

7
2eje.



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLAN**



**CONSTRUCCION DE DIAGRAMAS DE ZONAS DE
PREDOMINIO PARA SISTEMAS DE EXTRACCION
LIQUIDO - LIQUIDO**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
Q U I M I C A

P R E S E N T A :

MARIA ELENA PAEZ HERNANDEZ

ASESOR: M. EN C. ALBERTO ROJAS HERNANDEZ

CUAUTITLAN IZCALLI, ESTADO DE MEXICO

1994

**TESIS CON
FALDA DE ORIGEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL
AVENIDA DE
MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES "CUAUTITLAN"
UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

DR. JAIME KELLER TORRES
DIRECTOR DE LA FES-CUAUTITLAN
P R E S E N T E .

AT'N: Ing. Rafael Rodríguez Ceballos
Jefe del Departamento de Exámenes
Profesionales de la F.E.S. - C.

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, no permitimos comunicar a usted que revisamos la TESIS TITULADA:

Construcción de diagramas de coras de arbolamiento para sistemas de extracción
de fluidos líquidos

que presenta la pasante: María Elena Mico Hernández
con número de cuenta: 3730124-1 para obtener el TITULO de:
Química

Considerando que dicha tesis reúne los requisitos necesarios para ser discutida en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

A T E N T A M E N T E .
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

Cuatitlán Izcalli, Edo. de Méx., a 3 de Octubre de 1994

PRESIDENTE M. en C. Guadalupe Pérez Ceballos

VOCAL D. E. R. J. de Jesús Pérez Saavedra

SECRETARIO M. en C. Alberto Rojas Hernández

PRIMER SUPLENTE D. Lic. María Velázquez Sánchez

SEGUNDO SUPLENTE D. Lic. Eugenia Castañeda

AGRADECIMIENTOS

A mis padres Roberto y Lula, pues este trabajo es producto de su esfuerzo, su apoyo y dedicación

A mi asesor Alberto Rojas Hernández, no sólo por el tiempo y el trabajo invertidos en esta tesis, también por el ejemplo y la confianza. Por todo, siempre gracias.

A la M. en C. Guadalupe Pérez Caballero, ya que con su ayuda ingresé a la Sección de Química Analítica; a la Profra. Cecilia González Ibarra, un agradecimiento especial por su valiosa ayuda

A mis amigos Evelia, Rosario R., Rosario M., Juan Carlos, Emma, Manuel y Julio, pues esta tesis no es sólo el resultado de nueve meses de trabajo, sino de cuatro años de estudios que afortunadamente pasamos juntos. Por la ayuda y por los buenos momentos: gracias

A la UNAM, por lo bueno y lo malo, por lo grande que es y por lo grande que será.

DEDICATORIAS

A mis padres por respetar y apoyar mis desiciones.

A mis hermanos Roberto y Griselda por todo lo que hemos vivido,
juntos.

A Alberto Rojas Hernández, un gran ser humano, un gran amigo.

A Carlos, por lo pasado y por lo bueno que ha de venir, también juntos.

A toda la gente que hace posible la UNAM.

**CONSTRUCCION DE DIAGRAMAS DE ZONAS DE
PREDOMINIO PARA SISTEMAS DE EXTRACCION
LIQUIDO-LIQUIDO**

INDICE

	Pág.
INTRODUCCIÓN	i
OBJETIVOS	iii
1. Teoría del reparto en sistemas de dos componentes.	1
1.1. Efecto del pH en el reparto de una sustancia (L) entre agua y otro solvente (dos componentes).	2
1.1.1. Construcción de diagramas de extracción para L'.	4
1.1.1.1. Tratamiento formal para la construcción de diagramas de extracción para sistemas de dos componentes.	4
1.1.1.2. Construcción de diagramas de extracción por equilibrios representativos, para sistemas de dos componentes.	6
1.1.2. Diagramas de zonas de predominio en extracción para sistemas de dos componentes.	8
1.2. Efecto del pH, del p^*Ox' y del pY en el reparto de un catión (M) entre agua y otro solvente (tres componentes).	12
1.2.1. Equilibrios generalizados de reparto a primero y segundo orden.	12
1.2.1.1. Reparto del extractante.	13
1.2.1.2. DZP's para M'' y \bar{M}'' en el plano pL'/pH .	15
1.2.2. Construcción de diagramas de extracción para M'' .	17
1.2.2.1. Equilibrios representativos para la construcción del diagrama de extracción.	17
1.2.2.2. Tratamiento formal para la construcción de diagramas de extracción.	18

	Pág.
2. Construcción de diagramas de zonas de predominio para extracción en el caso de tres componentes.	19
2.1. Construcción de las fronteras de predominio para los DZPE en el caso de tres componentes.	20
2.2. Asignación de zonas de predominio.	24
2.2.1. En las fases.	24
2.2.2. Dentro de las fases.	25
2.3. Construcción del diagrama de zonas de predominio.	29
2,4. Aplicación de los DZPE a la separación de M y N.	30
3. Ejemplos.	32
3.1. Plata (I).	35
3.2. Cadmio (II).	43
3.3. Hierro (III).	52
3.4. Cobre (II).	55
3.5. Lantano (III).	57
3.6. Samario (III).	59
3.7. Aplicación de los DZPE a la separación de Ag(I) y Cd(II).	61
4. Conclusiones.	64
5. Referencias.	69

INTRODUCCIÓN

Uno de los problemas a los que se enfrenta el químico analítico en la actualidad, es la separación, caracterización y cuantificación de una sustancia determinada presente en una mezcla compleja. El primer paso, la separación, representa la parte más importante en la resolución del problema, ya que sin una buena separación la caracterización se hace más difícil (volviéndose imposible al emplear ciertos métodos), y por lo tanto, su cuantificación (1).

Entre las técnicas analíticas de separación con las que se cuenta actualmente están las basadas en el reparto entre fases, como la extracción y las técnicas cromatográficas (2).

Los diagramas de zonas de predominio (DZP) son herramientas útiles en la resolución de problemas de química analítica. Con su ayuda pueden establecerse las mejores condiciones de separación de una mezcla, la optimización en los procesos de recuperación de una especie, etc. Se conocen los DZP para sistemas acuosos donde existe una sola fase (3, 4), fases condensadas (5,6) y equilibrios electroquímicos (7) en los que pueden presentarse uno, dos y hasta τ amortiguamientos. Una de las formas de construir estos DZP involucra el Método de Especies y Equilibrios Generalizados. Este método también se ha utilizado para determinar las mejores condiciones para la extracción de una determinada sustancia o la separación de varias y conocer a partir de las condiciones experimentales en que forma se encuentra la especie que se extrae. Recientemente se ha demostrado que pueden construirse DZPE para sistemas de dos componentes.

Esta tesis pretende demostrar que la construcción de DZPE es posible para sistemas de tres componentes. El planteamiento del problema se establece en forma general (pero sin considerar especies polinucleares ni formación de fases condensadas). Se decidió utilizar datos de sistemas de extracción utilizando oxina como extractante de los cationes cobre(II), hierro(III), cadmio(II), plata(I), lantano(III) y samario(III) a partir de soluciones acuosas y cloroformo como solvente orgánico, para ejemplificar la potencia del método. Esta consideración obedece al hecho que uno de los mejores compendios de constantes de extracción que se encuentran actualmente en la literatura es para estos sistemas (8).

Con el fin de explicar el método utilizado, primero se detalla la elaboración de los diagramas de extracción $\log D^{\pm} = f(\text{pH})$ para sistemas de dos y tres componentes y la construcción de los DZPE para el caso de dos componentes. De esta forma se pueden analizar las diferencias entre uno y otro caso con el objeto de retomar los aspectos más relevantes en la elaboración de los DZPE para sistemas de tres componentes en los sistemas anteriormente mencionados. En todo el trabajo se utiliza la nomenclatura establecida por la IUPAC para las especies que se encuentran en la segunda fase.

Por último, se muestra como determinar las condiciones de separación de dos cationes haciendo uso de los DZPE.

OBJETIVOS

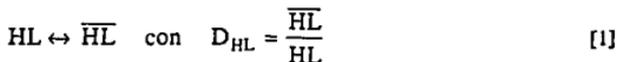
- Demostrar que el método de Especies y Equilibrios Generalizados es aplicable a sistemas de extracción líquido-líquido para la construcción de Diagramas de Zonas de Predominio en Extracción (DZPE).
- Encontrar el algoritmo que permita llegar a la elaboración de DZPE para sistemas de tres componentes.
- Construir diagramas de zonas de predominio para sistemas de extracción que involucren tres componentes.
- Interpretar las trayectorias de predominio así como el significado físico de los DZPE.
- Aplicar los DZPE en la determinación de condiciones óptimas de separación de dos cationes cualesquiera.

1. TEORÍA DEL REPARTO EN SISTEMAS DE DOS Y TRES COMPONENTES

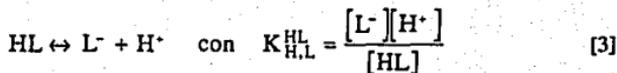
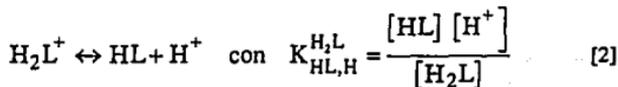
1.1. EFECTO DEL pH EN EL REPARTO DE UNA SUSTANCIA (L) ENTRE AGUA Y OTRO SOLVENTE (DOS COMPONENTES).

Existen pocas especies cuyo reparto se dé en condiciones en las cuales las especies que se encuentran en la fase 1 no interaccionan químicamente con otras sustancias que se encuentran en el medio, es decir, que su estructura química no se ve modificada en ningún momento. La mayoría de los repartos, en la práctica, dependen de factores como el pH o de la influencia de agentes extractantes o enmascarantes. Para efectos de este trabajo, considérese el caso de un sistema de dos componentes en los cuales el reparto de una especie L se ve afectado únicamente por las condiciones de pH impuestas.

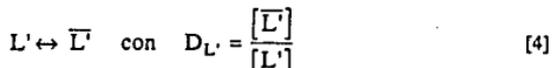
Supóngase que una cantidad dada de la especie HL se encuentra en un volumen dado de la fase 1 (v). Cuando se pone en contacto con un volumen \bar{v} de fase 2 (inmiscible con la fase 1), el reparto de HL puede describirse mediante el siguiente equilibrio.



Por otra parte la especie L presenta los siguientes equilibrios de acidez



A partir de las ecuaciones anteriores se puede inferir que el reparto de L se ve afectado de manera importante por el pH. El estudio de los diversos tipos de reparto se facilita al llevarlos a una estructura matemática de reparto simple ya que esto permite simplificar la descripción de los procesos. El estudio de L en la forma de reparto simple puede efectuarse definiendo especies generalizadas a primer orden luego de considerar el pH impuesto o amortiguado para L en fase acuosa y para L en fase orgánica; de esta forma el equilibrio generalizado de extracción queda representado como



donde $D_{L'}$ es el coeficiente de reparto condicional (también llamado coeficiente de reparto); \bar{L}' representa todas las especies de L presentes en la fase 2 y L' todas las especies de L disueltas en la fase acuosa. Por este método de *Especies y Equilibrios Generalizados* el reparto de L puede estudiarse bien por equilibrios representativos o por un tratamiento formal con coeficientes de complejación. De ambas formas es posible determinar intervalos o valores de pH óptimos (para el caso en que el pH se encuentre amortiguado) que permiten recuperar a L con la selectividad deseada; es decir, proporciona información precisa sobre la cuantitatividad del proceso de reparto.

1.1.1. Construcción de diagramas de extracción para L'.

Los diagramas de extracción $\log D' = f(\text{pH})$ pueden construirse por equilibrios representativos o por un tratamiento formal. En el primer caso se obtienen trayectorias que definen de forma aproximada el reparto de L', mientras que por el tratamiento formal las trayectorias muestran el comportamiento del sistema sin aproximaciones sobre las especies que se encuentran en él.

1.1.1.1. Tratamiento formal para la construcción de diagramas de extracción para sistemas de dos componentes.

En el tratamiento formal se emplean coeficientes de complejación (α) que contienen toda la información disponible sobre la especie L. Si se sabe que

$$\bar{L}' = \overline{HL}$$

$$L' = H_2L' + HL + L'$$

la expresión de $D_{L'}$ queda como

$$D_{L'} = \frac{[\overline{HL}]}{[H_2L'] + [HL] + [L']} \quad [5]$$

Si en la expresión anterior se sustituye $[H_2L']$ y $[L']$ a partir de las ecuaciones 2 y 3 y se factoriza en el denominador a $[HL]$ se tiene:

$$D_{L'} = \frac{[HL]}{\frac{[HL][H^*]}{K_{HL,H}^{H_2L}} + [HL] + \frac{[HL]K_{L,H}^{HL}}{[H^*]}} \quad [6]$$

y

$$D_{L'} = \frac{[HL]}{[HL] \left[\frac{[H^*]}{K_{HL,H}^{H_2L}} + 1 + \frac{K_{L,H}^{HL}}{[H^*]} \right]} \quad [7]$$

pero de acuerdo a la ecuación 4 la expresión anterior se reorganiza a

$$D_{L'} = D_{HL} \frac{1}{\left[\frac{[H^*]}{K_{HL,H}^{H_2L}} + 1 + \frac{K_{L,H}^{HL}}{[H^*]} \right]} \quad [8]$$

donde el término que se encuentra en el denominador es el coeficiente de complejación de HL dependiente de H ($\alpha_{HL(H)}$).

A partir de la ecuación 8 pueden obtenerse los valores de $D_{L'}$ correspondientes a cada valor de pH. Un gráfico de $\log D_{L'}$ contra pH muestra la trayectoria continua del reparto de la especie L sin aproximaciones. La figura 1 muestra el diagrama de extracción ($\log D'/pH$) para la oxina construido por coeficientes de complejación.

