



4  
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO 2FEJ

FACULTAD DE QUIMICA

ESTUDIO DE LOS SISTEMAS DE EXTRACCION  
LIQUIDO - LIQUIDO DE DIVERSOS CATIONES  
(In (III), Fe (III), Pb (II), Zn (II), Cu (II)  
Y Cd (II)) EN MEDIOS ACIDOS CONCENTRADOS  
CON PLAMINA 336

**T E S I S**

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE

**Q U I M I C O**

**P R E S E N T A ;**

**JUAN PABLO BERNAL URUCHURTU**



MEXICO, D. F.

ENERO 1985

FALLA DE ORIGEN

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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 esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

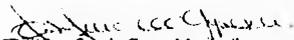
El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición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

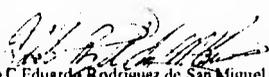
*JURADO*

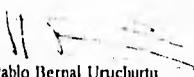
**PRESIDENTE:** *Dra. Josefina de Gyves Marciniak*  
**VOCAL:** *Dra. Luz Elena Vera Ávila*  
**SECRETARIO:** *Dr. José Luz González Chávez*  
**1º SUPLENTE:** *Q. Víctor Ugalde Saldivar*  
**2º SUPLENTE:** *M en C. José de Jesús García Valdez*

Sitio donde se desarrollo el tema:

Laboratorio 113 del Departamento de Química Analítica de la División de Estudios de Posgrado de Facultad de Química U.N.A.M.

  
Dra. Josefina de Gyves Marciniak  
ASESOR

  
M. en C. Eduardo Rodríguez de San Miguel Guerrero  
SUPERVISOR TECNICO

  
Juan Pablo Bernal Uruchurtu  
SUSTENTANTE

Son tantas las cosas que uno desea decir en esta sección que uno no sabe por donde empezar. Muchas personas me comentan "*la introducción es lo más difícil*", "*la discusión de resultados*", etc. No es cierto. Esta es la sección más difícil de escribir, no por complicada ni nada por el estilo. Personalmente me es muy difícil expresar mis sentimientos sin sentir que caigo en lo ridículo. Tal vez la dificultad radica en aceptar que el fin de una época tan ardua, tan trascendente y tan divertida llega a su fin. Aunque aún no lo creamos, hemos llegado a la época en que ya somos lo que queríamos ser de chiquitos.

Definitivamente hubiera sido imposible para mí recorrer este camino solo. Sin Dios y sin el sostén, la guía y el apoyo permanente de papá y mamá no estaría escribiendo estas líneas. Espero que la vida me permita algún día darles tanto como ellos me han dado. A mis hermanos no puedo más que agradecerles todo; sin ellos la vida sería extremadamente aburrida. "Thank's Bros". A toda mi familia gracias por siempre estar ahí.

La universidad es, sin duda alguna, el lugar donde uno madura, donde se fijan los ideales del futuro ya no tan lejano y donde conocemos a muchas personas que afectan nuestra vida, unas más que otras, quisiera mencionar muy en especial a Kira, la única persona que no sólo afectó mi vida, sino también a mi corazón.

En definitiva es en la universidad donde se fijan las mejores amistades de toda la vida. Estas no son ni serán pasajeras y la distancia nunca las debilitará, sino que las fortalece. Alguna vez alguien dijo: "*no sólo los lazos de sangre dan hermanos*". Es completamente cierto, César.

Igualmente hay varias personas que de no haberlas conocido hubiera significado una gran diferencia: no sería tan feliz. Son el tipo de personas que, de sólo conocerlas, te hacen sentir bien. Dara, Luis Miguel, Yuri, Samuel, Juan Carlos, Vanessa, Fernando, Vanesa, Maru y Gabriela. Les estaré eternamente agradecido el hacerme sentir vivo cuando más lo necesitaba. Sin ellos la vida en la universidad (y en la vida) sería insostenible.

Todas las personas que me brindaron su asesoría desinteresada se los agradezco de sobremedida; entre ellos María Teresa Rodríguez, Camino Orduña y Gerardo Ferrer. Pero muy en especial a Francisco Rojo Callejas cuya amistad y apoyo siempre agradeceré.

Toda aquella persona que haya estado dentro del laboratorio 113 de la DELg. sabe lo especial que es aquel rincón. Julio, Lulú, Luis Joaquín y María Elena hacen de ese lugar el mejor. Sin dejar de mencionar a mi "supervisor técnico" y gran amigo Ialo, a quien le he aprendido tantas cosas y que admiro grandemente.

"*Last but not least*" a Josefinita. Mi Asesora (en varios aspectos). Sin su confianza, su amistad, su apoyo y sus consejos yo no amaría a la química analítica. Con profunda admiración, respeto y cariño GRACIAS.

ya no menciono a nadie más porque tendría que mencionar a la "más melita" de segundo año"

**AGRADECIMIENTOS:**

**El presente trabajo fue posible gracias al apoyo brindado por:**

- 1. La Comunidad Económica Europea (CEE. Proyecto C11\*/0552 MEX (JR))**
- 2. La Dirección General de Asuntos de Personal Académico (IN-303589 y IN-301892)**
- 3. Facultad de Química. Secretaría Atención y Superación Académica.**

Partes de este trabajo fueron presentadas en los siguientes congresos:

1. VII Congreso Nacional de Química Analítica, realizado en la ciudad de Guadalajara, Jalisco del 1 al 4 de Septiembre de 1992
2. XXIX Congreso Mexicano de Química, realizado en Cancún, Quintana-Roo del 21 al 25 de Noviembre de 1993
3. 4<sup>o</sup> Congreso Nacional de Geoquímica, realizado en Jiutepec, Morelos del 17 al 19 de Octubre de 1994.

## INDICE

---

	página
i. INTRODUCCION	1
ii. OBJETIVOS	7
iii. GENERALIDADES	8
iii.1 DEL METODO DE DETERMINACION	8
iii.1.1. Espectrometría de absorción atómica-flama	9
iii.1.2. Espectrometría de emisión atómica (ICP)	11
iii.2. DE LA EXTRACCION CON AMINAS	13
iii.3. FISICOQUIMICAS	17
iv. PARTE EXPERIMENTAL	19
iv.1. METODO EXPERIMENTAL	19
iv.1.1 Equipo y reactivos	19
iv.1.1.1 Preparación de soluciones	20
iv.1.2 Método de monitoreo	21
iv.1.2.1 Absorción atómica	21
iv.1.1.1 ICP-AES	22
iv.1.2.3 Valoración potenciométrica del extrac- tante en fase acuosa	24
iv.1.3 Sistemas de extracción	24
iv.1.4 Sistemas de re-extracción	25
iv.1.5 Lixiviación y extracción	25
iv.1.5.1 Justificación	25
iv.1.5.2 Composición de los minerales	25
iv.1.5.2 Experimental	26
iv.2. RESULTADOS	27
iv.2.1 Extracción con Alamina 336	27
iv.2.1.1 Medio HCl	27
iv.2.1.2 Medio H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	32
iv.2.1.3 Medio HNO <sub>3</sub>	33
iv.2.2 Determinación de las especies extraídas	33
iv.2.3 Re-extracción	37
iv.2.4 Lixiviación de mineral	39
v. DISCUSION DE RESULTADOS	43
v.1. Extracción con Alamina 336	43
v.1.1. Medio HCl	43
v.1.2. Medio H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	48
v.1.3. Medio HNO <sub>3</sub>	48

v.2. Determinación de la especie metálica aniónica extraída	48
v.3. Sistemas de re-extracción	51
v.4. Lixiviación y Extracción	53
vi. CONCLUSIONES	55
APENDICE I	58
APENDICE II	64
BIBLIOGRAFIA	69

## i. INTRODUCCIÓN:

Durante los últimos años hemos sido testigos del auge explosivo de la tecnología así como de su incursión en nuestra vida diaria. Conforme pasa el tiempo la complejidad de los componentes "básicos" de nuestra vida va aumentando; no siendo difícil encontrar cualquier utensilio mejorado y/o manufacturado con ayuda de componentes electrónicos.

El desarrollo de nuevos productos y tecnologías demanda la producción o extracción cada vez mayor de materias primas. Cuando para la obtención de éstas es necesaria la explotación de un recurso minero, el desarrollo de procesos de separación y/o purificación es de vital importancia. Esto debido a la naturaleza heterogénea de los minerales. Como ejemplo se pueden citar algunos minerales, la esfalerita (ZnS), calcopirita (CuFeS<sub>2</sub>), pirita (FeS<sub>2</sub>), galena (PbS) entre otros. En especial la esfalerita contiene a nivel de trazas elementos tales como Ge, Ga, In y Ag y elementos menores como Mn, Cd y Co. Dichos elementos tienen numerosos usos, algunos de los cuales se resumen en las tablas 1 y 2.

Si-Ge-In-Ga	Material <i>p</i> en manufactura de semiconductores
Ag-In-Cd	Varillas de control en reactores nucleares
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fósforo en tubo de rayos catódicos
In-GaAs, In-AsGa-P	Fotodetectores
InSb	Detectores de radiación I.R.
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Recubrimiento anticongelante en aviones
CuInSe <sub>2</sub>	Celdas solares

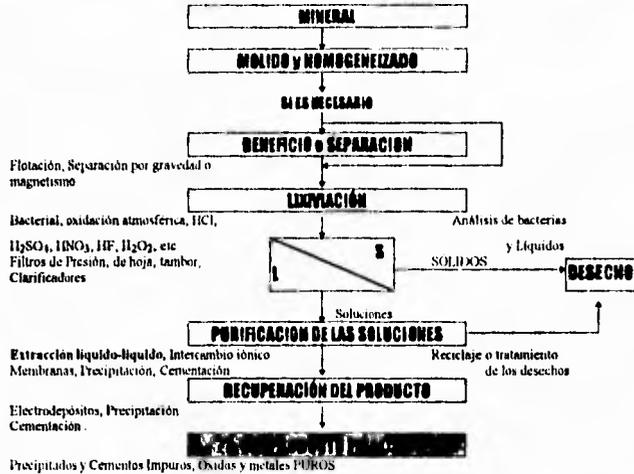
tabla 1. Algunos usos comunes del In

$Cd(OH)_2$	Ánodo en baterías alcalinas recargables (Ni-Cd, Ag-Cd, Mg-Cd)
$CdS, CdSe, CdTe$	Materiales fotoeléctricos y filtros coloridos en espectroscopia visible.
$CdS, Cd_2SeS$	Síntesis de pigmentos, colorante de vidrios
$Cd(C_{10}H_{13}O_2)_2$	Estabilizador de color en plásticos (PVC)
$Cd(CN)_2, Cd(AcO)_2, Cd(BF_4)_2$	Recubrimientos electrofílicos en medios alcalinos
$CdO_2, CdS_2$	Detectores y fotoconductores en alarmas de humo
$CdS, CdWO_4, CdSe, CdTe, CdO$	Fósforos en monitores de computadora y televisores
Dialquil-cadmio	Catalizador en la polimerización del PVC, y poli(metil-meta acrilato)
Dialquil-cadmio + $TiCl_4$	Catalizador en la polimerización del polipropileno y polietileno
$Cd_3As_2$	Semiconductor tipo <i>n</i>
$CdCl_2$	Agente de nucleación de hielos, manufactura de espejos
$CdI_2$	Nematócido, fotoconductor, manufactura de lubricantes
$CdO$	Aditivo a polímeros de nitrilo y teflón para mejorar la resistencia al calor.

tabla 2: Algunos compuestos de utilidad del cadmio

Los métodos tradicionales de separación incluyen procesos pirometalúrgicos (proceso en el cual es necesario el tostado del mineral). Este proceso presenta en la actualidad una serie de inconvenientes, entre ellos, el alto gasto energético, la imposibilidad de tratar minerales complejos o difíciles de separar y no permiten recuperar subproductos de alto valor y la emisión de gases tóxicos como  $SO_2$  y  $SO_3$  (en el caso de los minerales sulfurados). Por otra parte la hidrometalurgia es una buena opción a la pirometalurgia, principalmente debido a la no emisión de gases nocivos y bajo consumo energético, de tal manera que en los últimos 25 años, los procesos hidrometalúrgicos han mostrado un gran desarrollo.

A continuación se presenta un diagrama que describe los pasos de un proceso hidrometalúrgico completo:



En el diagrama aparecen dos procesos de gran importancia en la industria minera: la flotación y la lixiviación. El primero consiste en una separación de los diferentes compuestos que forman un mineral (diferentes sulfuros u óxidos) poniéndolos en contacto con diferentes agentes espumantes o tensoactivos, previa molienda. Por otro lado, la lixiviación es la disolución del mineral por ataque con uno o más ácidos concentrados, bases o bien otros métodos. Del proceso de lixiviación se obtienen "licores de lixiviación" en los cuales se encuentran disueltos (en el caso de la esfarelita) tanto los metales mayoritarios (Fe, Zn, Pb), como los elementos menores (Cu, Cd) y los traza (In, Ga, Ge).

Durante los últimos 25 años, la investigación con el objeto de procesar minerales complejos y sulfuros de grano fino, ha sido muy extensa. Estos minerales contienen en su mayoría Zn/Fe/Pb/Cu, así como otros valores metálicos y se encuentran en países como Canadá, Australia, Noruega, España y México<sup>\*\*</sup>. Debido a su naturaleza tan heterogénea, no responden positivamente a las flotaciones selectivas para poder producir concentrados sencillos, de donde se pueda recuperar el metal sin que se tenga una gran pérdida en los desechos; esto significa que el desarrollo e

<sup>\*\*</sup> México es el 7º productor de zinc en el mundo y el 3o en cobre

investigación de mejores métodos de separación es una materia de gran importancia para el completo aprovechamiento de los recursos mineros del país.

Entre las técnicas de separación que ya se utilizan en la industria hidrometalúrgica se encuentran:

- 1) la precipitación a pH controlado.
- 2) el intercambio iónico.
- 3) la extracción líquido-líquido.

Debido a que la lixiviación de los minerales se lleva a cabo en medios altamente concentrados en ácido (1-5 Molar), la recuperación por precipitación a pH controlado presenta inconvenientes tales como la previa neutralización del ácido y ajuste de pH. Así mismo, este método de separación es muy poco efectivo cuando se trabaja a nivel de trazas (caso del In).

Los sistemas de intercambio iónico que han sido desarrollados son utilizados principalmente en la pre-concentración de soluciones como paso previo a la extracción líquido-líquido. De igual forma son utilizados en la remoción de contaminantes en los efluentes de desecho. Sin embargo, los procesos que involucran intercambio iónico pueden llegar a sustituir a los procesos que emplean la extracción líquido-líquido, cuando éstos son a muy pequeña escala.

La extracción líquido-líquido ha sido estudiada desde mediados del siglo XIX. En 1842 Peligot reporta la extracción del nitrato de uranilo con éter etílico. Posteriormente la extracción de Fe(III) de medios concentrados en HCl fue reportada por Rothe. Sin embargo, no fue sino hasta 1900 cuando Nernst hace un estudio fisicoquímico de la distribución de una especie entre dos fases<sup>(34)</sup>

La extracción líquido-líquido puede presentar diversas ventajas, entre ellas:

1. Bajo las condiciones adecuadas puede ser muy selectiva.
2. Es escalable a niveles industriales.
3. En las primeras etapas utiliza reactivos baratos. (algunos son sintetizados en la industria de detergentes y son accesibles en grandes cantidades a muy bajos precios)
4. Es aplicable en los medios lixiviantes (HCl 1-5 M, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5-3M, HNO<sub>3</sub> 0.5-3M).
5. Cuando se lleva a cabo un proceso de purificación como la extracción por solventes, el producto final recuperado presenta una gran pureza.

Se han utilizado diversos agentes extractantes para facilitar la extracción de algunos cationes. En general, éstos se pueden clasificar según sus características reactivas, es decir, la forma en que participan en la extracción. Tal clasificación es:

**INTRODUCCION**

Tipo	Ejemplos	Características fase acuosa
Quelataentes	Difizona, 8-hidroxiquinoleina, acetil-acetona, benzoi acetona, cupferrón, dimetilglioxima	pH y fuerza iónica constante ( $\mu$ )
Par de ion	Aminas de alto peso molecular, ácidos fosfóricos, ácidos fosfínicos, ácidos fosfónicos	pH y $\mu$ fijos, medios ácidos concentrados
Agentes solvatantes	Tributil fosfato, metil-isobutil cetona, isopropil-acetona, dicloro-dietiléter	Medios ácidos conc. pH y $\mu$ fijos

Dentro del segundo grupo se muestra la extracción con aminas de alto peso molecular. Esta fue propuesta por primera vez en 1948 por Smith y Page<sup>(1)</sup>, para la extracción y purificación de HCl, HNO<sub>3</sub> y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de soluciones acuosas con di-ocil amina en cloroformo o nitrobenzeno. A partir de entonces se realizaron diversos estudios de la extracción de diversos complejos aniónicos con aminas de alto peso molecular.

La extracción con aminas es una opción interesante, debido a que ofrece la posibilidad no sólo de purificar ácidos, sino también la de extraer sales metálicas de estos medios. Tal característica no es factible para otro tipo de extractantes, ya que al estar en contacto con tales medios, los sitios activos de éstos se protonan, impidiendo la formación de enlaces coordinados con el catión. Aunque este también es el caso de las aminas, éstas aprovechan tal característica de forma que pueden extraer complejos aniónicos cuyo centro sea un ion metálico.

En ocasiones se ha mencionado que hay cierto tipo de paralelismo entre la extracción de diversos elementos con aminas de alto peso molecular y las resinas de intercambio aniónico (RIA). Sin embargo, estas dos técnicas de separación y purificación, a pesar de tener ciertos puntos en común, muestran diferencias substanciales. Los métodos de separación basados en RIA son cronológicamente más viejos (1945), de forma que cuando la extracción se "popularizó" (en los años 50's) y, los reactivos fueron accesibles en grandes cantidades, las técnicas RIA han sido poco a poco sustituidas, sobre todo desde el punto de vista industrial. La ventaja de la extracción es que, el principal reactivo es líquido, lo que conlleva a las siguientes consecuencias:

1. El extractante líquido es transportado mucho más fácil en el interior de la planta por medio de tuberías, con el resultado de que el proceso puede ser en continuo y, por lo tanto, altamente eficiente.
2. Las velocidades de extracción y re-extracción son varias veces más rápidas en relación a los procesos de adsorción en las RIA; esto es debido a que durante la extracción las moléculas de la especie extraída están en contacto íntimo con la fase

## INTRODUCCION

extractante, mientras que la difusión en el sólido de la resina es un proceso mucho más lento.

