CuS	0.0 - 500
Calcocita	Cu ₂ S	0.0 - 100
Pirita	FeS	0.0 - 50
Estanita	Cu ₂ FeSnS ₄	0.0 - 1 500
Cassiterita	SnO ₂	0.5 - 13 500
Wolframita	(Fe,Mn)WO ₄	0.0 - 16
Arsenopirita	FeAsS ₂	0.3 - 20

1.1.2 Propiedades. En la tabla 2 se presentan las propiedades físicas, térmicas, mecánicas y eléctricas del indio. Su propiedad más notable es su alta plasticidad, la cual se conserva incluso a temperaturas criogénicas, siendo también de gran interés sus propiedades de superconductor a temperaturas por debajo de 3.37 K.

El indio metálico no es oxidado por el aire a temperatura ambiente, pero si se calienta al rojo vivo se quema para formar In_2O_3 . Al ser calentado, también reacciona directamente con metaloides (arsénico, antimonio, selenio y telurio), y con halógenos, azufre y fósforo. Se disuelve en ácidos minerales y mercurio, pero no es afectado por bases, agua hirviendo, ni por la mayoría de los ácidos orgánicos. En general, los compuestos trivalentes del indio se caracterizan por presentar un enlace no iónico, sino predominantemente covalente. Se pueden realizar electrodeposiciones de indio fácilmente a partir de una gran variedad de "baños" o disoluciones, siendo las más características cianuros, sulfatos y fluoroboratos.

Tabla 2. Propiedades físicas del Indio[1].

Propiedad	Valor
Peso atómico	114.82
Número atómico	49
Punto de fusión, °C	156.6
Punto de ebullición, °C	2,080
Calor latente de fusión, kJ/mol	3.27
Calor latente de evaporación en el punto de ebullición, kJ/mol	55.57
Calor específico, J/(mol·K) a 293.15 K	27.4
Coefficiente de expansión lineal (0 a 100 °C), K ⁻¹	25×10 ⁶
Resistividad eléctrica, µΩ-cm	
a 3.38 K	superconductor
a 273.15 K	8.4 × 10 ⁻⁸
Potencial normal de electrodo (H ₂ = 0.0 V, a 20 °C), V	7.31
Cambio de volumen al fundir, % de incremento	2.5
Conductividad térmica (0 a 100°C), W/(m·K)	71.1
Isótopos estables, % peso (abundancia relativa)	
¹¹³ In, ¹¹⁵ In	4.23, 95.77

1.1.3 Producción [2] Durante el proceso de fundido para la recuperación de los metales mayoritarios, el indio se concentra en subproductos tales como residuos, polvos e intermediarios metálicos. Los procesos para la recuperación y producción de indio son complejos y se caracterizan por tener poca eficiencia, por lo que es necesario reciclar los subproductos varias veces. La descripción de estos procesos no es objeto de interés para este trabajo.

Recientemente se han desarrollado procesos que permiten extraer eficientemente al indio partiendo de soluciones ácidas. Estos procesos se basan en las técnicas de extracción líquido-líquido y precipitación.

1.1.4 Usos. Las aleaciones de bajo punto de fusión constituyen el principal uso del indio, el cual se adiciona a aleaciones para soldar, compuestas de Sn y Pb principalmente, con el fin de incrementar la resistencia térmica y mejorar la maleabilidad a bajas temperaturas y la resistencia a la corrosión. Estas soldaduras son usadas principalmente en el proceso de unión de diversos dispositivos electrónicos, en el sellado de uniones vidrio-metal en dispositivos de alto vacío, y también se usan como semiconductores.

Algunos otros usos de estas aleaciones son su adición a diversos materiales para aumentar su plasticidad, resistencia y duración en condiciones de alta exigencia (motores de aviones y automóviles fórmula 1); se usan también en sistemas de seguridad, como indicadores de temperatura y en la formulación de amalgamas dentales, entre otras cosas.

En lámparas de sodio de baja presión, el indio se emplea como recubrimiento en una capa de indio-óxido de estaño en el interior de la cubierta de vidrio. Este recubrimiento incrementa la temperatura de operación y la eficiencia de la lámpara.

El indio se usa también como inhibidor de la corrosión en pilas alcalinas para sustituir al mercurio. Esto permite que el contenido de mercurio en el polvo de zinc amalgamado utilizado en la producción de estas pilas se reduzca de un 7% a un 1%. Actualmente se busca eliminar totalmente el mercurio.

Compuestos intermetálicos de indio se usan recientemente como semiconductores, ya que el desarrollo de nuevos sistemas de comunicaciones a base de fibras ópticas (en

1980), ha conducido al diseño de semiconductores laser y fotodetectores a base de indio y germanio.

Algunos campos en los que compuestos o aleaciones de indio se están probando son: la fabricación de películas plásticas para el recubrimiento de paneles de toque (pantallas de computadora de alta resolución, $[\text{In}(\text{BO}_2)_3]$) elaboración de circuitos óptico-electrónicos, la construcción de detectores en el infrarrojo (InSb), la construcción de pantallas de cristal líquido (In-SnO_2), y el diseño de celdas solares ($\text{Cu-In}_2\text{Se}_3$).

Tabla 3. Consumo estimado de indio en 1985 [3].

Uso	Consumo, tons
Aleaciones de bajo punto de fusión	12
Cojinetes	9
Amalgamas dentales	7
Varillas de control en reactores nucleares	3.3
Lámparas de sodio de baja presión	4 a 5
Contactos eléctricos	8
Pilas alcalinas secas	6.8 (1986)
Recubrimientos fosforescentes en pantallas de computadoras	6 (1987)
Semiconductores	
Lasers, fotodetectores y circuitos integrados (Ga-As In-P, In-P)	5
Pantallas de cristal líquido	7

1.2 Otros metales involucrados en la producción de indio.

En México, el mineral más importante en cuanto a contenido de indio y posibilidades de recuperación es la *esfalerita*, cuyo constituyente principal es el ZnS (conocido como blenda de zinc). La esfalerita es resinosa en apariencia, con un color que varía de café claro a negro, dependiendo de la cantidad de hierro cristalizado en la malla. Si la proporción $\text{Fe}:\text{Zn}$ es mayor a 1:8 el mineral se conoce como marmatita, y a proporciones superiores a 5:6, la estructura cúbica de la esfalerita ya no existe.

Después del hierro, cadmio y plomo son las impurezas más usuales que se encuentran en la malla de la esfalerita sustituyendo al zinc. El contenido típico de cadmio

en concentrados de zinc es aproximadamente 0.3%, dependiendo del yacimiento de que se obtenga el mineral. Germanio y galio aparecen en yacimientos de esfalerita formados a temperaturas relativamente bajas, mientras que trazas de indio y estaño se presentan en yacimientos formados a altas temperaturas. Los minerales de zinc comúnmente aparecen asociados con minerales de plomo, siendo la proporción Zn:Pb ampliamente variable de acuerdo a cada yacimiento.

Otros minerales usualmente asociados con la esfalerita son calcita (CaCO_3), dolomita ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$), pirita y marcasita (FeS), cuarzo (SiO_2), calcopirita (CuFeS_2), y barita (BaSO_4), aunque éste último sea más fácilmente encontrado en depósitos de plomo aislados.

1.3 La extracción líquido-líquido como un método de separación de indio.

Como ya se mencionó, la extracción líquido-líquido es un método de creciente aplicación en la Metalurgia Extractiva, donde la opción *hidrometalúrgica* poco a poco gana terreno frente a la *pirometalurgia*.

1.3.1 La extracción líquido-líquido frente a otros métodos de separación. La principal ventaja de la extracción líquido-líquido reside en su extrema versatilidad, debida a la enorme variedad de solventes y extractantes que existen. Esta versatilidad le concede amplias ventajas sobre otros procesos hidrometalúrgicos de separación.

La extracción líquido-líquido es un proceso de bajo costo si se compara con la realización de depósitos electrolíticos o reducción con gases; ofrece la rapidez de que los procesos de intercambio iónico carecen; y, en una enorme cantidad de casos ofrece la cuantitatividad y simplicidad que aquejan a los procesos de precipitación y cementación (desplazamiento de un metal en solución por otro que actúa como reductor) [4].

Sin embargo, cualquier ventaja económica de este proceso para la separación de metales puede perderse si no se manejan adecuadamente los solventes y extractantes utilizados, ya que el costo y, en algunos casos, la toxicidad de estas sustancias exige un control estricto del proceso. La pérdida de solvente o extractante (por disolución en fase

acuosa, volatilización, etc.) debe minimizarse para evitar problemas de carácter económico y ambiental [5].

De entre los extractantes que se han investigado y aplicado para la extracción de indio de diversos medios se pueden mencionar mezclas de hidroxiquinoleínas (Kelex 100 y LIX 26) para la extracción de indio de fases acuosas ácidas o básicas, y los compuestos organofosforados ácido bis(2-etilhexil) fosfórico (D2EHPA) y tributil fosfato (TBP) disueltos en keroseno. Ambos compuestos han sido usados para extraer indio a partir de soluciones provenientes del lixiviado de residuos de mineral de plomo con ácido sulfúrico, logrando separarlo eficientemente de otros metales [6]. A continuación se presenta una relación de los extractantes y condiciones de fase acuosa para la extracción de indio:

Tabla 4. Extractantes utilizados con indio.

Extractante	Fase acuosa	Eficiencia	Referencia
Agentes solvatantes.			
TBP concentrado	HCl (conc. variable)	alta	23
Metilisobutilcetona		94%	23
isopropilacetona		alta	23
Dietileter	HBr 5-8.5M	alta	27
Diisopropileter		alta	28
Dicloro-dietileter		alta	29
Extractantes básicos			
Benzilaminilina	Halogenuros y	alta	31
Triisocilamina	Tiocianatos	alta	30
Triocilamina		alta	32
Extractantes ácidos			
Carboxílicos alifáticos	variable	variable	23
Monoalquilfosfóricos	sulfatos	variable	23
D2EHPA	HCl, H ₂ SO ₄	variable	23
Extractantes Quelatantes			
Extractante	Fase acuosa	Eficiencia	Referencia
acetilacetona	pH variable	alta	33
acetilacetona/benceno		alta	34
benzoilacetona/benceno		alta	34

1.3.2 Características del D2EHPA.[7] Dentro del grupo de extractantes derivados del ácido fosfórico (que incluye ésteres de ácidos ortofosfórico, fosfónico, fosfinico y compuestos similares), los ácidos alquilfosfóricos han probado ser los más versátiles, especialmente el *ácido bis(2-etilhexil) fosfórico, D2EHPA*. El uso comercial de este compuesto para la extracción de diversos metales incluyendo uranio, cobalto y níquel, tierras raras y vanadio, data de 1949. Algunas ventajas particulares del uso del D2EHPA en procesos de extracción líquido-líquido son: su alta estabilidad química, cinética de extracción sencilla, facilidad de manejo en operaciones de extracción y reextracción, baja solubilidad en fase acuosa, versatilidad en la extracción de muchos metales, bajo costo y gran disponibilidad en cantidades comerciales. El único factor en contra del uso de este compuesto lo constituye el hecho de ser poco selectivo. Se puede decir sin temor a errar que aún actualmente el D2EHPA es uno de los extractantes comerciales más versátiles.

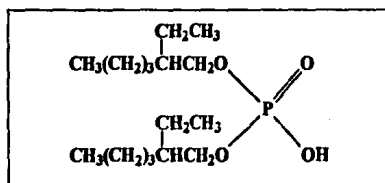


Fig. 1. Estructura del ácido bis(2-etilhexil) fosfórico, D2EHPA.

Objetivos

OBJETIVO GENERAL:

- Estudiar la capacidad del D2EHPA como extractante del In(III), Fe(III), Cu(II), Cd(II), Pb(II) y Zn(II) en disoluciones acuosas conteniendo diferentes concentraciones de ácido clorhídrico o ácido sulfúrico, a fin de establecer condiciones para la extracción selectiva del In(III) de una mezcla conteniendo a los seis iones metálicos.

OBJETIVOS ESPECIFICOS:

- Estudiar la extracción de una disolución conteniendo a cada uno de los seis iones metálicos en concentraciones iguales, para ambos ácidos utilizando las condiciones ya establecidas.
- Analizar las diferencias que se presentan en la extracción de In(III) con respecto a los otros iones en cada ácido, tanto para las extracciones individuales como para la mezcla de metales (extracción conjunta).
- Establecer los equilibrios de extracción en que se ve involucrado cada uno de los metales con ayuda de gráficas log D vs log [extractante] y de un programa computacional.
- De acuerdo a los resultados, describir un método para la separación del In(III) de una mezcla de los seis metales en los medios utilizados.

2 Consideraciones teóricas

2.1 *Acerca del método de monitoreo*

Con el fin de seguir (monitorear) los procesos de separación es necesario establecer una metodología analítica que permita determinar de una manera exacta y precisa la concentración del metal en fase acuosa y en fase orgánica.

De acuerdo a las propiedades de los metales de trabajo se pueden emplear varias técnicas instrumentales para las cuantificaciones requeridas:

Un análisis espectroscópico en la zona del espectro visible y UV cercano permite la detección de una gran variedad de elementos, incluyendo los de interés, a concentraciones muy bajas (aún por abajo de 5 ppm). En el caso específico del indio, se pueden utilizar las líneas características en la zona del azul índigo a longitudes de onda de 451.14, 410.18, 325.61 y 303.94 nm [21].

Aproximadamente 40 elementos pueden ser determinados con límites de detección entre 10-30 ppb por espectrometría de masas con fuente de chispa. Tomando nuevamente al indio, los análisis de alta pureza para este metal ($\geq 99.9999\%$) se realizan utilizando tal técnica [22].

En el caso específico del indio, hay una buena cantidad de trabajos reportados en la literatura de extracción líquido-líquido para los que se utilizan radioisótopos de este metal y contadores Geiger-Müller de tipo anular para la cuantificación [23, 24, 25]. Sin embargo, no es común la utilización de esta técnica para el resto de los elementos de interés de este trabajo.