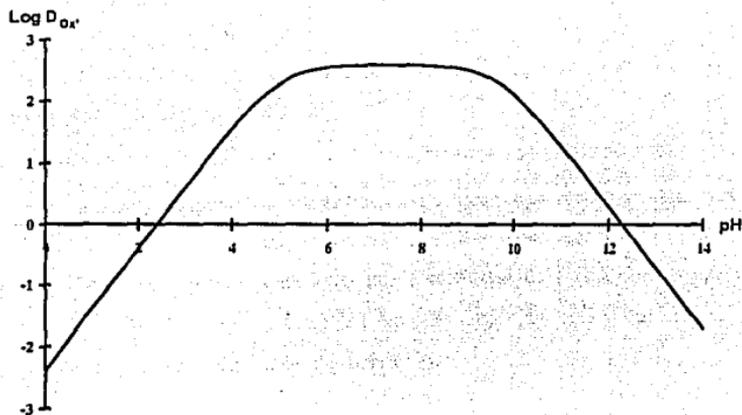
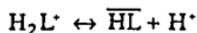


Figura 1. Diagrama del coeficiente de reparto condicional contra pH construido mediante coeficientes de complejación (8).

1.1.1.2. Construcción de diagramas de extracción por equilibrios representativos para sistemas de dos componentes.

En el tratamiento formal se hace un estudio completo del sistema considerando que en cualquier intervalo de pH están presentes todas las especies de L. En el tratamiento por equilibrios representativos, como su nombre lo indica, el estudio se hace por intervalos, de manera que a cada intervalo de pH de trabajo se considera que sólo predomina una especie de L en la fase acuosa y una especie de L en la fase orgánica. Para este caso se tendría un equilibrio de reparto representativo cuando $pH \leq pK_{HL,H}^{H_2L}$



otro cuando $pK_{HL,H}^{H_2L} \leq pH \leq pK_{L,H}^{HL}$



y otro en el caso en que $pH \geq pK_{H,L}^{HL}$



El coeficiente de reparto condicional puede calcularse de forma aproximada en cada intervalo de pH. Todas estas funciones dependen implícitamente del pH impuesto, pero en forma explícita pudieran o no depender de él.

Así, las funciones de $\log D_L$ (aproximadamente)

$$\text{Si } pH \leq pK_{HL,H}^{H_2L} \quad \log_I D_L = \log D_{HL} - \log K_{HL,H}^{H_2L} + pH$$

$$\text{Si } pK_{HL,H}^{H_2L} \leq pH \leq pK_{L,H}^{HL} \quad \log_{II} D_L = \log D_{HL}$$

$$\text{Si } pH \geq pK_{H,L}^{HL} \quad \log_{III} D_L = \log D_{HL} + \log K_{H,L}^{HL} - pH$$

De esta forma puede obtenerse un gráfico de $\log D_L = f(pH)$. La trayectoria del coeficiente de reparto del diagrama de extracción será una aproximación por rectas del método por coeficientes de complejación. En la figura 2 se muestra el diagrama de extracción construido por equilibrios representativos para la oxina.

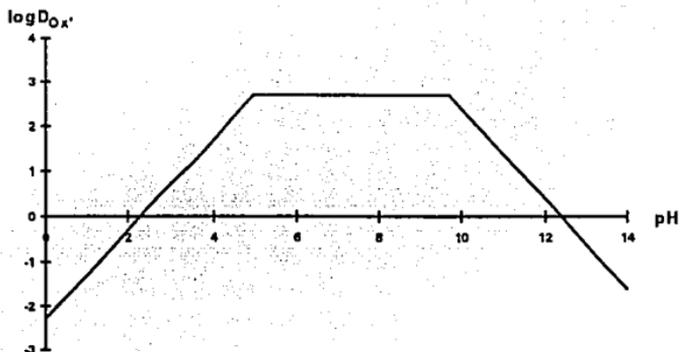


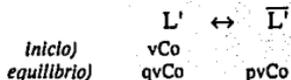
Figura 2. Diagrama del coeficiente de reparto condicional contra pH construido mediante equilibrios representativos (8).

1.1.2. Diagramas de zonas de predominio en extracción para sistemas de dos componentes.

Ahora bien, en extracción líquido-líquido pueden manejarse diferentes volúmenes de ambas fases, lo que puede en ocasiones favorecer el predominio de diferentes especies en las fases. Los DZPE permiten conocer en que forma se encuentra la especie que se extrae a diferentes condiciones impuestas, así como saber en qué fase predomina la especie bajo estudio.

La elaboración de dichos diagramas involucra el manejo de una nueva variable, y (la relación de volumen de fase orgánica sobre fase acuosa), como se indica a continuación.

El reparto de L' puede describirse a través de la ecuación 4. Una vez que se ha alcanzado el equilibrio entre ambas fases las condiciones al equilibrio de las especies generalizadas son:



donde p es la fracción de \bar{L}' en la fase 2 referida a vCo y q es la fracción de L' , referida a vCo , que permanece en la fase 1. Es fácil notar que $p+q=1$ y que q y p pueden tomar valores desde 0 hasta 1. Si se sustituyen las concentraciones al equilibrio en la ecuación 4 se tiene

$$D_L = \frac{\left[\frac{pvCo}{v} \right]}{\left[\frac{qvCo}{v} \right]} \quad [9]$$

o lo que es lo mismo

$$D_L = \frac{\left[\frac{n_{\bar{L}'}}{v} \right]}{\left[\frac{n_{L'}}{v} \right]} \quad [10]$$

donde $n_{L'}$ y $n_{\bar{L}'}$ son las cantidades de L' en la fase acuosa y en la fase orgánica respectivamente. Definiendo a la relación de \bar{v} / v como γ , es posible reorganizar [10] a

$$D_L = \frac{\left[n_{\bar{L}'} \right]}{\left[n_{L'} \right] \gamma} \quad [11]$$

Ahora bien, de acuerdo a la ecuación 11, la construcción del DZPE debe basarse no en un predominio de concentraciones de las especies de L, sino en un predominio de cantidades; ya que la variable dependiente es ahora $p\gamma$. De esta forma, el algoritmo que permite establecer el DZP se obtiene reorganizando la ecuación 11:

$$p\gamma = \log D_{L'} + \log \frac{n_{L'}}{n_{L''}} \quad [12]$$

La ecuación anterior muestra la dependencia de $\log D_{L'}$ con $p\gamma$. Puede apreciarse también que la ecuación 12 tiene la forma de la ecuación de Henderson-Hasselbalch y que el término logarítmico es de una relación de cantidades. En la frontera de predominio, cuando las cantidades $n_{L'}$ y $n_{L''}$ son iguales, $p\gamma$ y $\log D_{L'}$ tienen el mismo valor. Al variar el pH se obtienen trayectorias de predominio en el plano $p\gamma/\text{pH}$. Por encima de la trayectoria, cuando $p\gamma$ es mayor que $\log D_{L'}$, la especie predominante es L' ; y por el contrario, cuando $p\gamma$ disminuye, L'' es quien predomina.

Es importante aclarar que aunque el diagrama de extracción $\log D_{L'}/\text{pH}$ tiene la misma forma que el DZPE, no proporciona la misma información, porque no es posible establecer las zonas de predominio sobre el primero. Esto se debe a que en el diagrama $\log D_{L'}/\text{pH}$ cualquier punto fuera de la trayectoria de $\log D_{L'}$ no tiene sentido, dado el significado físico de los ejes que constituyen ese plano. En la figura 3 se muestra el diagrama de zonas de predominio para la oxina en el plano $p\gamma/\text{pH}$.

Dado lo anterior es importante aclarar la nomenclatura que se emplea en esta tesis. Un diagrama de extracción es aquél en el que se observa la variación del logaritmo de la

constante de reparto τ -condicional con respecto al pH ($\log D^{\tau}/\text{pH}$, manteniendo constantes otros componentes amortiguados), mientras que un DZPE se establece en el plano $p\gamma/\text{pH}$.

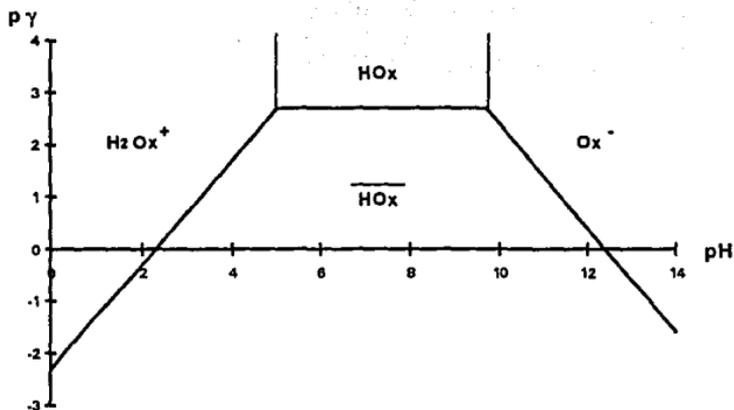


Figura 3. Diagrama de Zonas de Predominio en Extracción para la oxina, en el espacio $p\gamma/\text{pH}$.

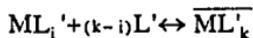
1.2. EFECTO DEL pH, DEL p*Ox' Y DEL p_y EN EL REPARTO DE UN CATION (M) ENTRE AGUA Y OTRO SOLVENTE (TRES COMPONENTES).

Los métodos de separación basados en el reparto entre fases tienen una gran aplicación en la recuperación de trazas metálicas. Para esto se emplean agentes extractantes, compuestos de estructura relativamente compleja, los cuales pueden formar especies neutras con los cationes metálicos capaces de extraerse a una fase orgánica. Para este propósito existen muchos tipos de extractantes, entre ellos la oxina (8-hidroxiquinoleína), la ditizona (difeniltiocarbazona), el cupferrón (nitrosofenilhidroxilamina de amonio), etc. (9).

La mayoría de ellos posee propiedades ácido-base y, por lo visto anteriormente, su reparto a una segunda fase depende del pH de manera importante. Por ello gran parte de las extracciones de cationes metálicos deben considerar al pH como un factor determinante en la obtención de selectividades aceptables.

1.2.1. Equilibrios generalizados de reparto a primero y segundo orden.

Para ejemplificar lo anterior considérese el sistema M-L-X (tres componentes), donde M puede ser algún catión metálico, L un agente extractante y X los protones o cualquier otra partícula, aunque para efectos de este ejemplo se considerará como la concentración de protones. Si el pH se amortigua en el sistema, pueden definirse los equilibrios de reparto generalizados a primer orden



donde L' es la concentración de L en la fase acuosa.

En estos casos la estructura del reparto de M no es simple y el rendimiento de la extracción tendría que obtenerse con un método de cálculo que considere varios equilibrios simultáneos (como el modelo de perturbaciones aditivas (10)). Por esta razón, y de acuerdo a lo que se ha discutido anteriormente, el estudio de este tipo de reparto se facilita al llevarlo a una estructura matemática de reparto simple, lo que puede efectuarse definiendo especies generalizadas a segundo orden luego de considerar que los valores de pH y de pL' están amortiguados en ambas fases. De esta forma el equilibrio generalizado de extracción a segundo orden queda representado como

$$M^{II} \quad \overline{M}^{II} \quad \text{con} \quad D_{M^{II}} = \frac{[M^{II}]}{[M^{II}]} \quad [13]$$

M^{II} representa todas las especies de M en la fase acuosa, de la forma ML_1^i , que pueden tener carga o no.

\overline{M}^{II} son todas las especies de M contenidas en la fase 2. Pueden ser de la forma ML_n donde n es la carga del metal, o también aquellos complejos que tienen moléculas neutras adicionales de extractante $ML_n(HL)_k$, llamados aductos.

1.2.1.1. Reparto del extractante.

Es importante hacer notar que el amortiguamiento en L' no es un amortiguamiento absoluto, es más bien relativo porque la mayoría de los extractantes poseen propiedades ácido-base y, por lo tanto, su reparto se ve afectado de manera importante por el pH. De esta forma, debe entenderse que no siempre se tiene la misma cantidad del extractante en la fase acuosa o en la fase orgánica, pero sí en ambas fases si el sistema es cerrado. Es

decir, la cantidad que existe del extractante en la fase acuosa y en la fase orgánica varía conforme al pH (ver figura 4) mientras que la cantidad de milimoles de extractante que existe en ambas fases es constante. De esta forma, si bien es cierto que $n_M \ll n_L$, es cierto también que $n_M \ll (n_L + n_{L'})$. La variación en la concentración de L' en la fase acuosa puede estudiarse de la siguiente forma.

Si se define a la cantidad global de L' como

$$n_{*L'} = n_{L'} + n_{L'} \quad [14]$$

y ya que

$$n_{*L'} = v[L'] + \bar{v}[\bar{L}'] \quad [15]$$

al dividir la ecuación 15 entre el volumen de fase acuosa se tiene

$$[*L'] = [L'] + \gamma [\bar{L}'] \quad [16]$$

donde $*L'$ está definido en relación al volumen de fase acuosa:

$$[*L'] = \frac{n_{*L'}}{v} \quad [17]$$

Ahora bien, de la ecuación 4 se sabe que $[\bar{L}'] = D_L \cdot [L']$, entonces la ecuación anterior se transforma en

$$[*L'] = [L'] + \gamma D_L \cdot [L'] \quad [18]$$

Rearreglando la ecuación 18 se tiene

$$pL' = -\log \frac{n \cdot L'}{v} + \log(1 + \gamma D_{L'}) \quad [19]$$

A partir de la ecuación 19 puede obtenerse una trayectoria que muestra la variación de la concentración de L' en la fase acuosa en el plano pL'/pH (figura 4).

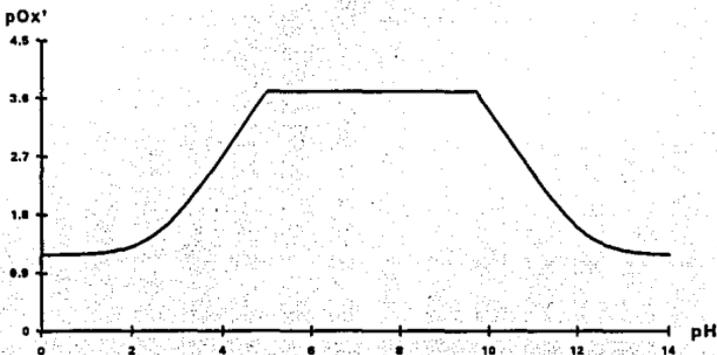


Figura 4. Variación de la concentración de Oxina en la fase acuosa, a $p^*Ox' = 1.1760$ y $\gamma = 0.6667$. La fase orgánica es cloroformo (8).