3. Debido a que la cinética de extracción es, generalmente, más rápida, la re-extracción para remover impurezas es más eficiente y la purificación es mejor que cuando éstas tienen que ser removidas de una *REA*.
4. La diferencia en el grado de pureza obtenido por extracción y por *REA*, es especialmente significativa cuando el proceso de separación se lleva a cabo por lotes. En los procesos de *REA* no es posible controlar la adsorción o absorción de impurezas, así como su desorción junto con el elemento de interés. En la extracción líquido-líquido, el hecho de realizar una separación de fases, incluye un cambio de contenedores, lo que implica la eliminación de las impurezas.
5. Debido a que las "fases orgánicas" presentan por lo general una constante dieléctrica mucho más pequeña que una fase adsorbida, las especies extraídas tienen por lo general una estabilidad mayor, lo que significa que la extracción puede utilizarse en concentraciones pequeñas de la especie de interés en la fase acuosa.

Poco es lo que se ha mencionado acerca de la química y su papel con la hidrometalurgia, probablemente sea debido a que pocas técnicas han sido desarrolladas por químicos y analistas, sin embargo, si se desea realmente mejorar los procesos hidrometalúrgicos, debe haber un entendimiento de las varias facetas de la química relacionada a las operaciones unitarias de separación y purificación. Estas incluyen la especiación de los metales en solución, relaciones E vs pH y su efecto en los procesos de separación, química y termodinámica de los procesos de reducción de los metales en disolventes acuosos y no acuosos, efectos de la presencia de impurezas en los productos finales, así como los comportamientos sinérgicos y su aplicación en la extracción líquido-líquido.

## **ii. OBJETIVOS**

---

### **OBJETIVO GENERAL:**

---

Separación de medios concentrados en ácido (HCl, HNO<sub>3</sub> y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) de In(III), Cd(II), Pb(II), Zn(II), Cu(II) y Fe(III) con una amina comercial (Alamina 336)

### **OBJETIVOS ESPECÍFICOS:**

---

Evaluación de la Alamina 336 como extractante de In(III), Cd(II), Pb(II), Zn(II), Cu(II) y Fe(III) de medios concentrados en HCl (1, 3 y 5 M), HNO<sub>3</sub> y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0.5, 1 y 3 M)

Caracterización de las especies involucradas en los equilibrios de reparto de In(III), Cd(II), Pb(II), Zn(II), Cu(II) y Fe(III) con Alamina 336. Lo anterior a partir de diagramas logarítmicos log D vs. log [extractante]

Evaluación del modelo de extracción propuesto mediante su confrontación ante los resultados experimentales

Evaluación del método de separación propuesto ante un mineral de composición conocida, así como el acoplamiento a algunos sistemas de re-extracción (EOTA, Acetato de sodio y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) y extracción (D2EHPA) propuestos con anterioridad

### **iii. GENERALIDADES**

---

#### **iii.1 DEL MÉTODO DE DETERMINACIÓN.**

Son diversos los métodos analíticos para la determinación de la concentración de metales en disoluciones acuosas y no acuosas. Entre ellos se encuentran los siguientes:

- Métodos por vía húmeda. (valoraciones potenciométricas, gravimetría)
- Métodos electroquímicos (polarografía clásica, diferencial de pulsos, redisolución anódica)
- Métodos espectrométricos. (UV-visible, absorción atómica, emisión atómica)

Los métodos por vía húmeda pueden llegar a ser lo suficientemente selectivos como para poder diferenciar entre 6 cationes diferentes; sin embargo en general son poco sensibles, involucran demasiado trabajo y volumen de muestra, además de ser necesario trabajar en medios amortiguados. Debido a que este trabajo se lleva a cabo en medios concentrados en HCl y los cationes se encuentran a bajas concentraciones ( $10^{-4}$ ,  $10^{-6}$  M), estos métodos resultan poco convenientes.

Los métodos electroquímicos presentan la ventaja de ser selectivos, sensibles, relativamente rápidos y baratos, así como funcionales en los medios de trabajo, sin embargo pueden ser afectados por la presencia de pequeñas cantidades de compuestos orgánicos en la disolución, en especial tensoactivos y ácidos orgánicos entre otros.

Entre los métodos espectrométricos se pueden nombrar a la espectrometría de UV-visible, absorción atómica de flama, absorción atómica electrotermica, así como la emisión atómica en plasma inductivamente acoplado. La espectroscopia de UV-visible presenta las ventajas de que un solo reactivo o ligante puede servir para diferenciar, identificar y cuantificar a diversos cationes, sin embargo, son necesarias cantidades considerables de muestra (4-5 ml) y tiempo en la preparación de la muestra. El inconveniente anterior puede ser superado con la incorporación de un sistema de

análisis en flujo continuo (HIA). Dichos sistemas disminuyen la cantidad de muestra necesaria para un análisis a tan solo unos microlitros (300-1000  $\mu\text{L}$ ). Así mismo permiten el análisis de varias decenas de muestras por hora<sup>(23)</sup>. Para el estudio propuesto, el inconveniente mayor de este método se debe a que las muestras se encuentran en medios altamente concentrados en HCl ( $> 1 \text{ mol L}^{-1}$ ) donde la formación de especies que absorban en el rango de UV-visible es poco probable.<sup>1</sup>

### iii.1.1. Espectrometría de absorción atómica-flama<sup>(15, 25)</sup>

La espectrometría de absorción atómica consiste, a grandes rasgos, en la medición de la energía absorbida por una muestra de un elemento en su forma atómica y en estado gaseoso. Es especialmente útil en la determinación de elementos metálicos, semimetálicos y algunos no metálicos (P, As, Se.) en disoluciones acuosas, así como en algunos disolventes orgánicos (MIBK, Acetona, Etanol).

En la modalidad de flama de aire/acetileno es posible detectar y cuantificar satisfactoriamente los diferentes cationes en estudio sin una interferencia significativa del medio en el que se encuentran las muestras. Así mismo, el volumen de muestra necesario no excede los 2 ml. por elemento.

En esta técnica, la muestra se introduce a una cámara, por medio de un nebulizador neumático de flujo cruzado. Al ser absorbida, la muestra es dispersada y convertida en pequeñas gotas, de las cuales sólo unas cuantas (alrededor del 5%) llegan al quemador, donde el analito es liberado del solvente, vaporizado, atomizado y excitado. Lo anterior ocurre a una temperatura aproximada de 2200° C. Algunas interferencias que se presentan son debidas a:

- La formación de materiales refractarios en el seno de la flama.
- Presencia de elementos con potencial de ionización pequeño.
- Presencia de aniones tales como  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ .
- Presencia de elementos que absorben en longitud de onda cercana a la de interés.

El fenómeno de absorción consiste en la interacción de radiación electromagnética ( $200\text{nm} \geq \lambda \geq 700 \text{ nm}$ ), con los átomos,<sup>2</sup> de forma que uno de los electrones de la capa de valencia de éste pase a un nivel energético superior o estado "excitado"<sup>(M<sup>3</sup>)</sup>.

<sup>1</sup>Los compuestos de coordinación del tipo MCl<sub>n</sub> presentes en estos medios presentan coeficientes de absortividad molar (desde el punto de vista práctico) muy pequeños.

<sup>2</sup> sólo en la absorción atómica, en general, la absorción se refiere a la interacción de la radiación con la materia

Debido a que en el proceso de absorción se encuentra involucrado el "salto" de un electrón de valencia a un nivel energético superior, la cantidad de energía absorbida debe ser cuantizada.

Se ha determinado que  $E = \frac{hc}{\lambda}$ . Esta función determina la longitud de onda asociada al cambio energético en el átomo o molécula, debido a la incidencia de radiación electromagnética con éste(a).

Lo interesante de la técnica es que para cada elemento, la transición  $M \rightarrow M'$  involucra valores diferentes de energía, por lo que la absorción se llevará a cabo para dos elementos distintos a diferentes longitudes de onda. Lo anterior permite cuantificar a un elemento, por la cantidad de radiación absorbida a una  $\lambda$  constante.

Esta técnica (así como todas las técnicas absorptivas) se rige por la ley de Lambert-Beer. Esta establece que: para radiación monocromática proveniente de una onda plana, con potencia inicial  $P_0$  y que pasa a través de un medio capaz de absorber radiación, la potencia radiante disminuye logarítmicamente a medida que la longitud del paso óptico aumenta aritméticamente; de igual forma, cuando la concentración de la especie absorbente aumenta aritméticamente, la potencia disminuye logarítmicamente.

La ley de Lambert-Beer se resume generalmente de la siguiente forma:

$$A = \log \frac{P_0}{P} = \epsilon \ell C \quad (\text{iii.1.1})$$

donde  $P_0$  es la potencia con que incide la radiación en la muestra y  $P$ , la potencia con que incide la radiación al detector ( $P_0 \geq P$ ),  $\epsilon$ , una constante de proporcionalidad denominada coeficiente de absorptividad molar ( $\text{l. mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ),  $\ell$ , la longitud del paso óptico (por lo general en absorción atómica  $\ell = 10 \text{ cm}$ ),  $C$ , la concentración de la especie o elemento absorbente ( $\text{mol l.}^{-1}$ ) y  $A$ , la absorbancia.

De acuerdo con la ecuación (iii.1.1) una gráfica de concentración del elemento absorbente vs. absorbancia debe ser una línea recta que pase por el origen cuya pendiente es  $\epsilon \ell$ . Dicha recta tiene la valiosa función de establecer una relación concentración/absorbancia, por lo que al introducir una muestra de concentración desconocida, es posible determinar ésta interpolando el valor de absorbancia, con los obtenidos previamente para una serie de disoluciones de concentración conocida (recta de calibración).

\*\*  $h = \text{cte de Plank} = 6.62 \times 10^{-34} \text{ J.s}$ ,  $c = \text{Vel. de la luz en el medio} \approx 3 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$  y  $\lambda = \text{longitud de onda (m)}$

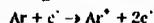
Otro método para determinar la concentración de un elemento en una muestra desconocida es el de *adiciones estándar*. Este consiste en agregar diferentes volúmenes conocidos de una disolución patrón a volúmenes iguales de la muestra desconocida y aforar todos a un volumen igual. Los valores de absorbancia determinados se grafican en función de la cantidad de analito agregado. Se obtiene una recta de pendiente  $el$ . La abscisa al origen corresponde al valor negativo de la concentración del analito en la muestra. Este método presenta ventajas respecto a la recta de calibración cuando la muestra se encuentra en una matriz compleja difícil de igualar.

### iii.1.2. Espectrometría de emisión atómica (I.C.P.)<sup>127,151</sup>

El fenómeno de emisión es el inverso de la absorción. Un átomo en estado basal y que ha sido excitado de alguna forma ha absorbido energía para llegar a ese estado. Cuando el átomo regresa al estado basal, emite la energía absorbida. La medición de la cantidad de energía emitida, permite la cuantificación de dicho elemento.

La espectrometría de emisión atómica en plasma inductivamente acoplado es uno de los métodos de determinación de elementos metálicos y no metálicos más recientes y casi tan común como la absorción atómica de flama.

Se entiende por plasma como a un gas ionizado capaz de conducir una corriente eléctrica. En esta técnica se forma el plasma al pasar una corriente de argón a través de una bobina generadora de radiofrecuencia (33 MHz) a la cual se le hace pasar una corriente alterna. Cuando la corriente de argón se "rocia" con electrones estos interactúan con el campo magnético y son acelerados, de forma que adquieren la energía suficiente para ionizar al argón mediante la siguiente reacción:



Los cationes y electrones son acelerados por el campo magnético en un flujo circular perpendicular al campo. Al invertirse el sentido de la corriente en la bobina, el campo magnético también cambia de dirección, logrando que se forme una corriente de vórtice que choca con más átomos de argón:



produciendo una ionización mayor. Lo anterior conlleva a la formación de un plasma, donde se alcanzan temperaturas entre los 7000 y 10000 K.

Los mecanismos de atomización y emisión dentro del plasma aún no están completamente claros, sin embargo se propone el siguiente<sup>(15)</sup>:

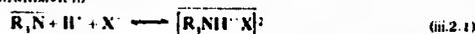


### iii.2. DE LA EXTRACCIÓN CON AMINAS.

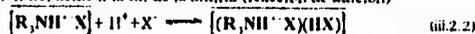
Las aminas son compuestos derivados del amoníaco, cuyos protones han sido sustituidos por cadenas hidrocarbonadas. Según el número de protones desplazados pueden ser primarias ( $RN_1H_2$ ), secundarias ( $R_2NH$ ), terciarias ( $R_3N$ ). Este tipo de compuestos presentan comportamiento básico en disolución acuosa. Lo anterior es debido a la presencia de un par electrónico en el nitrógeno que es capaz de formar enlaces coordinados con la mayoría de los compuestos electrófilos ( $H^+$ ,  $CH_3^+$ , etc.).

La capacidad de las aminas para actuar como extractantes está directamente relacionada con su nucleofinidad o basicidad. La extracción de ácidos tales como  $HCl$ ,  $HBr$ ,  $HNO_3$ ,  $H_2SO_4$  por aminas de alto peso molecular en disolventes poco polares, ha sido ampliamente estudiada<sup>(14,16,17,20,51,52)</sup>. Así se sabe que la extracción involucra la formación de pares de iones del tipo  $[R_3NH^+ X^-]$ . El uso de disolventes poco polares favorece la formación de pares de ion de este tipo. La química involucrada en la formación de este tipo de especies es prácticamente de origen empírico, lo anterior es debido a la falta de entendimiento de las especies químicas en disoluciones concentradas (fuerza iónica  $> 0.1$ ). Se han propuesto tres mecanismos para la extracción de ácidos por aminas de alto peso molecular:

Adición del ácido a la base orgánica, resultando en la formación de una sal (neutralización)



Adición del ácido a la sal de la amina (reacción de adición)



Reemplazo del anión de la sal de la base orgánica por el anión del ácido a extraer (reacción de intercambio iónico)



Por otra parte, la extracción de metales con aminas de alto peso molecular se ha explicado mediante los siguientes mecanismos:

Adición del extractante al átomo central de la sal metálica (reacciones de incorporación)

Este tipo de reacciones son poco comunes en disolventes acuosos, ya que la formación del enlace metal-nitrógeno se ve inhibida en presencia de agua.

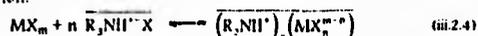
Formación de una sal doble que contiene al metal extraído en la forma de un complejo aniónico y la amina en la forma catiónica (amonio).

<sup>2</sup> Las especies en fase orgánica se denotarán con una raya en la parte superior

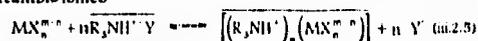
La extracción de sales metálicas por aminas, involucra la formación de compuestos del tipo  $[(R_3NH^+ X)(MX_m)_n]$  que son insolubles en agua. La estructura de estos compuestos puede ser descrita con mayor exactitud mediante la formación de complejos metálicos aniónicos del tipo  $MX_m^{n-}$  donde  $n$  es la carga del complejo y  $m$  es el estado de oxidación del átomo central y  $n+m$  es el número de coordinación del metal. De esta forma la especie extraída es  $[(R_3NH^+)_n(MX_m^{n-})]$ . Lo anterior concuerda con los estudios espectroscópicos de la fase orgánica, que revelan la presencia de complejos aniónicos del metal<sup>(14,18,19)</sup>; por otro lado la interacción amina-complejo debe ser a través de los aniones presentes, esto es  $R_3NH^+ X-M$ , de lo contrario se estaría hablando de una reacción de incorporación. Algunos autores<sup>(14, 20)</sup> han demostrado espectroscópicamente que la presencia de complejos aniónicos no es indispensable para la extracción de sales metálicas, ya que estas también se pueden extraer como su sal neutra ( $MX_m$ ).

La sal extraíble puede formarse por 3 caminos diferentes:

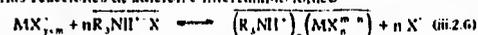
Adición:



Intercambio iónico



o varias reacciones de adición e intercambio iónico



Sin embargo el mecanismo por medio del cual se lleva a cabo la extracción aún no es conocido con certeza. Algunos estudios señalan que si los complejos aniónicos se encuentran predominantes en la fase acuosa, la extracción procede por intercambio iónico. Esto parece ser válido también para la extracción de otras sales metálicas por el mecanismo de formación de sales dobles.<sup>(14)</sup>

En general, es correcto considerar el siguiente, como el equilibrio de extracción de metales en medio Cl<sup>-</sup>



Debido a que el par de ion se encuentra en un disolvente de baja polaridad, la carga neta del compuesto extraído debe ser igual a cero, por lo tanto  $p = n-m$ ,  $m$  es la valencia del metal a extraer y  $n$  es el número de coordinación de la especie extraída.

De acuerdo a la ley de acción de masas:

$$K_E = \frac{[\overline{R_1NH^+}]_o [\overline{MCl_{n-p}^{m-p}}]_o}{[M^{m+}] [Cl^-]^p [\overline{R_1NH^+Cl}]_o^p} \cdot \frac{\gamma_{org}}{\gamma_M^m \gamma_{Cl^-}^p \gamma_{R_1NH^+Cl}^p} \quad (iii.2.8)$$

donde  $\gamma_{org}$  es el coeficiente de actividad de la especie extraída,  $\gamma_M^m$  es el coeficiente de actividad promedio del catión y sus especies presentes en fase acuosa y,  $\gamma_{R_1NH^+Cl}$  es el coeficiente de actividad del extractante en fase orgánica. Con fines prácticos, la relación  $\gamma_{org}/\gamma_{R_1NH^+Cl}$  se considera como constante.

Se define al coeficiente de reparto D como:

$$D = \frac{[\overline{M^{m+}}]}{[M^{m+}]} \quad (iii.2.9)$$

esto es, concentración total del metal en fase orgánica entre concentración total del metal en fase acuosa cuando se ha alcanzado el equilibrio de reparto.