La polarografía diferencial de pulsos es una técnica electroquímica que ofrece amplias posibilidades para la cuantificación de elementos en fase acuosa. Desafortunadamente, si bien las propiedades de los metales amplían las posibilidades, la solubilidad del extractante en fase acuosa las restringe. A pesar de ser baja, esta solubilidad ocasiona que el extractante, al ser un tensoactivo, modifique las condiciones de trabajo del electrodo de gota de mercurio utilizado en polarografía y se altere la relación intensidad de corriente-concentración de metal, perdiéndose proporcionalidad.

Finalmente, la espectrometría de absorción atómica, es una técnica que proporciona excelentes resultados e interferencias mínimas con un tratamiento adecuado de la muestra. Esta técnica, junto con las espectrometrías atómicas de emisión y de fluorescencia, constituye el método de determinación más utilizado en química analítica desde hace casi dos décadas. La gran versatilidad y sencillez de esta técnica, aunadas a la posibilidad que ofrece para la cuantificación precisa de todos los metales de interés, son los factores por los que se eligió la espectrometría de absorción atómica como método de monitoreo.

Espectrometría de absorción atómica (EAA) [8,9]. La espectrometría atómica está basada en la absorción, emisión o fluorescencia de átomos o iones en estado elemental, obteniéndose información en dos regiones del espectro electromagnético, la región UV/visible, y la región de rayos X.

La determinación de la concentración de un elemento por medio de la espectrometría de absorción atómica de flama se realiza de acuerdo al siguiente procedimiento:

- *Producción de átomos libres a partir de la muestra*, donde un nebulizador dispersa la muestra líquida en gotas pequeñas, las cuales son conducidas a una cámara de rocío que elimina las gotas más grandes de la corriente para permitir que sólo las que son menores a cierto tamaño pasen a la flama o atomizador en forma de una niebla fina combinada con una mezcla oxidante-combustible, donde el analito se convierte en átomos libres. Las mezclas oxidante-combustible de mayor uso son:

Combustible	Oxidante	Temperatura (°C)
Acetileno	Aire	2400
Acetileno	Oxido nitroso	2800
Acetileno	Oxígeno	3140
Hidrógeno	Aire	2045
Hidrógeno	Oxido nitroso	2690
Hidrógeno	Oxígeno	2660
Propano	Aire	1925

En esta técnica la flama cumple, además, la función de celda donde se verifica la absorción de la radiación emitida por una fuente externa. Una modificación reciente consiste en la sustitución de la flama por un horno electrotérmico, lo que ha permitido obtener mejores límites de detección para muchos elementos.

- *Inducción de las transiciones espectrales de absorción*, donde átomos en estado basal absorben energía luminosa de una longitud de onda específica y pasan a un estado excitado. Conforme el número de átomos en la trayectoria del haz de luz se incrementa, la cantidad de radiación absorbida es mayor, y mediante la medición de tal radiación absorbida, se puede establecer una determinación cuantitativa de la concentración de analito en la muestra. El uso de fuentes de luz adecuadas y una cuidadosa selección de longitudes de onda permiten la determinación específica de elementos individuales.

Formalmente, la cantidad de radiación absorbida (absorbancia) y la concentración del analito están relacionadas por la ley de Lambert-Beer, la cual puede ser descrita bajo la siguiente forma:

$$A = \epsilon \cdot l \cdot C$$

donde A es la absorbancia, ϵ es la absorptividad molar de la especie, l es la longitud de paso óptico (cm), y C es la concentración molar del analito. Mediante esta ley se establece una proporcionalidad lineal absorbancia-concentración donde una gráfica de la absorbancia en función de la concentración debe dar una línea recta que pase por el origen.

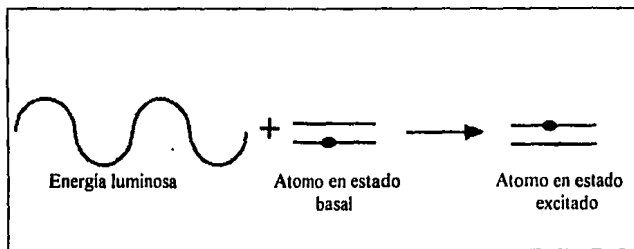


Fig.2. Proceso de absorción atómica

2.2 Extracción líquido-líquido con compuestos organofosforados ácidos.

Como ya se mencionó, esta categoría abarca tres tipos de compuestos: ésteres fosfóricos, ésteres fosfónicos y ésteres fosfinicos. La estructura general de estos compuestos se muestra en la tabla 5. Se ha hecho mención ya acerca del dominio de los ésteres derivados del ácido fosfórico (ésteres fosfóricos), y particularmente del D2EHPA, en cuanto a versatilidad, ventajas y, consecuentemente, mayor utilización. Pues bien, en esta sección se hace referencia a algunas otras características de estos compuestos y se definen las ecuaciones químicas que se deben considerar al tratarlos.

Tabla 5. Tipos de extractantes organofosforados ácidos [5].

Acido	Estructura
Monoalquil fosfórico	$\begin{array}{c} \text{RO} \\ \diagdown \\ \text{P}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{HO} \end{array} \begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$
Dialquilfosfórico	$\begin{array}{c} \text{RO} \\ \diagdown \\ \text{P}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{RO} \end{array} \begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$
Monoalquil fosfónico	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{P}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{HO} \end{array} \begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$
Alquil alquilfosfónico	$\begin{array}{c} \text{RO} \\ \diagdown \\ \text{P}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{R} \end{array} \begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$
Dialquilfosfinico	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{P}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{R} \end{array} \begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$
Dialquil pirofosfórico	$\begin{array}{c} \text{OR} \\ \\ \text{O}=\text{P} \\ \\ \text{OH} \end{array} \text{---} \text{O} \text{---} \begin{array}{c} \text{OR} \\ \\ \text{O}=\text{P} \\ \\ \text{OH} \end{array}$

2.2.1 Características generales de los ésteres del ácido fosfórico.

Las propiedades extractivas de los compuestos organofosforados ácidos residen en el grupo $P(O)OH$.

Un hecho que afecta notablemente la extracción con estos compuestos es la posibilidad que presentan como ácidos para formar polímeros en fase orgánica dependiendo de la polaridad del disolvente y de la factibilidad de formación de puentes de hidrógeno entre las moléculas de extractante y disolvente. Así, mientras que los ácidos dialquilfosfóricos como el D2EHPA tienden a dimerizar en disolventes de baja polaridad [10], los ácidos monoalquilfosfóricos polimerizan en gran proporción.

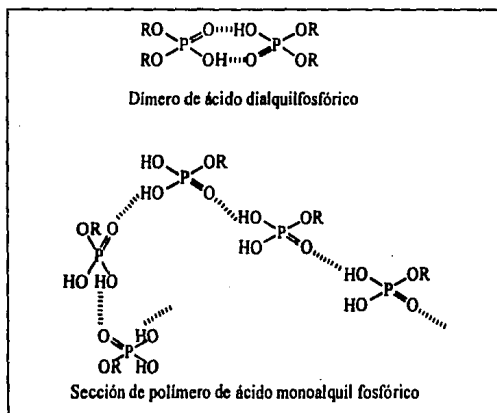


Fig. 3. Estructuras poliméricas

Por otra parte, la naturaleza del sustituyente alquílico o arílico afecta la naturaleza ácida del extractante, la cual disminuye a medida que aumenta el tamaño de la cadena, situación que afecta adversamente la extracción de metales con estos compuestos [11]. Es muy notorio un cambio similar en la acidez cuando la diferencia entre dos extractantes es la sustitución de un grupo OR por un R.

Aunque la acción extractante de estos compuestos se explica principalmente por el intercambio de uno o varios protones por el catión (ver ecuación 2.1), existen varios casos donde ocurre la coordinación del catión con el oxígeno del grupo fosforilo, produciéndose productos poliméricos de quelatación. Bajo estas circunstancias, los sustituyentes juegan un papel contrario al mencionado en el párrafo anterior.



La estructura del extractante afecta también su solubilidad en fase acuosa. Así, en la mayoría de los casos, una cadena alquílica corta resulta en una solubilidad excesiva, mientras que una cadena larga resulta en una solubilidad baja, pero puede reducir la extracción debido a efectos estéricos. El número de sustituyentes en un ácido alquilfosfórico afecta también su solubilidad. Por ejemplo, el ácido mono(n-butil) fosfórico es infinitamente soluble en agua, mientras que el diéster es soluble sólo hasta una concentración 0.08M a 25 °C.

2.2.2 Extracción de metales [5].

Se pueden generalizar ciertos aspectos acerca de la extracción de metales con compuestos organofosforados ácidos en función de las características del ion metálico. Conforme aumenta la carga del ion metálico, se extrae más fácilmente. Para iones con la misma carga, la extracción varía inversamente en relación al radio iónico. Esto es, iones pequeños se extraen mejor que iones grandes con la misma carga y, generalmente, a un valor fijo de pH, los iones monovalentes de metales alcalinos se extraen muy pobremente, mientras que iones como Ce^{4+} y Th^{4+} se extraen de manera sobresaliente.

El tipo y concentración de especies iónicas en fase acuosa afecta también la extracción de metales, de tal manera que generalmente el efecto de algunos aniones bien conocidos en la extracción de metales con D2EHPA se espera se incremente en el orden $NO_3^- < Cl^- < CO_3^{2-} < SO_4^{2-}$.

Finalmente, la extracción de un metal determinado puede variar drásticamente dependiendo de las concentraciones de metal y extractante utilizadas; muy comúnmente,

en la literatura no se reportan estas concentraciones ni la relación de volúmenes o tiempo de extracción, por lo que no es posible establecer conclusiones a este respecto.

Ejemplos de aplicación. Ácidos alquilfosfóricos, tales como el D2EHPA, han sido utilizados para la extracción de tierras raras [12,13]. Generalmente se encuentra que los metales más pesados de estas series se extraen mejor que los ligeros. Tales extractantes han sido usados para la recuperación de uranio como un subproducto en plantas de producción de ácido fosfórico. Los ácidos nonil-fosfórico y capril-pirifosfórico se usan extensamente. El D2EHPA y compuestos similares se han aplicado ampliamente en procesos de extracción incluyendo el tratamiento de minerales lateríticos, extracción de uranio a partir de disoluciones de ácido fosfórico, zinc, molibdeno, indio y tierras raras [35].

2.2.3 Ecuaciones y equilibrios químicos a considerar.

Un ácido dialquilfosfórico, como el D2EHPA, se presenta como monómero en solución acuosa, ya que la polaridad del disolvente permite gran interacción entre el compuesto y el disolvente [14], figura 4, mientras que se presenta principalmente como dímero en solventes orgánicos no polares.

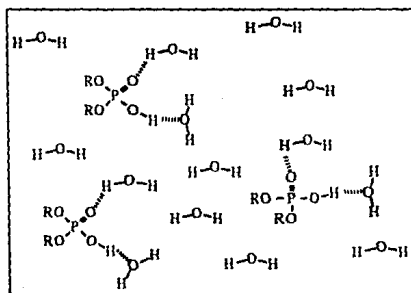


Fig. 4. Ácido dialquilfosfórico en agua.

Desde este punto de vista el equilibrio de distribución entre las dos fases se puede representar como



donde HA representa un monómero del ácido dialquilsulfónico, $(\text{HA})_2$ representa un dímero y la barra sobre ésta última especie indica que se encuentra en fase orgánica.

La extracción de un ion metálico M^{m+} con este tipo de compuestos puede describirse de acuerdo a



con su correspondiente constante de extracción

$$K_{ex} = \frac{[\overline{\text{M}(\text{A} \cdot \text{HA})_m}][\text{H}^+]^m}{[(\text{HA})_2]^m [\text{M}^{m+}]} \quad (2.4)$$

Cuando M^{m+} es la única forma química en que se presenta el metal en fase acuosa y $\overline{\text{M}(\text{A} \cdot \text{HA})_m}$ la única forma en fase orgánica, el coeficiente de distribución, D, se puede definir como

$$D = \frac{[\overline{\text{M}(\text{A} \cdot \text{HA})_m}]}{[\text{M}^{m+}]} \quad (2.5)$$

y a partir de las ecuaciones 2.4 y 2.5

$$D = K_{ex} [(\text{HA})_2]^m [\text{H}^+]^{-m} \quad (2.6)$$

ya que se puede considerar que $(HA)_2$ es la única forma química del extractante en fase orgánica, su concentración molar será la mitad de la concentración molar expresada para el monómero.

En la ecuación 2.6 puede observarse que D depende de la concentración de $(HA)_2$ y de H^+ , de acuerdo con la potencia m , siendo también esta m el coeficiente de $(HA)_2$ en el equilibrio de extracción (ecuación 2.3); por tanto, aplicando logaritmos en la ecuación 2.6 se obtiene la ecuación 2.7,

$$\log D = \log K_{ex} + m \log \overline{[(HA)_2]} + m pH \quad (2.7)$$

expresión donde, tomando como constantes ya sea $\overline{[(HA)_2]}$ ó pH , se establece la ecuación general de una recta, $y = a + bx$

$$a) \overline{[(HA)_2]} = cte$$

$$y = \log D, \quad a = \log K_{ex} + m \log \overline{[(HA)_2]}, \quad b = m, \quad x = pH$$

$$b) pH = cte$$

$$y = \log D, \quad a = \log D = \log K_{ex} + m pH, \quad b = m, \quad x = \log \overline{[(HA)_2]}$$

En ambos casos, la pendiente de la recta es igual al término m , lo que permite el diseño de un experimento para obtener el número de unidades diméricas de extractante que participan en la extracción de un ion M^{m+} , siendo necesario únicamente como condiciones que uno de los parámetros $\overline{[(HA)_2]}$ ó pH , se mantenga constante mientras que el otro se varía de manera conocida, y, finalmente, se pueda determinar D experimentalmente.

2.2.4 Presentación de resultados.

Para cumplir de manera satisfactoria con lo propuesto en los objetivos, y de acuerdo a lo mencionado en la sección anterior, a partir del estudio de equilibrios de extracción de los seis metales a considerar con D2EHPA, es común la presentación de gráficas $\log D = f(\log[\text{extractante}])$, que, como ya se explicó, poseen la ventaja de proporcionar información respecto a la posible estequiometría de la especie o especies extraídas (ecuación 2.7).

