

00577

3

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
Facultad de Química

2ej

"Contribución al estudio de la permeación de In(III) en membranas líquidas soportadas utilizando D2EHPA como acarreador químico"

Tesis que para optar por el grado de
Maestra en Ciencias Químicas (Química Analítica)

Presenta
Q. Ma^{or} de Lourdes Ballinas Casarrubias.

México, D. F., Agosto de 1998.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

265062



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

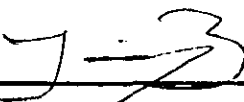
Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

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.

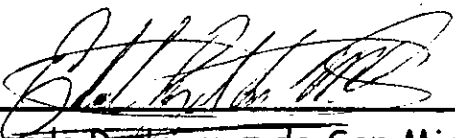
Jurado asignado:

Presidente: Dr. Alain Queré Thorent
Primer Vocal: Dr. Luis Felipe del Castillo Dávila
Secretario: Dr. Joaquín Palacios Alquisira
Primer suplente: M. en C. Guadalupe Pérez Caballero
Segundo Suplente: Dra. Luz Elena Vera Ávila

Sitio donde se desarrolló el tema:
Laboratorio 113
Departamento de Química Analítica
División de Estudios de Posgrado
Facultad de Química
UNAM



Q. Ma. de Lourdes Ballinas Casarrubias
SUSTENTANTE



M. en C. Eduardo Rodríguez de San Miguel Guerrero
ASESOR

A mis padres
Lourdes y Mario
Por ser la expresión más cercana al amor infinito de Dios

A mi esposo
Guillermo
Por la vida que construimos juntos

A mi hijo
Luis Alberto
Por ser la luz de mi camino

AGRADECIMIENTOS

A mis hermanos Mario y Aarón, mi abuelita Ma. Luisa, Abuelita Martha, Tía Martha, Tío Toño, Tía Estela, Leo, Jimi y Tía Chepin; por estar tan cerca de mí.

A mis suegros Tita y Memo; a mis cuñados Mariana y Alex; por hacerme sentir en su familia.

A mis amigos de la vida: Magaly, Rubén, Elena, Javiera, Erik, Blancus, Alex, Alma, Víctor, Lili, Néstor, Guereja, Sergini, Yeyo y Mary; porque la existencia no sería tan excelente sin ustedes.

A Josefina por hablar en el momento preciso y enseñarme tantas cosas.

A mis brodis del Lab.:

Lalo por ser fenomenal

Julio por ser genial

Juan Pablo por ser inigualable

Jeremías por empezar a ser excelente.....

.....del mismo modo que Luiso y Armando, ahí van.

A Mayté por ser una gran amiga.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), por el apoyo económico
brindado para la realización de los estudios de la maestría.

A los miembros del H. jurado por sus observaciones y comentarios al presente
trabajo.

I.	Introducción	
	Membranas; Definición	1
	Membranas; Clasificación	1
	Membranas; Procesos membranales	2
	Membranas líquidas; Origen y desarrollo	6
	Membranas líquidas; Definición	6
	Membranas líquidas; Clasificación	7
	Membranas líquidas soportadas; Recuperación de metales	10
	Membranas líquidas soportadas; D2EHPA como acarreador químico	10
	Membranas líquidas soportadas; Recuperación de Indio	11
	Bibliografía	16
II.	CAPÍTULO 1. Extracción líquido-líquido	
	1. Introducción	21
	2. Desarrollo experimental	23
	2.1 Reactivos y material	
	2.2 Procedimiento experimental	
	2.2.1. Estudio en función del tiempo de la extracción y reextracción de indio (III) y hierro (III).	
	2.2.2. Extracción líquido-líquido de indio (III) y hierro (III)	24
	2.3 Método de análisis	24
	3. Resultados y discusión	25
	3.1 Estudio en función del tiempo de la extracción y reextracción de indio (III) y hierro (III) de medio nitrato, sulfato y cloruro	26
	3.1.1. Extracción	26
	3.1.2 Reextracción	31
	3.2 Estudio de la extracción líquido -líquido de hierro (III) e indio (III)	34

	Indice
4. Conclusiones	49
5. Bibliografía	50
III. CAPÍTULO 2. Membranas líquidas soportadas	
1. Introducción	52
2. Desarrollo experimental	53
2.1 Reactivos y material	53
2.2 Procedimiento	55
2.2.1. Influencia de la velocidad de agitación en la permeación de In(III)	56
2.2.2.1 Influencia de los parámetros químicos. Concentración del anión	56
2.2.2.2. Influencia de los parámetros químicos. Concentración del acarreador (D2EHPA)	56
2.2.2.3. Influencia de los parámetros químicos. Concentración de Fe(III)	57
3. Resultados	57
3.1 Influencia de la velocidad de agitación	63
3.2.1 Influencia de los parámetros químicos. Concentración del anión	65
3.3.2 Influencia de los parámetros químicos. Concentración del acarreador (D2EHPA)	67
3.2.3 Influencia de los parámetros químicos. Concentración de Fe(III)	69
4. Conclusiones	74
5. Bibliografía	75
IV. Apéndices	
Apéndice 1. Diagramas de distribución de las especies, monofásico	76
Apéndice 2. LETAGROP-DISTR	80
Apéndice 3. Diagramas de distribución bifásicos	84
Apéndice 4. Transporte en membranas	87

RESUMEN

En el presente trabajo se pretende analizar el proceso de permeación de indio en función de variables tales como la concentración del acarreador, la naturaleza del medio aniónico y la influencia de un co-ion (Fe(III)) en distintas relaciones molares con respecto al indio.

De manera previa, se realizaron varias experiencias en extracción líquido-líquido con el fin de conocer algunos de los parámetros fundamentales para la implementación del sistema Indio-D2EHPA (ácido bis (2-etilhexil) fosfórico) en las membranas líquidas soportadas (MLS):

- Estudio del por ciento de extracción y reextracción del indio en función del tiempo, en tres medios iónicos (sulfatos, cloruros y nitratos) utilizando al D2EHPA como agente extractante.
- Variación del coeficiente de distribución en función de la concentración de D2EHPA a un pH fijo, datos que fueron alimentados al programa computacional LETAGROP-DISTR. Mediante el análisis de las regresiones multiparámetricas realizadas se seleccionaron los equilibrios químicos probables que se establecen en el proceso extractivo en los tres medio iónicos.
- Estudio de la variación del coeficiente de distribución en función del pH a una concentración de D2EHPA fija. Obtención de las curvas teóricas considerando las especies químicas seleccionadas. Efecto de la naturaleza del medio iónico en la distribución del indio.