Si, como una primera aproximación, se considera que el extractante sólo se encuentra en fase orgánica en forma de una especie del tipo descrito en la ecuación (iii.2.7), se puede asumir que:

$$[\overline{M^{m+}}] = [\overline{R_1NH^+}]_o [\overline{MCl_{n-p}^{m-p}}]_o \quad (iii.2.10)$$

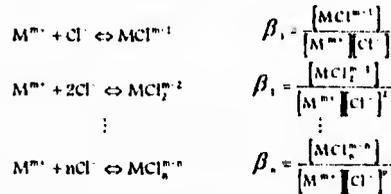
de (iii.2.8) se puede obtener:

$$[\overline{M^{m+}}] = K_E [M^{m+}] [Cl^-]^p [\overline{R_1NH^+Cl}]_o^p \gamma_M^m \gamma_{Cl^-}^p \gamma_{R_1NH^+Cl}^p \gamma_{org}^{-1} \quad (iii.2.11)$$

Por otra parte en fase acuosa, la concentración total del metal es:

$$[M^{m+}] = [M^{m+}] + [MCl^{m-1}] + [MCl_2^{m-2}] + \dots + [MCl_n^{m-n}]$$

Considerando los equilibrios de formación de estas especies:



se tiene que:

$$[M^{m+}] = [M^{m+}] \left\{ 1 + \sum_{i=1}^n \beta_i [Cl^-]^i \right\} \quad (iii.2.12)$$

Al combinar iii.2.9, iii.2.11 y iii.2.12, el coeficiente de reparto queda expresado de la siguiente forma:

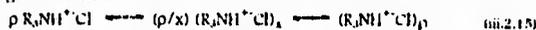
$$D = \frac{K_E [Cl^-]^n [R_3NH^+Cl]^{p-n} \gamma_M^0 \gamma_{Cl}^0 \gamma_{R_3NH^+}^0 \gamma_{org}^{-1}}{1 + \sum_{i=1}^n \beta_i [Cl^-]^i} \quad (iii.2.13)$$

cuya expresión logarítmica es la siguiente:

$$\log D = \log K_E + n \log [Cl^-] + \log \frac{\gamma_M^0 \gamma_{Cl}^0 \gamma_{R_3NH^+}^0 \gamma_{org}^{-1}}{\gamma_{org}} - \log \left\{ 1 + \sum_{i=1}^n \beta_i [Cl^-]^i \right\} + p \log [R_3NH^+Cl] \quad (iii.2.14)$$

De esta función se puede deducir que en condiciones de fuerza iónica constante y a un valor dado de concentración de cloruros, un gráfico  $\log D = f(\log [R_3NH^+Cl])$  será una recta de pendiente p. Teniendo en cuenta las relaciones entre p, n y m derivadas de la ecuación (iii.2.7), al obtener el valor de p y conocer m, se deduce directamente n y por lo tanto la relación  $R_3NH^+Cl: Metal: Cl$ .

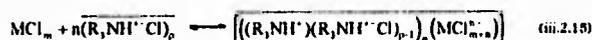
Un factor muy importante en los equilibrios de extracción con aminas es la formación de agregados del extractante. Este fenómeno se ve favorecido cuando el extractante se encuentra en un disolvente de baja constante dieléctrica (hexano, keroseno, benceno, etc.). La formación de este tipo de agregados se puede representar de la siguiente forma:



donde p representa el grado de asociación de la amina.

Hasta el momento las ecuaciones obtenidas consideran que el extractante no presenta dicho comportamiento y que participa en el equilibrio de extracción en forma de monómero. Lo anterior es cierto sólo cuando se encuentra en disolventes relativamente polares o muy diluido en disolventes poco polares<sup>(14)</sup>. Desde el punto de vista práctico, el uso de disolventes relativamente polares, así como una cantidad pequeña del extractante es poco útil, por lo que la asociación del extractante es una variable a considerar.

Son diversos los trabajos sobre la asociación de aminas<sup>(22,30,31,32)</sup>. En estos se propone que la extracción de sales metálicas diluidas puede afectar muy poco los equilibrios de asociación. Así, el equilibrio de extracción puede expresarse de la siguiente manera:



En estas condiciones la determinación experimental del valor de  $p$  no es sencilla. Uno de los métodos reportados para tal fin estudia detalladamente la extracción del ácido y posteriormente con ayuda de programas de regresión multiparamétrica se determina el grado de asociación del extractante que mejor explique los resultados experimentales. Cuando la amina se encuentra asociada con valores de  $p > 4$ , el valor de  $p$  que se obtiene a partir de la evaluación gráfica de la ecuación (iii.2.15) representa entonces no el número de moléculas del extractante asociadas con el complejo aniónico, sino el número de agregados unidos a éste.

La información respecto a los equilibrios de asociación de las aminas es extensa. Un resumen aceptable sobre el tema abarcaría demasiado espacio en este trabajo, se recomienda consultar la obra de V. S. Schmidt "Amine Extraction" <sup>(14)</sup> para una descripción detallada del tema.

### iii.3 FISCOQUIMICAS <sup>(24)</sup>

#### PRINCIPIO DE DISTRIBUCIÓN DE NERNST:

La función termodinámica que describe la espontaneidad de un fenómeno químico es la energía libre de Gibbs, cuya expresión matemática es la siguiente:

$$G = G^\circ + nRT \ln(x_i) \quad (iii.3.1)$$

donde  $R$  es la constante universal de los gases,  $T$  es la temperatura absoluta del sistema,  $G^\circ$  es un valor de energía libre estándar y su valor está definido en función de la temperatura y presión del sistema;  $x_i$  es la fracción del componente  $i$  en el sistema.

Se define al potencial químico, como:

$$\mu = G/n \quad (iii.3.2)$$

por lo que de forma semejante a la ecuación (iii.3.1) se puede establecer:

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln(x) \quad (iii.3.3)$$

de forma similar a la ecuación (iii.3.1) el término  $\mu^\circ = \mu^\circ(T)$ . El significado físico del potencial químico es el de una función que establece la dirección en la cual se dirige la materia para alcanzar el equilibrio químico. Se dice que un sistema ha alcanzado el equilibrio cuando  $\Delta G = 0$ , por lo tanto  $\Delta \mu = 0$ .

Cuando un soluto  $X$  en un disolvente 1 se pone en contacto con un disolvente 2 inmiscible con 1,  $X$  se distribuirá entre 1 y 2. Cuando se ha alcanzado el equilibrio de reparto  $\mu_1 = \mu_2$ . Si ambas disoluciones se encuentran lo suficientemente diluidas para considerarlas como disoluciones ideales, entonces de la ecuación (iii.3.3) se obtiene que:

$$RT \ln \frac{x_2}{x_1} = -(\mu_2^\circ - \mu_1^\circ) \quad (\text{iii.3.4})$$

Debido a que  $\mu_2^\circ$  y  $\mu_1^\circ$  son independientes de la composición del sistema se deduce que:

$$x_2/x_1 = K$$

donde K es independiente de la concentración de X en el disolvente 1 y 2 y se le denomina coeficiente de distribución o partición. La cantidad  $\mu_2^\circ - \mu_1^\circ$  es el cambio de energía libre estándar  $^{\circ}\Delta G$  para la transformación:



por lo que la ecuación (iii.3.4) se convierte en:

$$RT \ln K = ^{\circ}\Delta G \quad (\text{iii.3.5})$$

o sea la relación común entre el cambio de energía libre estándar y la constante de equilibrio de una reacción química. Si las disoluciones están lo suficientemente diluidas, las fracciones molares son proporcionales a las molaridades; por lo tanto:

$$K' = C(X)_2/C(X)_1 \quad (\text{iii.3.6})$$

donde K' es independiente de la concentración de las dos fases. La ecuación (iii.3.6) fue propuesta originalmente por W. Nernst y se conoce como el principio de distribución de Nernst. En la literatura concerniente a la extracción líquido-líquido, el principio se describe de la siguiente manera: "Cuando un material se distribuye entre dos fases líquidas inmiscibles, la relación de concentraciones en ambas fases, alcanzado el equilibrio químico a una temperatura dada, es independiente de la concentración total de dicho material"<sup>(9)</sup>

## **iv. PARTE EXPERIMENTAL.**

### **iv.1. MÉTODO EXPERIMENTAL.**

#### **iv.1.1 Equipo y Reactivos.**

##### ***EQUIPO.***

- Espectrómetro de absorción atómica Perkin-Elmer modelo 3100 en la modalidad de flama de aire-acetileno
- Espectrómetro de emisión atómica en plasma inductivamente acoplado modelo Jobin Yvon-24 (secuencial)
- Espectrómetro U.V.-visible Perkin-Elmer modelo Lamixla 2
- Microdigestor Prolabo modelo 300
- Potenciómetro digital Orion Research modelo 701A
- pH-metro Conductronic pl110
- Electrodo combinado (Vidrio/Calomel) Cole-Parmer

##### ***REACTIVOS.***

- $\text{InCl}_3$  R.A. (Merck)
- $\text{Fe}^0$  R.A. (Flaker)
- $\text{Zn}^0$  R.A. (Aldrich)
- $\text{Cu}^0$  R.A. (Aldrich)
- $\text{PbCl}_2$  R.A. (Merck)
- $\text{CdO}$  R.A. (Aldrich)
- $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  R.A. (Merck)

## PARTE EXPERIMENTAL

- HCl suprapuro (Aldrich), R.A. (Merck)
- HNO<sub>3</sub> suprapuro (Aldrich)
- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> R.A. (Baker)
- HClO<sub>4</sub> R.A. (Mallinkrodt)
- CH<sub>3</sub>COONa (Merck)
- Etilendiaminetetracetato de sodio R.A. (Monferrey)
- Verde de bromocresol (Baker)
- CH<sub>3</sub>COOH Glacial (Merck)
- (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O (Merck)
- 1,2-dicloroetano
- Keroseno (PEMEX) Disolvente de grado industrial. Producto de la destilación del petróleo crudo, siendo la primera fracción líquida de hidrocarburos ligeros. Su composición consiste principalmente en una mezcla de pentanos, hexanos, heptanos y en menor grado octanos y aromáticos tales como xileno y tolueno<sup>12</sup>. No fue destilado ni purificado de manera alguna.
- ALAMINA 336<sup>TM</sup> (Henkel) Amina terciaria compuesta por cadenas alquílicas saturadas C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub>. Su fórmula mínima es C<sub>22</sub>H<sub>47</sub>N. Presenta un peso molecular de 335.76. Se reporta una densidad de 0.8 g/cm<sup>3</sup><sup>(26)</sup>

### iv.1.1.1. Preparación de soluciones

#### Soluciones Patrón.

Se pesó la cantidad adecuada de cada elemento (In, Pb, Cd, Fe, Zn y Cu) (ya sea en forma de sal, óxido o elemento puro) para preparar 100 ml. de disolución estándar 0.01 M de cada catión. Para ello, se disolvieron en HNO<sub>3</sub> concentrado, excepto el Zn, donde se utilizó HCl concentrado. Los ataques se llevaron a cabo en un microdigestor con celda de borosilicato al 27 % de potencia. Se verificó que la concentración de cada catión fuera la calculada, haciendo las diluciones correspondientes para preparar una disolución cuya absorbancia en espectrometría de absorción atómica fuera 0.2 (sensitivity check). Estas fueron comparadas con estándares comerciales de concentración conocida.

#### Normalización de HClO<sub>4</sub> en ácido acético glacial.

Se disolvió HClO<sub>4</sub> concentrado en ácido acético glacial. Con el objetivo de eliminar el agua presente se agregaron 2 ml. de anhídrido acético y se dejó reposar por 60 minutos. Se aforó a 250 ml. con el mismo ácido orgánico.

Por otra parte se pesaron 3 muestras diferentes de bifalato de potasio y se disolvieron en aproximadamente 25 ml. de ácido acético, para facilitar la disolución se

PARTE EXPERIMENTAL

calentó durante unos minutos. Se normalizó el ácido perclórico con estas disoluciones, la normalización fue monitoreada potenciométricamente y el punto de equivalencia se determinó gráficamente por el método de la segunda derivada.

iv.1.2. Método de monitoreo

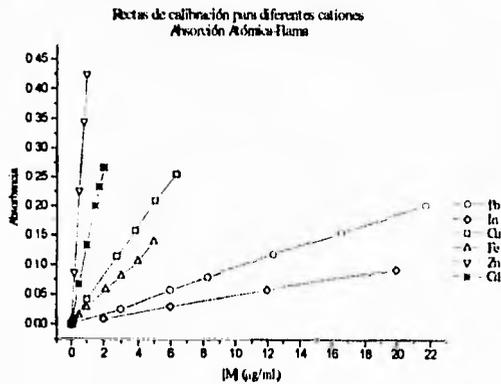
iv.1.2.1 Absorción atómica

La determinación de la concentración de cada catión fue realizada por espectrometría de absorción atómica en flama de aire-acetileno. Lo anterior debido a la sencillez, límites de detección y selectividad asociada a la técnica. Las condiciones de lectura se resumen en la tabla # 1.

Elemento	$\lambda$ (nm)	Slit (nm)	Lim. Det. (mg/L)	Linealidad (mg/L)
In	303.9	0.7	0.76	80
Fe	248.3	0.2	0.18	5
Cu	324.8	0.7	0.077	5
Zn	213.9	0.7	0.018	1
Cd	228.8	0.7	0.028	2
Pb	217.0	0.7	0.19	20

TABLA # 1. Condiciones experimentales para la determinación de los cationes estudiados por AAS-F. Todos los valores son en flama de aire-acetileno y en condiciones normales de nebulización. Datos tomados de PERRIN-ELMER. Analytical Methods for Atomic Absorption Spectrophotometry 1982

Las rectas de calibración que se obtienen para cada elemento se presentan en la siguiente figura:



PARTE EXPERIMENTAL

Las ecuaciones de las rectas y los coeficientes de correlación determinados para cada elemento son los siguientes:

Elemento	Abs= C + m [M]	R <sup>2</sup>
Pb	0.0059 + 0.00891 [Pb]	0.999761
In	0.0017 + 0.00456 [In]	0.999813
Cu	0.0144 + 0.03788 [Cu]	0.999874
Fe	0.0021 + 0.02804 [Fe]	0.999865
Zn	0.0066 + 0.428207 [Zn]	0.999919
Cd	0.00015 + 0.13263 [Cd]	0.999868

TABLA 2.- Absorbancia como función de la concentración del catión y coeficientes de correlación

iv.1.2.2. ICP-AES

Debido a que en los experimentos de lixiviación se estudiaron 8 elementos y el volumen de muestreo fue muy pequeño (250 µL), fue necesario determinar las concentraciones de cada elemento por espectrometría de emisión en ICP. Los parámetros experimentales para cada elemento se resumen en la siguiente tabla:

Elemento	λ (nm)	Elemento	λ (nm)
In	230.606	Pb	405.783
Cu	213.599	Fe	238.204
Ge	270.963	Ga	294.364
Cd	228.802	Zn	334.537

TABLA 3.- Parámetros experimentales para la determinación multielemental por espectrometría de emisión en ICP

Las rectas de calibración obtenidas en esta técnica, las ecuaciones obtenidas, así como su coeficiente de correlación para cada elemento se presentan en la figura 2 y tabla 4. Se anexan los espectros de emisión atómica para los 8 elementos (apéndice ii). En éstos es posible corroborar la inexistencia de interferencias espectrales.

Elemento	Ecuación
Cu	Q=24.93+43.966*[Cu]
Cd	Q=1.08+128.178*[Cd]
In	Q=3.52+185.357*[In]
Fe	Q=36.32+197.835*[Fe]
Ge	Q=-6.09+210.536*[Ge]
Ga	Q=13.59+712.808*[Ga]
Pb	Q=-2.24+34.086*[Pb]
Zn	Q=-1.67+10.076*[Zn]

TABLA 4.- No. de cuentas en el fotomultiplicador (Q) como función de la concentración de cada catión

Así mismo es importante denotar que por las características asociadas a esta técnica, es posible obtener una recta de calibración con tan sólo 2 estándares, generalmente denominados "alto" y "bajo"

PARTE EXPERIMENTAL

Figura 2. Rectas de calibración por ICP-AES para los elementos minoritarios (Cu, Cd, In, Ge y Ga) en experimento de lixiviación.

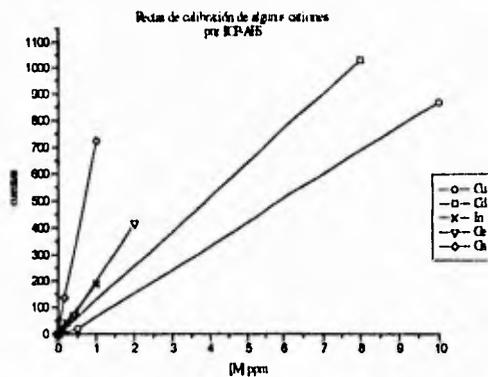
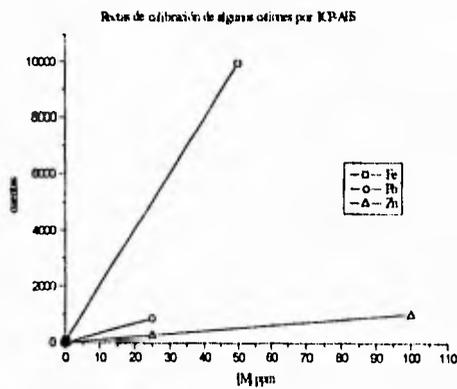


Figura 3. Rectas de calibración para ICP-AES para los elementos mayoritarios en experimento de lixiviación.



iv.1.2.3. Valoración potenciométrica del extractante en fase acuosa.

La determinación de la solubilidad del extractante en la fase acuosa se realizó por medio de una valoración en ácido acético glacial con  $\text{HClO}_4$ . Para la preparación de la muestra se procedió de la siguiente manera:

Se equilibraron durante 2 minutos volúmenes iguales del extractante al 2% v/v en Keroseno con una solución de  $\text{HCl}$  1M. La fase orgánica se evaporó y el residuo se disolvió en 0.5 ml. de ácido acético glacial y 0.5 ml. de anhídrido acético. Este último para eliminar residuos de agua. La valoración se llevó a cabo potenciométricamente conforme al procedimiento propuesto por Fritz<sup>(26)</sup>. Los resultados se compararon contra una solución testigo que no fue equilibrada con  $\text{HCl}$  1M. El punto de equivalencia fue determinado por el método de la segunda derivada.

iv.1.3. Sistemas de extracción.

Se disolvió Alamina 336 en Keroseno, el cual no fue destilado ni purificado de forma alguna. Este disolvente fue escogido debido a que en experiencias previas<sup>(29)</sup> ha mostrado ser apropiado para el estudio de diversos sistemas de extracción (Separación rápida de fases, no formación de emulsiones, mejores rendimientos de extracción), así como un punto de inflamación entre 65° y 85° C que comparado contra otros disolventes industriales es relativamente alto.