También se obtiene información valiosa a partir de gráficas $\% \text{ extraído} = f(\text{pH})$ y $\% \text{ extraído} = f([\text{extractante}])$, gráficas que ilustran los resultados obtenidos para la extracción de cada uno de los metales y, en algunos casos, para la mezcla de metales.

Finalmente, para la representación de los resultados obtenidos al evaluar la solubilidad del D2EHPA en los medios ácidos utilizados se hizo necesaria la utilización de gráficas $(\% \text{ extractante})_{\text{acuosa}} = f(\text{pH})$, las cuales permiten conocer la cantidad de extractante que se pierde hacia las fases acuosas utilizadas.

3 Desarrollo Experimental

3.1 Material y reactivos

Instrumentación:

Espectrofotómetro de absorción atómica Perkin-Elmer 2380

Impresora de registros Perkin-Elmer PRS-10

Microdigestor Prolabo 300

pHmetro Metrohm 620

Electrodo de vidrio Metrohm 6.0202.000

Potenciómetro Orion Research 701A

Balanza Mettler AE240

Reactivos:

Acido bis-(2-etilhexil) fosfórico, (D2EHPA), Aldrich Chemical Co., Inc.

InCl₃, In₂O₃ Merck R.A.

FeCl₃ Merck R.A.

Fe₂(SO₄)₃ · H₂O Mallincrodt

CuSO₄, Cu metálico Baker R.A.

Pb metálico Merck R.A.

CdO, CdCl₂ Aldrich Chemical Co., Inc.

Zn metálico Aldrich Chemical Co., Inc.

ZnCl₂ Merck R.A.

NaClO₄ Aldrich Chemical Co., Inc.

H₂SO₄ 96% Merck R.A.

HCl 37% Aldrich Chemical Co., Inc.

HNO₃ 70% Aldrich Chemical Co., Inc.

NaOH Merck R.A.

Keroseno. Producto industrial utilizado sin ningún tratamiento para purificación.

3.2 Obtención de resultados a partir de EAA-flama.

La espectrometría de absorción atómica en flama presupone la utilización de dos posibles técnicas para determinar con exactitud y precisión la concentración de un elemento en solución. La primera consiste en la elaboración de una curva de calibración directa, la cual permite establecer una relación lineal entre las concentraciones conocidas de un cierto número de soluciones (estándares), y las lecturas de absorbancia que proporciona el equipo para tales soluciones. La utilización de esta técnica es confiable si se manejan concentraciones dentro del intervalo de linealidad determinado para cada elemento y si se verifica que ninguna de las sustancias contenidas en la disolución interfiera directamente en la proporcionalidad concentración-absorbancia para el elemento de interés. La segunda posibilidad consiste en el uso de la técnica denominada como adiciones estándar. Esta técnica proporciona mayor exactitud en la determinación de elementos en matrices complejas, pero también se limita a un intervalo de linealidad.

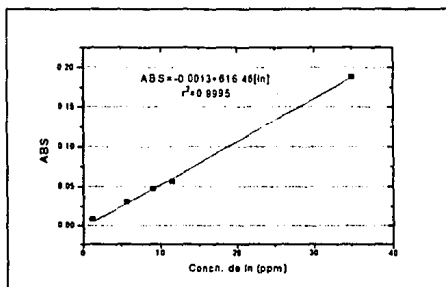
Para este trabajo, las concentraciones de metal que se manejaron (desde 10^{-6} M hasta 10^{-4} M, aproximadamente) permiten la obtención de resultados precisos y exactos al utilizar curvas de calibración directa, razón por la que el uso de esta técnica fue preferido, además de permitir mayor rapidez de trabajo. Los resultados presentados para la determinación de concentraciones de cada metal provienen de curvas de calibración directas, para las que se verificó la linealidad en el intervalo de trabajo. Los parámetros instrumentales para cada elemento se dan en la tabla 6

Se presentan además algunas de las curvas de calibración directa utilizadas para cada elemento.

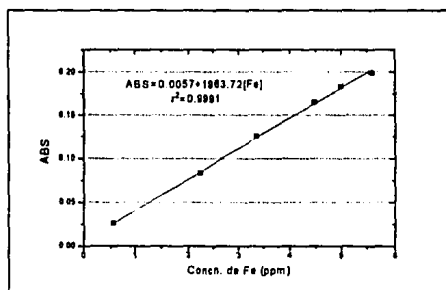
Tabla 6. Parámetros instrumentales en EAA-flama para cada elemento

Elemento	Longitud de onda utilizada (nm)	Solución para A=0.200 (mg/L)	Linealidad	
			desde (mg/L)	hasta (mg/L)
In	303.9	35.0	0.76	80.0
Fe	248.3	5.0	0.10	5.0
Zn	213.9	1.0	0.018	1.0
Pb	217.0	9.0	0.19	20.0
Cd	228.8	1.5	0.028	2.0
Cu	324.8	4.0	0.077	5.0

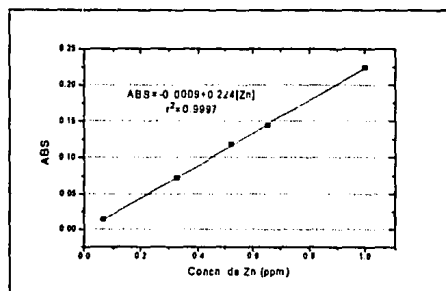
En todos los casos se usó la mezcla aire-acetileno.



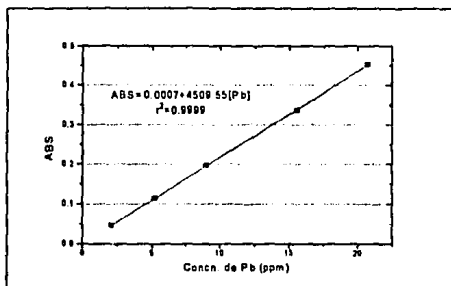
Gráfica 3.1. Curva de calibración para In.



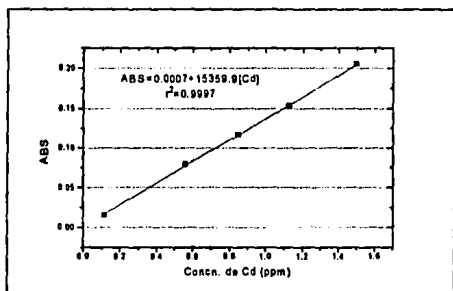
Gráfica 3.2. Curva de calibración para Fe.



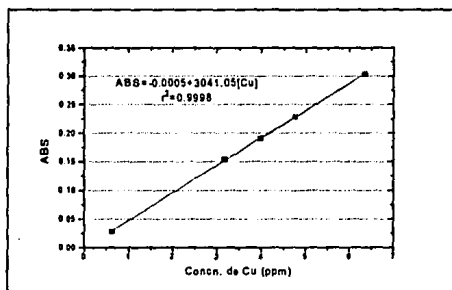
Gráfica 3.3. Curva de calibración para Zn.



Gráfica 3.4. Curva de calibración para Pb.



Gráfica 3.5. Curva de calibración para Cd.



Gráfica 3.6. Curva de calibración para Cu.

3.3 Condiciones de trabajo

Evaluación de la capacidad extractante del D2EHPA

De acuerdo a experiencias anteriores y consideraciones relacionadas con el costo y propiedades de reactivos, escalamiento industrial y simplicidad de trabajo en laboratorio, se eligieron las siguientes condiciones de trabajo para las extracciones a realizar:

- Fase orgánica: Keroseno, disolvente en que el D2EHPA es perfectamente soluble y que, por su baja polaridad, favorece la dimerización de este extractante [10].
- Tiempo de agitación: 2 minutos, ya que experiencias anteriores indican que el equilibrio de distribución se realiza rápidamente.
- Modo de agitación: manual (embudo de separación).
- Relación de volúmenes de fase: $V_{org} = V_{ac}$.
- Concentración inicial de metal en fase acuosa: $10^{-4}M$
- Concentración inicial de extractante en fase orgánica: $5 \cdot 10^{-3}M$
- Intervalo de pH de trabajo: $0 < pH < 5$
- Fuerza iónica, I , en fases acuosas: 0.1M (fijada con $NaClO_4$)

Se realizaron experimentos de acuerdo a las condiciones anteriores para cada metal por separado y para una mezcla conteniendo a los seis metales en concentraciones iguales. Esto se llevó a cabo tanto en HCl como en H_2SO_4 . La fuerza iónica se fijó con $NaClO_4$, considerando que ni Na^+ ni ClO_4^- interfieren con la extracción de los metales de interés [15].

Se escogió el intervalo $0 < pH < 5$ debido a la precipitación de los hidróxidos de los metales de interés en $pH > 5$, situación que desfavorece a la extracción. Es necesario aclarar que en el caso de Fe^{3+} , se trabajó sólo en el intervalo $0 < pH < 2$, ya que por encima de $pH = 2$ se presenta la precipitación del $Fe(OH)_3$. En la tabla 6a se muestran los valores de pKs para los hidróxidos de los metales utilizados así como el pH de inicio de precipitación si $I = 0.1M$ y $[M^{m+}] = 10^{-4}M$.

Tabla 6a. Hidróxidos de los metales de interés[18].

$M(OH)_m$	pKs	pH de ↓
$In(OH)_3$	30.9	5.03
$Fe(OH)_3$	37.9	2.7
$Zn(OH)_2$	15.3	8.35
$Pb(OH)_2$	15.7	8.15
$Cd(OH)_2$	13.2	9.4
$Cu(OH)_2$	18.2	7.1

El pH de las fases acuosas antes de la extracción se fijó con el ácido correspondiente, de modo que para cada valor de pH la concentración del ácido [HX] es igual a 10^{pH} . No se utilizaron buffers debido al interés por conocer como es afectada la extracción por las bases conjugadas de los ácidos utilizados, o sea Cl^- y SO_4^{2-} .

Estequiometría de las especies extraídas.

Para este efecto se utilizaron básicamente las mismas condiciones de trabajo mencionadas en el apartado anterior. Específicamente para este caso, sólo es necesario agregar que, para la construcción de las gráficas $\log D = f(\log [\text{extractante}])$, se escogió un valor fijo de pH y se utilizaron concentraciones de extractante desde 0.001M hasta 0.01M (i.e. relación metal:extractante desde 1:10 hasta 1:100), de acuerdo a las características del equilibrio de extracción para cada metal por separado.

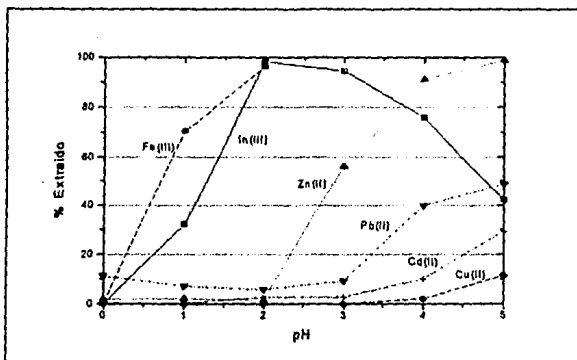
Finalmente, los resultados que se presentan a continuación provienen de experimentos realizados por triplicado.

3.4 Resultados

3.4.1 Extracción en función del pH

Extracciones en HCl

De acuerdo a las condiciones mencionadas (pH, concentraciones de reactivos, etc), se estudió la extracción de cada metal por separado obteniéndose los resultados que se ilustran en la siguiente gráfica:



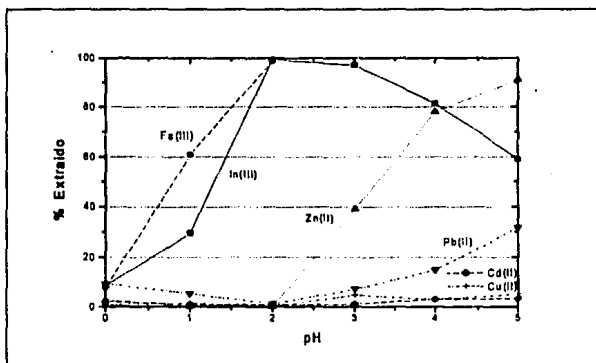
Gráfica 3.7. Extracciones individuales de cada metal con D2EHPA a partir de soluciones con HCl. $[M^{n+}] = 10^{-4} M$, $[D2EHPA] = 0.005 M$, $I = 0.1 M$.

A partir de la gráfica 3.7 se pueden hacer las siguientes observaciones:

- En el intervalo $0 < \text{pH} < 2$ se aprecia que la cuantitatividad de la extracción del In(III) aumenta al aumentar el pH hasta llegar a $\text{pH}=2$, punto en que se presenta la mayor eficiencia de extracción (aproximadamente 97%); por encima de este valor de pH la extracción del metal decrece paulatinamente.
- La extracción de Fe(III) se realiza de manera semejante a la del indio, aumentado marcadamente al aumentar pH hasta 2, donde el porcentaje extraído es aprox. 95%.

- En el caso de Zn(II), la extracción empieza a hacerse cuantitativa a partir de pH=3 (55% extraído), hasta llegar a una extracción óptima en pH=5, donde el 99% del metal pasa a fase orgánica.
- Se aprecia que la extracción del Pb(II) disminuye en pequeña proporción para $0 < \text{pH} < 2$, disminución seguida de un aumento gradual que alcanza su máximo en pH=5, con un 48% extraído.
- Para Cd(II) y Cu(II) no se logra una extracción significativa en valor alguno del intervalo de pH estudiado. A pesar de esto se puede apreciar una ligera tendencia al aumento de la cuantitatividad de la extracción conforme aumenta el pH, alcanzándose los máximos de extracción en pH=5 en ambos casos, 13% para Cd y 29% para Cu.