De los anteriores estudios se demostró que las velocidades de extracción y reextracción del In(III) y del Fe(III) son distintas en cada uno de los medios iónicos; al igual que las curvas de por ciento de extracción en función del pH. Las especies formadas por Indio y hierro muestran la siguiente composición: $\text{MA}_n(\text{HA})_m$ donde M=cación metálico, HA=D2EHPA.

Una vez caracterizado el proceso extractivo se realizó el estudio de la permeación de indio mediante MLS a través de los siguientes estudios:

- Variación de la permeabilidad en las condiciones de pH determinadas por los estudios de extracción líquido-líquido, en función de la concentración de acarreador para los tres medios iónicos. Se discute a partir de las especies químicas extraídas el efecto del anion en la permeación y se determinan parámetros hidrodinámicos relevantes del proceso.
- Variación de la permeabilidad en función de la concentración de hierro. Se estudia la permeabilidad del hierro en ausencia del indio y se concluye acerca de su comportamiento frente a la membrana. Se analiza el efecto de la concentración de hierro (hasta 100 veces más concentrado que el indio) en la permeabilidad del indio.

De los estudios anteriores se observó que la permeabilidad del In(III) es función del medio iónico. En medio de cloruros es en donde se tiene la máxima emigración para una concentración de D2EHPA entre 0.1-0.3 M.

El Fe(III) solo emigra en medio de cloruros en las condiciones de estudio, en los medios de nitratos y sulfatos no existe permeación.

En presencia de Fe(III) en medio de sulfatos, el In(III) presenta un abatimiento en los valores de permeabilidad. En medio de cloruros la permeabilidad es nula para un medio en el que el Fe(III) se encuentra 100 veces más concentrado que el In(III), mientras que en medio de nitratos en las mismas condiciones la permeabilidad del In(III) es muy similar a la que presenta en ausencia de este ion concomitante.

INTRODUCCIÓN

La ciencia y tecnología de las membranas comenzó a tener un gran auge con el surgimiento de la primera membrana polimérica asimétrica creada por Loeb y Sourirajan en 1960 (1). Es a partir de esta fecha que la membranología encuentra su máxima expansión: existe un progreso significativo en cada una de sus ramas, desde el punto de vista estructural, fenomenológico y empírico.

En la tabla 1 se enlistan algunos de los resultados más significativos dentro del periodo que abarca los años comprendidos entre 1960 y 1980 llamado "época de oro de la membranología" (2).

Actualmente, las membranas sintéticas y los procesos membranales participan de manera significativa en varios campos del conocimiento y desarrollo: Física y Química de los polímeros (3,4), Biología (5), Medicina (6), Fisiología (7) etc.

La membranología ha venido a revolucionar la industria química resolviendo problemas básicamente de separación, en la rama farmacéutica (8), alimenticia (9,10), hidrometalúrgica (11,12,13) y de tratamiento de aguas, tanto de efluentes industriales (14,15,16) como en la obtención de agua potable (3). Del mismo modo ha ampliado las expectativas en el campo de la biotecnología en el desarrollo de reactores bioquímicos principalmente (17).

Membranas, Definición.

Las membranas actúan como interfases regulando la transferencia de masa de manera selectiva, entre dos fases que ellas mismas delimitan. Es por esta razón que una membrana se define como una fase permselectiva homogénea: en estado sólido (no poroso, poroso, microporoso), líquido o de gel; o heterogénea: fluidos (líquidos, gases) embebidos en los poros de un sólido.

Membranas Clasificación

De manera general las membranas se clasifican en dos categorías:

- 1) Membranas sólidas, en las cuales el acarreador¹ se encuentra fijo en una matriz polimérica. Exhiben flujos transmembranales muy bajos y una selectividad pobre hacia los sustratos aunque poseen durabilidad y fuerza estructural.
- 2) Membranas líquidas, en las cuales el acarreador se mueve libremente y muestran en general flujos mayores y mayor selectividad. Las membranas líquidas se clasifican de acuerdo a sus métodos de preparación en :
 - a) Líquidas en bulto.
 - b) Líquidas soportadas en un sólido inerte.
 - c) Líquidas en emulsión

Membranas, Procesos membranales.

Los procesos de separación mediante membranas están determinados por:

- Características físicas, químicas y fisicoquímicas de las especies de interés (tamaño, forma, carga eléctrica, solubilidad, coeficientes de distribución, de difusión, etc.)
- Características físicas, químicas y fisicoquímicas de la membrana. Estructura, tamaño de poro, configuración, constitución, afinidad química hacia solutos y solventes, propiedades dinámicas etc. (ver tablas 2 y 3).
- Fuerza(s) impulsora(s) del proceso: diferencias de potencial químico (gradientes de concentración, temperatura, presión) y/o potencial eléctrico (diferencias de carga eléctrica, potencial eléctrico).

Por tanto, dadas las características de los analitos, es posible seleccionar de acuerdo a criterios de durabilidad, costos, y características intrínsecas, un cierto tipo de membrana para poder llevar a cabo un determinado proceso de separación (ver tabla 4).

¹ El acarreador es una especie química que interactúa de manera reversible con el analito para su transporte facilitado (apéndice 4) a través de la membrana.