Para el estudio de la extracción de los diversos cationes con Alamina 336, se utilizó una concentración del extractante del 2% v/v. Se realizaron experiencias para cada catión de forma independiente y conjunta. Estudios previos determinaron que, para los sistemas de extracción semejantes a este tipo, el equilibrio de reparto se ha alcanzado transcurridos 2 minutos de agitación.<sup>(29)</sup> Lo anterior fue posteriormente confirmado para las extracciones conjuntas (sección iv.2.1.1)

Para la construcción de los diagramas logarítmicos ( $\log D$  vs.  $\log [\text{Alamina336}]$ ), se prepararon disoluciones del extractante desde 0.5% hasta el 5% (v/v). Cada solución fue equilibrada durante dos minutos con una solución  $10^{-4}$  M de cada catión. La concentración molar del extractante en la fase orgánica fue determinada a partir de los datos de densidad y peso molecular reportados por el fabricante.<sup>(26)</sup>

#### iv.1.4. Sistemas de re-extracción.

Los sistemas de re-extracción que se ensayaron fueron los siguientes:

- $H_2SO_4$  a  $pH = 1$
- Etilendiamintetraacetato de sodio 0.05 M ( $Na_4Y$ )  $pH = 10.4$
- Acetato de Sodio 0.05 M

La re-extracción se llevó a cabo primero equilibrando una solución que contenía al In, Fe, Cu, Cd, Zn y Pb juntos en una concentración  $10^{-4}$  M. cada uno, con Alamina 336 al 5%. La fase orgánica se puso en contacto entonces con un volumen igual de la solución re-extractante, se agitó durante 2 minutos, se separaron ambas fases. Las fases acuosas fueron analizadas por ICP-AES.

#### iv.1.5. Lixiviación y extracción

##### iv.1.5.1. Justificación.

Con el fin de determinar las mejores condiciones de lixiviación para un mineral natural sulfurado se realizaron diversos ensayos empleando una muestra natural de composición conocida, así como una muestra sintética.

Estudiar la lixiviación de minerales a partir de materiales naturales certificados presenta ventajas frente a materiales preparados en el laboratorio. Estas radican en la naturaleza compleja del mineral, ya que en éste se pueden encontrar sulfuros mixtos (calcopirita, arsenopirita, etc), diferentes estados cristalinos, estados difícilmente igualables en el laboratorio.

Por otra parte, la evaluación objetiva del extractante, requiere de muestras reales, donde la concentración relativa de los cationes puede ser muy diferente. Además con este tipo de muestras es posible evaluar los sistemas de extracción y re-extracción propuestos con anterioridad en la literatura<sup>(29,48)</sup>.

##### iv.1.5.2. Composición de los minerales

El proceso de elaboración de la muestra sintética consistió, en una primera parte, en la mezcla y homogeneización de los óxidos de los elementos minoritarios (Cd, Cu, Ga, Ge e In). Esta se diluyó 1:100 (w/w) en una segunda mezcla que contenía a los elementos mayoritarios (Zn, Pb y Fe). Esta mezcla (MX-113) fue homogeneizada en un molino de bolas. La composición final fue la siguiente:

PARTE EXPERIMENTAL

Elemento	compuesto	% m/m <sup>1</sup>
Cd	CdO	0.174
Cu	CuO	0.189
Ga	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.016
Ge	GeO <sub>2</sub>	0.022
In	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.018
Pb	PbCl <sub>2</sub>	0.694
Fe	FeCl <sub>3</sub>	4.843
Zn	ZnS	62.67
S	ZnS	30.76

Por otra parte el mineral natural (mineral sulfurado) consistió en una esfalerita procedente de una mina en la península Ibérica (Cierco, CI-1). La caracterización de éste se realizó por fluorescencia de rayos X en un trabajo previo<sup>(3,3)</sup>. La composición del mineral es la siguiente:

Elemento	% m/m	Elemento	% m/m
Zn	59.39	S	32.58
Pb	0.158	Fe	4.40
	<i>ppm</i>		<i>ppm</i>
Cu	1721	Mn	211
Cd	3424	Ge	317
Ga	89	In	43
Ag	66	Sb	106
Co	289	As	<50
Sn	281		

iv.1.5.3. Experimental

Del mineral MX-113 se pesaron 3 muestras independientes de 1g y se pusieron en contacto con 25 ml. de HCl 1, 3 y 5 M respectivamente. Del mineral CI-1 se pesaron tres muestras diferentes de aproximadamente 0.5 g; cada una de las cuales se puso en contacto con 50 ml. de HCl 1, 3 y 5 M en agitación continua. Se determinó la concentración de Ag, Cd, Cu, Ga, Ge, In, Fe, Zn y Pb por espectrometría de emisión en ICP.

La muestra que mostró mejores resultados en el proceso de lixiviación (mayor porcentaje de elementos menores lixiviados y menor porcentaje de mayores) se sometió al proceso de extracción con ALAMINA 330 al 5%. lo anterior con el objeto de evaluar la eficiencia de este extractante ante una muestra real, esto es, una muestra cuya composición sea muy semejante a la que se encontrará en los procesos de lixiviación industriales.

La fase orgánica resultante de la extracción del licor de lixiviación de CI-1 HCl 3M (fase orgánica 1) fue equilibrada con una solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pH 1 (re-extracción

<sup>1</sup> % m/m = % mg del elemento x 100 mg del mineral

**PARTE EXPERIMENTAL**

1). Por último, la fase acuosa resultante de este proceso se puso en contacto con D2EHA 0.05 M. en Keroseno (Fase orgánica 2). Alcanzado el equilibrio de reparto, se separaron ambas fases; la fase orgánica resultante se agitó con un volumen igual de agua deionizada (re-extracción 2). La concentración de cada catión en las diferentes fases acuosas fue determinada por espectrometría de ICP-AES

**iv.2. RESULTADOS.**

**iv.2.1. Extracción con Alamina 336.**

Industrialmente son diversos los medios ácidos utilizados para la lixiviación de minerales. La evaluación de la Alamina 336 como extractante se llevó a cabo en tres medios ácidos a diferentes concentraciones; HCl, HNO<sub>3</sub>, y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Los demás estudios dependieron del grado de extractibilidad de los cationes en los medios de trabajo.

**iv.2.1.1 MEDIO HCl**

Fue en este medio donde la extracción de los cationes presentó los mejores rendimientos. Las concentraciones del ácido usadas fueron 1, 3 y 5 M. En las tablas 5 y 6 se resumen los resultados de la extracción de cada catión en forma independiente y conjunta, respectivamente, para los tres medios de trabajo. El tiempo de agitación fue de 2 minutos. La concentración del extractante fue de 2% v/v en keroseno.

Elemento	HCl 1M	HCl 3M	HCl 5M
It	65.4	93.9	97.3
Fe	86	100	100
Cu	9	39.5	78
Cd	>99	>99	>99
Zn	>99	>99	>99
Pb	60	53	22.4

**TABLA 5.- % de extracción para cada catión. Extracción individual.**

Elemento	HCl 1M	HCl 3M	HCl 5M
It	54	89.2	97
Fe	87.1	100	100
Cu	3.5	31.2	52.3
Cd	>99	>99	>99
Zn	>99	>99	>99
Pb	50	51	21.5

**TABLA 6.- % de extracción para cada catión. Extracción conjunta**

Los resultados de la tabla 5, muestran la pobre selectividad de la amina para estos cationes en los medios estudiados. La extracción de elementos como Zn(II) y

Cd(II) parece ser indiferente al medio de HCl utilizado, sin embargo, esto parece ser un factor importante en la extracción de Cu(II) e In(III) y en menor grado para Fe(III). Para estos cationes, la eficiencia de la extracción aumenta con la concentración de HCl. En el caso del Pb, la eficiencia de la extracción disminuye notoriamente al aumentar la concentración de HCl en el medio.

Es interesante observar los rendimientos de la extracción del In(III), Cu(II) y Pb(II) en HCl 1 y 3 M para la extracción individual y conjunta. En todos los casos se observa una disminución significativa en el rendimiento de extracción entre la extracción individual y la conjunta. Como se observa en las figuras 4 y 5, la presencia de dos o más cationes en la fase acuosa afecta el rendimiento de la extracción de un tercer o subsecuente catión, principalmente en los medios de HCl 1 y 3 M. En tales figuras es posible observar la disminución en el rendimiento de la extracción en ambos medios, al agregar cationes extraíbles en la solución. El efecto es más importante en HCl 1M que en 3 M, siendo en este medio prácticamente mínimas las diferencias observadas. Tal efecto parece ser una violación al principio de distribución de Nernst (sección iii.3)

Se propusieron cuatro hipótesis para la explicación de los resultados:

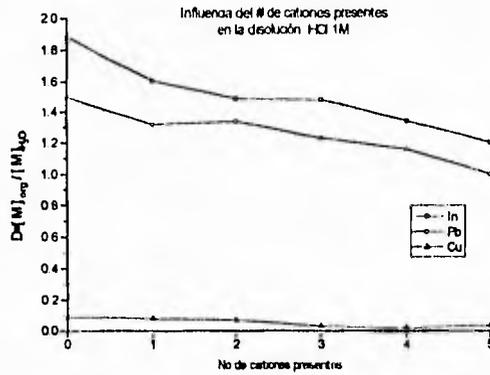
- a) El equilibrio de reparto no se alcanza en la extracción conjunta transcurridos 2 minutos de agitación.
- b) El extractante presenta un equilibrio de reparto colateral, provocando que éste no se encuentre totalmente disponible para los equilibrios de extracción
- c) la relación de concentraciones entre el extractante y el metal es una condición a cumplir (concentración en exceso del extractante), de forma que algunos fenómenos interfaciales no se conviertan en variables importantes.
- d) la formación de complejos mixtos o polinucleares solubles en fase acuosa.

Se estudió la variación del coeficiente de reparto y el % de extracción como función del tiempo de agitación para la extracción conjunta en HCl 1 y 3M respectivamente. Los resultados se ilustran en las gráficas 6 y 7 para In(III), Cu(II) y Pb(II). Como es posible darse cuenta, la efectividad de la extracción se ve mínimamente afectada al agitar más de dos minutos. Se puede establecer que transcurrido este tiempo se ha alcanzado el equilibrio para los tres cationes. Las variaciones observables del coeficiente de reparto se mantienen en la mayoría de los casos dentro del intervalo de confianza calculado con una significancia del 99% (1 $\sigma$ )

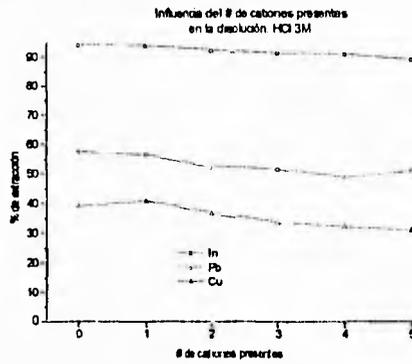
La solubilidad del extractante en la fase acuosa se determinó a partir de la concentración de éste antes y después de equilibrar una solución al 2% con un volumen igual de HCl 1M. El procedimiento para recuperar el extractante y

PARTE EXPERIMENTAL

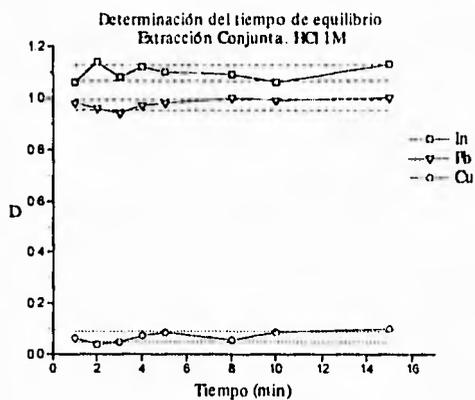
disolverlo en ácido acético glacial se describe en la sección iv.1.2.3. Se valoró potenciométricamente con  $\text{HClO}_4$  previamente normalizado con biftalato de potasio en ácido acético anhidro (iv.1.1.1)



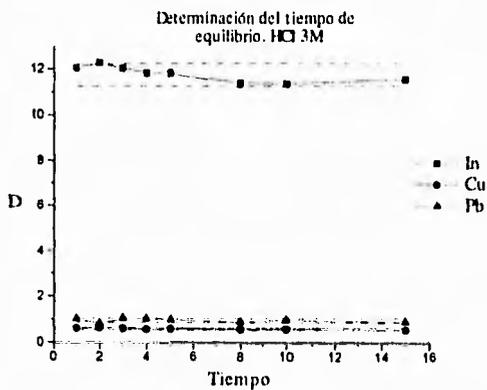
Figuras 4 y 5.- Influencia del número de cationes presentes en la disolución en el coeficiente de reparto del In(III), Cu(II) y Pb(II) en HCl 1M (arriba) y HCl 3M (abajo)



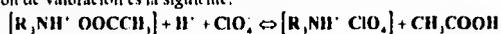
PARTE EXPERIMENTAL



Figuras 6 y 7.- Determinación del tiempo de equilibrio para la extracción conjunta. HCl 1M (arriba) y 3M (abajo). Las líneas punteadas representan el intervalo de confianza (ic)



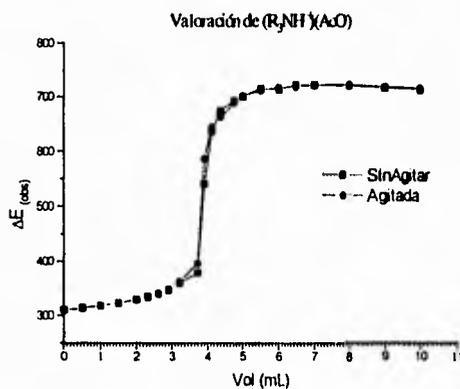
la reacción de valoración es la siguiente:



siendo una valoración del tipo ácido fuerte-base fuerte.

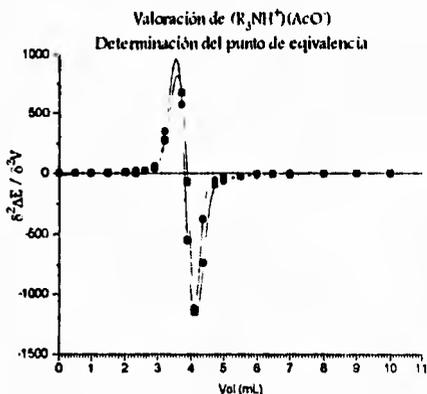
Las curvas de valoración obtenidas (Figuras 8 y 9) no revelan de manera significativa una diferencia en la concentración de la amina entre la muestra y el testigo. Lo anterior no implica que la amina sea completamente insoluble en la fase acuosa; tan solo indica que las pérdidas del extractante debidas a este factor, no son significativas.

En la literatura es posible encontrar algunos métodos espectrométricos para la determinación de la concentración de aminas de alto peso molecular en medios acuosos al nivel de ppm. Debido a que este trabajo no tiene como objetivo el desarrollo de un método de determinación de la solubilidad de la amina, no se puede sino estar de acuerdo con la información de la literatura que establece que, en general, las aminas de alto peso molecular presentan una solubilidad en disoluciones acuosas ácidas menor a 10 ppm,<sup>(42)</sup> que equivale a una pérdida menor al 0.1 % de la concentración total del extractante en la fase orgánica.



Figuras 8. - Valoración del extractante en ácido acético glacial con HClO<sub>4</sub>

Figura 9. - Determinación del punto de equivalencia por el método de la segunda derivada.



Por último se estudió la eficiencia de la extracción como función de la concentración del extractante. Se probaron tres concentraciones del extractante: 2%, 5% y 10%. Las condiciones de extracción se mantuvieron igual a las experiencias anteriores. El medio de trabajo fue HCl 1M. Los resultados se presentan para In(III) y Pb(II):

[Ala]	2 %		5 %		10 %	
	Ext/M	% Ext	Ext/M	% Ext	Ext/M	% Ext
In(III) <sub>total</sub>	430	65.4	1090	8.9	2180	92.9
In(III) <sub>com</sub>	71.6	54	181.6	83.3	363.3	89.7
Pb(II) <sub>total</sub>	430	60	1090	74.8	2180	91.3
Pb(II) <sub>com</sub>	71.6	50	181.6	73.1	363.3	94.4

Tabla 8. - Rendimiento de la extracción en función de la concentración del extractante. La relación Ext/M es la concentración molar de Alumina entre la concentración total de cationes extraíbles. (Ind [Al] =  $10^{-4}$ , Com [Al] =  $6 \times 10^{-4}$ )

iv.2.1.2. Medio  $H_2SO_4$

En este caso las concentraciones del ácido fueron 0.5, 1 y 3 M. Los resultados en este medio son poco alentadores. Las extracciones no fueron lo suficientemente eficientes como para conducir la investigación en estos medios. Las condiciones de

extracción son semejantes a las utilizadas en HCl. Los resultados que se presentan corresponden tanto a la extracción individual como conjunta y se resumen en la tabla 9

Elemento	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5M		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1M		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 3M	
	Ind	conj	Ind	conj	Ind	conj
Cu	0	0	0.7	0.9	1.3	3.3
In	0	0	3.1	3.4	0	2.6
Zn	0	0	0.8	1.0	7.0	8.3
Cd	0	0	2.2	4.0	1.0	3.0
Pb	0	0	0	0	3.5	4.4
Fe	0	0	0	0	0	0

TABLA 9.- Rendimiento de la extracción para los cationes en estudio. Extracción conjunta e individual.

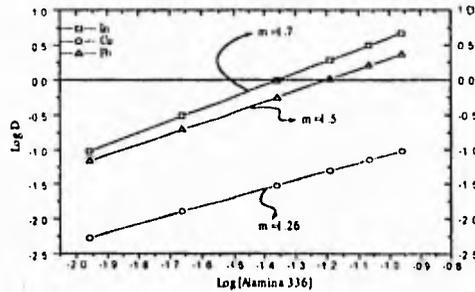
iv.2.1.3 Medio HNO<sub>3</sub>

Los ensayos realizados en este medio no ofrecen expectativa alguna para los cationes en estudio. Todos presentaron un rendimiento de extracción prácticamente nulo.

iv.2.2. Determinación de las especies extraídas

La construcción de los diagramas logarítmicos para la determinación de la especie extraída se llevó a cabo conforme la sección iv.1.3. basada en las funciones obtenidas en la sección iii.2. Considerando las altas concentraciones de HCl, así como la cuantitatividad reportada de los equilibrios de protonación<sup>(14)</sup>, se asumió que la concentración de Alamina 336 total es igual a [R<sub>3</sub>NH<sup>+</sup>Cl]. Por otra parte, debido a la alta cuantitatividad de la extracción para Zn, Cd y Fe no se realizaron los diagramas para estos elementos.