Al realizar extracciones para una fase acuosa conteniendo una mezcla de los seis metales en concentraciones iguales, 10^{-4} M se obtuvieron los resultados representados en la gráfica 3.8:

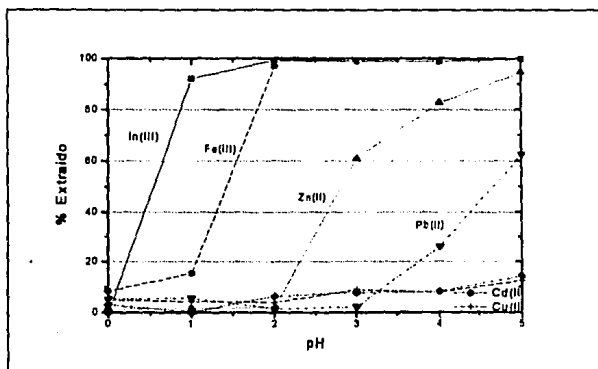


Gráfica 3.8. Extracción de la mezcla de metales con D2EHPA a partir de soluciones de HCl. $[M^{n+}] = 10^{-4}$ M (cada uno), $[D2EHPA] = 0.005$ M, $I = 0.1$ M.

Se puede apreciar que las tendencias generales de extracción para cada metal se conservan en la mezcla, haciéndose necesario resaltar únicamente que mientras que la extracción de In(III) y Fe(III) prácticamente no se ve afectada por la presencia de los otros metales, para Zn(II), Pb(II), Cd(II) y Cu(II) se aprecia una ligera disminución en los porcentajes de extracción.

Extracciones en H_2SO_4

El % de extracción para cada metal por separado se presenta en la gráfica 3.9.

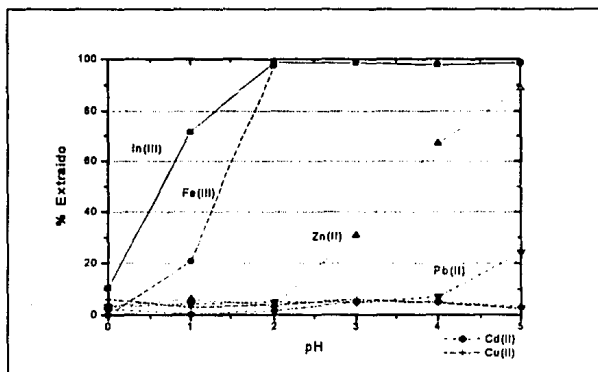


Gráfica 3.9. Extracciones individuales de cada metal con D2EHPA a partir de soluciones de H_2SO_4 .
 $[M^{n+}] = 10^{-2} M$, $[D2EHPA] = 0.005 M$, $I = 0.1 M$.

- La extracción de In(III) alcanza desde pH=1 un rendimiento superior al 90%, y a partir de pH=2 la eficiencia se mantiene siempre por arriba del 97% extraído.

- En el caso de Fe(III), la eficiencia crece al aumentar el pH, extrayéndose un 18% en pH=1, punto después del cual se produce un cambio drástico en la cuantitatividad, transfiriéndose el 96% del metal a fase orgánica en pH=2.
- Para el Zn(II), de manera similar a lo observado en HCl, la extracción sólo lleva a cabo a partir de pH=3, 61% extraído, alcanzándose un máximo de extracción del 93% en pH=5.
- El proceso de extracción de Pb(II) se mantiene en niveles muy bajos, registrándose un ligero aumento en pH=4 y llegando al 63% extraído en pH=5.
- Tampoco en H_2SO_4 ($0 < pH < 5$) se tiene un medio adecuado para la extracción de Cd(II) y Cu(II), metales que se extrajeron en niveles muy bajos, sin rebasar el 10% en punto alguno del intervalo de pH de trabajo.

Los resultados de las extracciones realizadas para una fase acuosa con H_2SO_4 y la mezcla de los seis metales a concentraciones iguales se presentan en la gráfica 3.10:



Gráfica 3.10. Extracción de la mezcla de metales con D2EHPA a partir de soluciones de H_2SO_4 . $[M^{n+}] = 10^{-4} M$ (cada uno), $[D2EHPA] = 0.005 M$, $I = 0.1 M$.

De manera semejante a lo observado en HCl, la extracción de metales en la mezcla no resultó notablemente diferente de las extracciones individuales, y sólo se hace necesario resaltar que se observa un decremento notable en la extracción de In(III) a pH=1, aprox. 20%, mientras que la extracción de Fe(III) en este mismo punto se mantiene al mismo nivel, ambos casos con respecto a la extracción individual. Además, disminuye significativamente la extracción de Zn(II) y Pb(II), y para Cd(II) y Cu(II) la extracción baja de pobre a casi nula.

3.4.2 Estequiometría de las especies extraídas

3.4.2.1 Uso de métodos gráficos

De acuerdo al modelo sugerido en la sección 2.2.3, y de acuerdo a las ecuaciones 2.3, 2.4 y 2.7, se realizaron experimentos para la obtención de la estequiometría de las especies extraídas a partir de HCl y H₂SO₄; en tales experimentos se realizaron extracciones de cada metal en contacto con fases orgánicas conteniendo diferentes concentraciones de D2EHPA, con un valor fijo de pH para todas las fases acuosas, por lo que al construir las gráficas $\log D = f(\log [(D2EHPA)_2])$ se espera obtener ecuaciones de rectas $y = a + bx$, de acuerdo a

$$\log D = \log K_{ex} + mpH + m \log [(D2EHPA)_2]$$

donde

$$y = \log D$$

$$a = \log K_{ex} + mpH$$

$$b = m$$

$$x = \log [(D2EHPA)_2]$$

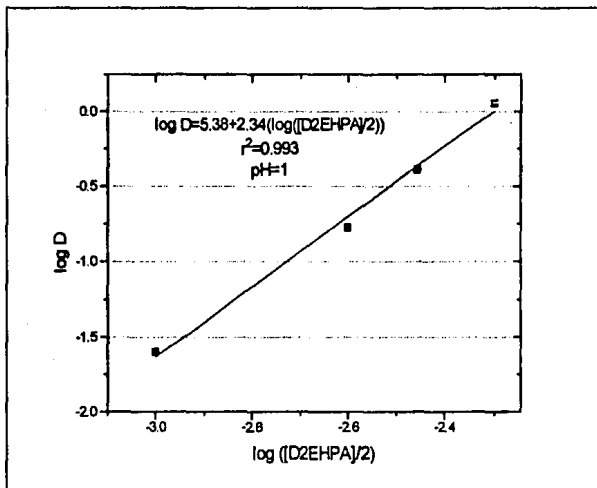
Los valores de pendiente m a partir de los cuales se deduce la estequiometría de las especies extraídas se obtuvieron mediante un análisis por regresión lineal de los datos experimentales. En cada gráfica, se presenta la ecuación de la recta obtenida, que contiene

el valor de m y la ordenada al origen a ; se presentan además el coeficiente de correlación lineal r^2 y el pH al que fue realizado el experimento.

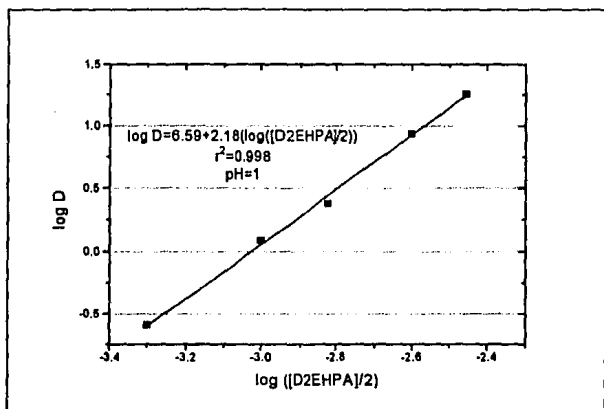
Las gráficas $\log D = f(\log [(D2EHPA)_2])$ que se presentan provienen de experiencias desarrolladas bajo las siguientes condiciones: Vorg=Vac, tiempo de agitación=2 min., $[M^{m+}] = 10^{-4}M$, $I=0.1M$ y $[(D2EHPA)_2]$ variable entre 0.001M y 0.01M.

Resultados del estudio en HCl

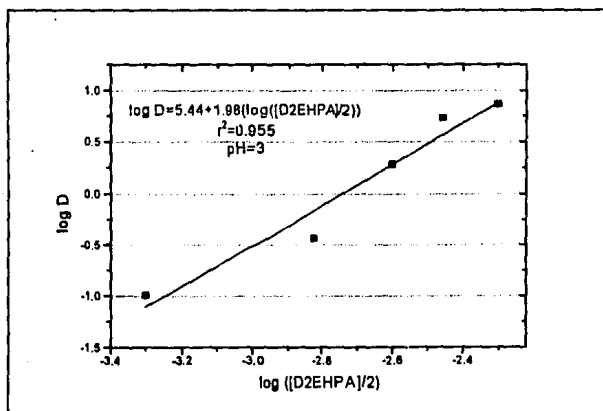
Al realizar en HCl los experimentos mencionados en el párrafo anterior, para cada metal, se obtuvieron las gráficas 3.11 a 3.14:



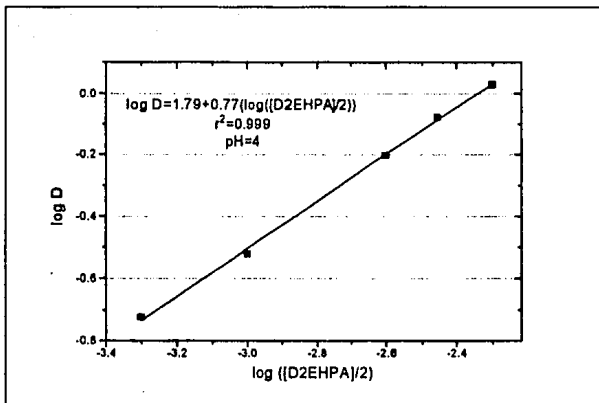
Gráfica 3.11. Especiación de In(III) en HCl.



Gráfica 3.12. Especiación de Fe(III) en HCl.

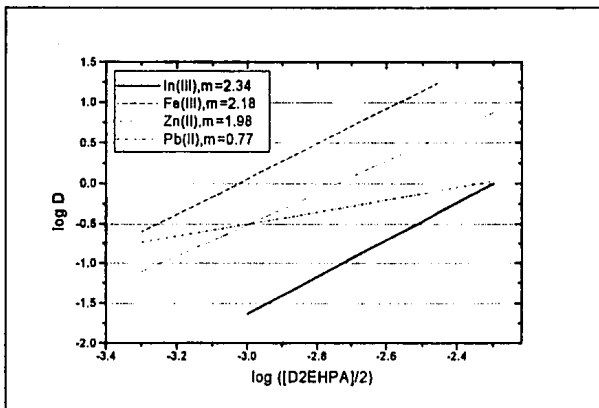


Gráfica 3.13. Especiación de Zn(II) en HCl.



Gráfica 3.14. Especiación de Pb(II) en HCl.

A fin de comparar las pendientes obtenidas para cada metal, se construyó la gráfica 3.15., la cual agrupa los datos de regresión lineal para los seis metales.

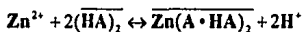
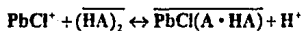
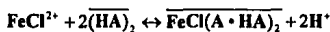
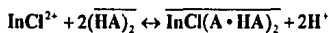
Gráfica 3.15. Comparación entre las pendientes m obtenidas para cada metal en HCl.

Considerando los valores de m y a obtenidos, la composición del medio y el hecho de que sólo compuestos neutros pasan a fase orgánica, se pueden establecer la estequiometría de las especies extraídas y las constantes de extracción condicionales K_{ex} de acuerdo a la información que se muestra en la tabla 7:

Tabla 7. Especies Extraídas a partir de HCl con D2EHPA.

M	m_{exp}	m_{aprox}	a	pH	log K_{ex}	Especie extraída
In(III)	2.34	2	5.38	1	3.38	$InCl(A \cdot HA)_2$
Fe(III)	2.18	2	6.59	1	4.59	$FeCl(A \cdot HA)_2$
Zn(II)	1.98	2	5.44	3	-0.56	$Zn(A \cdot HA)_2$
Pb(II)	0.77	1	1.79	4	-2.21	$PbCl(A \cdot HA)$
Cd(II)	0.303	0	0.290	4	-	no hay extracción
Cu(II)	0.337	0	0.262	4	-	no hat extracción

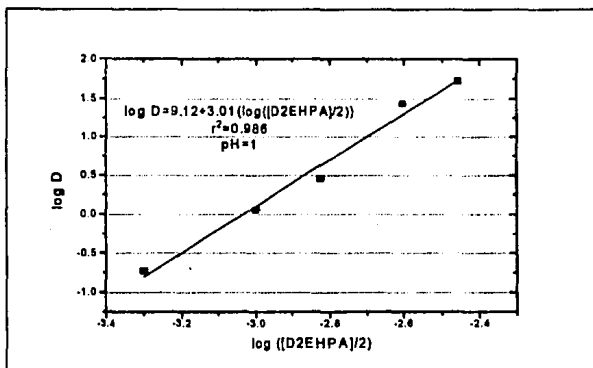
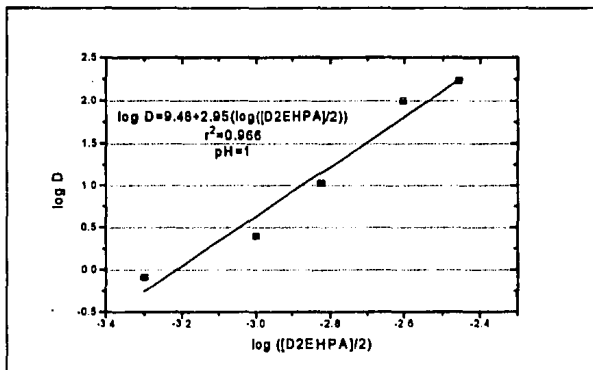
Por lo tanto, pueden proponerse los siguientes equilibrios de distribución:

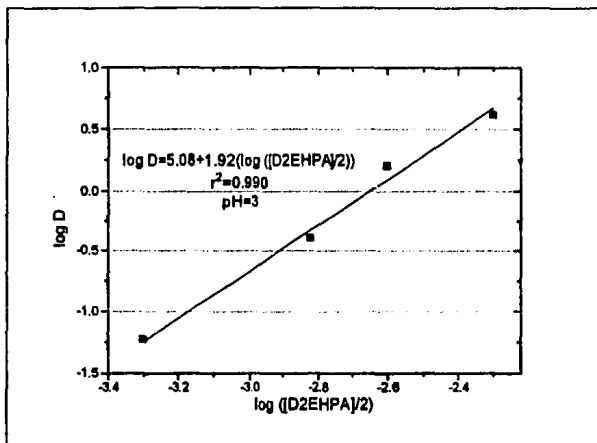
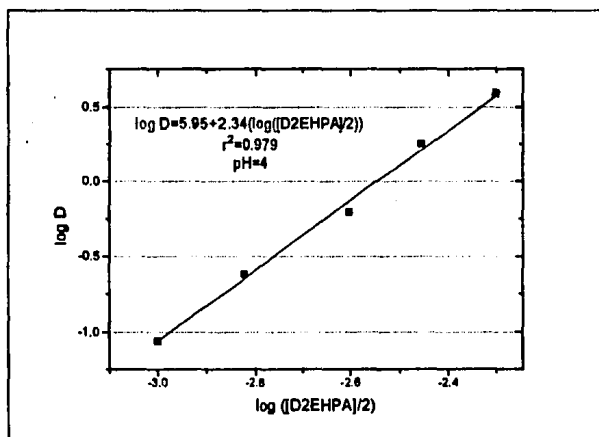


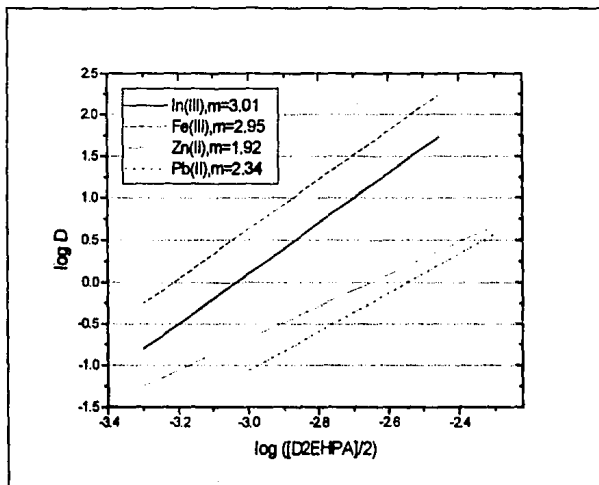
De acuerdo a los resultados que se muestran en la tabla 7, no es posible plantear una extracción efectiva de Cd(II) y Cu(II) con ayuda de métodos gráficos y a partir de medios con HCl, situación que concuerda con los resultados obtenidos en el estudio del % extraído en función del pH (sección 3.4.1).

Resultados del Estudio en H_2SO_4

Siguiendo el mismo razonamiento y condiciones utilizados para el estudio en HCl, se presentan las gráficas $\log D = f(\log[(D2EHPA)_2])$, la tabla de especies y los equilibrios de distribución para las extracciones realizadas a partir de fases acuosas con H_2SO_4 .

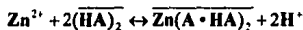
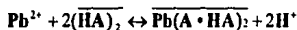
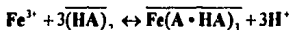
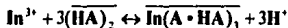
Gráfica 3.16. Espectación de In(III) en H_2SO_4 Gráfica 3.17. Espectación de Fe(III) en H_2SO_4

Gráfica 3.18. Especiación de Zn(II) en H_2SO_4 .Gráfica 3.19. Especiación de Pb(II) en H_2SO_4 .

Gráfica 3.20. Comparación entre las pendientes m obtenidas para cada metal en H_2SO_4 .Tabla 8. Especies Extraídas a partir de H_2SO_4 .

M	m_{exp}	m_{aprox}	a	pH	$\log K_{ex}$	Especie extraída
In(III)	3.01	3	9.12	1	6.12	$In(A \cdot HA)_3$
Fe(III)	2.95	3	9.48	1	6.48	$Fe(A \cdot HA)_3$
Zn(II)	1.92	2	5.08	3	-0.92	$Zn(A \cdot HA)_2$
Pb(II)	2.34	2	5.95	4	-2.05	$Pb(A \cdot HA)_2$
Cd(II)	0.21	0	0.77	4	-	no hay extracción
Cu(II)	0.25	0	0.63	4	-	no hay extracción

Equilibrios de distribución:



Tampoco el H_2SO_4 se presenta como un medio adecuado para la extracción de Cd(II) y Cu(II) bajo las condiciones de trabajo utilizadas.

3.4.2.2 *Uso de un programa computacional (Refinamiento de resultados)*

Con el propósito de comprobar y refinar los modelos y constantes de extracción obtenidos a partir de métodos gráficos, se utilizó el programa computacional LETAGROP-DISTR.

Los métodos gráficos se usan frecuentemente para proponer la estequiometría de las especies involucradas en equilibrios de extracción líquido-líquido. Sin embargo, su uso está restringido al caso en sistemas simples. Para analizar sistemas más complicados, por ejemplo, aquellos constituidos por cuatro o más componentes donde varias especies pueden formarse en cantidades importantes, la aplicación de un programa computacional puede facilitar la descripción del sistema químico estudiado.

LETAGROP-DISTR, desarrollado por Sillén y colaboradores [17], es un programa de regresión multiparamétrica aplicable al tratamiento de datos provenientes de mediciones potenciométricas, espectrofotométricas, osmométricas, número medio de ligantes, equilibrios de extracción líquido-líquido y resonancia magnética nuclear. El objetivo principal de este programa es el minimizar la suma de las diferencias entre los valores experimentales de una función y los valores calculados por el programa para tal función, al cuadrado.

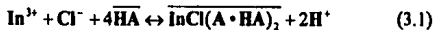
$$U = \sum_1^N (y_{calc} - y_{exp})^2, \quad N = \text{número de puntos experimentales}$$

Para minimizar U, se asume inicialmente un determinado modelo químico y constantes de equilibrio las cuales son refinadas, a través de una serie de iteraciones sucesivas.

Ya que no es del interés de este trabajo describir detalladamente el sistema de cálculo de LETAGROP-DISTR (información al respecto se puede consultar en ref.17), sólo se reportan los resultados obtenidos al alimentar el programa con los modelos y constantes obtenidas a partir de las gráficas 3.7 a 3.10, para HCl, y 3.12 a 3.15, para H₂SO₄, además de los datos experimentales utilizados en su construcción.

Estudio en HCl

Para la extracción de In(III) se modeló en el programa el siguiente equilibrio de extracción



$$K_{ex}^* = \frac{[\overline{\text{InCl}(\text{A} \cdot \text{HA})_2}][\text{H}^+]^2}{[\text{In}^{3+}][\text{Cl}^-][\overline{\text{HA}}]^4}$$

tal equilibrio es muy semejante al propuesto a partir del estudio gráfico



$$K_{ex} = \frac{[\overline{\text{InCl}(\text{A} \cdot \text{HA})_2}][\text{H}^+]^2}{[\text{InCl}^{2+}][(\overline{\text{HA}})_2]^2} \quad (3.3)$$

En 3.1 no se asumen de inicio la formación del complejo InCl^{2+} ni la dimerización del extractante en fase orgánica, por lo que para utilizar las constantes obtenidas gráficamente como datos para LETAGROP-DISTR es necesario realizar las siguientes operaciones:

$$K_{ex}^* = \frac{[\overline{\text{InCl}(\text{A} \cdot \text{HA})_2}][\text{H}^+]^2}{[\text{In}^{3+}][\text{Cl}^-][\overline{\text{HA}}]^4} \times \frac{[(\overline{\text{HA}})_2]}{[(\overline{\text{HA}})_2]^2}, \quad K_{dim} = \frac{[(\overline{\text{HA}})_2]}{[\overline{\text{HA}}]^2}$$

$$K_{ex}^* = \frac{[\overline{\text{InCl}(\text{A} \cdot \text{HA})_2}][\text{H}^+]^2 (K_{dim})^2}{[\text{In}^{3+}][\text{Cl}^-][(\overline{\text{HA}})_2]^2}$$

$$[\text{In}^{3+}]_T = [\text{In}^{3+}] + [\text{InCl}^{2+}] + [\text{InCl}_2^+] + [\text{InCl}_3] + [\text{InOH}^{2+}] + [\text{In}(\text{OH})_2^+] + [\text{In}(\text{OH})_3]$$

$$[\text{In}^{3+}]_T = [\text{In}^{3+}] \left\{ 1 + \beta_1 [\text{Cl}^-] + \beta_2 [\text{Cl}^-]^2 + \beta_3 [\text{Cl}^-]^3 + \beta_1^* \frac{(\text{K}_w)}{[\text{H}^+]} + \beta_2^* \frac{(\text{K}_w)^2}{[\text{H}^+]^2} + \beta_3^* \frac{(\text{K}_w)^3}{[\text{H}^+]^3} \right\}$$

$$[\text{In}^{3+}]_T = [\text{In}^{3+}] \times \alpha_{\text{In}(\text{Cl}, \text{OH})}$$

$$[\text{In}^{3+}] = \frac{[\text{In}^{3+}]_T}{\alpha_{\text{In}(\text{Cl}, \text{OH})}}$$

sustituyendo $[\text{In}^{3+}]$ en K_{st}^*

$$K_{st}^* = \frac{[\text{InCl}(\text{A} \cdot \text{HA})_2][\text{H}^+]^2 (\text{K}_{dim})^2 \alpha_{\text{In}(\text{Cl}, \text{OH})}}{[\text{In}^{3+}]_T [\text{Cl}^-] [(\overline{\text{HA}})_2]^2}$$

ya que para In(III) la constante gráfica se obtuvo en $\text{pH}=1$, $[\text{Cl}^-]=10^{-1}\text{M}$ y α tiene un valor específico

$$K_{st}^* = \frac{[\text{InCl}(\text{A} \cdot \text{HA})_2][\text{H}^+]^2 (\text{K}_{dim})^2 \alpha_{\text{In}(\text{Cl}, \text{OH})}}{[\text{In}^{3+}]_T [(\overline{\text{HA}})_2]^2 (10^{-1})}$$

sustituyendo 3.3 en esta expresión se obtiene

$$K_{st}^* = K_{ex} \frac{(\text{K}_{dim})^2 \alpha_{\text{In}(\text{Cl}, \text{OH})}}{10^{-1}}$$

el valor así obtenido de K_{st}^* se utilizó como dato en el programa.

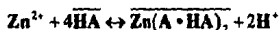
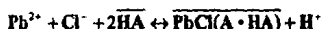
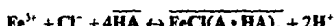
De manera idéntica se modelaron los equilibrios para Fe(III) y Pb(II), sin embargo, en el caso de Zn(II), cuya especie extraída $\text{Zn}(\text{A} \cdot \text{HA})_2$ no involucra la formación de complejos con cloruros, únicamente se introdujo en el modelo K_{dim} . En la tabla 8a se muestran los valores de constantes de formación de complejos utilizadas para cada caso, mientras que el valor de K_{dim} utilizado es $2.95 \cdot 10^4$, valor reportado para el D2EHPA en n-octano, ya que no se cuenta con el valor en keroseno. La utilización de este valor es válida si se toma en cuenta la semejanza de polaridades entre n-octano y keroseno.

Tabla 8a. Constantes de formación de complejos con Cl⁻ y OH⁻.

	Cl ⁻				I	Ref.
	log β ₁	log β ₂	log β ₃	log β ₄		
In ³⁺	1.4	2.2	3.2		1M	18
Fe ³⁺	0.6	0.7	-0.7		1M	18
Pb ²⁺	1.59	1.8	1.7	1.4	0	37
Zn ²⁺	0.43	0.61	0.5		0	37
	OH ⁻				I	Ref
	log β ₁	log β ₂	log β ₃	log β ₄		
In ³⁺	10.52	20.32	29.26		0.1M	39
Fe ³⁺	11.87	21.17	30.67	36.5	0	36
Pb ²⁺	6	10.3	13.3		3M	36
Zn ²⁺	6.5	8.3	13.7	18	3M	36

Cabe señalar que los estudios correspondientes a Cd(II) y Cu(II) no se realizaron debido a que los resultados experimentales permiten afirmar que estas especies no se extraen.

A continuación se muestran los equilibrios de extracción propuestos para Fe(III), Pb(II) y Z(II) y las constantes de extracción obtenidas se agrupan en la tabla 9

Tabla 9. Valores de log K_{ex} para In(III), Fe(III), Zn(II) y Pb(II) a partir de HCl obtenidas mediante el uso del programa LETAGROP-DISTR.

M	pH	log K _{ex} GRAFICA	log K _{ex} LETAGROP
In(III)	1	3.381	2.511 ± 0.111
Fe(III)	1	4.592	2.902 ± 0.078
Zn(II)	3	-0.564	-0.455 ± 0.228
Pb(II)	4	-2.209	-2.369 ± 0.037

Estudio en H₂SO₄

En H₂SO₄, de acuerdo a los resultados obtenidos gráficamente, la especie extraída para cada metal M^{m+} no involucra la formación de complejos con SO₄²⁻ o HSO₄⁻ y sólo es necesario considerar K_{dim}, por lo que siguiendo el mismo razonamiento utilizado para el medio anterior, para M^{m+}

$$K_{ex}^* = K_{ex}(K_{dim})^m$$

donde K_{ex}^{*} es el dato a utilizar en LETAGROP-DISTR y K_{ex} es la constante obtenida gráficamente. K_{dim}=2.95*10⁴.

A continuación se presentan los modelos de equilibrios de extracción y, en la tabla 10 se muestran las constantes correspondientes.

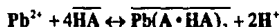
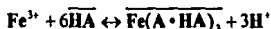


Tabla 10. Valores de log K_{ex} para In(III), Fe(III), Zn(II) y Pb(II) a partir de H₂SO₄ obtenidas mediante el uso del programa LETAGROP-DISTR.

M	pH	log K _{ex} GRAFICA	log K _{ex} LETAGROP
In(III)	1	6.116	6.286±0.158
Fe(III)	1	6.481	6.884±0.249
Zn(II)	3	-0.921	-0.630±0.146
Pb(II)	4	-2.054	-2.887±0.136

Por las mismas razones que para HCl, no se consideró modelo para Cd(II) ni para Cu(II). En el apéndice I de esta tesis se presentan las gráficas obtenidas al comparar los resultados del método gráfico con los resultados obtenidos de LETAGROP-DISTR.