1.2.1.2. DZPs para M^{II} y \overline{M}^{II} en el plano pL'/pH .

A través de DZPs de M^{II} para la fase acuosa y para la fase orgánica en el plano pL'/pH , es posible determinar las especies predominantes a las condiciones impuestas. Los diagramas de zonas de predominio pueden elaborarse a través de los equilibrios generalizados para la fase acuosa



donde j puede tomar valores desde cero hasta $(n-1)$ e i puede hacerlo desde 1 hasta $(n-j)$ dentro del conjunto de los números naturales (n es el número máximo de ligantes que puede aceptar M). Para la fase orgánica se tienen equilibrios similares a los anteriores, tales que



j e i pueden tomar valores dentro de los números naturales empezando en 1 que satisfagan la electroneutralidad de las especies en la fase orgánica (en solventes de baja constante dieléctrica) y cuya suma no puede exceder el número máximo de ligantes que puede aceptar M en la fase orgánica (aunque considerando al menos la segunda esfera de coordinación). Ambos diagramas deben construirse en el plano pL'/pH ya que con ellos se obtienen las especies predominantes de M'' tanto en la fase orgánica como en la fase acuosa, utilizando para ello el *Método de Especies y Equilibrios Generalizados* (3, 4), aun para las especies de la fase orgánica. Esto implica hacer un corte en los DZP representados en el plano pL'/pH siguiendo la trayectoria de pL' definida en la ecuación 19, para obtener los equilibrios representativos de la ecuación 13. Aquí es importante señalar que se grafica en el plano pL'/pH únicamente por simplicidad de cálculos, puesto que también podría graficarse en el plano $p\overline{L'}/pH$ o aun en el plano p^*L'/pH .

Las intersecciones de la trayectoria de la ecuación 19 con las fronteras de predominio de los DZP permiten obtener entonces una nueva escala de pH donde se indican las especies

que predominan en diferentes intervalos para valores de p^*L' y $p\gamma$ impuestos. De esta forma, con las nuevas escalas pueden determinarse los equilibrios representativos de reparto para M con dos amortiguamientos (pH y p^*L'). El logaritmo de la constante bicondicional de reparto puede calcularse de forma aproximada en cada intervalo de pH . Todas estas funciones dependen explícitamente del pH y del pL' . También dependen de manera implícita de otro término que es $p\gamma$, ya que está contenido en el término pL' (ecuación 19).

1.2.2. Construcción de diagramas de extracción para M'' .

Al igual que en el caso de sistemas de dos componentes, es posible elaborar los diagramas de extracción $\log D^T = f(pH)$ por equilibrios representativos o por un tratamiento formal. En el primer caso se obtienen trayectorias que definen de forma aproximada el reparto de la especie, mientras que por el tratamiento formal las trayectorias muestran el comportamiento del sistema sin aproximaciones sobre las especies que en él se encuentran.

1.2.2.1. Equilibrios representativos para la construcción del diagrama de extracción.

Cuando quiere hacerse el estudio del reparto de M bajo condiciones de doble amortiguamiento por el *Método de Especies y Equilibrios Generalizados* y con la aproximación de equilibrios representativos es necesario:

- elaborar los diagramas de zonas de predominio para la fase acuosa y para la fase orgánica en el plano pL'/pH ,
- trazar el perfil pL'/pH para el extractante (L), si es que se reparte entre las dos fases por la influencia del pH (con la ayuda de la ecuación 19),
- obtener las especies predominantes en cada intervalo de pH

- calcular el coeficiente de reparto bicondicional en cada intervalo de pH, luego de escribir los equilibrios representativos de reparto, junto con su constante bicondicional de reparto. Hay que considerar cuando sea necesario al pH y al pL'.

1.2.2.2. Tratamiento formal para la construcción de diagramas de extracción.

El estudio del reparto de M puede hacerse también por el tratamiento formal a partir de la ecuación 13, si en esta expresión se sustituyen las concentraciones de todas las especies de M en la fase acuosa y en la fase orgánica para dejar, luego de una factorización (tanto al numerador como al denominador), una expresión en $[M]$. Los términos de $[M]$ se cancelan y, al sustituir los valores de las respectivas constantes, pueden obtenerse los valores de $D_{M'}$ correspondientes a cada pH, pL' y pγ. Un diagrama de extracción en el plano $\log D_{M'} = f(\text{pH})$ (a pL' constante y pγ) muestra la trayectoria continua del reparto de la especie M' sin aproximaciones.

La elaboración de un DZPE para M con doble amortiguamiento no puede hacerse como en el caso de sistemas de dos componentes. El motivo es que la expresión que permitiría establecer dicho diagrama es más compleja, ya que en esta ocasión las funciones dependen no sólo del pH y del pL', sino también de otro término (pγ) que a su vez está contenido en pL'. Esta dependencia es lo que hace laboriosa la construcción de los DZPE.

2. CONSTRUCCIÓN DE DIAGRAMAS DE ZONAS DE PREDOMINIO PARA EXTRACCIÓN EN EL CASO DE TRES COMPONENTES

Al igual que en el caso de sistemas de dos componentes (L y H), los diagramas de zonas de predominio en extracción para sistemas de tres componentes (metal, extractante y protón; M, L y H respectivamente) ayudan a decidir sobre las mejores condiciones para lograr la recuperación o el aislamiento de una sustancia. Hasta ahora es posible determinar cuál es la especie que se extrae a ciertas condiciones con la ayuda de un DZPE, solamente para el caso de dos componentes. Sin embargo, y a pesar de la complejidad en el caso de tres o más componentes, puede demostrarse que el establecimiento del DZP en el caso de sistemas de extracción es posible. En este capítulo se muestra detalladamente la elaboración de los DZPE para tres componentes (M, L y H), donde cabe aclarar que, para efectos de la ilustración de este trabajo en sistemas reales, L representa en todos los casos al extractante Oxina.

2.1. CONSTRUCCIÓN DE LAS FRONTERAS DE PREDOMINIO PARA LOS DZPE EN EL CASO DE TRES COMPONENTES.

El reparto de la especie M entre agua y una fase inmisible con ella, puede describirse mediante la ecuación 13 bajo condiciones de doble amortiguamiento en pH y en p^*L' :



Haciendo una similitud con el caso de sistemas de dos componentes la ecuación 13 puede reorganizarse a

$$pY = \log D_{M''} + \log \frac{n_{M''}}{n_{M''}} \quad [20]$$

Se pensaría que obteniendo los valores de $\log D_{M..}$ y graficándolos contra sus respectivos valores de pH es posible obtener la trayectoria de zonas de predominio para M del DZPE en el plano $p\gamma/pH$; sin embargo, esto no es así. El logaritmo del coeficiente de reparto bicondicional de M ($\log D_{M..}$) depende del pH pero también de p^*L' que a su vez depende de γ de acuerdo con la ecuación 18

$$[*L'] = [L'] + \gamma D_{L'} [L']$$

Cuando se elabora el diagrama de extracción $\log D_{M..} = f(pH)$ se requiere la construcción de los diagramas de zonas de predominio (DZP) para las especies de M en la fase acuosa y en la fase orgánica en el plano pL'/pH , donde L representa al extractante. Una vez hecho esto, es necesario construir el perfil del extractante en el que se muestra la variación de la concentración de L' en la fase acuosa con respecto al pH con el objeto de hacer un corte en los DZP de M y así establecer los intervalos de pH en los cuales se debe plantear un equilibrio representativo del equilibrio generalizado bicondicional de reparto. Sin embargo, para elaborar el perfil del extractante se hace uso de la ecuación

$$[L'] = \frac{[*L']}{1 + \gamma D_{L'}} \quad [21]$$

donde $D_{L'}$ está definido de acuerdo a la ecuación 8 dependiente del pH y de $p\gamma$.

Se aprecia entonces que es necesario establecer con anterioridad un valor de γ para elaborar el perfil del extractante. De este modo resulta claro que, si en el caso de sistemas de dos componentes la condición para establecer la trayectoria de predominio de los DZP de extracción es la igualdad de los valores de $p\gamma$ y $\log D_{L'}$ (cuando las cantidades de la especie en estudio en la fase acuosa y en la fase orgánica son iguales (ecuación 20)), en el caso de sistemas de tres componentes esto no es válido aunque el algoritmo sigue

en el caso de sistemas de tres componentes esto no es válido aunque el algoritmo sigue siendo útil. En la ecuación 20 se aprecia que $p\gamma$ no es igual al valor de $\log D_{M^{n+}}$, ya que para este punto, γ tiene un valor definido. Por esta razón, para usar el algoritmo establecido anteriormente tiene que hacerse una iteración; es decir, encontrar el valor de pH en el cual ambos valores ($p\gamma$ y $\log D_{M^{n+}}$) sean iguales.

Lo anterior es demasiado laborioso como para hacerse a mano, pero si se cuenta con una hoja de cálculo las cosas se facilitan. Para la realización de esta tesis se contó con una hoja de cálculo para extracción elaborada por Alberto Rojas Hernández (11).

La hoja de cálculo EXSMNYLY.XLS (para la aplicación Excel 4.0 de *Microsoft*) permite originalmente establecer las condiciones de pH necesarias para lograr la separación de dos cationes mediante la aplicación de un extractante y un enmascarante; una vez establecida la concentración del mismo, la relación de volúmenes (γ) y la selectividad con que se requiere hacer tal separación. En EXSMNYLY.XLS puede estudiarse también la posibilidad de efectuar la separación mediante más de una extracción (extracciones sucesivas) e incluso considerar no dos sino tres amortiguamientos sobre los cationes.

La hoja de cálculo requiere que los datos de estequiometría de los complejos se introduzcan en la forma de bloques de construcción (como la que se ha usado en los programas SOLGASWATER (12), SUPERQUAD (13), y SQUAD (13), entre otros). Aprovechando la estructura programada en la hoja para calcular los coeficientes multicondicionales, se realizaron pequeñas modificaciones con la finalidad de encontrar las condiciones de igualdad de $p\gamma$ y $\log D_{M^{n+}}$ a diferentes valores de pH y para un valor de p^*L' dado.

de $\log D_{M^{n+}}$; cuando esto se cumple, se ha encontrado un punto de la trayectoria frontera de predominio.

En un principio se esperaba encontrar trayectorias abiertas que satisficieran las condiciones de igualdad descritas anteriormente, en el plano $p\gamma/pH$. Sin embargo, esto no ocurre para todos los cationes estudiados: plata (I), cadmio (II), cobre (II), hierro(III), lantano (III) y samario (III). En la mayoría de ellos se encuentran trayectorias cerradas como frontera de predominio, que abarcan valores inalcanzables experimentalmente de $p\gamma$. El único caso de los aquí estudiados que no presenta una trayectoria cerrada es la plata. Los DZPE para estos cationes se analizan el siguiente capítulo.

2.2. ASIGNACIÓN DE ZONAS DE PREDOMINIO

Al igual que en cualquier DZP es necesario establecer las zonas de predominio en los DZPE. Esta asignación se hace entre las fases y en las fases, es decir, es necesario determinar en qué fase predomina M'' por "debajo" de la trayectoria frontera y en qué fase predomina M'' por "encima", así como el predominio de las especies en cada fase.

2.2.1. En las fases.

Cuando el diagrama de zonas de predominio es de trayectoria abierta es fácil asignar las zonas de predominio de las especies generalizadas, con ayuda del algoritmo de la ecuación 20. Sin embargo, para el caso de DZPE en sistemas de tres componentes, no basta este algoritmo. Se requiere de una comprobación debido a la novedad de este tipo de diagramas. La comprobación de las zonas de predominio entre fases para sistemas de tres componentes puede hacerse de la forma siguiente.

En principio, cuando la cantidad de M'' en la fase acuosa es mayor en el sistema, M'' predomina hacia afuera de la frontera de predominio. Para comprobar lo anterior se sabe que si la cantidad presente en el sistema de M'' en la fase acuosa es igual que la de la fase orgánica, la ecuación 20 puede expresarse de la siguiente forma

$$p\gamma = \log D_{M''} \quad [22]$$

Si $n_{M''}$ en el sistema es 10 veces mayor que $n_{M''}$, el valor del cociente logarítmico de la expresión 20 es igual a 1 y puede escribirse como

$$p\gamma = \log D_{M''} + 1 \quad ; \quad \text{si } n_{M''} = 10n_{M''} \quad [23]$$

Ahora supóngase el caso contrario, es decir que $n_{M''}$ es 10 veces menor que $n_{M'}$; entonces el cociente logarítmico de la expresión 20 es igual a un valor de -1, por lo que puede transformarse a:

$$p\gamma = \log D_{M''} - 1 ; \quad \text{si } n_{M''} = 0.1 n_{M'} \quad [24]$$

Ahora bien, si se grafican los valores de $p\gamma$ resultantes de las ecuaciones 22, 23 y 24 en el plano $p\gamma/pH$ se tienen tres trayectorias que proporcionan información para la asignación de zonas de predominio. Así, para afirmar que M'' predomina en cantidad por dentro de una trayectoria cerrada, dada por la ecuación 22, la trayectoria descrita por la ecuación 24 debe quedar dentro de la zona delimitada por la ecuación 22; en tanto que la descrita por la ecuación 23 debe contener el lugar geométrico definido por la ecuación 22.

De esta forma, aplicando lo anterior a todos los cationes analizados en esta tesis, se encontró que efectivamente por afuera de la trayectoria de predominio las especies de M'' predominan, mientras que las de fase orgánica lo hacen dentro de ella (cuando la trayectoria de predominio es cerrada, ver figura 13 en el capítulo 3). Para el caso de la plata, que no presenta una trayectoria cerrada, puede aplicarse el mismo algoritmo que se usa en el caso de dos componentes (ver figura 5 en el capítulo 3).