Tabla 1. Desarrollo de la membranología en el periodo 1960-1980

Área	Desarrollo	Periodo	Trascendencia
Procesos membranales	OI (ósmosis inversa).	1967-1980	Desalinización y purificación de agua
	Hemodiálisis	1965-1975	Aplicación membranológica en medicina
	ED (electrodiálisis)	1970-1980	Decremento de costos en la producción de NaOH / Cl ₂
	UF (Ultrafiltración)	1972	Control de contaminantes en efluentes
	MF (microfiltración)	1970-1980	Esterilización de soluciones térmicamente sensibles
Métodos analíticos para el estudio de los polímeros	Cromatografía de permeación en gel	1960	Estudios de rutina
	Microscopía de barrido electrónico	1965	Acceso a la morfología coloidal
Estructura química	Membranas homopoliméricas sin celulosa	1963-1980	Resistencia mecánica y térmica superior a las existentes
	Membranas mixtas	1965-1980	Alternativa económica a las membranas copoliméricas
	Polímeros entrecruzados termoplásticos	1970-1980	Membranas híbridas
Estructura física			
	Membranas líquidas inmobilizadas	1970	Membranas líquidas internamente soportadas
Configuración y empaque tamiento	Fibras huecas	1970-1980	La más alta densidad de empaquetamiento
	Espirales	1968	Utilización de las membranas planas a altas presiones

Tabla 2. Características de algunas configuraciones membranales (18)

Características	Laminar	Espiral	Tubular	Fibras huecas
Densidad de empaquetamiento: m^2/m^3	200-400	300-900	150-300	10 000-75000
Flujos característicos: m^3/m^2 día	0.3-1.0	0.3-1.0	0.3-1.0	0.0004-0.1
Densidad de flujo m^3/m^2 día	60-400	90-900	45-300	36-2400
Forma	laminar	ensamble plano espiral	tubular	ensamble tubular
Caída de presión, fase de recuperación	media	media	baja	alta
Caída de presión, fase de alimentación	media	media	alta	baja
Polarización por concentración	alta	media	alta	baja
Tolerancia a sólidos suspendidos	baja-media	media-alta	baja	alta

Tabla 3. Algunos materiales empleados en las membranas poliméricas comerciales (19)

Material	Proceso membranal	Material	Proceso membranal
Acetato de celulosa	mf,uf,oi,d,g	Sulfonas de poliaril eter	mf,uf,d,g
Triacetato de celulosa	mf,uf,ro,g	Oxido de poli(dimetil) fenileno	uf,g
Esteres de celulosa	mf, d	Policarbonato	mf
Celulosa regenerada	mf, uf, d	Poliéster	mf
Gelatina	mf	Politetrafluoroetileno	mf
Poliamida	uf,ro	Fluoruro de polivinilideno	uf,mf
Poliimida	ro	Polipropileno	mf
Polibencilimidazol	ro	Metacrilato de metilo	uf,d
Polibencilimidazolano	ro	Polidimetilsiloxano	g
Poliacrilonitrilo	uf,d	Poli (cloruro de vinilo)	mf,uf

mf=microfiltración, uf=ultrafiltración, ro=ósmosis inversa, d=diálisis g=separación de gases.

Tabla 4. Principales características de los procesos membranales comerciales (20), (21)

Proceso	Objetivo	Naturaleza de las especies retenidas (tamaño)	Naturaleza de las especies transportadas	Fuerza directriz	Mecanismo de transporte	Estado de las fases	Aplicaciones
Permeación de gases	Fases enriquecidas o libres de especies	Macromoléculas a menos que sean muy solubles	Especies pequeñas o muy solubles	Gradiente de presión	Solución-difusión	Gaseoso	Separación de gases de interés industrial.
Pervaporación**	ibid	ibid	Las más solubles, pequeñas, volátiles	Gradiente de concentración y temperatura	Solución-difusión	Origen líquido, permean gases	Separación de mezclas de líquidos orgánicos, Purificación de productos de fermentación
Diálisis	Solución de microsolutos libres de macrosolutos y viceversa	Especies menores a 0.02 micras, en hemodiálisis menores a 0.005	Microsolutos	Gradiente de concentración	Efecto malla, difusión	Líquido	Purificación de sangre, procesamiento de bebidas alimenticias
Electrodialisis	Solución libre de microiones, y viceversa	Co-iones, macroiones, solvente	Microiones	Gradiente de potencial electroquímico	Intercambio iónico	Líquido	Producción de agua ultrapura, Tratamiento de aguas, procesamiento de alimentos, síntesis electroquímica
Ósmosis inversa	Solvente libre de solutos	Especies de 1-10 Å	Solvente	Gradiente de presión osmótica	Flujo capilar/sorción	Líquido	Producción de agua potable, tratamiento de agua de la industria textil del papel, hidrometalúrgica
Ultrafiltración	Solución libre de macro o microsolutos	Especies de 10-200 Å (macrosolutos)	Microsolutos	Gradiente de presión hidrostática	Efecto malla	Líquido	Separación de mezclas orgánicas agua, concentración de licores
Membranas líquidas	Solución enriquecida de especies selectivas	Generalmente no es selectiva a tamaño	Especies afines a la membrana líquida	Gradiente de concentración y/o de pH	Solución-difusión, transporte facilitado	Líquido	Principalmente en la industria hidrometalúrgica
Microfiltración	Solución libre de partículas	Especies de 0.02 a 10 micras	Macrosolutos	Gradiente de presión hidrostática	Efecto malla	Líquido o gas	En general en la industria alimenticia

** En la fase de alimentación el líquido se mantiene a presión atmosférica; se separa una especie en forma de vapor en la fase de recuperación debido a la baja presión en dicha fase.

Membranas líquidas. Origen y desarrollo.

Las membranas líquidas (ML) poseen ventajas sobre las membranas sólidas pues el estado líquido confiere una mayor movilidad a las especies que difunden a través de él, es decir se tienen velocidades de transferencia de masa más grandes en los líquidos que en los sólidos. Este hecho aunado a la selectividad conferida por el uso de acarreadores químicos fue determinante en el desarrollo de las membranas líquidas como tecnología de separación.

En comparación con los métodos tradicionales, como la extracción líquido-líquido, las ML presentan las siguientes ventajas (22,46):

- Reducción en el gasto de solventes orgánicos hasta en un 200%.
- Posibilidad de usar extractantes costosos, por los pequeños volúmenes empleados.
- Procedimiento más simple de escalar ya que las operaciones de extracción y reextracción se producen simultáneamente.
- Reducción de costos en un 40%.
- Altos factores de separación.