Figura 10.- Diagramas logarítmicos para la determinación de la especie extraída en HCl 1M para Cu(II), Pb(II) e In(III)



PARTE EXPERIMENTAL

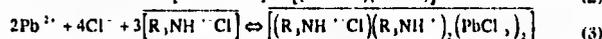
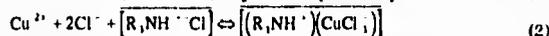
Los resultados que aquí se presentan corresponden únicamente a In(III), Cu(II) y Pb(II). Además sólo corresponden a los medios de HCl 1, 3 y 5 M, esto debido a que, como se mencionó en la sección anterior, tanto en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como en HNO<sub>3</sub> los rendimientos de extracción son muy bajos.

Para la extracción individual en HCl 1M se obtuvieron los diagramas de la figura 10. De éstos es posible extraer los siguientes resultados.

Catión	log D =	R <sup>2</sup>	Especie extraída
In(III)	2.29 + 1.689 log[AlA]	0.99876	[(R <sub>2</sub> NH <sup>+</sup> ) <sub>3</sub> (InCl <sub>6</sub> <sup>2-</sup> )]
Cu(II)	0.208 + 1.261 log[AlA]	0.99453	[(R <sub>2</sub> NH <sup>+</sup> )(CuCl <sub>4</sub> <sup>-</sup> )]
Pb(II)	1.807 + 1.5083 log[AlA]	0.99708	[(R <sub>2</sub> NH <sup>+</sup> ·Cl)(R <sub>2</sub> NH <sup>+</sup> ) <sub>2</sub> (PbCl <sub>4</sub> <sup>-</sup> )]

TABLA 10.- Análisis de regresión lineal para la determinación de las especies extraídas para cada catión HCl 1M.

Así mismo se pueden proponer los siguientes equilibrios de reparto para In(III), Cu(II) y Pb(II) en HCl 1 M



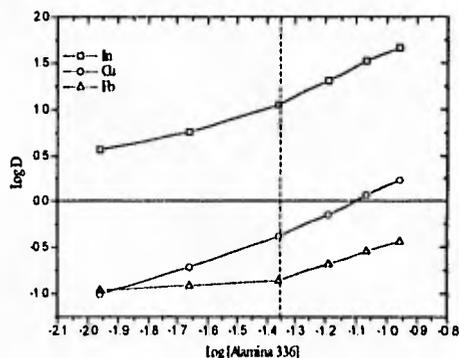
Es importante denotar que estos resultados corresponden a una primera interpretación. En la sección v.2 se discute con mayor detalle los equilibrios propuestos, así como la validez de las aproximaciones.

En la sección iii.2 se denotó la importancia de los equilibrios de asociación o polimerización del extractante, así como su influencia en los equilibrios de extracción de los metales. En el caso del plomo, el diagrama presenta una pendiente de 1.5. Debido a que el modelo se restringe al uso de números enteros, se puede pensar en una relación metal extractante 2:3 y así proponer como especie extraída la mencionada con anterioridad. De igual manera es posible proponer la existencia de dos equilibrios simultáneos de extracción.

Este tipo de especies, ciertamente caprichosas, reflejan la importancia de los equilibrios de asociación de las aminas y su influencia en la extracción de complejos aniónicos.

Para HCl 3 M se construyeron los diagramas de la figura 11

Figura 11.- Diagramas logarítmicos para la determinación de la especie extraída en HCl 3M para Cu(II), Pb(II) e In(III)



A partir del diagrama es posible constatar que para los tres cationes, a partir de valores de  $\log[ALA]$  mayores a  $-1.36$  existe un cambio notorio en la pendiente. Como se puede ver en la tabla 11, estas variaciones no son mínimas, sino al contrario, de acuerdo al modelo propuesto indican un cambio en la especie extraída.

	$m_1$	$R^2$	Especie	$m_2$	$R^2$	Especie
In	0.82	0.9932	$InCl_4^-$	1.78	0.9974	$InCl_2^+$
Cu	0.92	0.9917	$CuCl_2^0$	1.78	0.9954	$CuCl_2^+$
Pb	0.15	0.971	$PbCl_2^0$	1.12	0.9937	$PbCl_2^+$
	$\log [ALA] < -1.36$			$\log [ALA] > -1.36$		

TABLA 11.- Resultados de los diagramas logarítmicos. Determinación de las especies extraídas para cada catión HCl 3M

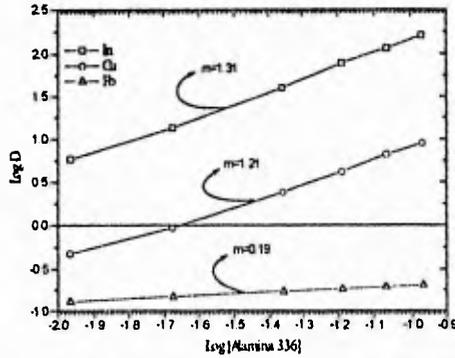
Good y Srivastava<sup>(3)</sup> reportan resultados semejantes para Ga(III) y Co(II) con Alamina 336 en LiCl 3M. Por medio de estudios osmométricos determinaron que el extractante dimeriza justo cuando la concentración de éste llega al punto de quiebre de las rectas. Sin embargo no se explica porque sólo se presenta para una concentración de  $[Cl^-] = 3M$ . En este trabajo se propone que los equilibrios que se llevan a cabo en este medio de HCl son semejantes a (1), (2) y (3) si  $\log [ALA] > -1.36$ . Por otra parte si la concentración del extractante es menor a  $10^{-1.56} M$  (0.043 M) los equilibrios (4),

PARTE EXPERIMENTAL

(5) y (6), que serán descritos posteriormente, son los que posiblemente se llevan a cabo.

En HCl 5M se obtuvieron los valores de log D experimentales presentes en la figura 12. Los resultados del análisis de los datos se presentan en la tabla 12.

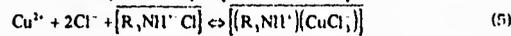
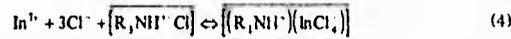
Figura 12.- Diagramas logarítmicos para la determinación de la especie extraída en HCl 5M para Cu(II), Pb(II) e In(III)



Catión	$\log D =$	$R^2$	Especie extraída
In(III)	$3.57 + 1.31 \log [AlA]$	0.9974	$\{(R_1NH^+)_2(InCl_4)\}$
Cu(II)	$2.15 + 1.21 \log [AlA]$	0.9949	$\{(R_1NH^+)(CuCl_3)\}$
Pb(II)	$-0.4997 + 0.198 \log [AlA]$	0.9997	$\{(R_1NH^+ \cdot Cl)(PbCl_2)\}$

TABLA 12.- Resultados de los diagramas logarítmicos. Determinación de las especies extraídas para cada catión HCl 5M

A partir de estos resultados es posible proponer los siguientes equilibrios de distribución para cada catión estudiado:



PARTE EXPERIMENTAL



Los equilibrios planteados en esta sección, así como las especies extraídas son propuestas de forma que ajusten el modelo teórico. Sin embargo la proposición de cada especie es discutida en el capítulo v, sección 2 de este trabajo.

iv.2.3. Re-extracción

De igual forma que las experiencias anteriores, estos experimentos se llevaron a cabo para los medios de HCl 1, 3 y 5 Molar. En las tablas 13 a 18 se reporta la concentración inicial de cada catión en la fase acuosa, así como la observada después de la extracción, la concentración de éste después de la re-extracción en la misma fase y, por diferencia, la concentración del catión en la fase orgánica antes y después de la re-extracción. Todas las concentraciones están expresadas en mg/L. (ppm).

Cd	Medio	[Cd] <sub>total</sub>	[Cd] <sub>EQ</sub>	[Cd] <sub>0</sub> (antes de reextraer)	[Cd] <sub>re-extracción</sub>	[Cd] <sub>EQ</sub> (Final)
EDTA 0.05 M	HCl 1M	11.24	0	11.24	10.92	0.32
AcONa 0.05M					0.01	11.23
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pH= 1					0.32	10.92
EDTA 0.05 M	HCl 3M	11.24	0	11.24	10.02	1.22
AcONa 0.05M					0.1	11.1
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pH= 1					0.1	11.1
EDTA 0.05 M	HCl 5M	11.24	0	11.24	9.42	1.82
AcONa 0.05M					0.01	11.23
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pH= 1					0.12	11.12

TABLA 13.- Resultados de la extracción y re-extracción del Cd en diferentes medios Alamina 3.16.5% v/v

In	Medio	[In] <sub>total</sub>	[In] <sub>EQ</sub>	[In] <sub>0</sub> (antes de reextraer)	[In] <sub>re-extracción</sub>	[In] <sub>EQ</sub> (Final)
EDTA 0.05 M	HCl 1M	11.5	1.99	9.51	9.5	...
AcONa 0.05M					9.5	...
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pH= 1					9.37	0.14
EDTA 0.05 M	HCl 3M	11.5	0.24	11.26	11.23	0.03
AcONa 0.05M					11.25	...
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pH= 1					10.85	0.41
EDTA 0.05 M	HCl 5M	11.5	0.13	11.37	11.24	0.13
AcONa 0.05M					11.4	...
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pH= 1					10.9	0.47

TABLA 14.- Resultados de la extracción y re-extracción del In en diferentes medios Alamina 3.16.5% v/v

PARTE EXPERIMENTAL

Fe	Medio	[Fe] <sub>total</sub>	[Fe] <sub>lq</sub>	[Fe] <sub>lq</sub> (antes de reextraer)	[Fe] <sub>re-extracción</sub>	[Fe] <sub>lq</sub> (final)
EDTA 0.05 M	HCl 1M	5.6	0.23	5.37	4.83	0.54
AcONa 0.05M					5.4	---
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pH=1					5.4	---
EDTA 0.05 M	HCl 3M	5.6	0	5.6	2.5	2.8
AcONa 0.05M					5.6	---
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pH=1					5.6	---
EDTA 0.05 M	HCl 5M	5.6	0	5.6	3.3	2.3
AcONa 0.05M					5.6	---
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pH=1					5.6	---

TABLA 15.- Resultados de la extracción y re-extracción del Fe en diferentes medios. Alamina 3.66 5% v/v

Zn	Medio	[Zn] <sub>total</sub>	[Zn] <sub>lq</sub>	[Zn] <sub>lq</sub> (antes de reextraer)	[Zn] <sub>re-extracción</sub>	[Zn] <sub>lq</sub> (final)
EDTA 0.05 M	HCl 1M	6.53	0.04	6.49	2.03	4.4
AcONa 0.05M					1.5	4.99
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pH=1					1.71	4.78
EDTA 0.05 M	HCl 3M	6.53	0.07	6.46	1.97	4.52
AcONa 0.05M					1.47	5.02
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pH=1					1.65	4.84
EDTA 0.05 M	HCl 5M	6.53	0.07	6.46	1.88	4.61
AcONa 0.05M					1.06	5.43
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pH=1					1.33	5.16

TABLA 16.- Resultados de la extracción y re-extracción del Zn en diferentes medios. Alamina 3.66 5% v/v

Pb	Medio	[Pb] <sub>total</sub>	[Pb] <sub>lq</sub>	[Pb] <sub>lq</sub> (antes de reextraer)	[Pb] <sub>re-extracción</sub>	[Pb] <sub>lq</sub> (final)
EDTA 0.05 M	HCl 1M	20.7	4.44	16.26	16.6	---
AcONa 0.05M					16.8	---
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pH=1					7.02	9.24
EDTA 0.05 M	HCl 3M	20.7	4.47	16.23	16.0	0.23
AcONa 0.05M					16.3	---
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pH=1					11.42	4.81
EDTA 0.05 M	HCl 5M	20.7	10.36	10.34	10.13	0.21
AcONa 0.05M					9.01	1.33
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pH=1					7.93	2.41

TABLA 17.- Resultados de la extracción y re-extracción del Pb en diferentes medios. Alamina 3.66 5% v/v

Cu	Medio	[Cu] <sub>total</sub>	[Cu] <sub>lq</sub>	[Cu] <sub>lq</sub> (antes de reextraer)	[Cu] <sub>re-extracción</sub>	[Cu] <sub>lq</sub> (final)
EDTA 0.05 M	HCl 1M	6.35	0.16	0.19	0.15	0.04
AcONa 0.05M					0.2	---
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pH=1					0.2	---
EDTA 0.05 M	HCl 3M	6.35	4.24	2.11	1.73	0.36
AcONa 0.05M					2.1	---
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pH=1					2.03	0.08
EDTA 0.05 M	HCl 5M	6.35	3.35	3.0	2.81	0.11
AcONa 0.05M					2.92	0.08
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pH=1					3.0	---

TABLA 18.- Resultados de la extracción y re-extracción del Cu en diferentes medios. Alamina 3.66 5% v/v

**PARTE EXPERIMENTAL**

Los resultados muestran la conveniencia de realizar la re-extracción equilibrando la fase orgánica con una disolución de acetato de sodio 0.05 M o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pH=1, ya que de esta forma es posible separar el In(III) del Cd(II) y de aproximadamente el 80% del Zn(II) presente en la disolución inicial.

**iv.2.4. Lixiviación de mineral .**

Los medios de disolución consistieron en HCl 1, 3 y 5 M. Los detalles de este experimento se encuentran en la sección iv.1.5.2 y iv.1.5.3. En la tabla 20 se presentan: la concentración del catión al 100 % de lixiviación; para el mineral Cl-1 para éstos fueron calculados a partir de la composición reportada en la literatura<sup>(33)</sup> y para MX-113, a partir de la composición calculada y reportada en la sección iv.1.5.2. Así mismo también se reporta la concentración de cada catión\* en los tres medios de HCl y el porcentaje del material disuelto que ésta representa.

La lixiviación de la muestra MX-113 proporcionó los siguientes resultados tras 5 días de lixiviación:

Catión	[M] <sub>max</sub>	HCl 1M			HCl 3M		HCl 5M	
		[M] <sub>obs</sub>	%Lix	[M] <sub>obs</sub>	%Lix	[M] <sub>obs</sub>	%Lix	
Ge(IV)	0.61	....	....	0.402	65.9	0.24	39.4	
Ga(III)	0.185	0.156	32.16	0.226	46.6	0.12	24.7	
In(III)	0.333	0.237	79.0	0.286	95.3	0.186	62.0	
Fe(III)	40.0	7.9	19.75	8.31	20.78	4.31	10.77	
Zn(II)	2522	305	12.18	413	16.5	236	9.42	
Pb(II)	20.63	2.94	14.25	3.82	18.51	2.35	11.36	
Cd(II)	6.08	2.5	41.1	4.185	68.83	2.40	39.47	
Cu(II)	6.05	2.1	34.71	4.3	71.07	2.16	35.7	

TABLA 20 - Concentración de las metales en el licor de lixiviación del mineral ALX-113. Medio HCl 1<sub>dx</sub> = 5 días. Todas las concentraciones están expresadas en mg/l (ppm)

Diez mililitros del licor resultante de la lixiviación del mineral en HCl 3M, (ver sección v.4.) fueron equilibrados con un volumen igual de una solución de ALAMINA 336 al 5%. Lo anterior con el objetivo de realizar una primera evaluación del sistema de extracción con ALAMINA 336. La concentración observada de cada catión después de alcanzar el equilibrio de reparto, así como los rendimientos de éste, son los siguientes (Tabla 21)

\* Transcurridos 6 días de lixiviación

PARTE EXPERIMENTAL

Catión	[M] <sub>obs</sub>	%Ext
Ge(IV)	0.342	14.7
Ga(III)	----	100
In(III)	----	100
Fe(III)	----	100
Zn(II)	0.02	100
Pb(II)	0.814	78.7
Cd(II)	----	100
Cu(II)	0.45	89.3

TABLA 21.- Extracción con Alamina 336 al 5% del licor resultante de lixiviación en HCl 3M

Por otra parte la lixiviación del mineral Cl-1 presentó los siguientes resultados:

Catión	[M] <sub>orig</sub>	HCl 1M		HCl 3M		HCl 5M	
		[M] <sub>obs</sub>	%Lix	[M] <sub>obs</sub>	%Lix	[M] <sub>obs</sub>	%Lix
Ge(IV)	3.17	----	0	0.986	31.1	0.843	26.6
Ga(III)	0.89	0.433	48.2	0.879	99.8	0.95	100
In(III)	0.43	0.114	26.5	0.3	69.7	0.376	87.4
Fe(III)	440	143	32.5	316	71.8	347	78.9
Zn(II)	5940	1780	30	4620	77.8	5300	89.2
Pb(II)	15.8	13.9	100	12.6	79.74	12.2	77.2
Cd(II)	34.24	8.18	23.9	20.1	58.9	23.1	67.46
Cu(II)	17.2	0.230	1.33	7.85	45.9	8.77	51
As(II)	0.66	---	0	0.265	40.15	0.72	100

TABLA 22.- Concentración de los metales en el licor de lixiviación del mineral Cl-1. Medio HCl.  $t_{lix} = 6$  días

La extracción con ALAMINA 336 al 5% del licor de lixiviación Cl-1 HCl 3M, así como las sucesivas re-extracciones y extracciones se resumen en la siguiente tabla 23

M	ALAMINA 336								D2EHPA						
	[M] <sub>0</sub>	[M] <sub>1</sub>	[M] <sub>10</sub>	%Ext	[M] <sub>2</sub>	[M] <sub>20</sub>	%Recx	%REC	[M] <sub>3</sub>	[M] <sub>30</sub>	%Ext	%REC	[M] <sub>4</sub>	[M] <sub>40</sub>	%REC
Ag	0.265	0.19	0.073	27.8	0.063	0.01	87	24.16	0	0.063	100	23.51	0	0.06	0
Pb	12.6	12.6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Cd	20.1	5.2	14.9	74.16	0.715	14.2	4.8	3.7	0.355	0.355	50	1.85	0.32	0.035	1.6
Cu	7.55	4.05	3.5	46.25	2.6	0.9	73.5	12.2	2.6	0	0	0	0	0	0
Zn	4620	1921	2698	58.4	1546	1152	57.3	33.5	1533	12.4	0.8	0.22	9.24	3.16	0.2
Fe	316	194	122	38.6	26.6	95.4	21.81	30.18	16.25	10.34	38.9	18.4	0	10.3	0
Gs	0.879	28.3	0.59	67.8	0.382	0.21	64.87	22.85	0.382	0	0	0	0	0	0
Ge	0.986	1.0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
In	0.3	0.153	0.14	48.7	0.067	0.073	47.8	25.47	0.009	0.058	87.5	22.3	0	0.06	0

TABLA 28.- Resultados extracción de mineral Cl-1. [M]<sub>0</sub> = Concentración inicial del catión. [M]<sub>1</sub> = Concentración del catión al equilibrio con ALAMINA 336 al 5%. [M]<sub>10</sub> = Conc. catión de fase orgánica 1 [M]<sub>2</sub> = Conc. después de 1a. re-extracción con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pH=1. [M]<sub>20</sub> = Conc. catión en fase orgánica 1 después de re-extracción 1. [M]<sub>3</sub> = Concentración después de 2a. extracción con D2EHPA 0.05M. [M]<sub>30</sub> = Conc. catión en fase orgánica 2. [M]<sub>4</sub> = Conc. de catión después de re-extracción 2 H<sub>2</sub>O [M]<sub>40</sub> = Conc. de catión en fase orgánica 2 después de re-extracción 2. %REC = porcentaje del catión recuperado. Todas las concentraciones están expresadas en mg/l.