2.2.2. Dentro de las fases.

Las trayectorias frontera de las zonas de predominio para las fases acuosa y orgánica se encuentran haciendo una transformación de los DZP para ambas especies desde el plano

pL'/pH hacia el plano $p\gamma/pH$. Los equilibrios generalizados de formación de los complejos entre M y L en la fase acuosa se representan de la siguiente forma



y



Sustituyendo la ecuación 21 en las ecuaciones 25 y 26, se tiene que:

$$K_{ML'_{(j,i)}}^{iL'} = \frac{[ML'_{(j,i)}]}{[ML'_j] \left[\frac{[*L']}{1 + D_{L'}} \right]^i} \quad [27]$$

Dado que en la frontera de predominio $[ML'_j] = [ML'_{(j,i)}]$ la ecuación anterior se transforma en

$$K_{ML'_{(j,i)}}^{iL'} = \frac{[1 + \gamma D_{L'}]^i}{[*L']^i} \quad [28]$$

De manera análoga, puede deducirse que, para el caso de las especies de M en fase orgánica, la ecuación 26 se transforma en 29:

$$K_{\overline{ML}'_{(j,i)}}^{iL'} = \frac{[1 + \gamma D_{L'}]^i}{[*L']^i} \quad [29]$$

Rearreglando las ecuaciones 28 y 29 se obtiene:

$$p\gamma = \log D_{L'} - \log \left[\left[K_{ML'}^{iL'} \right]^{1/i} [*L'] - 1 \right] \quad [30]$$

y

$$p\gamma = \log D_{L'} - \log \left[\left[K_{ML'}^{iL'} \right]^{1/i} [*L'] - 1 \right] \quad [31]$$

Para aplicar las ecuaciones anteriores basta con haber construido antes los DZP para M'' y $\overline{M''}$ en el plano pL'/pH . Con este fin se elaboró la hoja de cálculo TRAYPRED.XLS que permite construir los DZP para M tanto en la fase acuosa como en la fase orgánica. Los datos se alimentan de la misma forma que en EXSMNYLY.XLS; es decir, en forma de bloques de construcción. TRAYPRED.XLS transforma las trayectorias de los DZP en el plano $pL'=f(pH)$ al plano $p\gamma=f(pH)$, permitiendo hacer el cálculo a diferentes concentraciones globales de oxina. Sin embargo, no todos los cálculos están automatizados ya que los valores de pH de inversión de las dismutaciones en los DZP tienen que determinarse manualmente, así como las funciones que definen las zonas de predominio después del punto de cruce. Los valores de los logaritmos de las constantes condicionales de formación que definen las trayectorias de los DZP se sustituyen en las ecuaciones 30 y 31 (alimentadas en la hoja) obteniéndose así los valores de los puntos con los cuales se construyen las trayectorias de predominio en el plano $p\gamma/pH$.

Es necesario señalar que cuando se grafican funciones de los equilibrios generalizados en los que no se intercambia una sola partícula, tienen que dividirse dichas funciones entre el número de partículas L que se intercambian cuando se grafican en el plano pL'/pH . Luego, si se quiere obtener el valor no logarítmico de las constantes, se les aplica el antilogaritmo para elevarlas al número de partículas que se intercambian (como

exponente). De esta forma el término $1/i$ de las ecuaciones 30 y 31 se cancela para obtener finalmente

$$p\gamma = \log D_{L'} - \log \left[\left[K_{\frac{1}{i}ML'(j-b)}^{L'} \right] [*L'] - 1 \right] \quad [32]$$

$$p\gamma = \log D_{L'} - \log \left[\left[K_{\frac{1}{i}ML'(j-b)}^{L'} \right]^{1/i} [*L'] - 1 \right] \quad [33]$$

donde las constantes condicionales de formación que se involucran provienen del intercambio de una sola partícula de L.

Una vez que se tienen las constantes de formación sucesivas a diferentes intervalos de pH pueden sustituirse los valores en las últimas ecuaciones y graficar las funciones en el plano $p\gamma/\text{pH}$.

2.3. CONSTRUCCIÓN DEL DIAGRAMA DE ZONAS DE PREDOMINIO.

Una vez que se han asignado las zonas de predominio entre las fases es necesario establecer el predominio de las especies de M'' tanto en fase acuosa como en fase orgánica. Para ello se trazan las gráficas de las ecuaciones 32 y 33 en el diagrama $p\gamma/pH$, donde se encuentra la trayectoria frontera del DZPE (cuando $\log D_{M''}$ y $p\gamma$ son iguales); dichas gráficas serán válidas sólo en aquella región en donde tienen significado físico. Así, aunque las trayectorias de predominio de las especies de fase orgánica pueden extenderse más allá de la zona delimitada por la trayectoria frontera de predominio entre las fases, no es acertado trazarlas fuera de ella. De igual modo, las trayectorias de predominio de las especies de M de la fase acuosa no deberá extenderse dentro de la zona delimitada por dicha frontera de predominio entre las fases.

2.4. APLICACIÓN DE LOS DZPE A LA SEPARACIÓN DE M Y N.

Las predicciones de las condiciones de separación para dos cationes cualesquiera pueden determinarse a través de los DZPE si se superponen las trayectorias de predominio de los cationes por separar, en este caso M y N. De esta forma se tiene un primer acercamiento de los valores de pH y pY necesarios para la separación con cierta selectividad.

Un cálculo más exacto de las condiciones de separación de los cationes M y N puede hacerse tomando en cuenta la selectividad de la separación; es decir, qué tanto del catión M permanece en la fase acuosa y qué tanto de N se extrajo hacia la fase orgánica (en el caso de que M posea la mayor constante de reparto). De esta forma, las condiciones óptimas de separación no se obtendrán de la superposición de las trayectorias de predominio del DZPE, sino de la trayectoria $\log D_{N^{+}} + \Delta$ para el que permanece en la fase acuosa y la trayectoria $\log D_{M^{+}} + \Delta'$ del que se extrae a la fase orgánica. Δ y Δ' son valores relacionados con el grado de contaminación permitido en la separación y con la selectividad deseada. Así, si se define a la selectividad como

$$S = \left| \%R_{M^{+}} - \%R_{N^{+}} \right| \quad [34]$$

la diferencia entre las recuperaciones de M y N tiene que dar por resultado la selectividad deseada. Las recuperaciones de la fase orgánica y la fase acuosa para cada catión son complementarias al 100% en la relación logarítmica de la ecuación 20.

Por ejemplo, si se tiene una mezcla de los cationes M y N y se desea separarlos, puede aceptarse que el porcentaje de recuperación de M a la fase orgánica sea del 90% por lo que su recuperación en la fase acuosa será del 10%. Si por otro lado, se establece que la recuperación de N a la fase orgánica sea de no más del 5%, la selectividad de la

separación será del 85%. De esta forma, las trayectorias que permiten establecer las condiciones de separación son para M $\log D_{M..} + \log 10/90$ donde $\Delta' = -0.9542$, y para N el de $\log D_{N..} + \log 95/5$. donde $\Delta = 1.2787$.

Una vez trazadas y superpuestas las trayectorias $\log D_{M..} - 0.9542$ y $\log D_{N..} + 1.2787$ en el plano $p\gamma/pH$ pueden determinarse los valores de $p\gamma$ y de pH necesarios para la separación. Ya que a un $p\gamma$ dado la trayectoria $\log D_{M..} - 0.9542$ delimita la zona interior ($pH_1 = \log D_{M..} - 0.9542 \leq pH$ en la zona ácida, y/o $pH_2 = \log D_{M..} - 0.9542 \geq pH$ en la zona básica) en la cual está presente el 90% de M en la fase orgánica, y que la trayectoria $\log D_{N..} + 1.2787$ delimita la zona exterior ($pH_3 = \log D_{N..} + 1.2787 \geq pH$ en la zona ácida, y/o $pH_4 = \log D_{N..} + 1.2787 \leq pH$ en la zona básica) en la que el 95% de N se encuentra en la fase acuosa, el intervalo de pH en que la mezcla se puede separar es aquél en que se cumpla que

$$(pH_1 \leq pH \leq pH_2) \cap (pH \leq pH_3 \cup pH \geq pH_4)$$

o

$$pH_1 \leq pH \leq pH_3 \cup pH_4 \leq pH \leq pH_2$$

Esta es la solución al problema de separación si pH_1 es menor a pH_3 y pH_2 es mayor a pH_4 . Puede ocurrir que alguna de las condiciones de pH no se cumpla o ninguna; en este último caso no es posible efectuar la separación a las condiciones deseadas. Un ejemplo explícito de este método para predecir separaciones se da en el apartado 3.7 de este trabajo.

3. EJEMPLOS

En este capítulo se muestran los diagramas de zonas de predominio de extracción (DZPE) para diferentes metales y se detalla el procedimiento para la elaboración de algunos de ellos; en otros casos se analizan los DZPE a diferentes concentraciones del extractante. Los metales que se estudian en esta tesis son plata(I), cadmio(II), hierro(III), cobre(II), lantano(III) y samario(III). El extractante en todos los casos es la Oxina.

Antes de comenzar el capítulo es conveniente mencionar que las constantes de formación ($\log \beta$) de las especies ácidas de la oxina, así como las constantes de formación de los complejos de oxina extraíbles a la fase orgánica las cuales fueron empleadas en la elaboración de los DZPE de todos los cationes, son las siguientes :

Especie	Oxina (Ox^-)	H^+	$\log \beta$
H_2Ox^+	1	2	14.7
HOx	1	1	9.7
HOx	1	1	12.3

Tabla 1. Constantes de formación de especies ácidas y de complejos extraíbles para oxina.(8)

En la tabla 1 se muestran los datos como bloques de construcción. De hecho, esta es la manera en como se alimentan en las hojas de cálculo EXSMNYLY.XLS y TRAYPRED.XLS antes mencionadas. De aquí en adelante se presentan los datos para todos los cationes en esta forma para no tener que hacerlo mostrando valores a veces de pK_a y otras las constantes de formación o, en su caso, hacer explícito el equilibrio de extracción con la constante respectiva asociada. Todas las constantes de extracción reportadas en este trabajo son de extracciones hechas con cloroformo.

Cabe resaltar que las trayectorias de los DZPE se trazaron a tres diferentes concentraciones globales de oxina para todos los cationes ($p^*Ox' = 1, 2$ y 3), y en cada

uno de ellos, la trayectoria de frontera se formó de muchos puntos que son resultado uno por uno, de una iteración en la hoja de cálculo EXSMNYLY.XLS. También se comprobó para la concentración global de oxina 0.001M el predominio entre las fases cuando p_y es igual a $\log D_{M^{+1}}$, $\log D_{M^{+2}}$ y $\log D_{M^{-2}}$, es decir, se trazaron 7 trayectorias de predominio para cada catión presentado en esta tesis. A pesar de esto, sólo se presentan en esta tesis algunos ejemplos de los DZPE elaborados.

3.1. PLATA (I)

Existen en la bibliografía dos complejos reportados con oxina extraíbles con cloroformo, uno de ellos es el complejo 1-1 y otro es un aducto del complejo anterior que posee además una molécula neutra de oxina (HOx) (tabla 2.)

Especie	Plata	Oxina (Ox ⁻)	H ⁺	log β
AgOx	1	1	0	5.2
Ag(Ox) ₂ ⁻	1	2	0	9.5
Ag(OH)	1	0	-1	-12.0
Ag(OH) ₂ ⁻	1	0	-2	-24.0
AgOx	1	1	0	7.6
Ag(HOx)Ox	1	2	1	12.3

Tabla 2. Constantes de formación de los hidroxocomplejos de plata y de los complejos con oxina.(8)

De la tabla 2 se deduce que el equilibrio de formación de los hidroxocomplejos es a partir del metal y del agua. Debido a que el protón está como producto aparece en los bloques de construcción con signo negativo.

Para construir la trayectoria de predominio los datos de la tabla 1 y 2 se alimentan a la hoja de cálculo, se fija la concentración global de oxina definida por la ecuación 17 y se impone un valor de volumen de fase orgánica con el fin de que la concentración global de oxina no varíe [$*Ox'$], de esta forma automáticamente se fija también el valor de p_y .

La trayectoria de zonas de predominio del DZPE para la plata a una concentración global de oxina 0.1M se muestra a continuación (figura 4). Recuérdese que cada uno de los puntos de la trayectoria frontera tiene que calcularse por medio de una iteración.

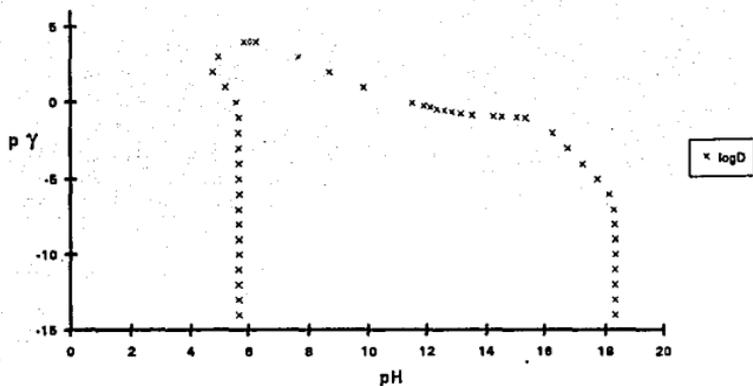


Figura 4. Trayectoria de predominio del DZPE para la plata a una concentración global de oxina igual a 0.1M ($p^*Ox' = 1.0$).

Con el fin de conocer la asignación de zonas de predominio entre las fases se hace uso de las ecuaciones 22, 23 y 24. De esta forma para $p^*Ox' = 1.0$, se tiene el siguiente diagrama (figura 5):

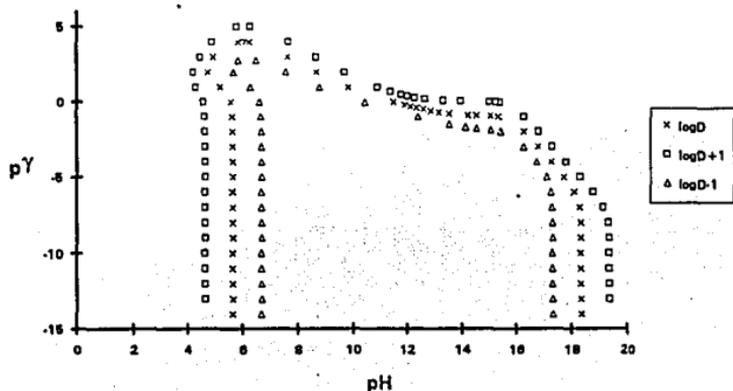


Figura 5. Asignación de zonas de predominio para el DZPE de la plata cuando $p^*Ox' = 1.0$

El diagrama 5 muestra claramente que por debajo de la trayectoria de predominio existen los complejos de plata con oxina en fase orgánica, y por encima de la trayectoria los de la fase acuosa.

Una vez que se tiene la trayectoria de zonas de predominio y que se ha asignado el predominio entre las fases, para completar el DZPE se necesita conocer el predominio de las especies dentro de las fases. Para ello es necesario elaborar el diagrama de zonas de predominio de los complejos de plata con oxina tanto en la fase acuosa como en la orgánica en el plano pOx'/pH (figura 6 y 7).