Por lo expuesto, en las últimas décadas las ML tuvieron gran aceptación por numerosos grupos alrededor del mundo: Austria (23), Polonia (24), Alemania (25,26), Estados Unidos (27,28,29) y Japón (30) principalmente.

Algunos de los trabajos pioneros en el campo se describen en la tabla 5 al igual que algunas de las primeras aplicaciones a nivel industrial.

Membranas líquidas. Definición.

Al igual que en cualquier proceso membranar convencional las membranas líquidas separan una fase de alimentación de una fase de recuperación. La membrana se encuentra en estado líquido (idealmente no miscible con las dos fases que separa), ya sea soportada en un sólido polimérico inerte (membrana líquida soportada, MLS) o

estabilizada en forma de emulsión mediante un surfactante soluble en el líquido orgánico (membrana líquida de emulsión, MLE).

Las membranas líquidas ofrecen una selectividad superior a la de las membranas sólidas pues es posible emplear acarreadores químicos que interactúan de manera reversible y selectiva con la especie química de interés y la transportan de manera activa o pasiva² (apéndice 4).

Membranas líquidas, Clasificación.

Como se mencionó en el apartado anterior existen básicamente dos tipos de membranas líquidas, las MLS y las MLE. En las últimas el acarreador disuelto en un líquido orgánico, forma la pared de la gota de emulsión separando la solución de alimentación (externa) de la de recuperación (interna). Cuando ha sido extraída la suficiente cantidad de analito, las gotas de emulsión son separadas de la solución de alimentación y el analito se libera al romper las gotas mediante métodos mecánicos. El principal problema de este tipo de membrana es su estabilidad. Idealmente la emulsión debe romperse completamente en la etapa de reextracción y al mismo tiempo ser estable durante la extracción. Lograr este nivel de control puede llegar a ser complicado (39).

Las MLS se forman impregnando o dispersando la solución orgánica de acarreador en el soporte sólido. Algunas de las propiedades de los soportes más empleados se muestran en la tabla 6.

²Transporte activo: Aquel que actúa en contra del gradiente de concentración, acoplado con el flujo de otra especie.

Transporte pasivo: Transporte en favor del gradiente de potencial químico.

Tabla 5. Algunos de los trabajos pioneros en membranas líquidas.

Grupo de trabajo	Tipo de ML	Año	Aplicación	Referencia
N.N. Li para la Cia. Exxon en N.J. USA	Emulsión	1966	Desalinación	31'
	Emulsión	1968	Separación de hidrocarburos	32
E.L. Cussler en Carnegie -Mellon Pittsburgh.	Emulsión	1971	Transporte colina arriba (uphill) de sodio mediado por monesina	33
Bloch y Vofsi en Israel	Membranas líquidas plastificantes	1967	Uso del acetato de celulosa como soporte	34
	MLS	1969	Separación de uranio utilizando ésteres fosfato	35
Baker et al. Springfield Virginia USA	MLS	1977	Separación de cobre de soluciones hidrometalúrgicas	36
W. Ward y W. Robb	MLS	1967	Separación de CO ₂ de O ₂ mediante una membrana de carbonato-bicarbonato	37
Marr et al en Austria	Emulsión	1986	Primera planta piloto utilizando ME para la recuperación de Zn de fluidos hidrometalúrgicos.	38

Tabla 6. Características de algunos de los soportes empleados en MLS.

Membrana	Espesor (micras)	Porosidad (%)	Tamaño de poro promedio	Ref.
Celgard 2400 (a)	25	30	0.02	40
Celgard 2500 (a)	25	45	0.04	41
Celgard k 801 (a)	50	65	0.5	42
Goretex (b)	75	85	0.5	42

(a) polipropileno microporoso (Celanese Corp. Ltd.); (b) politetrafluoroetileno.

Del mismo modo que las MLE, las MLS presentan problemas de estabilidad. Danesi et al señalaron desde sus primeros trabajos (43, 44,45) las posibles causas :

- Pérdida del extractante por solubilidad en los soluciones acuosas.
- Mojado progresivo de los poros del soporte inducido por la disminución de la tensión interfacial agua-disolvente orgánico por la presencia del acarreador.
- Diferencia de presión osmótica entre las fases que puede orillar al transporte de agua.

A pesar de las desventajas que presentan las MLS, numerosos autores se inclinan por ellas en lugar de las MLE (22), pues se emplean menores cantidades de extractante y de disolventes orgánicos (en relación 1-100), y no se tienen problemas de separación de fases pues éstas nunca se mezclan como en el caso de las MLE. Además, el valor conocido de área interfacial hace más accesible su escalamiento a nivel industrial.

Membranas líquidas soportadas. Recuperación de metales.

Las membranas líquidas soportadas han sido empleadas desde un inicio como método de separación de metales, tóxicos y de valor comercial, de diferentes tipos de matrices acuosas (11-16).

El parámetro fundamental es la selección del acarreador químico a utilizar en el proceso. La experiencia que se tiene en operaciones de extracción líquido-líquido muchas veces marca la pauta a seguir en la implementación de alguna especie química como acarreador para las MLS. Por ejemplo, los compuestos macrocíclicos han recibido particular atención en la separación de cationes divalentes y monovalentes dada su efectividad como extractantes de dichas especies. De ellos, los éteres corona, presentan gran selectividad por los iones alcalinos y alcalino-térreos (47). Sin embargo, los compuestos macrocíclicos pueden presentar coeficientes de distribución muy grandes y la etapa de reextracción se vuelve difícil de llevar a cabo. A diferencia de ellos, los acarreadores acíclicos correspondientes presentan constantes de estabilidad menores (del orden de 10^4 veces) (48), por lo que muestran habilidades de transporte superiores.

Membranas líquidas soportadas. D2EHPA como acarreador químico

Dentro de los acarreadores no-cíclicos más empleados en la recuperación de metales se encuentran los compuestos organofosforados y de ellos el más popular es el ácido Bis (2-etil hexil) fosfórico (D2EHPA), figura 1. El D2EHPA es uno de los extractantes más estudiados en los procesos de extracción líquido-líquido (67-82). Su aplicabilidad se debe primordialmente a su alta estabilidad química, baja solubilidad en fase acuosa y bajo costo (50).