---

*PARTE EXPERIMENTAL*

Es importante hacer notar que en la extracción con Alamina 336 al 5 % se observó la formación de una tercera fase insoluble en agua y de gran viscosidad. Esta no se presentó en ningún experimento realizado con anterioridad.

A diferencia de los otros estudios y debido a su naturaleza, este último experimento no fue realizado por triplicado. Estos valores son el resultado de un sólo ensayo, por lo que las tablas 22 y 23 no deben considerarse como valores definitivos. Aún así, es posible considerarlos como una aproximación hacia los valores verdaderos.

## **v. DISCUSIÓN DE RESULTADOS**

### ***v. I. Extracción con Alamina 336.***

#### ***v. I. I. Medio HCl***

Las extracciones de In(III), Fe(III), Cu(II), Pb(II), Cd(II), y Zn(II) en este medio fueron las que presentaron mejores rendimientos en comparación con  $H_2SO_4$  y  $HNO_3$ .

Para todos los cationes estudiados, excepto Pb, se observa un claro incremento en el rendimiento de la extracción al aumentar la concentración de HCl. Lo anterior puede ser debido a la facilidad de formación de los complejos aniónicos del tipo  $MCl_n^{m-n}$ , que son extraídos por el extractante en la forma  $R_3NH^+Cl^-$ . A su vez, la concentración del cloruro de tri-alquil amonio en la fase orgánica debe aumentar de forma directa con la concentración de ácido clorhídrico en la fase acuosa. En el caso del Pb se han reportado comportamientos semejantes a los observados para el Pb en este trabajo<sup>(34)</sup> (disminución del % rendimiento al aumentar la concentración de HCl). Una posible explicación puede ser la formación de especies no extraíbles, tales como  $H^+PbCl_3^-$ , en la fase acuosa. En el apéndice I se resumen las constantes de formación de los complejos Pb-Cl a diferentes fuerzas iónicas. A partir de ellas y siguiendo el método descrito ahí, se construyó el diagrama de predominio de especies en fase acuosa.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En este diagrama es posible observar el aumento en la fracción de las especies aniónicas al disminuir pCl<sup>-</sup> (aumenta la concentración de Cl<sup>-</sup>). Por lo

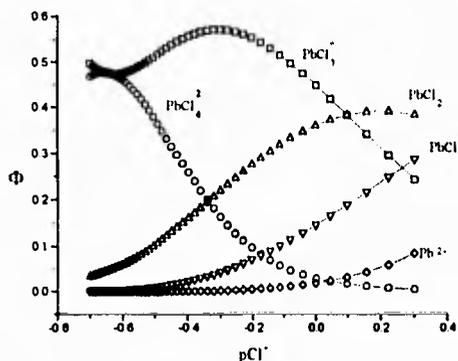


Figura 13.- Diagrama de predominio de especies para Pb(II) en HCl 0.5-5M

anterior, sería de esperarse un aumento en la eficiencia de la extracción al aumentar la concentración de ácido clorhídrico. La disminución en el % de extracción entonces solo puede ser explicada por la formación del ácido conjugado del PbCl<sub>3</sub><sup>-</sup> o PbCl<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

Los rendimientos de extracción tan elevados para Cd(II), Zn(II) y Fe(III), son debidos a que en los medios de ácido clorhídrico, las especies predominantes son los complejos aniónicos. Lo anterior es posible confirmarlo con las constantes de formación de este tipo de compuestos para estos elementos. El Fe(III), en estos medios de HCl, se encuentra como FeCl<sub>4</sub><sup>-</sup>. Una forma simple de poner en evidencia este hecho, es la coloración amarilla que presenta una solución de Fe(III) en HCl (>3M). Dado que la estabilidad de los compuestos aniónicos disminuye al disminuir la concentración de Cl<sup>-</sup> en disolución, es posible prever que baje el rendimiento de la extracción en los medios diluidos en HCl. Este hecho se confirmó experimentalmente.

	log β <sub>1</sub>	log β <sub>2</sub>	log β <sub>3</sub>	log β <sub>4</sub>	μ	Ref.
Fe(III)	1.45	2.10	1.10	-0.85	0	37
Cd(II)	1.6	2.1	1.5	0.9	1	35
Zn(II)	-0.2	-0.6	0.15		3	35

## DISCUSIÓN DE RESULTADOS

La extracción de Cu aumenta directamente con la concentración de HCl. Esto es debido al aumento en la concentración del complejo aniónico  $\text{CuCl}_3^-$ . Sin embargo no es lo suficientemente cuantitativa como sería de esperar. Lo anterior se puede deber a la poca estabilidad del par de ion amonio-triclorocobre en fase orgánica.

La extracción de In(III) es cuantitativa y ésta aumenta en función de la concentración de HCl. Se ha demostrado experimentalmente la presencia de complejos aniónicos del  $\text{In}^{(2,3)}$  en estos medios, lo que explica satisfactoriamente la extracción de este catión en los medios estudiados.

### EXTRACCIÓN CONJUNTA

Las diferencias observadas en la eficiencia de la extracción cuando se encuentra un solo catión y cuando se encuentran varios cationes (6), representan una aparente violación al principio de distribución de Nernst (sección ii.3). Al estudiar la extracción conjunta, se esperaría que los rendimientos no difirieran significativamente con los de la individual. Sin embargo los resultados obtenidos en este trabajo muestran lo contrario. Se observa una disminución considerable para la extracción de un catión frente a varios, en especial para el In(III), Cu(II) y Pb(II) en HCl 1 y 3M.

Las aparentes violaciones al principio de distribución de Nernst se podrían explicar mediante un cambio en el equilibrio de extracción, como por ejemplo la formación de una especie extraída en cada situación, diferente a la que se extrae en la extracción conjunta. Lo anterior significaría un  $\Delta G^\circ$  de reacción diferente entre la extracción conjunta e individual. Sin embargo, el cambio en la especie extraída no es muy factible, ya que se involucraría un cambio en el número de coordinación del catión y aunado a esto, un cambio en la geometría de éste así como el re-arreglo de los orbitales atómicos del ion metálico.

Así mismo, las diferencias entre las extracciones individuales y conjuntas, no pueden ser atribuidas a un equilibrio de distribución del extractante. Lo anterior debido a que la concentración del extractante en la fase orgánica no mostró cambios significativos antes y después de la extracción. En la literatura se señala que la solubilidad de este tipo de compuestos es menor a 10 ppm<sup>(42)</sup> (menos del 0.001%), no siendo posible observar tales diferencias con una valoración potenciométrica. Por otra parte, los métodos espectrométricos reportados presentan algunos errores de metodología, por lo que no se determinó un valor exacto de la concentración del extractante después de realizada la extracción.

En la sección iv.2.1.1. se demostró que el tiempo de agitación (2 minutos) es el adecuado para que se alcance el equilibrio tanto en las extracciones individuales como

#### DISCUSIÓN DE RESULTADOS

en las conjuntas. De esta forma también se descarta esta variable como posible causa de las diferencias observadas.

Los resultados muestran que el rendimiento de la extracción se ve afectado proporcionalmente con el número de cationes extraíbles presentes en la fase acuosa.

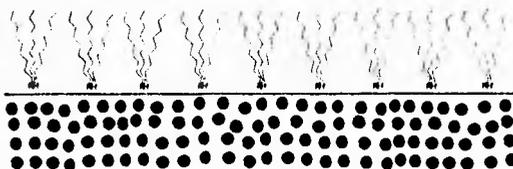
Anteriormente se mencionó que la formación de complejos intermetálicos solubles en la fase acuosa puede ser una posible explicación a la disminución de los rendimientos entre las extracciones individual y conjunta. Es posible demostrar que tal circunstancia implicaría que estas especies conformarían aproximadamente una tercera parte de las especies metálicas presentes en disolución acuosa. Tal condición es difícil de alcanzar, debido a que este tipo de complejos no presentan constantes de formación lo suficientemente significativas en las condiciones de trabajo experimentales.

Un factor que parece ser de suma importancia es la relación extractante/metal, (capítulo iv, tabla 8) En la extracción individual, cuando la concentración del extractante es del 2%, éste se encuentra 430 veces más concentrado que el catión (caso A), mientras que en la conjunta la amina está 72 veces más concentrada (caso B); las diferencias en los rendimientos de la extracción son aproximadamente del 10% para los 3 cationes. Cuando se realizaron experiencias con ALAMINA 336 al 5% y 10% v/v, las diferencias entre las extracciones individuales y conjuntas del In(III) y Pb(II) se minimizaron. La relación extractante/metal aumentó 182 a 1 y 363 a 1 respectivamente. En el primer caso, la relación se duplicó con respecto al caso B y las diferencias en la extracción disminuyeron al 2%. En el segundo caso la relación aumentó en más de un 500%, lo que se refleja en diferencias en la extracción cercanas al 0.2% para el In(III) y 0.1% para el Pb(II). De igual manera se observa que la extracción de In(III) en presencia de Cu(II) con ALAMINA 336 al 2% presenta una diferencia del 3.2 % con respecto a la extracción individual del In(III) en las mismas condiciones. La relación extractante/metal es 215 a 1.

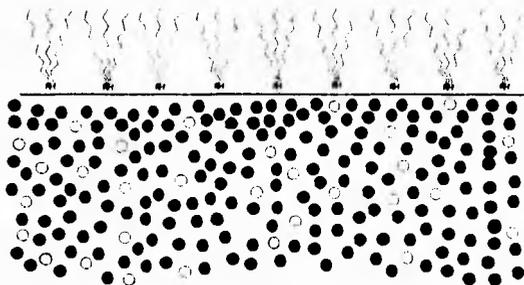
Lo anterior parece estar descrito por un fenómeno denominado "*Crowding Effect*" o efecto de sobrepoblación iónica interfacial. Este efecto parece explicar la disminución de la efectividad de la extracción debido a una saturación de iones metálicos en la interfase keroseno/H<sub>2</sub>O en las extracciones conjuntas, impidiendo la migración de los iones a esta parte de la solución. Este hecho no se observa en las soluciones de un solo catión. La migración de los iones más fáciles de extraer debe ser más rápida, bloqueando el paso a través de la interfase de los iones que no se extraen tan fácilmente. Por lo anterior cuando las condiciones de equilibrio se han alcanzado

## DISCUSIÓN DE RESULTADOS

para los cationes más extraíbles, éstas aún no se han alcanzado para los poco extraíbles, más que a nivel de interfase. Las siguientes figuras ilustran el efecto:



**EXTRACCION INDIVIDUAL**



**EXTRACCION CONJUNTA**

Lo hasta aquí expuesto no tiene como objetivo el dar por concluido el estudio relacionado al efecto de sobrepoblación iónica. Son diversos los experimentos que se pueden realizar con el fin de comprender éste fenómeno, tales como, cálculo y

determinación de propiedades en exceso, estudio y descripción de fenómenos interfaciales etc.

*v.1.2. Medio  $H_2SO_4$*

Las extracciones en este ácido no presentan un rendimiento lo suficientemente alto como para realizar un trabajo de investigación extenso. Cabe señalar que los bajos rendimientos observados no pueden ser explicados por la formación nula de complejos extraíbles, ya que la formación de complejos aniónicos en fase acuosa se encuentra ampliamente reportada<sup>39,40</sup>. Una explicación plausible puede ser debida a la gran hidrofiliidad que presenta el ion  $SO_4^{2-}$ . Esta afinidad por los disolventes acuosos, es debida a la facilidad de formar puentes de hidrógeno con éstos, los cuales no se romperían al formar el complejo con el catión, por lo que la estructura del complejo no sólo es más voluminosa que la de los cloruros, sino que en el momento de realizar la extracción, éste no podrá pasar fácilmente a un disolvente hidrófobo de baja constante dieléctrica.

*v.1.3. Medio  $HNO_3$*

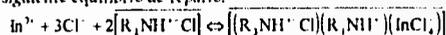
En este medio definitivamente la extracción de todos los cationes fue inexistente. La razón por lo que esto sucede es debida a la formación nula de complejos del tipo  $M(NO_3)_n^{m-n}$  con los cationes estudiados. En la literatura se ha reportado la extracción con aminas en estos medios solamente para algunos elementos actínidos y lantánidos<sup>41,42</sup>, sin embargo, al igual que este trabajo, no se ha reportado la extracción de elementos de transición.

*v.2. Determinación de la especie metálica aniónica extraída*

La determinación de la estequiometría de la especie metálica aniónica extraída por medio de diagramas logarítmicos permite proponer los equilibrios de reparto, establecidos en la sección iv.2.2.

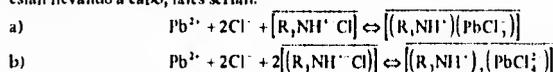
Para el caso del In(III) y Pb(II) se observa que al aumentar la concentración de Cl<sup>-</sup> el valor de la pendiente del diagrama disminuye. De esta forma, en HCl 1M el complejo extraído es  $InCl_4^-$ , mientras que en HCl 5M éste es  $InCl_6^{3-}$ . Lo anterior resulta poco lógico, ya que sería de esperar que a mayor concentración de cloruros en el medio, aumentará el número de coordinación del In(III). La literatura parece concordar en la preferencia de las aminas por los complejos tetrahédricos, tales como  $InCl_4^-$  y  $FeCl_4^-$ <sup>13,4,6,8,9,16,19,20</sup>. Para ello, han sido utilizadas diversas técnicas analíticas,

entre ellas, espectroscopía IR, UV y resonancia electrónica de spin. Con la evidencia reportada en la literatura y el análisis de los resultados experimentales se puede proponer el siguiente equilibrio de reparto:



Este equilibrio va de acuerdo con los resultados de la sección iv.2.2, así como con lo propuesto en la sección iii.2. El valor de  $p$  (ecuación iii.2.15) cercano a 2, indica que el par de ion formado en la extracción presenta una relación metal extractante 1:2. De esta forma en los tres medios de HCl estudiados, la especie extraída será preferencialmente  $\text{InCl}_6^-$ . Por otra parte el complejo aniónico estará asociado con una molécula o dos del extractante dependiendo del medio de HCl en el que se lleva a cabo la extracción, y en función de la concentración de la amina en HCl 3M. De esta forma, los complejos aniónicos  $\text{InCl}_5^{2-}$  y  $\text{InCl}_6^-$  presentes en fase acuosa, no son los extraídos.

Los diagramas logarítmicos correspondientes al Pb(II) en HCl 1 y 3 M revelan que la especie extraída es  $\text{PbCl}_4^{2-}$ . Lo anterior concuerda con lo encontrado por Sheppard y Warnock<sup>(21)</sup>, (por el mismo método que el empleado en este trabajo) al igual que en diversos trabajos reportados en la literatura<sup>(14)</sup>. Por otra parte la posibilidad de considerar la formación de los complejos polinucleares propuesta en la sección de resultados representa un intento de ajustar los resultados al modelo de extracción, y no debe considerarse más que una primera aproximación de los resultados. La formación de complejos de éste tipo no es muy importante cuando el catión se encuentra diluido, como es el caso de éste trabajo. Por otra parte el valor de  $p = 1.5$  puede significar que dos equilibrios de distribución, igualmente importantes, se están llevando a cabo; tales serían:



Anteriormente se ha mencionado la preferencia de las aminas por la extracción de complejos aniónicos con estructura tetrahédrica. La estructura del complejo  $\text{PbCl}_4^{2-}$  corresponde a una pirámide triangular distorsionada, mientras que para el complejo  $\text{PbCl}_5^-$  se reporta una estructura tetrahédrica distorsionada.<sup>(41)</sup> Tales estructuras se ilustran a continuación:



## DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Debido a lo anterior, en la reacción de extracción, el Pb(II) en estos medios se encuentra como la especie monocargada y de mayor semejanza a un tetraedro. Tomando en cuenta lo anterior y de forma similar al In(III), es posible proponer que la especie extraída en el equilibrio b) sería  $\left\{ \left( R_3NH^{++}Cl \right) \left( R_3NH^{+} \right) \left( Cl_2 \right) \right\}$ , la cual se ajusta perfectamente a los resultados, así como a la información de la literatura.

En la sección v.1.1 se demostró que en medios concentrados en HCl, los complejos aniónicos del Pb pueden predominar en la fase acuosa. Sin embargo, los diagramas logarítmicos experimentales indican que es una especie neutra la extraída a la fase orgánica. Los resultados de este experimento pueden ser muy cuestionables, ya que, en la sección anteriormente mencionada, se cuestionó la posible predominancia de los complejos aniónicos y se propone la posible existencia de los ácidos conjugados de estos complejos. Por lo tanto, en este medio no se tienen las condiciones adecuadas para realizar una especiación, debido a la presencia de un equilibrio "parásito" que afecta en gran medida a la extracción del catión.

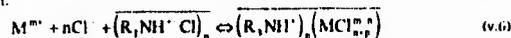
Los experimentos realizados para Cu(II) revelan que en la mayoría de los casos la especie extraída es  $CuCl_2$ . Tan sólo en HCl 3M a concentraciones de extractante mayores a  $10^{-1.56}$  M se observa que la especie extraída corresponde a  $CuCl_2^{2-}$ . Los resultados anteriores van en desacuerdo con la preferencia de las aminas por complejos tetrahédricos. Así mismo en la literatura<sup>16,19,20</sup> parece haber concordancia con respecto a la especie extraída ( $CuCl_2^{2-}$ ), siendo ésta determinada por diversas técnicas analíticas IR, UV y resonancia electrónica de spin). Los resultados experimentales de este trabajo, son cuestionables, y aunque Lindembaun y Boyd<sup>20</sup> reportan que la especie extraída no es predominantemente  $CuCl_2^{2-}$ , también indican que éste es fácilmente detectable por su característico color amarillo claro en la fase orgánica. Este color fue detectado en las extracciones realizadas en este trabajo.

Las pendientes obtenidas experimentalmente para HCl 1 y 5 M son muy semejantes, 1.21 y 1.26 respectivamente. Lo anterior indica que, aunque la especie determinada no sea la correcta, los equilibrios que se llevan a cabo en ambos medios pueden ser semejantes.