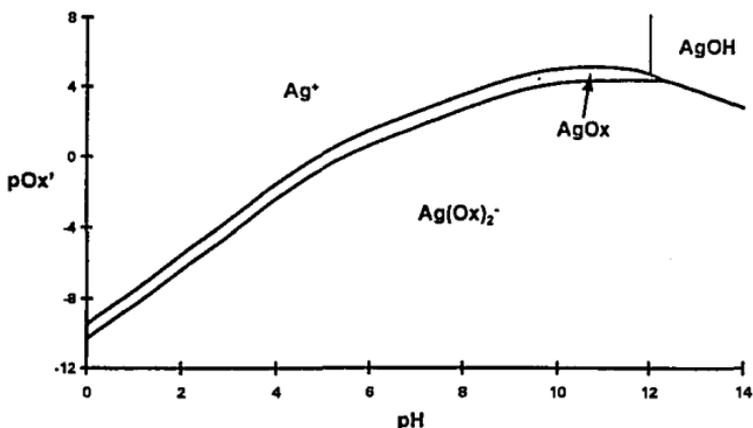


Figura 6. Diagrama de Zonas de Predominio para los complejos de plata con oxina de la fase acuosa en el plano pOx'/pH .

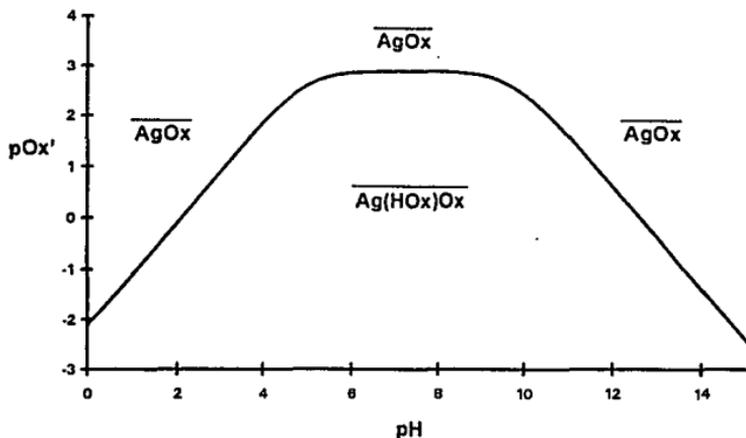


Figura 7. Diagrama de Zonas de Predominio para los complejos de plata con oxina de la fase orgánica en el plano pOx'/pH .

Una vez que se conocen las funciones que definen las trayectorias de los DZP éstos se transforman al plano pY/pH con las ecuaciones 30 y 31 (figuras 8 y 9).

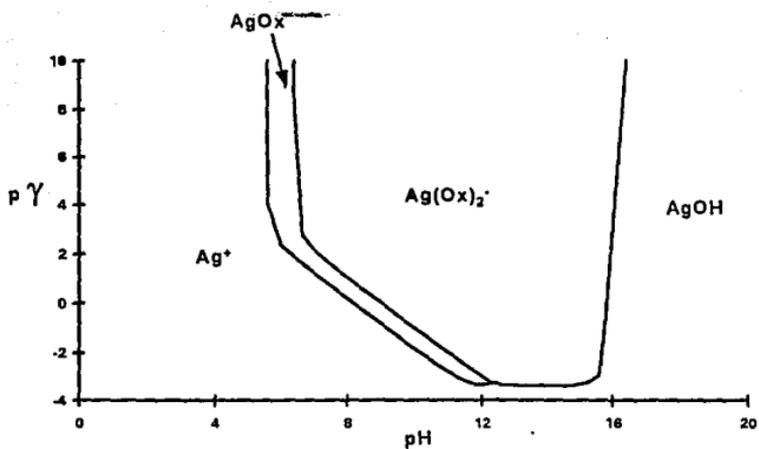


Figura 8. Diagrama de Zonas de Predominio para los complejos de plata con oxina de la fase acuosa en el plano $p\gamma/pH$ cuando $p^*Ox' = 1.0$.

Si se analizan cuidadosamente los diagramas 6 y 8 puede apreciarse claramente el parecido entre ellos. Pareciera ser que la transformación de un plano a otro no modificó de manera importante la forma de los DZP. Lo mismo ocurre para los diagramas 7 y 9.

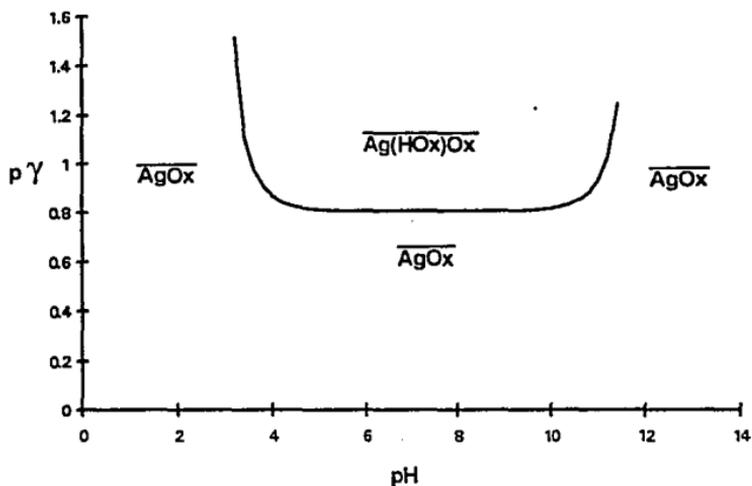


Figura 9. Diagrama de Zonas de Predominio para los complejos de plata con oxina de la fase orgánica en el plano $p\gamma/\text{pH}$ cuando $p^*\text{Ox}' = 1.0$.

Ya que se han obtenido las trayectorias de zonas de predominio en las fases (figuras 8 y 9) pueden unirse a la frontera de predominio entre las fases (figura 4) para determinar el DZPE completos, a $p^*\text{Ox}' = 1.0$ en el plano $p\gamma/\text{pH}$ (figura 10). Los DZPE del sistema Plata-Oxina- H^+ - H_2O -Cloroformo a diferentes concentraciones globales de oxina se muestran en las figuras 10 y 11.

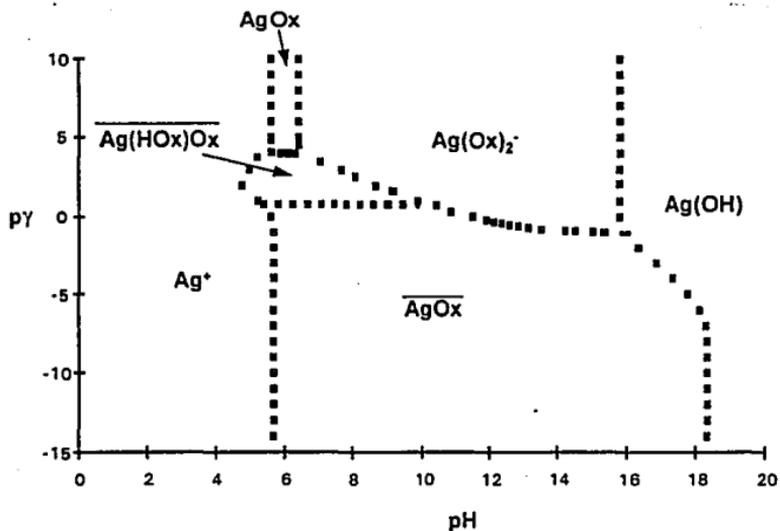


Figura 10. Diagrama de Zonas de Predominio de extracción (DZPE) para los complejos de plata con oxina en el plano pY/pH a $p^*Ox' = 1.0$.

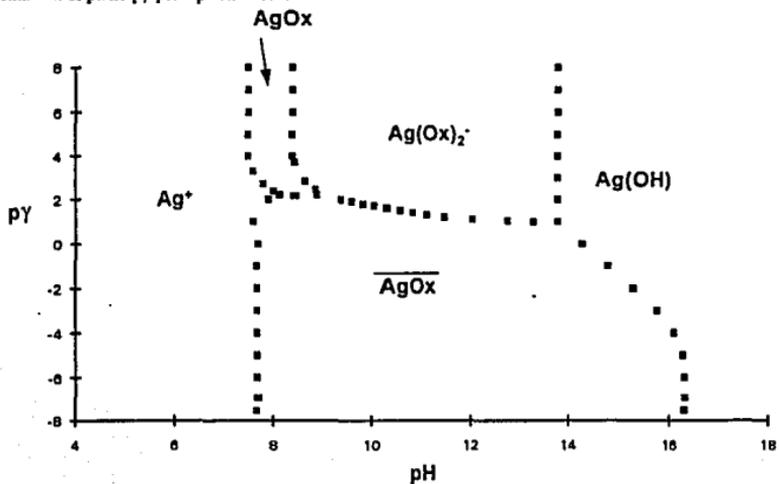


Figura 11. Diagrama de Zonas de Predominio de extracción (DZPE) para los complejos de plata con oxina en el plano pY/pH a $p^*Ox' = 3.0$.

A pesar de que la plata presenta dos complejos extraíbles a la fase orgánica, la estequiometría de los complejos es 1-1 y 1-2. Esta puede ser la causa de que la trayectoria de predominio sea abierta.

Si se analizan detenidamente los DZPE a $p^*Ox'=1.0$ y $p^*Ox'=3.0$ pueden distinguirse algunas diferencias, una de ellas es el ancho de la trayectoria de predominio. A una concentración global de oxina de 0.1M la trayectoria abarca valores de pH desde 5.5 hasta 18.5, aproximadamente, visiblemente más grande que a $p^*Ox'=3.0$. En el diagrama a $p^*Ox'=3.0$, la única especie predominante en la fase orgánica es el complejo 1-1, mientras que a más altas concentraciones globales de oxina aparece el aducto 1-2 y la elevación en la forma de la trayectoria aumenta hasta llegar a valores tan grande como los del DZPE de $p^*Ox'=1.0$.

3.2. CADMIO (II)

De los complejos reportados por Starý (8), el cadmio es uno de los pocos cationes, junto con la plata, que presenta dos complejos extraíbles a la fase orgánica. Los complejos de cadmio con oxina no tienen una estequiometría tan simple como la plata. En la tabla 3 se muestran los complejos de cadmio que se reportan para la fase acuosa y para la fase orgánica.

Especie	Cadmio	Oxina (Ox ⁻)	H ⁺	log β
CdOx ⁺	1	1	0	7.3
Cd(Ox) ₂	1	2	0	13.4
Cd(Ox) ₃ ⁻	1	3	0	18.0
Cd(OH) ⁺	1	0	-1	-10.1
Cd(OH) ₂	1	0	-2	-20.3
Cd(Ox) ₂	1	2	0	18.5
Cd(HOx) ₂ Ox ₂	1	4	2	46.4

Tabla 3. Constantes de formación de los hidroxocomplejos de cadmio y de los complejos con oxina.(8)

Para obtener DZPE para el cadmio es necesario, al igual que para la plata, construir la trayectoria frontera de predominio entre las fases. A diferencia de la plata, la trayectoria de predominio es cerrada. Esto puede deberse a que la estequiometría de los complejos que existen en la fase acuosa y en la fase orgánica de los complejos cadmio-oxina va desde 1-1 hasta 1-4. En la figura 12 se muestra la trayectoria frontera de predominio entre las fases para las especies de Cd(II) entre agua y cloroformo a p*Ox' = 3.0.

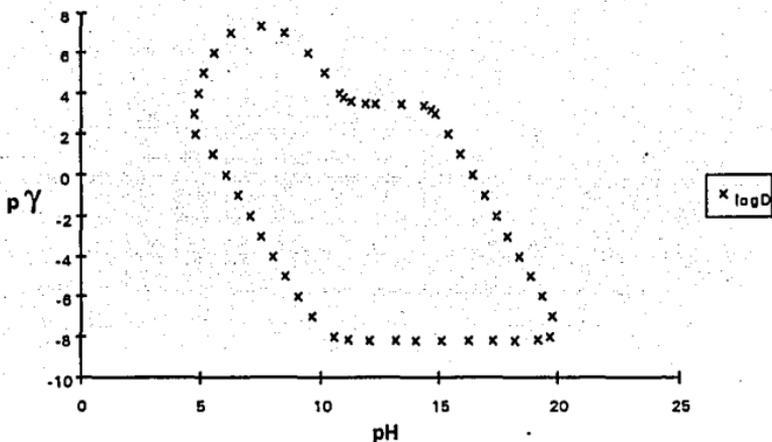


Figura 12. Trayectoria de predominio del DZPE para el cadmio a una concentración global de oxina igual a 0.001M ($p^*Ox' = 3.0$).

Puede observarse en esta figura que la trayectoria presenta un cambio de pendiente en la parte superior (al igual que la plata). Se verá en los siguientes ejemplos que ninguno de los otros cationes que tienen un solo complejo extraíble a la fase orgánica y que se analizan en la tesis presenta esta pequeña elevación en el DZPE.

La asignación de predominio para el Cd(II) a $p^*Ox' = 3.0$ entre las fases se comprueba en la figura 13, de acuerdo al algoritmo establecido por las ecuaciones 22, 23 y 24.

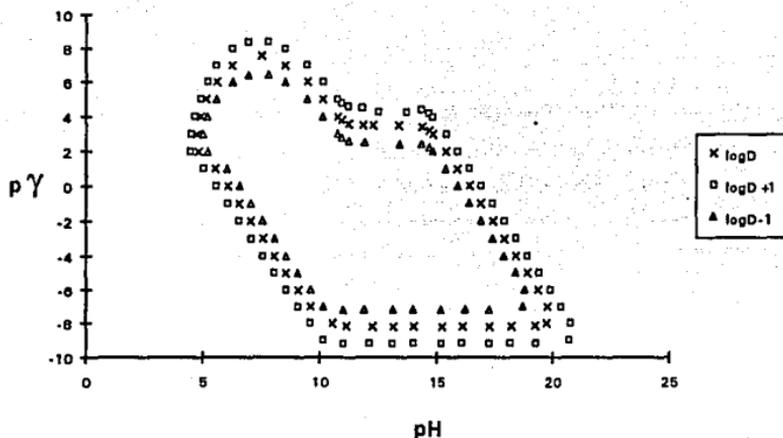


Figura 13. Asignación de zonas de predominio para el DZPE del cadmio cuando $p^*Ox' = 3.0$.