3.4.3 Solubilidad del D2EHPA en fase acuosa.

Ya que no se encontró valor alguno reportado en la literatura para la solubilidad del D2EHPA en los medios acuosos utilizados y a fin de conocer la concentración efectiva

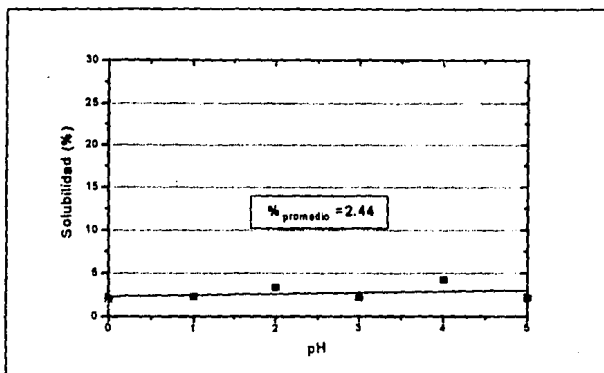
del extractante en fase orgánica, se realizaron experimentos para determinar su solubilidad, tanto en HCl como en H₂SO₄, para las condiciones utilizadas en los experimentos.

Tomando en cuenta que la solubilidad del extractante depende únicamente de la naturaleza del disolvente (constante dieléctrica, fuerza iónica, etc.) se determinó la cantidad de D2EHPA que pasa a fase acuosa para soluciones de cada ácido a valores de pH entre 0 y 5 a fuerza iónica 0.1M.

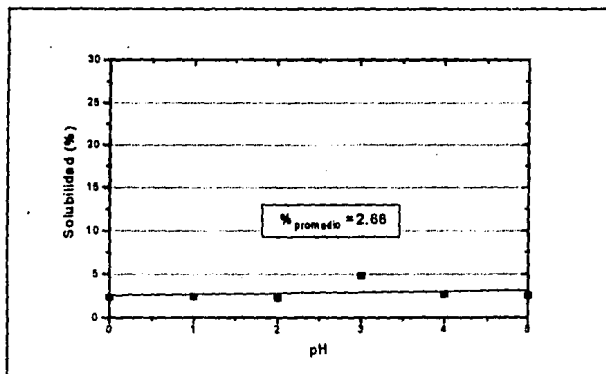
Para obtener resultados referentes a las condiciones de trabajo utilizadas en todos los experimentos realizados, el procedimiento utilizado para la cuantificación de extractante en fase acuosa fue el siguiente [16]:

Un volumen de la disolución de D2EHPA 0.005M en keroseno se agitó durante 2 minutos con un volumen igual de disolución acuosa en un embudo de separación a pH y fuerza iónica fijos. Luego de la agitación se espera a que las fases se separen y se descarta la fase acuosa. Se transfiere una alícuota de la fase orgánica a un vaso de precipitados con 100ml de cloroformo y se valora potenciométricamente con una solución de concentración conocida de metóxido de sodio/metanol. El volumen al punto de equivalencia se compara con el volumen necesario para valorar una alícuota idéntica de la disolución inicial de D2EHPA 0.005M en keroseno. La diferencia permite obtener la cantidad de extractante que se transfirió a la fase acuosa durante la agitación.

Los resultados se presentan en las gráficas 3.21 y 3.22:



Gráfica 3.21. Solubilidad del D2EHPA en HCl.

Gráfica 3.22. Solubilidad del D2EHPA en H₂SO₄.

A partir de las gráficas anteriores se puede observar que para un mismo ácido, la solubilidad del extractante se incrementa con el pH, pero con una variación muy pequeña, siendo los valores promedio de 2.44% para el HCl y 2.66% para el H₂SO₄.

4 Discusión de resultados

4.1 Extracción en función del pH

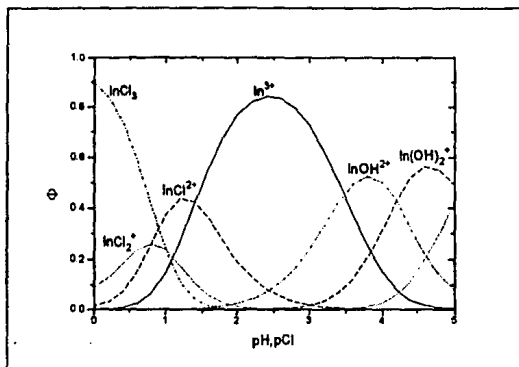
Medio HCl

A partir de las extracciones individuales para cada metal se puede observar que conforme aumenta el pH del medio, aumenta también el poder extractante del D2EHPA. Así, mientras que en pH=0 este extractante no es capaz de extraer eficientemente ningún ion metálico, en pH=5 esta capacidad se muestra incrementada de manera importante. Este comportamiento va de acuerdo a lo que se esperaría para el D2EHPA, compuesto de propiedades ácidas en agua con $pK_a=1.95$ [7].

En la mayoría de los casos se manifestó una tendencia al aumento de extracción con el pH, sin embargo, el In(III) es un caso aparte, ya que presenta el máximo de extracción en pH=2 y por encima de este valor se pierde cuantitatividad. Esto puede atribuirse a que la especie extraída $InCl^{2+}$ ($K_c=10^{1.4}$) [18], se forma en menor proporción conforme disminuye la concentración de cloruros en el medio, concentración que es aproximadamente igual a la de protones en todos los casos. Se hubiera esperado un resultado semejante para la extracción de Fe(III), cuya especie extraída es $FeCl^{2+}$, pero desafortunadamente, ya se mencionó que tal estudio no se realizó a $pH>2$, ya que en estas condiciones se verifica la precipitación de $Fe(OH)_3$.

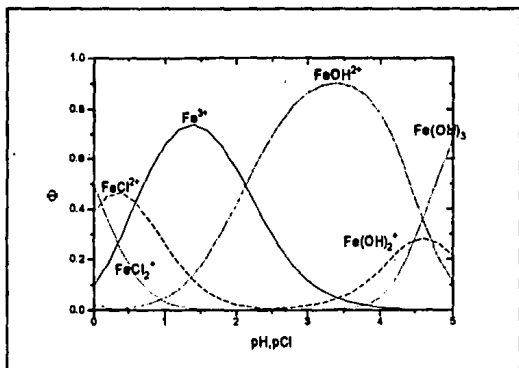
En apoyo a lo dicho en el párrafo anterior se presentan los siguientes diagramas de predominio de especies en fase acuosa, en los que se consideran todos los complejos que pueden formar los iones metálicos utilizados de acuerdo a la composición del medio, o sea, cloruros e hidróxidos. En el apéndice II se presentan las constantes de formación y las ecuaciones utilizadas para el trazado de los diagramas.

Si se observa la zona de predominio de la especie $InCl^{2+}$ en la gráfica 4.1 se encuentra que la formación de este complejo es notoria en $0.5 < pH, pCl < 2$ y comienza a verse desfavorecida por encima de este intervalo, predominando ahora In^{3+} libre hasta $pH \approx 3-3.5$, donde la formación de los complejos con hidróxido se hace presente. Así pues, la disminución en la concentración de iones cloruro junto el aumento de pH y la



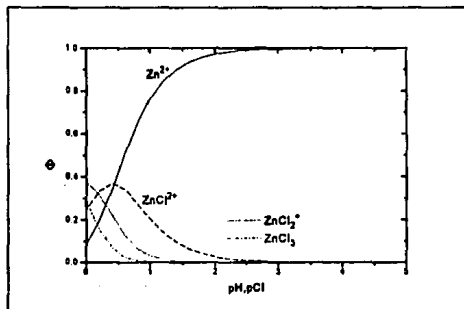
Gráfica 4.1. Diagrama de predominio de especies para In(III) en HCl.

consecuente formación de los complejos $\text{In}(\text{OH})_x^{3-x}$ son los factores que se proponen como responsables del descenso en el rendimiento de la extracción de Indio en $\text{pH}, \text{pCl} > 2$ (gráficas 3.7 y 3.8). En el apéndice III de este trabajo se presenta un análisis teórico de la dependencia del rendimiento de la extracción de In(III) con la concentración de cloruros en fase acuosa.

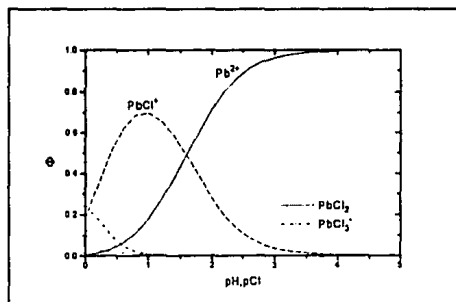


Gráfica 4.2. Diagrama de predominio de especies para Fe(III) en HCl.

En el diagrama de especies para Fe(III), gráfica 4.2, se observa que el complejo FeCl^{2+} se forma de manera importante en $0 < \text{pH}, \text{pCl} < 1$, mientras que InCl^{2+} apenas cobra importancia en $\text{pH}, \text{pCl} \approx 1$ (gráfica 4.1). Esto proporciona una posible explicación al hecho de que en $\text{pH}, \text{pCl} = 1$ Fe(III) se extrae con un rendimiento superior al observado para In(III) (gráfica 3.7). Sin embargo, dado que los complejos $\text{Fe}(\text{OH})_x^{3-x}$ se forman antes que los correspondientes a indio en la escala pH, pCl , teóricamente se esperaría que la extracción de Fe(III) caiga antes que la de In(III). Ya que no se realizaron extracciones con Fe(III) en $\text{pH} > 2$, no se cuenta con información experimental para la comprobación de esta última aseveración.



Gráfica 4.3. Diagrama de predominio de especies para Zn(II) en HCl.



Gráfica 4.4. Diagrama de predominio de especies para Pb(II) en HCl.

Experimentalmente no se aprecia descenso en el rendimiento de la extracción de Zn(II) y Pb(II) en HCl, sino un aumento gradual, esto se debe a que en el intervalo de pH estudiado no hay formación de complejos hidróxido de estos iones metálicos. Únicamente la concentración de cloruros y los efectos que pueda causar el pH en el extractante son los factores que afectan la extracción de Zn(II) y Pb(II).

Lo mencionado en los párrafos anteriores es válido también para la extracción conjunta, y sólo es necesario resaltar que para las extracciones realizadas en la mezcla de metales se aprecia que la cuantitatividad en la extracción de In(III) y Fe(III) se mantiene prácticamente invariable con respecto a las extracciones individuales, mientras que al realizar la misma comparación para Zn(II), Pb(II), Cd(II) y Cu(II), es notorio que en la mezcla estas especies se extraen con menor cuantitatividad.

Estos resultados concuerdan con el orden de extracción teórico que predice que en una mezcla de iones deben extraerse preferentemente aquellos de mayor carga, y para iones con la misma carga, se extraen preferentemente los más pequeños. El orden de extracción experimental es Fe(III)~In(III)>Zn(II)>Pb(II)>Cd(II)~Cu(II).

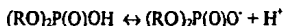
Tabla 11. Radios de los iones metálicos estudiados.

M ⁿ⁺	radio iónico (pm)
In ³⁺	77
Fe ³⁺	76
Zn ²⁺	74
Pb ²⁺	112
Cd ²⁺	97
Cu ²⁺	96

Los datos presentados en la tabla sólo presenta una incongruencia respecto del orden experimental de extracción, ya que para los iones de carga 2+, se presenta mayor extracción para Pb que para Cd y Cu, cuyos iones son más pequeños. Este resultado puede encontrar su explicación en la formación de complejos Pb-cloruros que facilitan la extracción de este metal sobre cadmio y cobre.

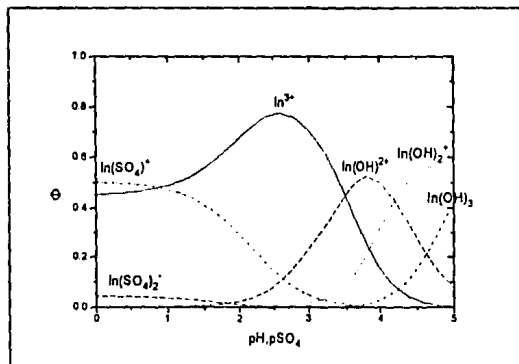
Medio H_2SO_4 .

En este medio también se incrementó el poder extractante del D2EHPA al disminuir la acidez de la fase acuosa, esto responde, al igual que en HCl, a que al disminuir la cantidad inicial de protones en fase acuosa, es posible que exista en ésta una mayor cantidad del extractante en su forma desprotonada como resultado del equilibrio de disociación



y es la forma desprotonada $(RO)_2P(O)O^-$, la responsable de la extracción de los iones metálicos.

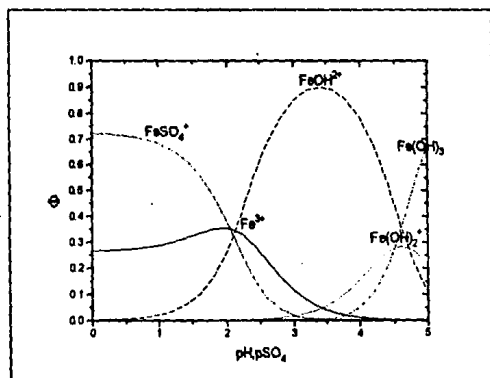
El resultado a destacar acerca de las extracciones individuales en H_2SO_4 es que se presenta extracción cuantitativa de In(III) desde $pH=1$, mientras que para el resto de los metales utilizados la efectividad de extracción resulta muy semejante a la observada en HCl. Acerca del In(III), la cuantitatividad se mantiene siempre por arriba del 97% a $pH > 2$. Esto es resultado de que la especie extraída In^{3+} está disponible al extractante prácticamente en todo el intervalo de pH estudiado, sin que los complejos con sulfatos o hidróxidos ocasionen un descenso en el rendimiento de la extracción.



Gráfica 4.5. Diagrama de predominio de especies para In(III) en H_2SO_4 .

La gráfica 4.5 (ver constantes y ecuaciones en apéndice II), apoya a lo propuesto en el párrafo anterior.