A lo largo del desarrollo de la tecnología de las MLS, el D2EHPA ha sido vastamente estudiado y actualmente la "European Federation of Chemical Engineering Working Party on Distillation, Absorption and Extraction" (88) ha recomendado el sistema

Zn/D2EHPA con el objeto de parametrizar y uniformizar los resultados obtenidos y desarrollar nuevos equipos en extracción líquido-líquido. Recientemente esta misma propuesta ha sido analizada también en el campo de las MLS (89).

Algunos de los principales trabajos empleando este acarreador se enlistan en la tabla 7. Sus principales características se enlistan en la tabla 7a. Una exposición más detallada del mecanismo de extracción del D2EHPA se dará en el capítulo 1.

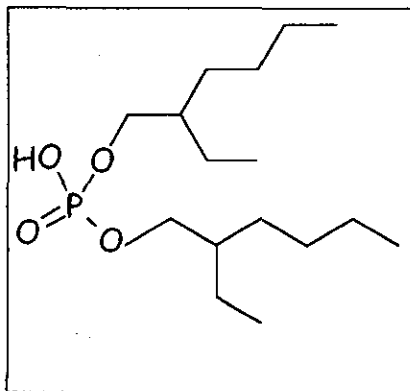


Fig. 1 Estructura del ácido bis (2-etilhexil)fosfórico.

Membranas líquidas soportadas. Recuperación de Indio.

Al utilizar MLS es posible recuperar valores metálicos que se encuentran en muy bajas concentraciones en sus soluciones de origen y en presencia de altas concentraciones de especies concomitantes (86). Esta cualidad hace de las MLS una opción interesante de implementar para la recuperación de metales de existencia reducida en la naturaleza y de alto valor comercial. Tal es el caso de los metales cuya concentración en la naturaleza no rebasa las 0.1 ppm. De estos elementos, el indio presenta gran interés económico por sus aplicaciones principalmente en la industria electrónica para la fabricación de semiconductores (51).

El indio se encuentra a nivel de trazas formando minerales con elementos del grupo II-B y IV-A. El contenido aproximado en algunos de los minerales más importantes se presenta en la tabla 8. Históricamente el indio se ha recuperado casi exclusivamente como un subproducto de la metalurgia del zinc, cobre, plomo y estaño. Como la gran mayoría de los metales raros, el indio se concentra en distintas fases

sólidas (escoria y diferentes intermediarios metálicos) del proceso de obtención o refinación de los metales relacionados con ellos.

Tabla 7^a. Principales características del D2EHPA (90).

Peso molecular	322.4
Composición (porcentaje en peso)	
Acido Bis (2-etilhexil) fosfórico	95-97% *
Acido Mono (2-etilhexil) fosfórico	1.5
Agua	0.01
Apariencia	Líquido claro
Punto de destello	150 °C
Densidad (20°C), (g/cc)	0.952
Viscosidad (20 °C), (CPS)	56
Presión de vapor (mm a 125 ° C)	< 1
Solubilidad en agua (%)	< 0.01
pKa	3.95

*depende de la marca comercial y de la calidad del reactivo.

Tabla 7. Separación de metales mediante MLS utilizando al D2EHPA como acarreador químico.

Metal	SOLUCIÓN DE ALIMENTACIÓN	SOLUCIÓN DE RECUPERACIÓN	Acarreador	REF.
Al(III)	pH 2-3	6N H ₂ SO ₄	D2EHPA/Keroseno	(10)
Co(II)		1M HCl	D2EHPA/CCl ₄	(8)
Sm(III),U(VI)	0.75,1.5, 3M NaNO ₃	0.5M HCl 0.5M Na ₂ CO ₃	D2EHPA/Keroseno TBP	(6)
La(III),Nd(III)	HNO ₃ (pH=1.85)	1M HCl	D2EHPA+polioxietileno -2-oleil-eter/Keroseno	(5)
V(IV)	Na ₂ SO ₄ ,H ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄ ,H ₂ SO ₄	D2EHPA/Keroseno	(23)
Co(II)	0.05M Na ₂ SO ₄	1M H ₂ SO ₄	D2EHPA/Keroseno	(4)
Zn(II)	0.5M (Na,H)SO ₄	0.98M H ₂ SO ₄	D2EHPA/Keroseno	(1)
Sr(III)	0.01M ac.cítrico	2M HNO ₃	D2EHPA/Keroseno	49

Los procesos convencionales de recuperación de indio son bastante complejos y sofisticados. El común denominador de ellos es la lixiviación de las fases sólidas con ácidos concentrados tales como el ácido nítrico, ácido sulfúrico y ácido clorhídrico. En la tabla 9 se han recopilado tres de los procesos reportados para recuperar indio de minerales en alto contenido en zinc, plomo y estaño.

Tabla 8. Contenido de In en algunos minerales (59)

Mineral	Composición	Contenido en In (ppm)
Esfalerita	ZnS	0.5-10 000
Galena	PbS	0.5-100
Calcopirita	CuFeS ₂	0-1500
Enargita	Cu ₃ AsS ₄	0-100
Barnita	Cu ₅ FeS ₄	1-1000
Tetraedrita	Cu ₁₂ Sb ₄ S ₁₃	0.1-160
Corellita	CuS	0-500
Calcocita	Cu ₂ S	0-100
Pirita	FeS ₂	0-50
Estannita	Cu ₂ FeSnS ₄	0-1500
Cassiterita	SnO ₂	0.5-13 500
Wolframita	(Fe,Mn)WO ₄	0-16
Arsenopirita	FeAsS	0.3-20

La extracción líquido-líquido es un método comercializado en la recuperación de indio en Japón y China principalmente. Dowa Mining Co. LTD recupera In y Ga de una refinería de Zinc mediante extracción líquido-líquido con Versatic 10 (63). Toho Zinc Co. Ltd., emplea D2EHPA y TBP como extractantes en la misma separación (64). Nippon Mining Co. Ltd., desarrolló un proceso de recuperación de In empleando el ácido bis(2-etilhexil)fosfínico seguido por la recuperación en medio de cloruros (65).

Tabla 9. Procesos comerciales para la recuperación de indio.