Una vez que se obtiene la trayectoria de predominio se construyen los DZP para $Cd(II)$ en las fases orgánica y acuosa, en el plano pOx'/pH . La transformación de estos DZP al plano $p\gamma/pH$ se hace con las ecuaciones 30 y 31. Dicha transformación se muestra en las figuras 15 y 17 para $p^*Ox' = 3.0$. Puede también observarse en este caso la similitud entre los DZP en ambas representaciones (pOx'/pH y $p\gamma/pH$, figuras 14 y 15, 16 y 17).

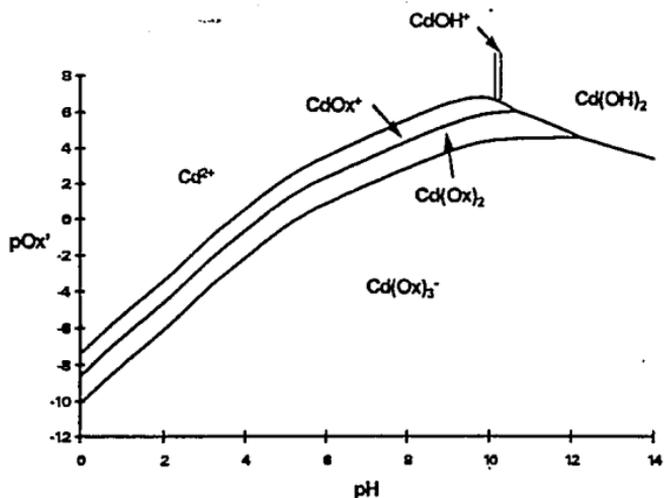


Figura 14. Diagrama de Zonas de Predominio para los complejos de cadmio con oxina de la fase acuosa en el plano $p\gamma/pH$ cuando $p^*Ox' = 3.0$.

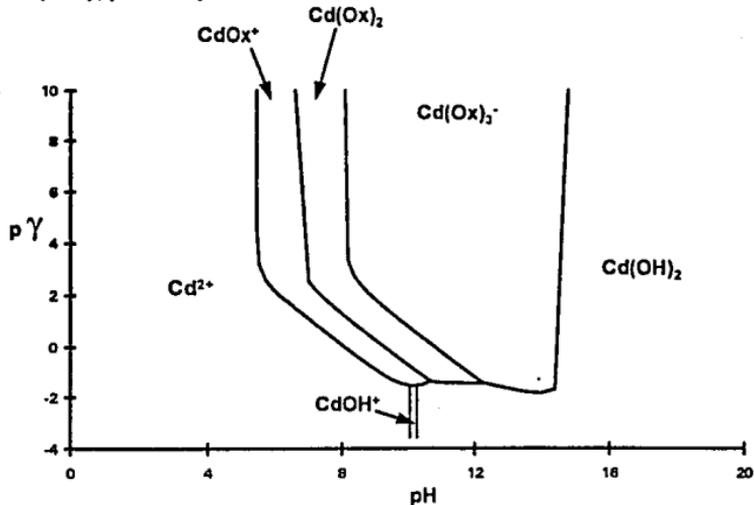


Figura 15. Diagrama de Zonas de Predominio para los complejos de camio con oxina de la fase acuosa en el plano $p\gamma/pH$ cuando $p^*Ox' = 1.0$.

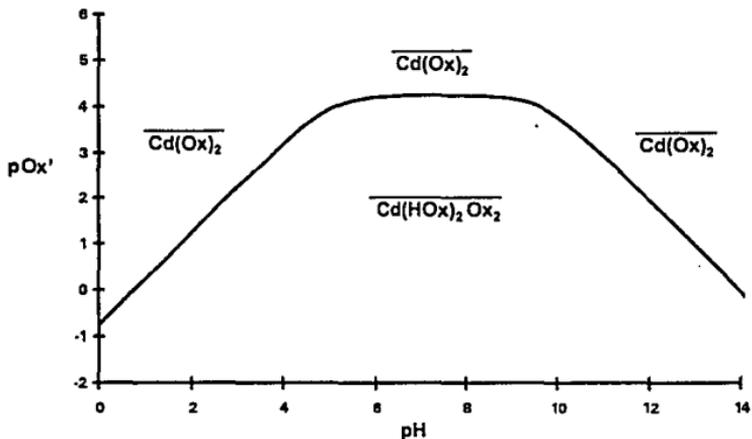


Figura 16. Diagrama de Zonas de Predominio para los complejos de cadmio con oxina de la fase orgánica en el plano $p\text{y}/\text{pH}$ cuando $p^*\text{Ox}' = 3.0$.

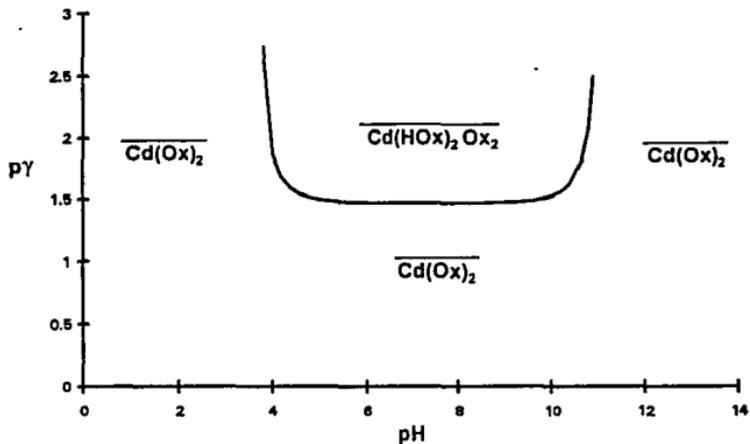


Figura 17. Diagrama de Zonas de Predominio para los complejos de cadmio con oxina de la fase orgánica en el plano $p\text{y}/\text{pH}$ cuando $p^*\text{Ox}' = 3.0$.

Por último, para la construcción de los DZPE completos del sistema Cadmio-Oxina- H^+ - H_2O -Cloroformo se unen las trayectorias graficadas en el plano $p\gamma/pH$ descritas anteriormente, de tal forma que las trayectorias no se extiendan más allá de su dominio de validez. De esta forma se obtienen los DZPE para cadmio a concentraciones globales de oxina de 0.001M (figura 18) y 0.1M (figura 19).

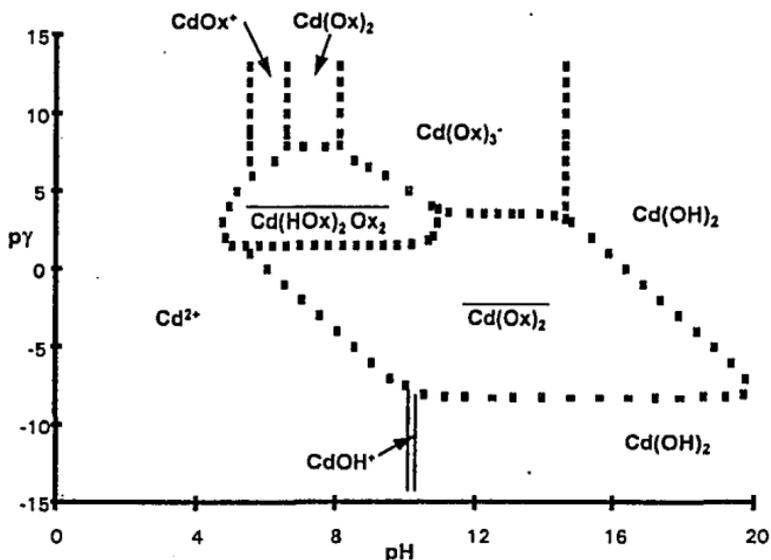


Figura 18. Diagrama de Zonas de Predominio de Extracción (DZPE) para los complejos de cadmio con oxina en el plano $p\gamma/pH$ a $p^*Ox^* = 3.0$.

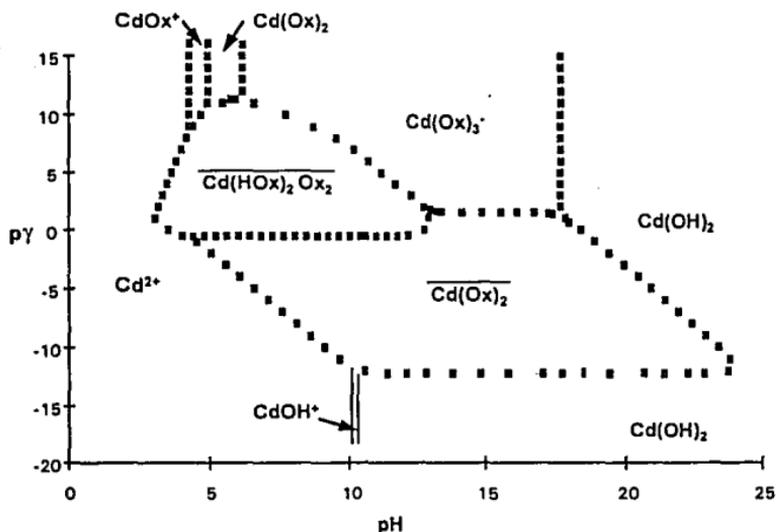


Figura 19. Diagrama de Zonas de Predominio de Extracción (DZPE) para los complejos de cadmio con oxina en el plano pY/pH a $p^*Ox' = 1.0$.

Es posible también confirmar las zonas de predominio de la fase orgánica mediante el siguiente algoritmo. Si se supone que el complejo de cadmio-oxina 1-2 de la fase orgánica no existe, se obtiene la trayectoria frontera de predominio entre las fases a $p^*Ox' = 3.0$ mostrada en la figura 20.

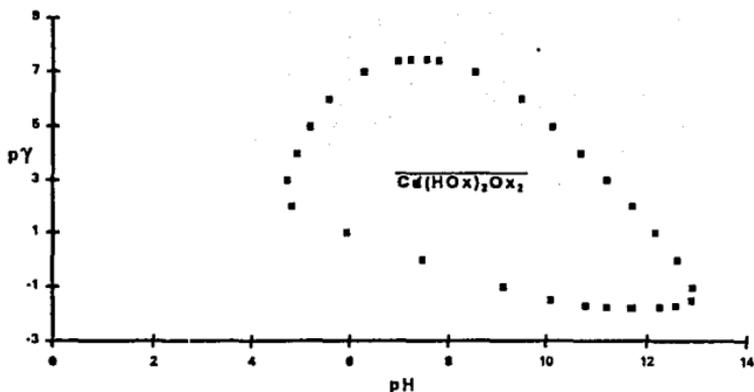


Figura 20. Trayectoria del DZPE para cadmio sin considerar el complejo 1-2 de la fase orgánica cuando $p^*Ox' = 3.0$.

Si ahora se elimina de la base de datos el complejo 1-4 (es decir, se considera que sólo existe el complejo 1-2 en la fase orgánica) entonces resulta la trayectoria frontera de predominio entre las fases para las especies de cadmio a $p^*Ox' = 3.0$ mostrada en la figura 21.

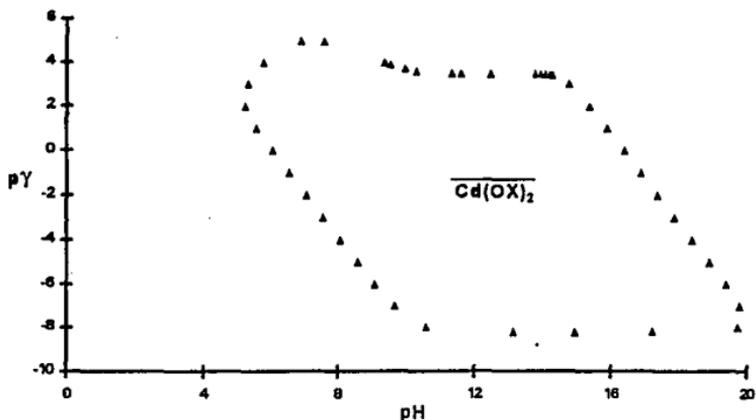


Figura 21. Trayectoria del DZPE para cadmio sin considerar el complejo 1-4 de la fase orgánica cuando $p^*Ox' = 3.0$.

Resulta interesante ver que si se superponen las trayectorias de las figuras 20 y 21, la envolvente corresponde con la trayectoria completa mostrada en la figura 12 para el cadmio a $p^*Ox' = 3.0$ (figura 22).

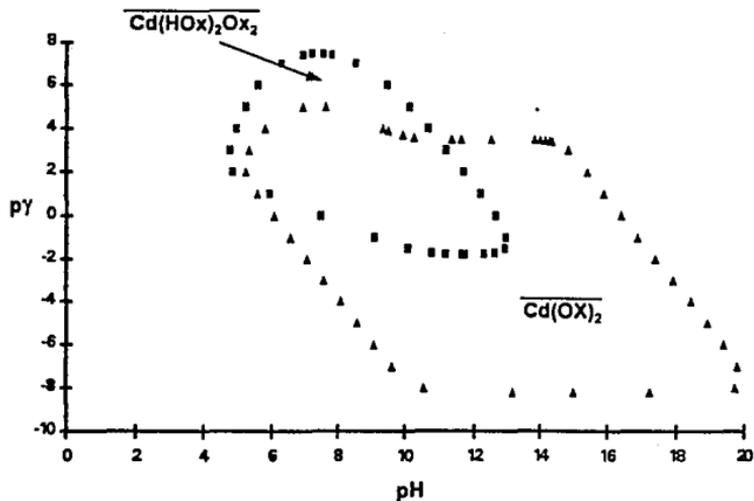


Figura 22. Trayectoria del DZPE para cadmio considerando los complejos 1-2 y 1-4 con oxina cuando $p^*Ox' = 3.0$.

3.3. HIERRO (III)

Las especies de hierro (III) que se forman con la oxina son de estructura relativamente compleja; los hay desde el 1-1 hasta el 1-3 (ver tabla 4).

Especie	Hierro (III)	Oxina (Ox ⁻)	H ⁺	log β
FeOx ²⁺	1	1	0	13.7
Fe(Ox) ₂ ⁺	1	2	0	26.3
Fe(Ox) ₃	1	3	0	36.9
Fe(OH) ²⁺	1	0	-1	-3.0
Fe(OH) ₂ ⁺	1	0	-2	-6.3
Fe(OH) ₃	1	0	-3	-11.3
$\overline{\text{Fe(Ox)}}_3$	1	3	0	41.0

Tabla 4. Constantes de formación de los hidroxocomplejos de hierro(III) y de los complejos con oxina.(8)

La frontera de predominio es, al igual que para cadmio, de forma cerrada. Ya que existe solamente un complejo reportado en la literatura extraíble a la fase orgánica, la forma de la trayectoria no presenta un cambio de pendiente como en el caso de la plata y el cadmio.