Los resultados hasta aquí expuestos, resaltan la posibilidad de que no es únicamente un equilibrio de extracción el que se lleva a cabo. Lo anterior debido a lo relativamente alejado de los números enteros más próximos que se obtienen de las pendientes de los diagramas logarítmicos. La coexistencia de dos equilibrios de extracción no puede tratarse de forma independiente, ya que estos tendrán

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

repercusiones directas sobre la expresión de D (iii.2.14). Así, tales equilibrios de reparto serían:



y



cuyas constantes de extracción son:

$$K_{ex,1} = \frac{[(R, NH^+)_p (MCl_{n,p}^{m+})]}{[M^{m+}] [Cl^-]^n [(R, NH^+ Cl)_p]^p} \quad (v.8) \quad \text{y} \quad K_{ex,2} = \frac{[(R, NH^+)_q (MCl_{r,q}^{m+})]}{[M^{m+}] [Cl^-]^r [(R, NH^+ Cl)_q]^q} \quad (v.9)$$

De esta forma el balance de materia en la fase orgánica difiere del descrito por la ecuación iii.2.10, quedando expresado de la siguiente manera:

$$[M^{m+}] = [(R, NH^+)_p (MCl_{n,p}^{m+})] + [(R, NH^+)_q (MCl_{r,q}^{m+})] \quad (v.10)$$

Al combinar las ecuaciones v.10, v.9, v.8, iii.2.12 y iii.2.14, se puede obtener la siguiente expresión para D:

$$D = \frac{K_{ex,1} [Cl^-]^n [(R, NH^+ Cl)_p] + K_{ex,2} [Cl^-]^r [(R, NH^+ Cl)_q]}{1 + \sum_{i=1}^n \beta_i [Cl^-]^i} \quad (v.11)$$

cuya expresión logarítmica será:

$$\log D = \log [Cl^-]^{n+r} - \log \left\{ 1 + \sum_{i=1}^n \beta_i [Cl^-]^i \right\} + \log \left\{ K_{ex,1} [(R, NH^+ Cl)_p] + K_{ex,2} [(R, NH^+ Cl)_q] \right\} \quad (v.12)$$

El desarrollo gráfico de la ecuación v.12. da como resultado a un paraboloides, cuya concavidad estará en función de las constantes de extracción; lo anterior en condiciones de fuerza iónica constante. Esta ecuación parece explicar de una manera más satisfactoria los diagramas logarítmicos obtenidos para HCl 3M.

### v.3. Sistemas de re-extracción.

Los sistemas de re-extracción utilizados corresponden a los reportados en algunos trabajos anteriores a esta tesis. El medio H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pH=1, fue escogido debido a que con el extractante organofosforado D2EHPA es posible realizar la separación del In(III) y Fe(III) en un grado aceptable<sup>(28)</sup>. De igual manera la re-extracción con acetato

## DISCUSIÓN DE RESULTADOS

de sodio también ha sido reportada como un medio atractivo para la recuperación de  $\text{In(III)}$  de fases orgánicas cuya composición es semejante a la de este trabajo<sup>29</sup>. Asimismo se han propuesto otros medios re-extractantes para este catión, tales como acetilacetona y  $\text{H}_2\text{O}$ , sin embargo no fueron ensayados. Por último, la sal tetrasódica del ácido etilendiaminotetra-ácetico presenta una opción interesante como medio de recuperación de los cationes debido a que este forma complejos muy estables con los cationes estudiados<sup>35</sup> en el pli de trabajo (10.4).

Los resultados que se presentan en la sección iv.2.3. muestran que los medios de re-extracción estudiados son, en general, poco selectivos para la separación del  $\text{In(III)}$ . Sin embargo, la separación cuasi-selectiva del  $\text{Cd(II)}$  es posible. Lo anterior en los medios  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{pli}=1$  y acetato de sodio 0.05 M. En ambos casos, la re-extracción de  $\text{Cd(II)}$  es prácticamente nula, mientras que la de los demás cationes ( $\text{In(III)}$ ,  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Fe(III)}$ ,  $\text{Pb(II)}$  y  $\text{Zn(II)}$ ) presenta niveles aceptables de recuperación. Asimismo, es posible separar al  $\text{Zn(II)}$ , ya que se puede llegar a retener cerca del 80% de éste en la fase orgánica, dependiendo del medio de  $\text{HCl}$  del cual se extrajo.

El  $\text{Pb(II)}$  puede ser retenido hasta en un 50% en la fase orgánica. De forma similar el  $\text{Fe(III)}$  se separa en igual grado cuando el medio de re-extracción contiene EDTA 0.05 M. Los grados de recuperación para  $\text{In(III)}$  en los tres medios ensayados fueron de aproximadamente el 100%, sin importar el medio de  $\text{HCl}$  ensayado.

Aunque los experimentos se llevaron a cabo en medios no amortiguados en el pli, los resultados obtenidos pueden ser explicados mediante las constantes de formación de los complejos correspondientes reportadas en la literatura. El  $\text{Cd(II)}$ , cuya re-extracción es prácticamente nula, presenta en todos los casos, las constantes de formación menores. El  $\text{Zn(II)}$  que es el segundo menos recuperable, presenta, con excepción del medio  $\text{H}_2\text{SO}_4$  constantes de equilibrio equiparables a las del  $\text{Cd(II)}$ . Es importante hacer notar que estos dos elementos presentan los mejores coeficientes de extracción, en el sistema estudiado, por lo que se pueden deducir constantes de formación de la especie  $[(R_3\text{NH})^+_p(\text{MC})_m^{m-p}]$  mayores y, por lo tanto, mayor estabilidad de dicha especie. Por lo anterior la re-extracción de estos cationes no será muy cuantitativa.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

	In(III)		Fe(III)		Cu(II)		Cd(II)		Zn(II)		Pb(II)		ref.
	n=	log β	n=	log β	n=	log β	n=	log β	n=	log β	n=	log β	
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3	3	2	7.4	1	2.36	1	0.85	2	7.6	1	3.7	37
AcONa	1	9.8	1	3.2	2	3.3	3	2.42	1	1.37	4	8.5	35
EJTA	1	23	1	25.1	1	18.8	1	16.5	1	16.5	1	18.1	37

TABLA v.3.1.- Constantes de estabilidad de complejos presumiblemente formados en la re-extracción.

v.4. Lixiviación y Extracción.

La lixiviación de las muestras Cl-1 y MX-113 mostró buenos resultados en el medio de HCl 3M debido a que se observa una disolución aceptable de los elementos traza (In, Ga y Ge), mientras que los elementos mayoritarios no se lixivian en su totalidad. Sin embargo, para la mayoría de los elementos estudiados el medio de lixiviación HCl 5M proporcionó la mayor cuantitatividad. Debido a que en este trabajo Zn, Pb y Fe son considerados como interferentes en la extracción de los elementos traza, se optó por "sacrificar" una pequeña cantidad de los elementos minoritarios, con el objetivo de facilitar su recuperación por extracción líquido-líquido.

Con respecto al sistema de extracción, los resultados difieren en gran medida con los obtenidos tanto para la muestra MX-113, como las pruebas previas del extractante. Lo anterior puede ser debido a la alta concentración de Zn, Fe y Pb con respecto a la presente de In(III), Cd(II), Ga(III) y Ge(IV). Los primeros ensayos muestran que la extracción de Cd(II) es muy cuantitativa (cerca del 100%), sin embargo, del licor mineral se separa tan sólo el 75% de éste. Por otra parte, el Pb prácticamente no se extrae en estas condiciones. Ga(III) e In(III) no se extraen tan cuantitativamente como se esperaba al observar los primeros ensayos. El Ge(III), aunque se lixivía aceptablemente, presenta una extracción nula con ALAMINA 336. Lo anterior es debido a que en medios concentrados en HCl, este elemento no forma los complejos con Cl<sup>-</sup> sino que se encuentra como H<sub>2</sub>GeO<sub>3</sub><sup>(39)</sup>.

Por otra parte la re-extracción 1, que consistió en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pH = 1, se presenta como un medio no muy favorable para la re-extracción de In, Cd y Ga, ya que en el caso del Cd, el grado de recuperación en este paso disminuye a tan sólo un 3.7 %, mientras que en la fase orgánica 1 se contaba con más del 70 % del Cd original. Para el caso del In y del Ga, la recuperación en la re-extracción en este medio es de alrededor del 25% para ambos elementos, que en un principio puede parecer atractivo, pero que en realidad es igual a 0.06 y 0.3 ppm de cada elemento aproximadamente.

#### *DISCUSIÓN DE RESULTADOS*

La extracción con el ácido bis(2-etil hexil) fosfórico puede ser una opción viable para la eliminación de la interferencia del Zn(II), sin embargo el medio debe adecuarse aún más con el fin de mejorar la selectividad de la extracción de In(III) y Ga(III). Este sistema de extracción parece ser atractivo para la recuperación de Ag en estos medios, ya que hasta la 2a extracción, se tiene aproximadamente un 25% de recuperación del licor original. La re-extracción 2, debe ser diseñada para una posible separación selectiva de In(III) y Ga(III) de los demás cationes.

La extracción de Ge en este sistema es poco promisoría. Se ha estudiado la extracción de este elemento en estos medios con algunos extractantes quelatantes<sup>(40)</sup>. Tal es el caso del Kelex 100, el cual es un derivado de la 8-hidroxiquinoleína.

## vi. CONCLUSIONES

La Alamina 336 es un extractante atractivo para la separación de los cationes estudiados de los medios concentrados en HCl. Los medios de ácido sulfúrico y nítrico que se estudiaron no son lo suficientemente eficaces para realizar una separación satisfactoria.

Las diferencias observadas en los % de extracción cuando se encuentra solo el catión en disolución acuosa y cuando se encuentra en presencia de otros cationes, representa una aparente desviación al principio de distribución de Nernst, que puede ser derivado de diversas causas. Sin embargo se considera que la aplicación de este principio a sistemas como el que se propone en este trabajo es cuestionable debido a las siguientes razones:

- Dicho principio está fundamentado en la distribución de un soluto entre dos fases y basado en la mera solubilidad de éste en ambas fases. Sin embargo, no toma en cuenta la posibilidad de que una reacción química esté regulando la distribución del soluto, así como la presencia de algún agente que facilite la solubilidad de tal.
- Considera a ambas fases como soluciones ideales, no siendo el caso en este trabajo.
- No considera los fenómenos interfaciales que pueden estar sucediendo en el momento de la reacción, como el efecto de sobrepoblación iónica interfacial.

En las condiciones de trabajo, el equilibrio de reparto del extractante entre ambas fases es prácticamente inexistente y, por lo tanto, despreciable como equilibrio "parásito". Igualmente, la formación de complejos polinucleares en fase acuosa no muestra ser lo suficientemente importante como para afectar los equilibrios de reparto.

Parece ser que la relación extractante-metal es una condición muy importante a cumplir, ya que cuando ésta se encuentra cercana a 200:1, las diferencias entre las extracciones disminuyen notablemente. Lo anterior puede ser debido al efecto de sobrepoblación iónica. Cuando hay gran cantidad de iones diferentes en la interfase

## CONCLUSIONES

(extracción conjunta) no habría suficiente extractante en tal zona, por lo que los cationes más fáciles de extraer se extraerían primero.

Con respecto al modelo propuesto para la elucidación de la especie extraída se puede concluir los siguiente:

El modelo parece adecuarse de manera satisfactoria a la extracción de In(III) y Pb(II). Aunque como primera aproximación se consideró que el extractante no forma agregados en la fase orgánica. Los resultados sugieren la presencia de especies solvatadas por las moléculas de extractante. Así mismo, el modelo parece confirmar la preferencia que tiene el extractante hacia los complejos tetrahédricos, tales como  $\text{InCl}_4^-$  y  $\text{PbCl}_3^-$ . Aunque no fue posible demostrar a partir del modelo propuesto, los complejos  $\text{FeCl}_4^-$  y  $\text{CuCl}_4^{2-}$  fueron detectados debido a su coloración.

Concretamente el modelo permite elucidar la especie metálica extraída. Sin embargo, presenta la gran deficiencia de no considerar la formación de agregados del extractante. Aunque el modelo propone la extracción del complejo  $\text{CuCl}_3^-$ , fue posible detectar la presencia de  $\text{CuCl}_4^{2-}$ .

El desarrollo que considera la coexistencia de dos equilibrios de extracción da como resultado la ecuación v.12., la cual explica de forma más satisfactoria los resultados obtenidos, en especial para el medio de HCl 3M, donde la coexistencia de los dos equilibrios de reparto es más evidente.

Los ensayos realizados de re-extracción muestran, en un principio, la posibilidad de separar al In(III) de Cd(II) y parcialmente de Zn(II), cuando el medio consiste en acetato de sodio 0.05 M. o  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pH = 1. Sin embargo lo anterior no es completamente cierto cuando se trata de un licor de lixiviación; los resultados muestran ser notablemente diferentes. La extracción con Alamina 336 al 5% muestra ser un proceso prometedora para la separación de cationes, tales como In y Ga de este tipo de disoluciones. La extracción nula de Pb(II) es un gran avance. Los métodos de re-extracción deben ser rediseñados para el caso de los licores minerales. La extracción con DZEHFA en los medios ensayados no mostró ser muy eficaz para la recuperación de In(III) y Ga(III), sin embargo tiene la valiosa función de eliminar prácticamente en su totalidad, la interferencia del Zn(II). Es importante señalar que estos primeros resultados deben de servir como punto de comparación con otros métodos de separación desarrollados o por diseñar. Es necesario adecuar las condiciones del medio de re-extracción y segunda extracción, de forma que se mejore el grado de recuperación de los valores metálicos de tales medios.

Con respecto a los medios de lixiviación, no es posible concluir sobre la efectividad de los medios utilizados hasta compararlos con otros, tales como  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,

---

*CONCLUSIONES*

HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> etc. Puede ser interesante el estudio de mezclas de ácidos como medios de lixiviación, así como diversas condiciones de disolución con el fin de recuperar en mayor grado a los valores metálicos presentes en los minerales sulfurados. Sin duda alguna, y con base en la experiencia de este trabajo, el desarrollo de medios de separación y recuperación debe realizarse bajo las condiciones de los licores minerales.

## APENDICE I.

La construcción de los diagramas de abundancia relativa de especies en los medios de HCl estudiados, no pueden basarse en las constantes reportadas a una sola fuerza iónica. Lo anterior debido a que las interacciones soluto-solvente no pueden considerarse semejantes entre una solución 5M y 0.1 M de HCl. Algunos autores consideran que tales medios deben considerarse como un disolvente diferente al agua.

Por lo anterior se empleó el siguiente método empírico.

Se estudió el valor de  $\log \beta_i$  en función de la fuerza iónica. Para lo anterior se utilizaron los valores reportados por Suchia y Larsky<sup>(10)</sup> que se resumen en las siguientes tablas

$\mu$	0	1	2	3	4
$\log \beta_1$	1.59	0.9	1.02	1.17	1.29
$\log \beta_2$	1.8	1.5	1.4	1.7	2
$\log \beta_3$	1.7	1.4	1.5	1.9	2.7
$\log \beta_4$	1.4	N.R.	0.7	1.2	1.7

Tales valores se grafican a continuación:

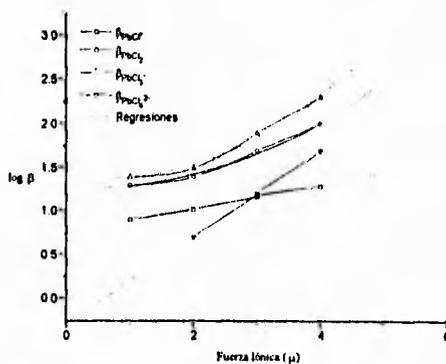


FIGURA A.1  $\log \beta_i = f(\mu)$  para los complejos del Pb(II)

APENDICE I

Se ajustaron los valores por medio de mínimos cuadrados, de forma que sea posible obtener una relación  $\log \beta_i = f(\mu)$ . Tales ecuaciones son las siguientes:

complejo	Ecuación Ajustada	r <sup>2</sup>
PbCl <sup>+</sup>	$\log \beta_1 = 0.765 + 0.132 \mu$	0.9989
PbCl <sub>2</sub>	$\log \beta_2 = 1.25 - 0.01 \mu + 0.05 \mu^2$	0.9983
PbCl <sub>3</sub> <sup>-</sup>	$\log \beta_3 = 1.375 - 0.065 \mu + 0.075 \mu^2$	0.9911
PbCl <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	$\log \beta_4 = -0.300 + 0.500 \mu$	1

Se procedió de igual manera para Cd(II) e In(III), obteniendo las siguientes relaciones:

Cd

$\mu$	0	1	2	3	4
$\log \beta_1$	1.98	1.35	1.44	1.54	1.66
$\log \beta_2$	2.7	1.7	1.9	2.2	2.4
$\log \beta_3$	2.4	1.5	1.9	2.3	2.8
$\log \beta_4$	1.7	N.R.	N.R.	1.6	2.2

Estos valores se grafican a continuación

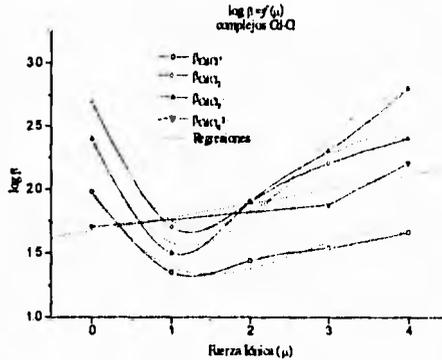


FIGURA A.2  $\log \beta_i = f(\mu)$  para los complejos del Cd(II)

complejo	Ecuación Ajustada	r <sup>2</sup>
CdCl <sup>+</sup>	$\log \beta_1 = 1.97 - 0.978 \mu + 0.458 \mu^2 - 0.0586 \mu^3$	0.969
CdCl <sub>2</sub>	$\log \beta_2 = 2.687 - 1.635 \mu + 0.828 \mu^2 - 0.1083 \mu^3$	0.981
CdCl <sub>3</sub> <sup>-</sup>	$\log \beta_3 = 2.38 - 1.500 \mu + 0.800 \mu^2 - 0.100 \mu^3$	0.971
CdCl <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	$\log \beta_4 = 1.6689 + 0.10948 \mu$	0.897

In

$\mu$	0.7	1	2	3
$\log \beta_1$	2.32	2.2	2.45	2.58
$\log \beta_2$	3.62	3.56	3.4	3.8
$\log \beta_3$	4	3.2	3.7	4.2
$\log \beta_4$	3.25	N.R.	N.R.	2.08

Con éstas, se fue determinando el valor de la constante condicional a cada fuerza iónica.