Implementado en:	Matriz	Procesos de separación utilizados	Ref.
Rammelsberg y Bad Grund Alemania	Zn (mayoritario), Tl, Sn, Fe, Cd.	Lixiviación Cementación Electrorefinación	60
Fundidora de Zn-Pb en Trail Canada	Pb(mayoritario), In, Sn, Sb, As, Fe	Electrólisis Tostado	61
Cooper Paas	Sn, In Cu (mayoritario)	Precipitación Cementación Electrorefinación	62

Por otra parte existen varios estudios fundamentales en extracción líquido-líquido como se muestra en la tabla 10.

Tabla 10. Extracción líquido-líquido para la recuperación de In

Medio ácido de origen	Extractante	Ref.
Sulfúrico	D2EHPA	67,68,69
Nítrico	D2EHPA	70,71
Nítrico-perclórico	D2EHPA	72
Sulfúrico	TBP	73
Sulfúrico	D2EHPA+TBP	74
Sulfúrico	Sales de tetraoctil amonio+D2EHPA	75
Clorhídrico	TBP	76-80
Clorhídrico	TOPO	81,82

Con el advenimiento de las membranas líquidas soportadas como tecnología de separación y dadas las características de ellas (discutidas en secciones anteriores), se han reportado en los últimos años, estudios para la implementación de las mismas

en la recuperación de indio de soluciones de origen metalúrgico. Una recopilación de los trabajos publicados se muestra en la tabla no. 11.

Tabla 11. Implementación de las MLS en la recuperación de Indio de soluciones de origen metalúrgico.

Aplicación	Condiciones experimentales	Ref.
Separación de Ga e In en presencia de Zn	Acarreador: ácido 2 bromo decanoico en dodecano, 1.2 y 0.72 M Alimentación: sulfatos totales 0.2 M , Ga: 0.26, In: 0.11, Zn :1.0, Al: 1.0 g/dm ³ Recuperación: 1M ácido sulfúrico	83
Separación de Ga e In en presencia de Zn	Separación de In y Ga de la solución de origen mediante MLE. Recuperación de In: MLS utilizando eter de isopropilo como acarreador Recuperación de Ga: MLS utilizando fosfato de tributilo	84
Separación de Ga e In	Recuperación de In y Ga mediante MLS utilizando ácido 2-bromo decanoico como acarreador. Separación de In mediante MLS utilizando el ácido bis (2,4,4-trimetilpentil)fosfínico, (Cyanex 272).	85
Recuperación de indio	Solución de alimentación: In 0.5, Cu 70, As 3, Zn 12, Fe (III) 2, Sb 0.4, Bi 0.002, ác. Sulfúrico 30 g/L Acarreador: 40% D2EHPA en Escaid 100, soporte tubular Solución de recuperación: 4.5 N NaCl, 0.5 N HCl.	86
Separación In en presencia de Zn	Solución de alimentación: In, In-Al-Zn, In-Zn en concentración de $5 \cdot 10^{-3}$, pH = 3 ajustado con HCl. Solución de recuperación: Cupferron en keroseno ($4 \cdot 10^{-4}$ - $2 \cdot 10^{-3}$ M) Solución de recuperación: ac. clorhídrico, pH=0.5	87

BIBLIOGRAFÍA

- (1) Loeb S., Sourirajan S., *Adv. Chem. Ser.*, 1962,38,117.
- (2) Kesting R. B., *Synthetic Polymeric Membranes*, 2nd ed. Wiley Interscience, N.Y., 1985.
- (3) Push W., Walch A., *Angew Chem Int. Ed. Eng.*, 1982, 21, 650.
- (4) Neogi P., *Plast. Eng.*, 1996,32,173-209.
- (5) Michaelis A. S., *Chem. Eng. Prog.*, 1984, 80,(4),9.
- (6) Knazek R. A., Gullino P. M., Kohler P. O., Dedich R. L., *Science*, 1972,178,65.
- (7) Nakhare S., Vyas S.P., Jain N. K., *East Pharm.*, 1994, 37 (440), 65-70 .
- (8) Hano T., Matsumoto M., *Bio. Ind.*, 1992, 9,(7),42.
- (9) Patnaik P.R., *Biotechnol. Adv.*, 1995, 13(2), 175-208
- (10) Resienger H., Marr R., *Bioforum*, 1992,15(7-8), 234-237
- (11) Lu Gang, Li Dang Shon, Lu Q., *Water Treatment*, 1993, 8(4), 439-446.
- (12) Katakoo ,Takeshi; Nishiki, Tadaaki; Kimura ,Satuchi; *J. Membr. Sci.*, 1989, 46(1), 67-80.
- (13) Zhang Reihua; Wang, Dexian; *Water Tratment*, 1989, 4(2), 165-175.
- (14) Salazar W., Ortiz M. Y., *Irabien Elhuyar*, 1989, 15(1), 50-61.
- (15) Marambi L., *Adv. Chem. Eng. Nucl. Process. Ind*, 1994, 426-432.
- (16) Reis M. T., Carvalho J., *J Membr. Sci.*, 1993, 84(3), 201-204.
- (17) Masule P. A., Kulkain S., *Hind. Antibiot. Bull.*, 1995, 36(3-4), 157-163.
- (18) Leeper S. A.; Stevenson D. H., etal *Membrane Technology and Applications: An assessment no.840009000*, Technical Information Center, Office of Science and Technology, infomation DOE Feb 1984.
- (19) *Encyclopedia of Physical Science and Technology*, Academic Press, 1987, London UK.
- (20) *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Wiley Interscience, 1987, USA.
- (22) Kopp A. , Marr R., *International Chemical Engineering*, 1982,22,(1)44-59
- (23) Kopp A. , Marr R., *Chem. Ing. Tech.*, 1980, 52(5),399.