Los DZPE a diferentes valores de p*Ox' se muestran en las figuras 23 y 24 para el sistema Hierro(III)-Oxina-H⁺-H₂O-Cloroformo.

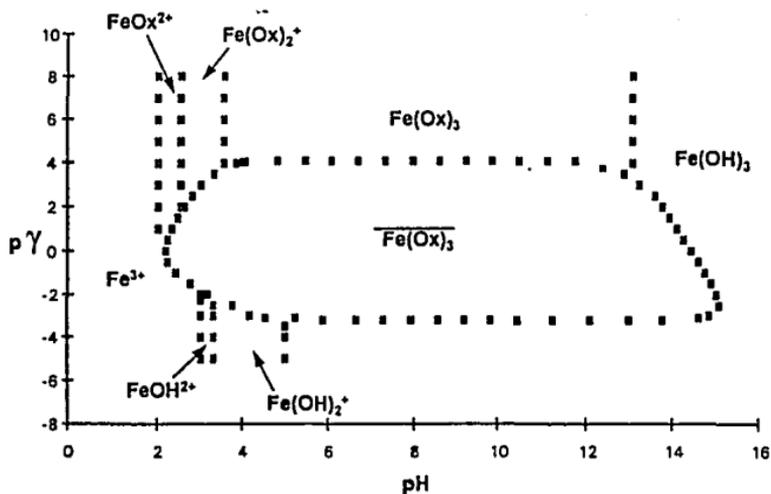


Figura 23. Diagrama de Zonas de Predominio de Extracción (DZPE) para los complejos de hierro (III) con oxina en el plano $p\gamma/pH$ a $p^*Ox' = 3.0$.

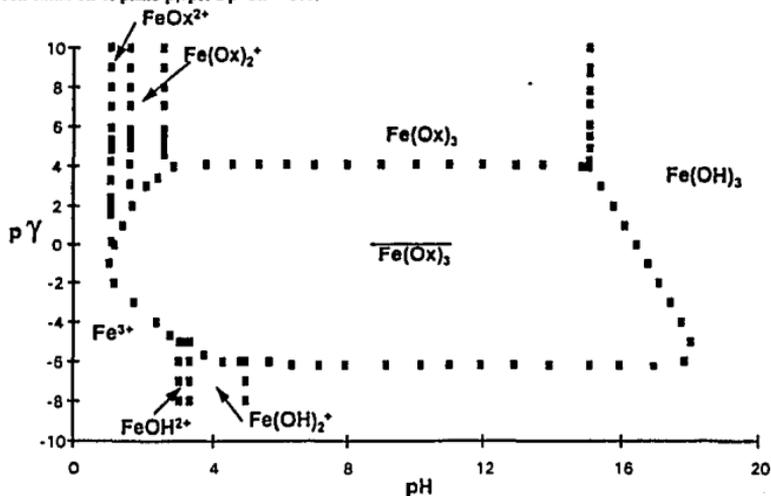


Figura 24. Diagrama de Zonas de Predominio de Extracción (DZPE) para los complejos de hierro (III) con oxina en el plano $p\gamma/pH$ a $p^*Ox' = 1.0$.

Puede apreciarse que existe una zona en la cual la trayectoria frontera de predominio entre las fases es constante, debido muy probablemente al equilibrio de reparto entre los complejos 1-3 de hierro-oxina de la fase orgánica y de la fase acuosa. Esto hace que, al menos en este intervalo de pH, el reparto no dependa explícitamente de los valores de $p\gamma$ y de pH.

3.4. COBRE (II)

Existe un complejo reportado de cobre con oxina extraíble a la fase orgánica de estequiometría 1-2.

Especie	Cobre	Oxina (Ox ⁻)	H ⁺	log β
CuOx ⁺	1	1	0	12.1
Cu(Ox) ₂	1	2	0	23.0
CuOH ⁺	1	0	-1	-8.0
Cu(OH) ₂	1	0	-2	-27.8
Cu(OH) ₃ ⁻	1	0	-3	-39.6
Cu(Ox) ₂	1	2	0	26.4

Tabla 5. Constantes de formación de los hidroxocomplejos de cobre y de los complejos con oxina. (8)

En las figuras 25 y 26 se muestran los DZPE del sistema Cobre-Oxina-H⁺-H₂O-Cloroformo a diferentes valores de p^{*}Ox'. La frontera de predominio entre las fases de estos DZPE para cobre tiene forma de "diamante". Su parte superior es plana, lo que puede atribuirse a que en ese intervalo de pH se establece un equilibrio de reparto simple entre los complejos 1-2 de la fase acuosa y de la fase orgánica.

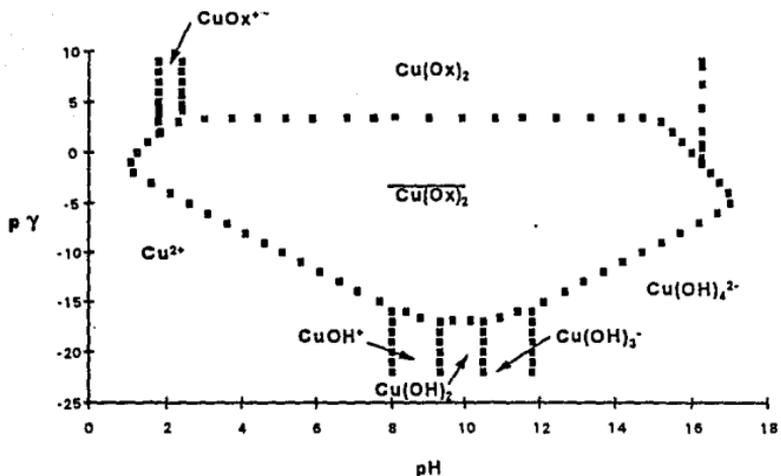


Figura 25. Diagrama de Zonas de Predominio de Extracción (DZPE) para los complejos de cobre con oxina en el plano $p\gamma/pH$ a $p^*Ox' = 3.0$.

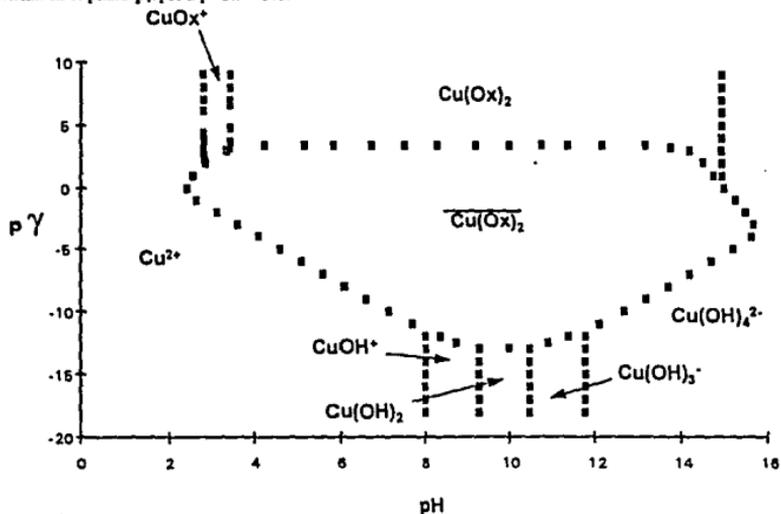


Figura 26. Diagrama de Zonas de Predominio de Extracción (DZPE) para los complejos de cobre con oxina en el plano $p\gamma/pH$ a $p^*Ox' = 1.0$.

3.5. LANTANO (III)

El lantano presenta similitudes con el hierro(III) en cuanto a la estequiometría con sus complejos con oxina.

Especie	Lantano	Oxina (Ox ⁻)	H ⁺	log β
LaOx ²⁺	1	1	0	6.65
La(Ox) ₂ ⁺	1	2	0	12.7
La(Ox) ₃	1	3	0	18.9
La(OH) ²⁺	1	0	-1	-8.5
La(Ox) ₃	1	3	0	21.7

Tabla 6. Constantes de formación de los hidroxocomplejos de lantano y de los complejos con oxina.(8)

A partir de los datos anteriores se obtienen los DZPE para el La(III) que se muestran en las figuras 27 y 28, a diferentes valores de p*Ox'.

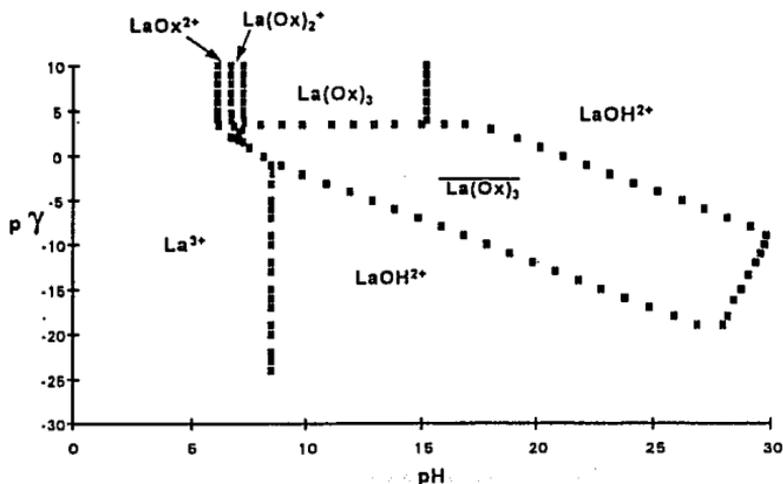


Figura 27. Diagrama de Zonas de Predominio de Extracción (DZPE) para los complejos de lantano con oxina en el plano pγ/pH a p*Ox'=3.0.

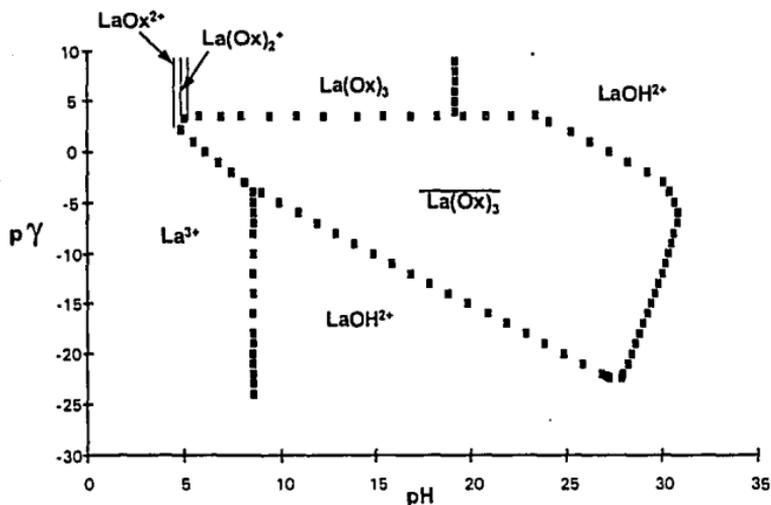


Figura 28. Diagrama de Zonas de Predominio de Extracción (DZPE) para los complejos de lantano con oxina en el plano $p\gamma/pH$ a $p^*Ox' = 1.0$.

Así, la forma de los DZPE de hierro y lantano son muy similares. También en estos diagramas puede apreciarse que a mayor concentración global de oxina la zona de predominio de la especie en la fase orgánica aumenta

3.6. SAMARIO (III)

Los casos de lantano y samario son realmente parecidos. Las constantes de formación de los complejos con oxina para ambos cationes tienen valores similares. Por esta razón los DZPE de samario y lantano tienen casi la misma forma de trayectoria predominio.

Especie	Samario	Oxina (Ox^-)	H^+	$\log \beta$
$SmOx^{2+}$	1	1	0	7.4
$Sm(Ox)_2^+$	1	2	0	14.2
$Sm(Ox)_3$	1	3	0	20.4
$Sm(OH)^{2+}$	1	0	-1	-7.9
$\overline{Sm(Ox)_3}$	1	3	0	23.1

Tabla 7. Constantes de formación de los hidroxocomplejos de samario y de los complejos con oxina.(8)

Algunos DZPE para samario se muestran en las figuras 29 y 30, para diferentes valores de p^*Ox' .

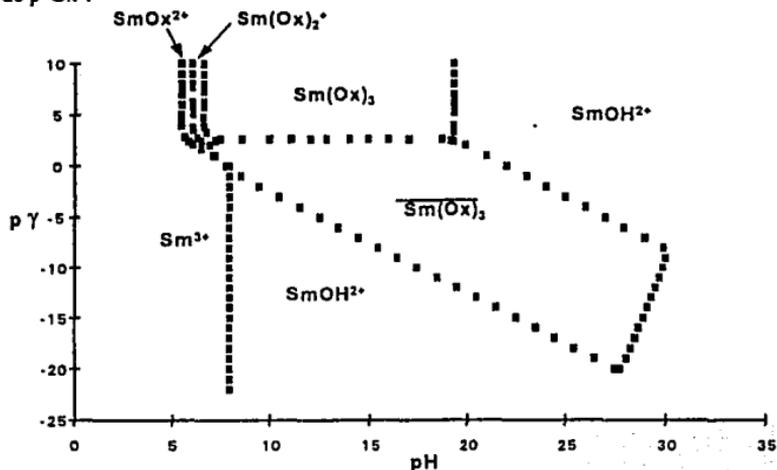


Figura 29. Diagrama de Zonas de Predominio de Extracción (DZPE) para los complejos de samario con oxina en el plano $p\gamma/pH$ a $p^*Ox' = 3.0$.