Opuestamente a lo observado en HCl, en H_2SO_4 el rendimiento en la extracción de In(III) es mayor que el correspondiente a Fe(III) en $pH=1$ (gráfica 3.9). La explicación propuesta a este respecto consiste en que a tal valor de pH la concentración de sulfatos en fase acuosa ocasiona una mayor formación del complejo $FeSO_4^+$ que de $InSO_4^+$, lo que ocasiona que de las especies extraídas, Fe^{3+} e In^{3+} , esta última se encuentre en mayor cantidad en fase acuosa. Esta situación se puede observar comparando las gráficas 4.5 y 4.6.



Gráfica 4.6. Diagrama de predominio de especies para Fe(III) en H_2SO_4 .

Los resultados de la extracción conjunta muestran, al igual que en HCl, que la cuantitatividad de la extracción de In(III) y Fe(III) prácticamente no se ve afectada por la presencia de los otros iones, mientras que para Zn(II) y Pb(II) se aprecian pérdidas notables en la cuantitatividad de la extracción. Cd(II) y Cu(II) no se extraen. La extracción de In(III) sólo es afectada por Fe(III), cuya presencia en la mezcla ocasiona una pérdida del 20% del indio extraído, con respecto a la extracción individual.

A fin de establecer una comparación entre HCl y H₂SO₄ para los resultados obtenidos en la extracción de cada metal, se puede mencionar que el único caso en que se presenta una diferencia realmente notable es el In(III). Mientras que para HCl la extracción de este metal presenta pérdida en la cuantitatividad a pH>2, en H₂SO₄ no hay tal pérdida. En un párrafo anterior ya se atribuyó esta diferencia a la importante formación de complejos In-cloruros en HCl. Para el resto de los metales utilizados en el intervalo 2 < pH < 5 no se presentan diferencias importantes al comparar los resultados obtenidos en cada medio. Si bien en los casos de In(III) y Fe(III) el ácido presente en fase acuosa afecta de manera importante la extracción de estos iones metálicos con D2EHPA, para Pb(II) (que se extrae con un mayor rendimiento en H₂SO₄), y principalmente para Zn(II), la extracción no se ve afectada por el anión presente en fase acuosa (cloruros o sulfatos), situación que permite comparar al D2EHPA con los extractantes quelatantes, cuya efectividad sólo depende del pH de la fase acuosa [19].

4.2 Especies extraídas y constantes de extracción

Las gráficas $\log D = f(\log [(D2EHPA)_2])$ muestran que las especies que intervienen en los equilibrios de extracción son muy simples y que tales gráficas son un recurso suficiente para establecer tales equilibrios. Las únicas especies que no pudieron ser establecidas fueron las correspondientes a Cd(II) y Cu(II), metales para los que desde un inicio se puede observar que el D2EHPA no presenta una gran afinidad.

Para los metales que si se extraen con efectividad es importante hacer notar que los modelos establecidos toman en cuenta todas las especies que se forman en fase acuosa (ver gráficas 4.1 a 4.6), ya que en fase orgánica el único parámetro a considerar es la dimerización del extractante.

En HCl, en las condiciones utilizadas los únicos complejos que intervienen directamente en la extracción son $InCl^{2+}$, $FeCl^{2+}$ y $PbCl^+$.

En H₂SO₄, la formación de complejos no afecta de manera sobresaliente a la extracción, lo que facilita la descripción de los equilibrios de reparto involucrados.

Las constantes de extracción obtenidas de las gráficas $\log D = f(\log [(D2EHPA)_2])$ apoyan las propuestas que se hacen en la sección anterior en cuanto al orden de extracción para los metales en la mezcla. Estas constantes ubican al In(III) y Fe(III) como los iones metálicos que se extraen con preferencia sobre Zn(II) y éste a su vez es preferido sobre Pb(II), tanto en HCl como en H₂SO₄. No fue posible establecer valores para las constantes de extracción de Cd(II) y Cu(II) ya que los resultados obtenidos no permiten proponer equilibrios que expliquen la extracción de estos metales.

Las constantes de extracción obtenidas para la extracción tanto en HCl como en H₂SO₄ establecen que la extracción de Fe(III) es ligeramente más cuantitativa que la de In(III), y ambas son muy superiores a la de Zn(II), que a su vez es más efectiva que la que se manifiesta para Pb(II).

Los valores para tales constantes son muy semejantes si comparamos los valores obtenidos por métodos gráficos y por LETAGROP-DISTR. Este programa es un recurso utilizado únicamente para el refinamiento de las constantes de extracción, ya que la simplicidad de los equilibrios de extracción no requiere del programa para el establecimiento de los equilibrios de extracción.

4.3 Solubilidad del D2EHPA

Los experimentos realizados en este sentido muestran que la solubilidad del extractante en fase acuosa es importante, 2.44% para HCl y 2.66% para H₂SO₄, sin embargo, ya que se mantiene siempre muy cerca de estos valores promedio en el intervalo de pH utilizado, no es un factor a considerar en los experimentos realizados.

4.4 Separación del In(III) de la mezcla

Para una mezcla que contenga a las especies In(III), Fe(III), Zn(II), Pb(II), Cd(II) y Cu(II) en un medio ácido con HCl o H₂SO₄, se puede establecer la separación del In(III) por medio de la extracción líquido-líquido con D2EHPA/Keroseno en las condiciones siguientes:

Tanto en HCl como en H_2SO_4 se puede plantear la separación de In(III) y Fe(III) de la mezcla al realizar una extracción con D2EHPA/Keroseno de una fase acuosa cuyo pH se haya fijado previamente en 2. Esta operación permitirá la extracción de aproximadamente el 97% del indio y hierro presentes en la solución, los cuales serán acompañados por una cantidad de Zn, Pb, Cd y Cu menor al 5%.

La separación de In y Fe es un punto más complicado, y la mejor separación que puede diseñarse a partir de los resultados de este trabajo supone la realización de una extracción a partir de una fase acuosa con H_2SO_4 en pH=1, donde el 70 o 75% del In será extraído junto con aproximadamente el 20% del hierro inicial y el 5% de cualquier otro de los metales utilizados.

El H_2SO_4 también permite la separación de Zn(II) al 90% de Pb(II) 20%, Cd(II) 3% y Cu(II) 3% realizando una extracción de una fase acuosa con pH=5.

Conclusiones

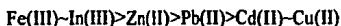
La capacidad extractante del ácido bis(2-etilhexil) fosfórico puede describirse de acuerdo a lo siguiente:

Para soluciones acuosas ácidas con HCl y conteniendo In(III), Fe(III), Zn(II), Pb(II), Cd(II) y Cu(II), el D2EHPA permite la extracción selectiva de Fe(III) e In(III) en pH=2, de Zn(II) y Pb(II) en pH=5, sin lograr una extracción efectiva de Cd(II) ni Cu(II). En soluciones con H₂SO₄ se logra lo anterior y además se puede plantear una regular separación de In(III) y Fe(III) en pH=1 y, por otra parte, separar Zn(II) de Pb(II) en pH=5. Por lo tanto, el H₂SO₄ permite una separación más efectiva del In(III) de los constituyentes de la mezcla.

De acuerdo a lo esperado, la presencia de cloruros en la fase acuosa influye notablemente los equilibrios de reparto que se llevan a cabo entre las dos fases, siendo en los casos de In(III), Fe(III) y Pb(II) complejos metálicos con cloruros las especies que se extraen a fase orgánica. Por otro lado, la presencia de sulfatos no afecta directamente a la extracción de metales con D2EHPA.

Para Pb(II) y Zn(II), el tipo de anión presente en fase acuosa no parece afectar de manera importante los resultados de la extracción, lo que permite comparar al D2EHPA, extractante de carácter ácido, con los extractantes quelatantes.

En ambos casos el orden de extracción es



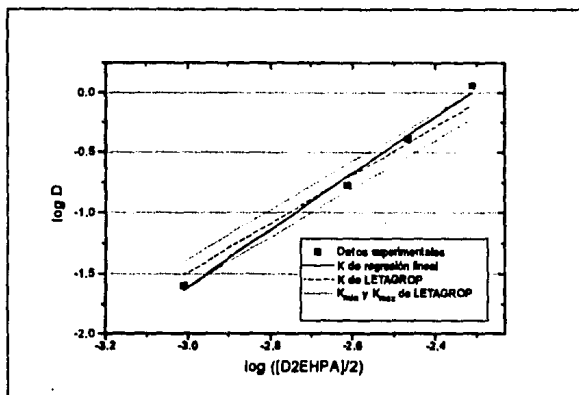
Utilizando métodos gráficos se puede establecer la estequiometría de las especies extraídas, ya que los equilibrios químicos en que están involucradas son muy sencillos. En HCl resulta importante considerar la formación de complejos de los metales con cloruros, mientras que en H₂SO₄ el equilibrio de extracción líquido-líquido resulta dominante sobre la posible formación de complejos de metales con sulfatos.

El uso de un programa computacional, LETAGROP-DISTR en este caso, permite mejorar los valores obtenidos gráficamente para las constantes de extracción, y apoya los modelos propuestos para las especies extraídas.

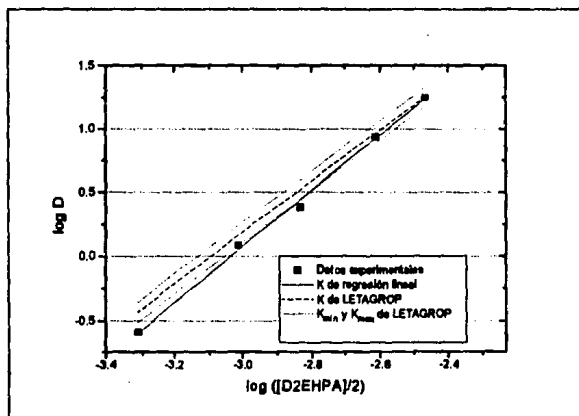
El extractante se disuelve de manera considerable en las fases acuosas consideradas (aprox. 2.5%), y aunque esto no afecta notablemente la extracción de metales de fase acuosa, es un parámetro a considerar al diseñar cualquier experimento.

Apéndice I.

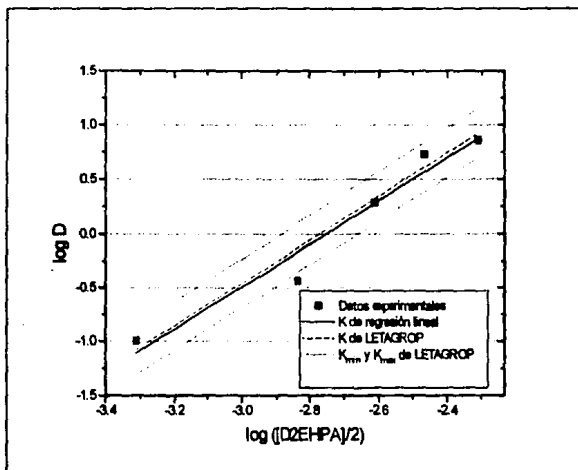
En esta sección se presenta una comparación gráfica entre las constantes de extracción obtenidas por métodos gráficos (regresión lineal), y las obtenidas del programa LETAGROP-DISTR.



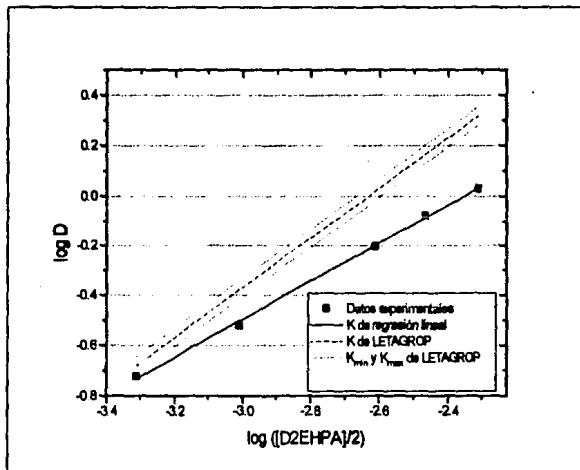
Gráfica A1.1. Comparación para In(III) en HCl.



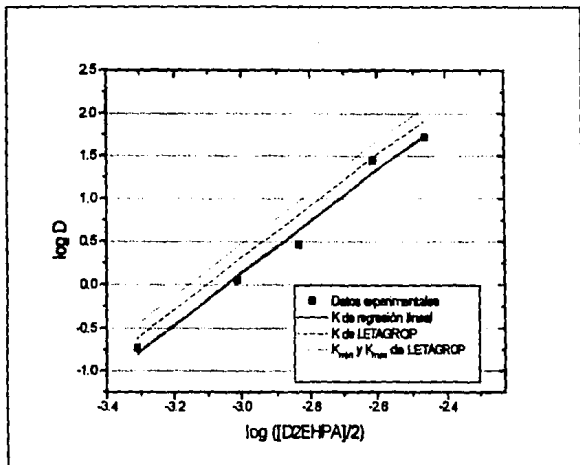
Gráfica A1.2. Comparación para Fe(III) en HCl



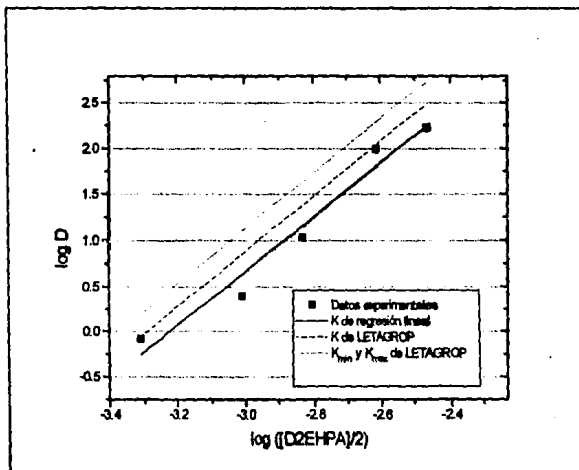
Gráfica A1.3. Comparación para Zn(II) en HCl



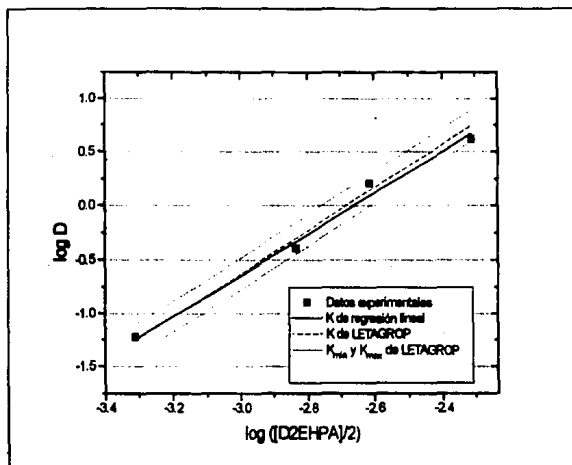
Gráfica A1.4. Comparación para Pb(II) en HCl



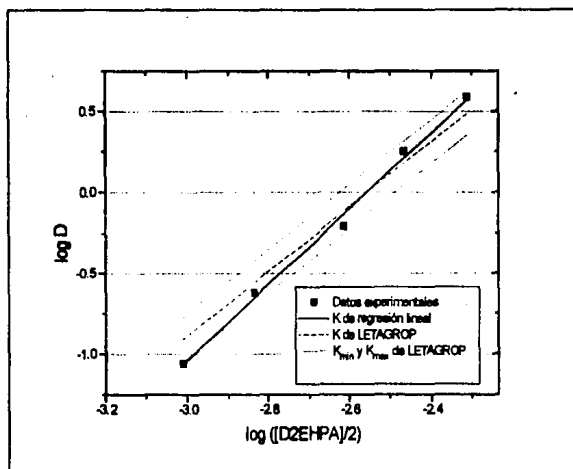
Gráfica A1.5. Comparación para In(III) en H₂SO₄.