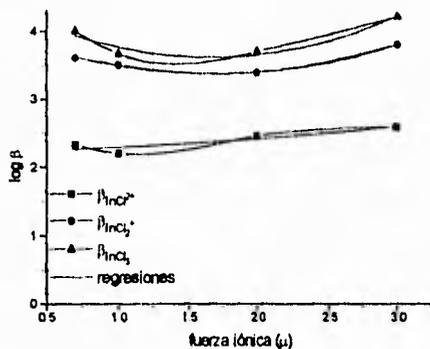


FIGURA A.3  $\log \beta_i = f(\mu)$  para los complejos del In(III)

Para Fe(III), Zn(II) y Cu(II) no se realizó el diagrama con ésta corrección, debido a que tales constantes no se encuentran reportadas en la literatura para el intervalo de las fuerzas iónicas de interés. Por lo anterior se utilizaron las reportadas para fuerza iónica IM.

Con las ecuaciones obtenidas, se fue determinando el valor del logaritmo de la constante condicional de formación para cada complejo a cada fuerza iónica.

Teniendo en cuenta lo anterior fue posible la construcción de los diagramas de distribución de especies de la siguiente forma:

Para todo catión:

$$[M^{m+}] = [M^{m+}] + [MCl^{(m-1)+}] + [MCl_2^{(m-2)+}] + \dots + [MCl_n^{(m-n)+}] = 10^{-4} M \quad 1.1$$

Considerando las constantes condicionales de formación de éstos complejos:

$$\beta_n = \frac{[MCl_n^{(m-n)+}]}{[M^{m+}][Cl^-]^n}$$

la ecuación 1.1 se convierte en:

$$[M^{m+}] = [M^{m+}] \left[ 1 + \sum_{i=1}^n \beta_i [Cl^-]^i \right] = 10^{-4} M \quad 1.2$$

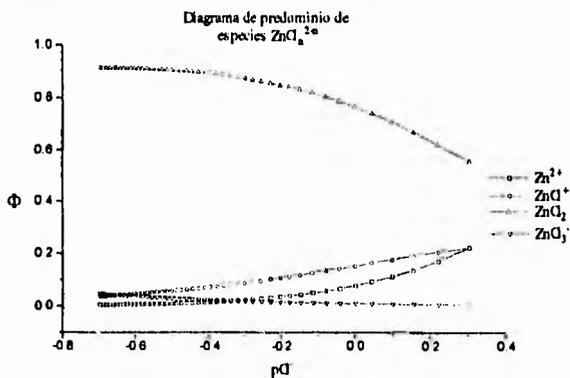
Si se define  $\Phi_M$  como la fracción de la especie  $M^{m+}$ , se deduce que:

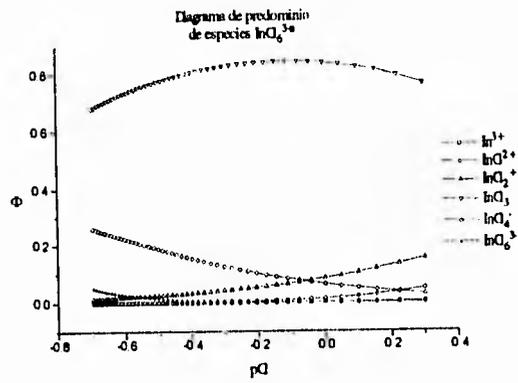
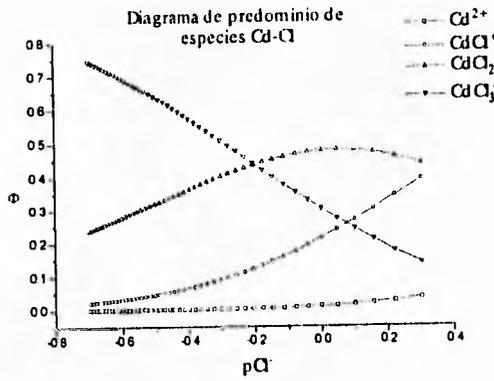
$$\Phi_{M^{m+}} = \frac{[M^{m+}]}{[M^{m+}]} = \left[ 1 + \sum_{i=1}^n \beta_i [Cl^-]^i \right]^{-1} \quad 1.3$$

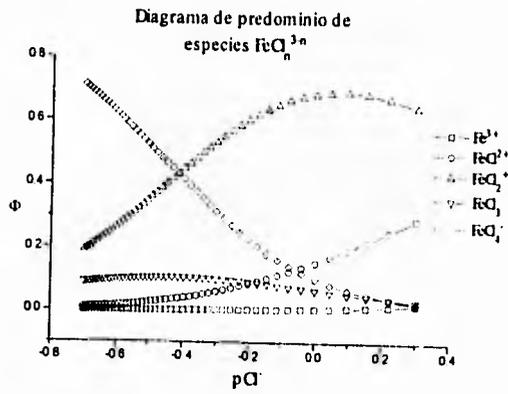
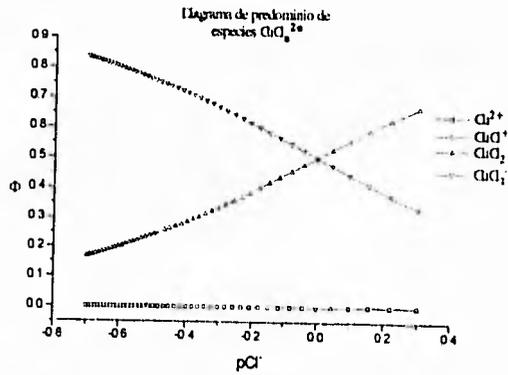
mientras que para las demás especies presentes en disolución:

$$\Phi_{MCl_n^{(m-n)+}} = \frac{[MCl_n^{(m-n)+}]}{[M^{m+}]} = \frac{\beta_n [M^{m+}][Cl^-]^n}{10^{-4}} \quad 1.4$$

Los diagramas obtenidos de esta forma son los siguientes:







## APENDICE II

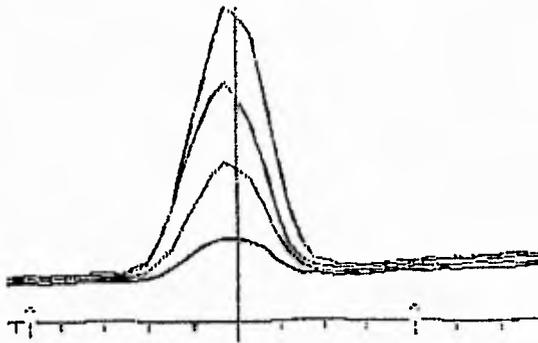
---

Con el fin de realizar la adecuada determinación simultánea de los 8 cationes de interés por espectrometría de emisión atómica en plasma inductivamente acoplado, fue necesario confirmar la inexistencia de interferencias espectrales que indujeran a un error. De esta manera, se determinó que el conjunto de longitudes de onda que cumplen con tal condición es la siguiente.

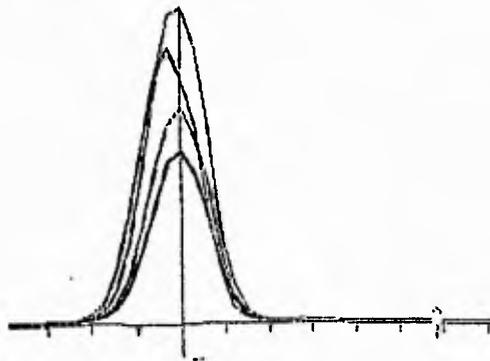
Elemento	$\lambda$ (nm)
Cu	213.599
Cd	228.802
In	230.606
Fe	238.204
Ge	270.963
Ga	294.964
Zn	334.557
Pb	405.783

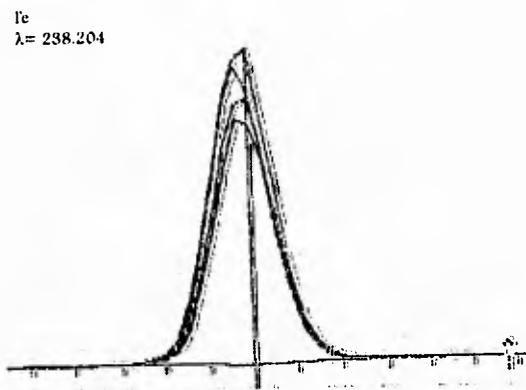
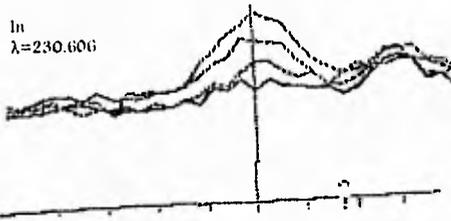
A continuación se anexan los espectros de emisión de estos elementos, donde es posible comprobar la ausencia de interferencias espectrales:

Cu  
 $\lambda = 230.606 \text{ nm}$

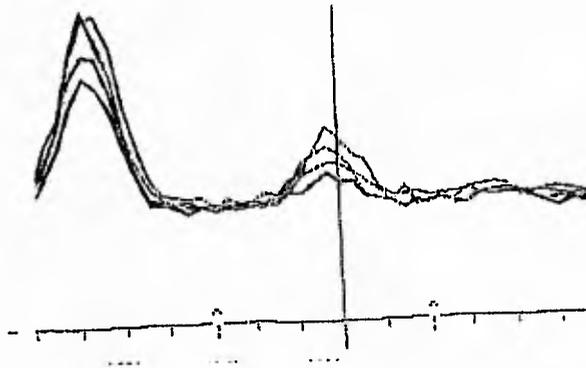


Cd  
 $\lambda = 228.802$

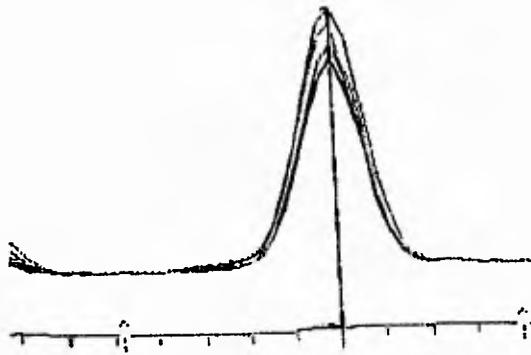




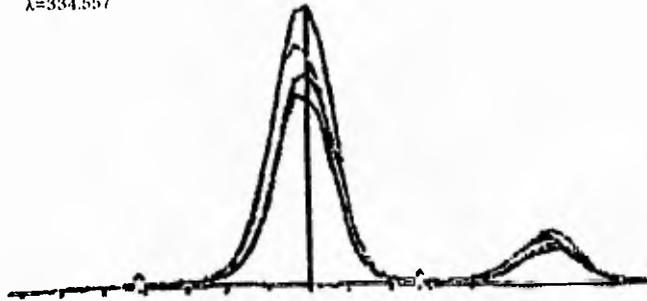
Ge  
 $\lambda=270.963$



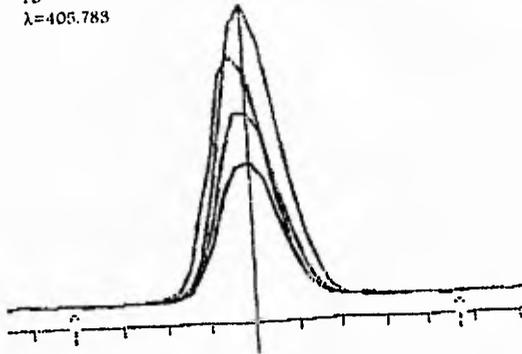
Ga  
 $\lambda=294.364$



Zn  
 $\lambda=334.557$



Pb  
 $\lambda=405.783$



## vii. BIBLIOGRAFIA:

- 1.- Ritey G. M. "Hydrometallurgy - Its development and future",  
Chemical Separations. Vol II Applications  
Ed. C. Judson King & James D. Nauratiel  
From selected papers presented at the 1<sup>st</sup> International Conference of  
Separation Science and Technology. New York NY.  
April 1986
- 2.- H. A. Mahlman, G. W. Leddicotte y F. L. Moore., *Anal Chem.* 26, 12,  
(1954), 1939-1941
- 3.- M. L. Good y S. C. Srivastava., *J. Inorg. Nucl. Chem.* 27, (1965) 2429-2436
- 4.- C. Fischer, H. Wagner, V. V. Bagreev y E. S. Stojanov., *J. Inorg. Nucl. Chem.* 39,  
(1977), 513-517
- 5.- Welland L., H. R. MacMillan y W. R. Hatch., *Anal Chem* 36, 2, (1964), 363-  
364
- 6.- Brinkman J. A. Th., G. de Vries y E. Van Dalen *Z. Anorg. Allg. Chem* 351,  
(1967), 73-80
- 7.- Irving H.M.N.H. Markham J. J., *Anal. Chim. Acta.*, 19, (1967), 7-12
- 8.- Nelson A. D., y J. L. Fasching y R. L. McDonald., *J. Inorg. Nucl. Chem.* 27,  
(1965), 439-447
- 9.- Irving H.M.N.H., Damordaran A. D., *Anal. Chim. Acta.*, 50, (1970), 277-285
- 10.- Sheppard J. C., Warnock R., *J. Inorg. Nucl. Chem.* 26, (1964), 1421-1427
- 11.- Encyclopedia of chemical technology. Kirk-Othmer. Vol 4, 4<sup>th</sup> edition
- 12.- Ullman's encyclopedia of chemical technology. Vol 4A
- 13.- HARRIS, D. C. Análisis Químico Cuantitativo, Grupo Editorial Iberoamérica,  
1a Edición., Cap 22, p.608 1992
- 14.- SHIMIDT, V. S., Amine Extraction, Israel Program for Scientific Translations,  
Jerusalem., 1971
- 15.- WILLARD H. H., *et-al.*, Métodos Instrumentales de Análisis, Grupo  
Editorial Iberoamérica., 4a. Edición., Cap's 5 y 9 1992
- 16.- Scibona, G. et-al., *J. Inorg. Nucl. Chem.* 28:170, (1966)

ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA

- 17.- Muller, W. y K. Diamond, *J. Phys. Chem.* 70:3469 (1966)
- 18.- Good M. L. y Bryan S. E., *J.A.C.S.* 82:5636 (1960)
- 19.- S. Taichi, A. Katsuhiko, K Toshikazu y N Takato., *Sep. Sci. and Tech.* 17:1565 (1982)
- 20.- Lindenbaum, S. y G. Boyd. *J. Phys. Chem.* 67:1238 (1963)
- 21.- Sheppard J. C. y Warnock R. J. *Inorg. Nucl. Chem.* 26:1421 (1964)
- 22.- de Gyves M. J. Rodríguez de San Miguel G. E., Muñoz, M. y Valiente M. *Solr. Extr. Ion Exch* (en prensa)
- 23.- BEATY R. D. Concepts, instrumentation and techniques in atomic absorption spectrophotometry. The Perkin-Elmer Corporation. 1988
- 24.- CASTELLAN G.W. Fisicoquímica. Fondo Educativo Interamericano. MEXICO (1979) Cap 14 p.318
- 25.- Shpigun L.K. *Zhurnal Analiticheskoi Khimii.* 45,6:1045-1091 (1990) (Traducción al inglés)
- 26.- Material Safety Data Sheet for ALAMINE 336™ Henkel corporation
- 27.- Velmer A. F y Richard N. Kniseley *Anal. Chem.* 46,13:1155A-1164A (1974)
- 28.- FRITZ J. S. Acid-Base Titrations in Nonaqueous solvents. (1977) Cap 8. p 127
- 29.- Rodríguez de San Miguel G. E. Contribución al estudio de la extracción líquido-líquido del In(III) a partir de medios concentrados en ácido con Adogen364 y Aliquota 336. Tesis de Licenciatura. Facultad de Química U.N.A.M. (1993)
- 30.- Aguilar M., Högfeldt E. *Chemica scripta*, 2, 149-158 (1972)
- 31.- Aguilar M., Valiente M. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 42, 405-410 (1980)
- 32.- M. Muñoz, A. Fernández y M. Valiente *Química Analítica*, 7, 4, 415426 (1988)
- 33.- de Gyves M. J. Determinación de elementos menores y traza por fluorescencia de rayos X en esferulitas. Tesis Doctoral Universidad Autónoma de Barcelona. (1986)
- 34.- SEKINE, T. Solvent Extraction Chemistry. part 1 & 2 (1977) Marcel Dekker. Inc New York.
- 35.- RINGBOM. Formación de complejos en química analítica. (1977) Ed. Alhambra (Madrid)
- 36.- Aguilar J.C. Rodríguez de San Miguel G. E y de Gyves J., *Alinidad.* 1, 445 (1993)

BIBLIOGRAFIA

- 37.- LOURIE V., Aide-Mémoire de chimie analytique. (1975) Editions de Moscou. (Moscu)
- 38.- Vargas Razo César "Extracción líquido-líquido de diversos iones metálicos (In(III), Fe(III), Zn(II), Pb(II), Cu(II) y Cd(II)) con D2EHPA en medios ácidos (HCl y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)" Tesis de Licenciatura. Facultad de Química. U.N.A.M. (1994)
- 39.- FOURBAIX M., Atlas d'équilibres électrochimiques. Gauthier-Villars & Co. Paris 1963, 449-452
- 40.- KOLTRILY y SUCIHA "Handbook of chemical equilibria in analytical chemistry" John Wiley & Sons, NY 1985., pp 415-432
- 41.- Dictionary of Inorganic Compounds. Vol. 3. J. E. Macintyre (Editor) Chapman & Hall. 1984
- 42.- Kite G. M. y Ashbrock A. "Solvent Extraction" 1977., Elsevier Inc
- 43.- Duermel F. "Complage de la technique d'injection en flux continu avec la spectrométrie d'émission atomique à plasma induit pour haute fréquence (HA/ICP-AES). Application à la préconcentration et la spéciation d'éléments traces." Tesis doctoral. Ecole Européenne des hautes études des industries chimiques de Strasbourg. (1992)
- 44.- E. L. Smith y J. E. Page. *J. Soc. Chem. Ind.* 67, 48 (1948)

IMPRESOS **MOYA**

---

---

TESIS URGENTES EN 24 HRS.

*David Llopex V.*

TRATO DIRECTO

Cuba 88 Desp. 23 Bis  
2do. Piso Col. Centro.

Tels. 712-84-19 de 7 p.m. a 11 p.m.  
512-10-20 de 9 a.m. a 5 p.m.