- (24) Stelmaszck J., *J. Membr. Sci.*, 1983, 14, 1.
- (25) Volkel W., Halwachs W., Schurgerl K., *J. Membr. Sci.*, 1980, 6, 19.
- (26) Volkel W., Halwachs W., Schurgerl K., *J. Membr. Sci.*, 1982, 11,33.
- (27) Chiariza R., Castagnola A. J., Danesi P. R., Horwitz E. P., *J. Membr. Sci.*, 1983, 14, 1.
- (28) Bunge A., L., Noble D. D., *J Membr. Sci.*, 1984, 21, 55.
- (29) Lamb J.P., Brown P. R., Christensen J.J., Bradshaw J. S., Garrick P. G., Izatt R. M., *J Membr Sci*, 1983, 13,89.
- (30) Tsukube H., *Angew Chem Int De Engl*, 1982, 21,304.
- (31) Li N. N., US Patent 3454489 1966.
- (32) Li N. N., Somerset N.J., Separating hydrocarbons with LM US patent 3410 794, 1968.
- (33) Cussler E. L. *AICHE J.*, 1971, 17, 1300.
- (34) Bolch R., Finkesltein,A., Kedem O., Vofsi D., *Ind. Eng. Chem Process Res.*, 1967, 6(2), 231-237.
- (35) Vofsi D., Kedem O., Bloch R., Marian S., *J Inorg. Nucl.*, 1969, 31,2631.
- (36) Babock W. C., Baker P. W., Kelly D. J., Lonsdale H., Ray R. J., Tuttle M.E., Coupled transport membranes for metal separations, Final Report, phases Y and II US Bureau of Mines Technical Report NTIS, No PB 8011430 (May) Springfield, Virginia (1977).
- (37) Draxler J., Furst W., Marr R., *Proc ISEC 86* 1986, 1,1.
- (38) Ward W. J. III., Robb W. L., *Science*, 1967, 156,1481.
- (39) Way J. D., Noble R. D., Flynn T. M., Sluan E. D., *J Membr Sci*, 1982, 12, 239-259.
- (40) Baker R. W., Tuttle M. E., Kelly D. J., *J Membr. Sci.*, 1977, 2, 213, 233.
- (41) Evans D. Y., Duffey M. E., Lee K. H., Cussler E. L., *Colloid Interface Sci. (Proc. Int. conf.) 50th*, NY Ac. Press, 1976, 5, 119-132.

- (42) Langman and Sifniades S. *Hydrometallurgy*, 1978, 3, 153-162.
- (43) Danesi P. R., *Sep. Sci. and Technol.*, 1984-85, 19 (11 and 12), 857-894
- (44) Danesi P. R., and Rickert P. G., *Solv Extr. Ion Exch.*, 4, 149, 1986
- (45) Danesi P. R., Retchey Y.L., Rickert P. G., *J Membr. Sci.*, 1987, 31, 1117
- (46) Noble R., Way S. D., Application of liquid membranes technique in Hinze W. L. and Armstrong D. W., Eds *ordered media in chemical separations ACS Symp. Series 342*, Am. Chem. Cos. Washington, 1987.
- (47) Lehn, J. M., *Supramolecular Chemistry: Scope and perspectives*, *Angew. chem. Int. De. Engl.*, 1989, 27, 89.
- (48) Izatt R. W., Bradshaw J. S., Nielsen, S. A., Lamb J. D., Christensen J. J., *Chem Rev*, 1985, 85, 271.
- (49) Chaudry M. A., Noor U., *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 1994, 185(2), 369.
- (50) Jhonston B. E., *Chem Ind.*, 1988, 656-660.
- (51) B. G. Hunt C. E., T, White, R. A. King, *Can Min. Met. Bull*, 1959, 52, 359.
- (59) Roskill: *The Economics of Indium 4th. de.* 1987, Roskill Information Services Ltd.
- (60) Kleiner R., *Min. Mag.*, 1950, 83, 146.
- (61) Milner E. F., Van Beek, *24 th. Annual Conference of Metallurgists of Metallurgical soc. of CIM*, Vancouver, August 1985.
- (62) Halsall P., *Trans. Inst. Min. Metall. Sect.* 1988, c97, 93.
- (63) Abe H., *J. Min. Metall. Inst. Jpn.*, 1982, 98, 561.565.
- (64) Yamaguchi K., Tomii K., *J. Min. Metall. Inst. Jpn.*, 1980, 96, 257-258..
- (65) Nippon Mining Co., Ltd, *Selective extraction of indium*, Japanese Patent (Kokai) 55-148, 737, 1980.
- (66) Nippon Mining Co., Ltd, *Back extraction of indium*, Japanese Patent (Kokai) 58-60, 619, 1980.
- (67) Wang J., Yang W., Feng I., Zhang L. *Shanxi Daxue Xuebao, Ziran Kexueban*, 1992, 14(4), 385

- (68) Pashkiv G. L., Mikhnev A. D., Komakova L. P., Kulenova N. A. *Tsvetn. Met.* 1992, 2,44.
- (69) Zhou T., Zhong X., Zheng L., *JOM*, 1989,41(6),36.
- (70) Kikuchi, Shoji, Kamagami, Saburo., *Proc. Symp. Solvent Extr.*, 1983, 177
- (71) Inoue K., Baba I., Kasuhari I., *Hydrometallurgy*, 1988,19,393-399.
- (72) Zhou, Dehai, Sichuan Daxue, *Ziran Kexueban*,1991,31(4),489
- (73) Rickelton, W. A., *Can. Pat. Appl. CA 2077601*, (cl c 22B3/38),5, Mar 1994, 18.
- (74) Nikov B., Stojanov P., Stojadinovic T., *Hydrometall*, 94, *Pap. Int. Symp.*, 1994, 1153.
- (75) Pashkov G. L., Stoyanov E. S., Kulenova, N. A., *Zh. Neorg. Khim.*, 1991, 35(59), 1321.
- (76) Ishimori T., Watanabe and Nakamura E., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*,1960,33,636.
- (77) Golinski M. *Proc. Int. Solvent Extr. Conf.. (ISECTI)*, vol 1, Society Chemical Industry, London, 1971, 603.
- (78) De A. K., Sen A. K., *Talanta*, 1967,14,629.
- (79) Navratil O., Meindl J., Kos J., *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 1981,46,1906
- (80) Fossi P., Quesne I. L., Procédé de Traitement Hydrométallurgique d'une solution de chlorure d'indium, *Fr. Pat. Appl. 2 623 522 A1* (1989)
- (81) Bao C., Li, D., Chou, J., *Wuji Huaxue*, 1987,31,16
- (82) (79)
- (83) Teramoto, M., Kariya, A., Yonehara, T., Tokunaga, M., *Hydrometallurgy*, 1993, 33,1-15.
- (84) Hosawa, M., Imaich, N., Tsukada, T., *Kenkyu Hokokw-Asahi Garasu Zardan*, 1991, 51,101.
- (85) Guerreiro R, Meregail L., Zhang X., *Hydrometallurgy*, 1989,20,69.
- (86) Okushita H., Shimidzu T., *Bull. Chem Soc. Jpn.*, 1990,63,920.