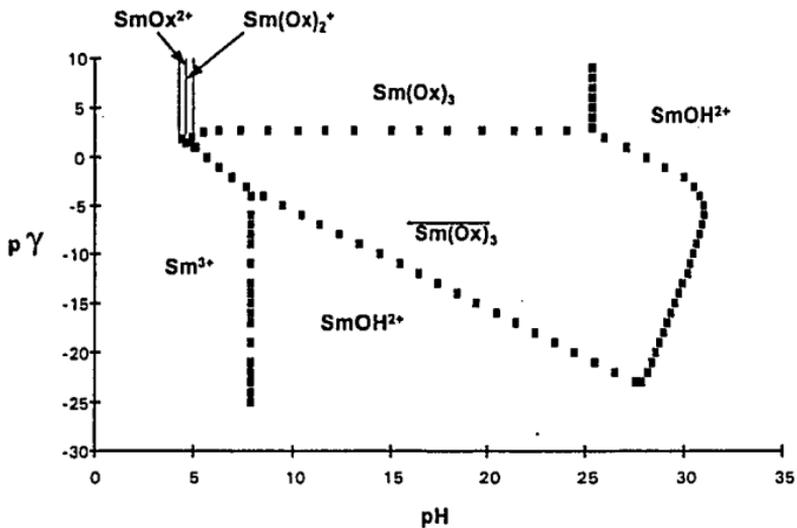


Figura 30. Diagrama de Zonas de Predominio de Extracción (DZPE) para los complejos de samario con oxina en el plano $p\gamma/pH$ a $p^*Ox' = 1.0$.

3.7. APLICACIÓN DE LOS DZPE A LA SEPARACIÓN DE Ag(I) Y Cd(II).

Supóngase una mezcla de los cationes plata y cadmio a concentraciones equimolares a nivel de trazas, los cuales se desean separar por extracción con oxina. Si se desea una selectividad del 81.81% puede aceptarse una recuperación hacia la fase orgánica del 90.9% para alguno de los cationes y del 9.1% para el otro. Las trayectorias que permitirán establecer las condiciones óptimas de separación son, por lo tanto, $\log D_{M^{+1}} + 1$ y $\log D_{M^{+1}} - 1$, en el espacio $p\gamma/pH$. La figura 31 muestra la superposición de las trayectorias de $\log D_{M^{+1}} + 1$ y $\log D_{M^{+1}} - 1$ para los cationes plata(I) y cadmio(II).

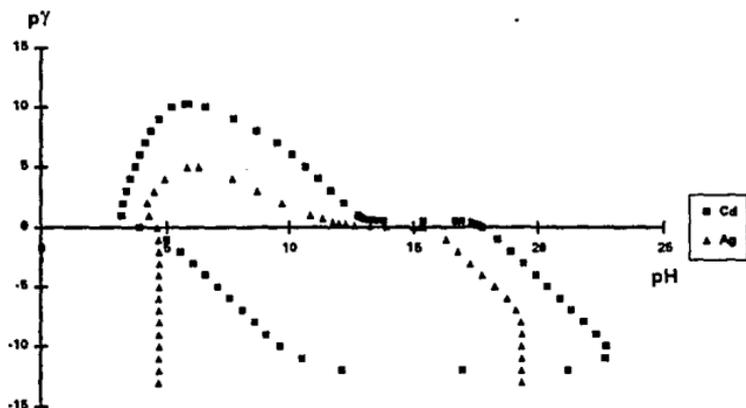


Figura 31. Superposición de las trayectorias de $\log D_{M^{+1}} + 1$ para plata y $\log D_{M^{+1}} - 1$ para cadmio, en el plano $p\gamma/pH$ cuando $p^*Ox' = 1.0$.

La figura 32 muestra una ampliación de la figura 31, en donde los valores de pY y pH representan condiciones asequibles experimentalmente.

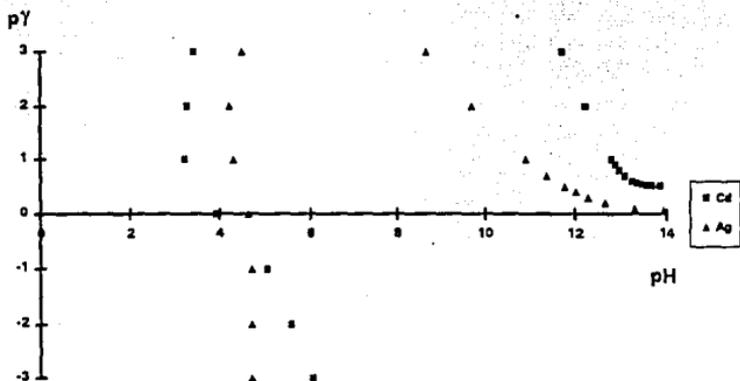


Figura 32. Diagrama que muestra las condiciones de separación de los cationes plata y cadmio a un $p^*Ox' = 1.0$.

En las figuras 31 y 32 pueden determinarse gráficamente las condiciones de pY y de pH necesarias para separar plata y cadmio con una selectividad del 81.81%. Estas condiciones pueden comprobarse por medio de la hoja de cálculo EXSMNYLY.XLS. Si se analiza el caso de la separación entre plata y cadmio a un $p^*Ox' = 1.0$, EXSMNYLY.XLS arroja los resultados que se presentan en la tabla 8 a diferentes valores de Y con una selectividad del 81.81%.

Es importante señalar que los resultados de la hoja de cálculo han sido corroborados experimentalmente en la Sección de Química Analítica de la FES-Cuautitlán, para diversos sistemas.

γ	Intervalo de pH de separación (zona ácida)	Intervalo de pH de separación (zona básica)
1	3.3 - 4.3	10.9 - 12.8
0	3.9 - 4.6	no existe
-1	no existe	no existe

Tabla 8. Condiciones de separación para plata y cadmio para diferentes valores de γ obtenidos con la hoja de cálculo EXMNYLY.XLS. Selectividad del 81.81%, a partir de una mezcla equimolar a $p^*Ox' = 1.0$.

A partir de la tabla 8 y de las figuras 30 y 31, puede constatarse que los resultados obtenidos por un método u otro concuerdan entre sí. La ventaja que ofrecen los DZPE es que permiten visualizar de manera rápida y sencilla no sólo el intervalo de pH ideal para la separación, sino también el valor de γ . Esto es importante ya que en extracción la modificación de la relación de volúmenes no es un factor aprovechado por la mayoría de los experimentadores para mejorar la extracción. Además, cada una de las condiciones de separación en EXSMNYLY.XLS se obtiene a un valor de γ dado, mientras que en el DZPE el valor de γ también se determina gráficamente y no sólo el pH.

En las figuras 31 y 32 se observa un intervalo de pH válido para la separación de plata y cadmio en la zona básica cuando γ toma valores de 1 y 10. Sin embargo es bien sabido que en medio acuoso no es posible alcanzar esos valores de pH. De hecho, aunque en los DZPE se muestra toda la trayectoria frontera de predominio, la zona en la que es posible trabajar experimentalmente abarca en el eje γ valores desde -1 hasta 1, mientras que de pH es la zona de 0 a 14 aproximadamente.

4. CONCLUSIONES

1. Con base en lo presentado en los capítulos anteriores, es posible concluir que el *Método de Especies y Equilibrios Generalizados* sí permite construir Diagramas de Zonas de Predominio en Extracción para sistemas de tres componentes, en el espacio py/pH . Aunque la ecuación que permite la construcción de tales diagramas es la misma que para sistemas de dos componentes, la dependencia del coeficiente de reparto bicondicional con el cociente de volúmenes de las fases lleva a un algoritmo de construcción más complicado: mientras que para un sistema de dos componentes el diagrama de extracción lleva de manera sencilla al DZPE, cuando existen tres componentes debe utilizarse una iteración con el fin de satisfacer las condiciones de igualdad de py y $\log D^T$.
2. Los DZPE bajo condiciones de doble amortiguamiento presentan, la mayoría, una trayectoria cerrada. Existe un caso hasta ahora estudiado, la plata, que presenta una trayectoria de zonas de predominio abierta. Esto puede deberse a que tiene los complejos de estequiometría más sencilla y son los mismos en la fase orgánica que en la fase acuosa (1-1 y 1-2). Hasta ahora se tienen pocas explicaciones sobre el significado físico de la forma cerrada de estas trayectorias. Es probable que a elevados valores de py , es decir, cuando el volumen de fase acuosa es muy grande, la fase orgánica se satura y no sea posible el predominio de las especies de fase orgánica debido a que el sistema de extracción tiene poca capacidad para contener especies en la fase orgánica. La forma cerrada del DZPE para la mayoría de los cationes a valores de py negativos puede indicar que es necesaria la presencia de una concentración crítica de oxina en la fase acuosa para que el reparto se lleve a cabo (a esos valores de py la mayor parte de la oxina se encuentra en la fase orgánica); o sea que la extracción se ve favorecida por la formación de oxinatos en la fase acuosa.

3. En los casos en que exista más de un complejo extraíble a la fase orgánica, el diagrama presenta un cambio de pendiente en la trayectoria frontera de predominio entre las fases. Este cambio de pendiente es debida al complejo con más moléculas de oxina y a pH más ácidos, ya que estos aductos contienen a la especie HOx.
4. Con respecto a los DZPE de cationes que tienen más de un complejo extraíble a la fase orgánica puede verse que a menores concentraciones globales de oxina, la zona de predominio del complejo con más moléculas de oxina presente en la fase orgánica disminuye, llegando incluso a desaparecer del diagrama (véase el DZPE de la plata a $p^*Ox'=3.0$, figura 11).
5. Para todos los cationes es posible apreciar un aumento del área del DZPE a mayores concentraciones globales de oxina, como era de esperarse.
6. Existen formas similares entre los cationes hierro(III), lantano(III) y samario(III). Todos estos cationes tienen un complejo extraíble en la fase orgánica (el 1-3) y tres en la fase acuosa. Las diferencias existentes entre ellos se deben fundamentalmente a los valores de sus constantes de complejación y de extracción, así como los valores de constantes de formación de sus hidroxocomplejos.
7. La construcción de los DZPE permitió ver que la transformación de un diagrama de zonas de predominio del plano pOx'/pH al plano pY/pH necesita fijar el valor de p^*Ox' . Por otra parte, aunque la forma de tales diagramas es parecida, existen valores de pH para los cuales las funciones que permiten esta transformación se indeterminan. Esto sucede cuando a valores de pY positivos la trayectoria pOx'/pH del sistema (dada por la ecuación 19) siempre cruza las fronteras de predominio de los DZP de fase acuosa y orgánica en los mismos puntos de pH; es decir, son

prácticamente los mismos para todos los valores de pY . Algo similar sucede en el caso contrario; es decir, a valores de pY negativos la trayectoria de la oxina corta siempre sobre la de los hidroxocomplejos, lo que da lugar a trayectorias paralelas al eje pY que corresponden a las divisiones entre los hidroxocomplejos.

8. La elaboración de los DZPE para sistemas de tres componentes resulta ciertamente complicada y laboriosa. Esto provoca que la enseñanza a nivel licenciatura de la elaboración de los DZPE para estos sistemas sea realmente poco didáctica, a no ser que se cuente con la herramientas y las bases apropiadas (el manejo de una hoja de cálculo, práctica en la elaboración de los DZP, etc). Sin embargo, tal vez sea posible encontrar un algoritmo aproximado (por rectas) que permita simplificar la construcción de las trayectorias de predominio entre las fases.

9. La utilización de los DZPE para sistemas de tres componentes se encuentra limitada por la práctica. Puede comprobarse su veracidad cuando el pY sea accesible experimentalmente y en un intervalo de pH razonable. Aunque por otra parte, y como se analizó en los capítulos anteriores, es realmente útil en la determinación de las condiciones de separación de dos metales cualesquiera, ya que permiten a simple vista determinar con facilidad los valores de pY y de pH sin necesidad de elaborar un diagrama para cada valor de pY . (Recuérdese que para elaborar un diagrama de extracción $\log D''/pH$ tienen que imponerse valores de pY y p^*Ox' .) Es decir, mientras que las condiciones de separación en los diagramas de extracción ($\log D''/pH$) se determinan a cada valor de pY y p^*Ox' , en las representaciones gráficas de los sistemas en el espacio pY/pH a un valor de p^*Ox' fijo (relacionadas con trayectorias frontera de predominio de los DZPE) se puede observar rápidamente si la separación es posible a diferentes valores de pY .

10. Debido al algoritmo de construcción, los DZPE pueden considerarse como un corte a un p^*Ox' constante, de un diagrama tridimensional construido en el espacio $p^*Ox'/p\gamma/pH$. Si estos diagramas tridimensionales pudieran construirse, se podrían establecer no sólo las condiciones de pH y $p\gamma$ necesarias para una separación, sino también el valor de p^*Ox' ideal para optimizar el proceso.
11. Por último puede asegurarse que lo visto anteriormente es aplicable a sistemas de cuatro y hasta más componentes, es decir cuando existan más de dos amortiguamientos, ya que el algoritmo es generalizable a más de 3 componentes.

REFERENCIAS

**ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

1. KARGER, Barry L., Lloyd R. Snyder y Csaba Horvath. An introduction to separation science. John Wiley & Sons, New York, 1973.
2. VALCÁRCEL C., M. y A. Gómez Hens. Técnicas analíticas de separación. Reverté, México, 1988.
3. ROJAS, A.; González, I. *Anal. Chim. Acta* 1986, 187, 279-285.
4. ROJAS-Hernández, A.; Ramírez, M.T.; Ibáñez, J.G.; González I. *Anal. Chim. Acta* 1991, 246, 435-442.
5. ROJAS-HERNÁNDEZ, A.; Ramírez, M.T.; González I. *Anal. Chim. Acta* 1993, 278, 321-333.
6. ROJAS-HERNÁNDEZ, A.; Ramírez, M.T.; González I. *Anal. Chim. Acta* 1993, 278, 335-347.
7. ROJAS-HERNÁNDEZ, A.; Ramírez, M.T.; Ibáñez, J.G.; González I. *J. Electrochem. Soc.* 1991, 138, 365-371.
8. STARÝ, J. Critical evaluation of equilibrium constants involving 8-hydroxyquinoline and its metal chelates. Pergamon, Oxford, 1974.
9. HARRIS, L. Análisis químico cuantitativo. Grupo Editorial Iberoamerica, México, 1990.
10. PÉREZ, J. Franco. Tesis de Licenciatura. Facultad de Química, UNAM. 1987.
11. ROJAS-HERNÁNDEZ, A.; Ramírez, M.T.; González I. Memorias del Congreso SIMEC'94. S'Agaró, España. Junio, 1994.
12. ERIKSSON, G. *Anal. Chim. Acta* 1979, 112, 375.
13. LEGGET, D.J. Computational methods for the determination of formation constants. Plenum Press, USA, 1985.