Gráfica A1.6. Comparación para Fe(III) en H₂SO₄.



Gráfica A1.7. Comparación para Zn(II) en H₂SO₄



Gráfica A1.8. Comparación para Pb(II) en H₂SO₄

Apéndice II

Tabla 12. Constantes de formación utilizadas en el trazado de diagramas de predominio de especies.

	Cl ⁻				I	Ref.
	log β ₁	log β ₂	log β ₃	log β ₄		
In ³⁺	1.4	2.2	3.2		1M	18
Fe ³⁺	0.6	0.7	-0.7		1M	18
Pb ²⁺	1.59	1.8	1.7	1.4	0	37
Zn ²⁺	0.43	0.61	0.5		0	37
	OH ⁻				I	Ref
	log β ₁	log β ₂	log β ₃	log β ₄		
In ³⁺	10.52	20.32	29.26		0.1M	39
Fe ³⁺	11.87	21.17	30.67	36.5	0	36
Pb ²⁺	6	10.3	13.3		3M	36
Zn ²⁺	6.5	8.3	13.7	18	3M	36
	SO ₄ ²⁻				I	Ref
	log β ₁	log β ₂	log β ₃	log β ₄		
In ³⁺	1.85	2.6			1M	37
Fe ³⁺	2.24	2.11			1M	18
Pb ²⁺						
Zn ²⁺	1.23				0	18

♦ Ecuaciones consideradas para la construcción de las gráficas Φ vs pH, pCl.

Para todo ion metálico Mⁿ⁺

$$[M^{n+}]_{TOT} = [M^{n+}] + \sum_i [MCl_i^{n-i}] + \sum_j [M(OH)_j^{n-j}]$$

$$[M^{n+}]_{TOT} = [M^{n+}] \left\{ 1 + \sum_i \beta_i [Cl^-]^i + \sum_j \beta_j \left(\frac{K_w}{[H^+]} \right)^j \right\}$$

$$\alpha_{M(Cl,OH)} = \left\{ 1 + \sum_i \beta_i [Cl^-]^i + \sum_j \beta_j \left(\frac{K_w}{[H^+]} \right)^j \right\}$$

$$0 \leq p \leq i, \quad \Phi_{MCl_p}^{n-p} = \frac{\beta_p [Cl^-]^p}{\alpha_{M(Cl,OH)}}$$

$$0 \leq q \leq j, \quad \Phi_{M(OH)_q}^{n-q} = \frac{\beta_q (K_w)^q / [H^+]^q}{\alpha_{M(Cl,OH)}}$$

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

- ♦ Ecuaciones consideradas para la construcción de las gráficas Φ vs pH_2pSO_4 .

Para todo ion metálico M^{m+}

$$[\text{M}^{m+}]_{\text{TOT}} = [\text{M}^{m+}] + \sum_i [\text{M}(\text{SO}_4)_i^{m-2i}] + \sum_j [\text{M}(\text{OH})_j^{m-j}]$$

$$[\text{M}^{m+}]_{\text{TOT}} = [\text{M}^{m+}] \left\{ 1 + \sum_i \beta_i [\text{SO}_4^{2-}]^i + \sum_j \beta_j \left(\frac{K_w}{[\text{H}^+]} \right)^j \right\}$$

$$\alpha_{\text{M}(\text{SO}_4, \text{OH})} = \left\{ 1 + \sum_i \beta_i [\text{SO}_4^{2-}]^i + \sum_j \beta_j \left(\frac{K_w}{[\text{H}^+]} \right)^j \right\}$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = \frac{C_{\text{SO}_4}}{\alpha_{\text{SO}_4}}$$

$$\alpha_{\text{SO}_4} = 1 + \beta_{\text{HSO}_4} [\text{H}^+]$$

$$\beta_{\text{HSO}_4} = \frac{1}{K_a}$$

$$\alpha_{\text{M}(\text{SO}_4, \text{OH})} = \left\{ 1 + \sum_i \beta_i \left(\frac{C_{\text{SO}_4}}{\alpha_{\text{SO}_4}} \right)^i + \sum_j \beta_j \left(\frac{K_w}{[\text{H}^+]} \right)^j \right\}$$

$$0 \leq p \leq i, \Phi_{\text{M}(\text{SO}_4)_p}^{m-2p} = \frac{\beta_p [C_{\text{SO}_4}]^p}{(\alpha_{\text{SO}_4})^p \alpha_{\text{M}(\text{SO}_4, \text{OH})}}$$

$$0 \leq q \leq j, \Phi_{\text{M}(\text{OH})_q}^{m-q} = \frac{\beta_q (K_w)^q / [\text{H}^+]^q}{\alpha_{\text{M}(\text{SO}_4, \text{OH})}}$$

Apéndice III

En la sección 3.4.2.2 se aplicó un programa computacional para el refinamiento de las constantes obtenidas gráficamente. En el caso de la extracción de In(III) en HCl se propuso el siguiente modelo



cuya constante de extracción, luego de introducir $\alpha_{\text{In}(\text{Cl},\text{OH})}$ y K_{dim} , quedó expresada como

$$K_{\text{ex}}^* = \frac{\overline{[\text{InCl}(\text{A} \cdot \text{HA})_2]} [\text{H}^+]^2 (K_{\text{dim}})^2 \alpha_{\text{In}(\text{Cl},\text{OH})}}{[\text{In}^{3+}]_{\text{T}} [\text{Cl}^-] \overline{[(\text{HA})_2]}^2}$$

al introducir el coeficiente de reparto D para In(III) se obtiene la siguiente expresión

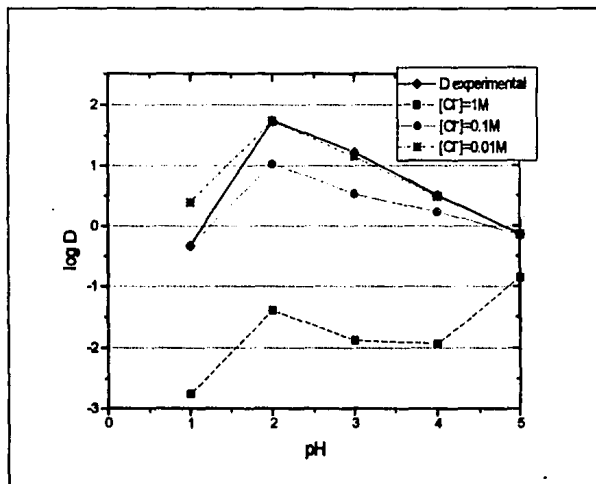
$$D = \frac{\overline{[\text{InCl}(\text{A} \cdot \text{HA})_2]}}{[\text{In}^{3+}]_{\text{T}}}$$

$$K_{\text{ex}}^* = D \frac{[\text{H}^+]^2 (K_{\text{dim}})^2 \alpha_{\text{In}(\text{Cl},\text{OH})}}{[\text{Cl}^-] \overline{[(\text{HA})_2]}^2}$$

$$\log D = \log K_{\text{ex}} + 2 \log \overline{[(\text{HA})_2]} + 2\text{pH} - 2 \log K_{\text{dim}} - \log \alpha_{\text{In}(\text{Cl},\text{OH})}$$

Tomando los valores obtenidos experimentalmente para D y calculando $\alpha_{\text{In}(\text{Cl},\text{OH})}$ en las condiciones de trabajo se puede eliminar la aportación que $\alpha_{\text{In}(\text{Cl},\text{OH})}$ tiene en D experimental. Calculando, por otra parte, diversos valores de $\alpha_{\text{In}(\text{Cl},\text{OH})}$ a concentraciones constantes de cloruros en todo el intervalo de pH se puede hacer una predicción teórica de la manera en que la concentración de cloruros afecta a la extracción.

A continuación se presenta una gráfica en la que junto a los valores obtenidos experimentalmente para D, se presentan valores de D calculados a concentración de cloruros $[Cl^-]=1M$, $0.1M$ y $0.01M$.



Gráfica AIII.1. Coeficiente de reparto para $In(III)$ con diversas concentraciones de cloruros.

Como se observa en la gráfica, teóricamente un aumento en la concentración de cloruros por encima de $0.01M$ interfiere con la extracción, la cual disminuirá su rendimiento.

Bibliografía

1. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. Volume 13, 3rd edition, John Wiley & Sons Inc., New York 1978.
2. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Volume A14, 5th edition, VCH, Verlagsgesellschaft, 1989.
3. Roskill: The Economics of Indium 1987, 4th edition, Roskill Information Services Ltd., London, 197. Citado por Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry.
4. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. Volume 9, Third edition, John Wiley & Sons Inc., New York 1978.
5. RITCEY, G.M. and ASHBROOK, A.W. Solvent Extraction: Principles and applications to process metalurgy. Part I, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam 1984. pag. 230.
6. Hazen Research Inc. USA, CA 1 188 105, 1985 (E. Reynolds Jones, A.R. Williams, citado por Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry).
7. RITCEY, G.M. and ASHBROOK, A.W. Ibid, pag. 90.
8. SKOOG, Douglas A. & LEARY, James J. Principles of Instrumental Analysis. 4th edition, Saunders College Publishing, Orlando 1992.
9. WILLARD, Hobart H., MERRIT, Lynne L., et al. Métodos Instrumentales de Análisis. 7a ed, Grupo Editorial Iberoamérica, México 1991.
10. J.R. Ferraro y D.F. Peppard, Nucl. Sci. Eng., 16, 389, (1963).
11. C.A. Blake, K.B. Brown y C.F. Coleman, USAEC, Report ORNL-1903 (1955). Citado por Ritcey & Ashbrook, ref. 5.
12. C.G. Warren y J.F. Suttle, J. Inorg. Nuc. Chem., 12, 336, (1960).
13. D.F. Peppard, G.W. Mason, et al., *ibid*, 4, 334, (1957).
14. I. Kojima, M. Kako, and M. Tanaka, *ibid*, 32, 1651, (1970).
15. G.M. Ritcey, A.W. Ashbrook y B.H. Lucas, CIM Bull., 68, 1 (1975).
16. RITCEY, G.M. and ASHBROOK, A.W. Ibid, pag. 298.
17. Liem D.H., Acta Chem. Scand. 25, 1521 (1971).
18. RINGBOW, A., Formación de complejos en química analítica. Alhambra, Madrid, 1979.
19. SEKINE, T., Solvent extraction chemistry: fundamentals and applicatios, Marcel Dekker Inc., New York, 1977.
20. Enciclopedia de México. Tomo 14. Edición especial para Encyclopedia Britannica. Sabeca International Investment Co., E.U.A. 1993.
21. C.E.T. White, Metal Bull. 47, (1977).
22. Y.D. Liu, J. Verlinden, et al., Bull. Soc. Chim. Belg., 95, 309 (1977).
23. T. Ishimori, E. Akatsu and T. Osakabe. "Data of Inorganic Extraction" Res. Rept. Japan At. Energy Res. Inst. 1963, JAERI 1047 (1964), JAERI 1062 (1966).
24. K. Kimura, Bull. Chem. Soc. Jap., 33, 1038 (1960).
25. A. Aziz, S.J. Lyle, J. Inorg. Nucl. Chem., 30, 3223 (1968).
26. L. Müller, Freiberg. Forschungsh., B90, 105 (1963).
27. R. Bock, H. Kusche y E. Bock, Z. Anal. Chem., 138, 167 (1953).
28. H.M. Irving, J. Chem. Soc., 1906, 1938 (1955).
29. A.V. Nikolaev, Ser. Khim. Nauk., 83, 124 (1970).

30. A.R. Selmer-Olsen, *Acta Chem. Scand.*, **20**, 1621 (1966).
31. S.P. Rao, *Anal. Chim. Acta*, **58**, 389 (1972).
32. A.D. Nelson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **27**, 439 (1965).
33. J.F. Steinbach, H. Freiser, *Anal. Chem.*, **26**, 375 (1954).
34. J. Sary, E. Hladsky, *Anal. Chim. Acta*, **28**, 227 (1963).
35. RITCEY, G.M. and ASHBROOK, A.W. *Ibid*, pag. 108.
36. MARTELL, Arthur E., SMITH, Robert M. *Critical stability constants. Volume 4, Inorganic complexes.* Plenum Press, New York 1976.
37. SUCHA, Ladislav. *Handbook of Chemical Equilibria in Analytical Chemistry.* E.H. Analytical Chemistry. 1978.
38. *Stability constants of metal-ion complexes. Part A: Inorganic ligands.* IUPAC. Pergamon Press 1982. Chemical Data Series 21.
39. LOURIÉ, Youli. *Aide-mémoire de chimie-analytique.* 3e édition, Editions Mir. Moscou 19725.