Objetivo general.

- Estudiar la permeación del indio a través del sistema de membrana líquida soportada utilizando D2EHPA como acarreador químico.

Objetivos particulares.

- Evaluación de la capacidad del D2EHPA como agente extractante para el indio (III) y el hierro (III) en presencia de aniones tales como el cloruro, sulfato y nitrato.
- Análisis de la influencia del tiempo de agitación en los procesos de extracción y reextracción de indio y hierro.
- Obtención de las curvas de extracción en función del pH de la fase acuosa y de la concentración de D2EHPA a un valor de pH determinado para ambos cationes. Caracterización de los equilibrios de extracción líquido-líquido utilizando el programa de cálculo LETAGROP-DISTR para refinar los resultados experimentales.
- Implementación del sistema extractivo y reextractivo en las membranas líquidas soportadas utilizando D2EHPA como acarreador químico y con base en los resultados obtenidos mediante extracción líquido-líquido.
- Estudio de la influencia del medio iónico: Naturaleza de los aniones presentes tales como cloruro, sulfato y nitrato, y de altas concentraciones de un metal concomitante como el hierro (III) en la permeación de indio (III).

CAPÍTULO 1
Extracción líquido-líquido

1.Introducción.

Dado que las membranas líquidas soportadas conjuntan en una sola etapa las operaciones de extracción y reextracción, es necesario caracterizar dichos procesos fisicoquímicos en etapas previas a la implementación del sistema extractivo en las MLS. Es por tanto de gran importancia determinar las condiciones experimentales en las que se extrae y reextrae cuantitativamente la especie metálica de interés, así como comprender la química de los equilibrios que se suscitan.

Existen pocas investigaciones fundamentales sobre la extracción de indio (III) utilizando ácidos organofosforados. El D2EHPA es el más estudiado para la recuperación de indio de diferentes medios ácidos (sulfúrico, nítrico, perclórico) (1-8). De ellos es posible inferir que la capacidad extractiva del D2EHPA depende de varios parámetros de los cuales los que más se enfatizan son la naturaleza del medio ácido y la proporción metal-extractante.

Inoue (9) realizó un estudio sobre la extracción de indio en medio nítrico a diferentes valores de pH. De ahí se observa que a medida que se incrementa la concentración de extractante (el intervalo de estudio fue de 0.11 a 0.7 mol /dm³(M)) la extracción es más cuantitativa hacia medios más ácidos. Para 0.1 M de D2EHPA a una concentración de 0.5 M de H⁺ se extrae 1% de indio, mientras que para una concentración de D2EHPA de 0.7 M en las mismas condiciones la extracción es del 100%.

Por otra parte, Sato (10) realizó un estudio de la extracción de In(III) de medio nítrico y sulfúrico con D2EHPA. Sus estudios reafirman los resultados obtenidos por Inoue para 0.1 de D2EHPA y 0.005 M de In(III) y además observa como la extracción de indio de medio sulfúrico es más cuantitativa a una concentración de 0.1 M de D2EHPA que en el medio nítrico.

De este modo es posible deducir que el D2EHPA tendrá un capacidad extractiva distinta dependiendo del medio iónico en el que se encuentre el metal presente.

El hierro es uno de los principales interferentes en la recuperación de metales traza como el indio (11). El hierro es extraído cuantitativamente por el D2EHPA de diferentes medios ácidos (clorhídrico, sulfúrico). Su extracción en función del pH, varía de manera muy similar a la del indio (12). Sin embargo, su cinética de extracción y reextracción suele ser lenta en comparación con la de otros metales (13).

Matsuyama et al. estudiaron la cinética de extracción del hierro en ácido fosfórico utilizando D2EHPA en benceno. Encontraron que tanto el proceso de extracción como el de reextracción está limitado por la formación y disociación del complejo extraído en la interfase (14).

Por otra lado, Yu y Chen (15) estudiaron la reextracción de Fe(III) extraído con D2EHPA en keroseno en función de la concentración de ácido sulfúrico empleado para la operación de reextracción. Encontraron que el rendimiento de extracción depende de la forma en que este cation ha sido extraído; es decir cuando el Fe es extraído de soluciones con pH entre 1.5 y 2.5 su reextracción es cuantitativa usando ácido sulfúrico diluido, mientras que si se extrae de pH menores a uno, se requieren altas concentraciones de ácido sulfúrico para lograr la reextracción. Ellos lo explican en términos de de las concentraciones interfaciales de los aniones y de H^+ .

Dadas las características anteriores, se han propuesto esquemas de separación cinéticos en los que se logra separar un metal traza en presencia de altas concentraciones de hierro (16). Es decir, se aprovechan los parámetros cinéticos del proceso extractivo para la recuperación de metales que se encuentran en baja proporción como el indio.

2. Desarrollo experimental

2.1 Reactivos y material

Se prepararon tres soluciones de reserva de cada catión (Fe (III), In(III)) partiendo de la sal correspondiente o bien del óxido del metal. Para la solución de cloruro de indio (Aldrich, 99.99%) $1E-2$ M se pesó la cantidad calculada y se disolvió en ácido clorhídrico. En el caso de indio en medio sulfato y nitrato se empleó el óxido de indio (Aldrich, 99.99%) y se disolvió en el ácido correspondiente.

Para las soluciones de hierro se utilizaron las sales correspondientes al medio ácido: sulfato de hierro (R.A), nitrato de hierro hexahidratado (R.A.) y cloruro de hierro (R.A), Merck. El extractante, D2EHPA (Aldrich, 97%) se pesó en la cantidad apropiada y se diluyó en keroseno (PEMEX). La fuerza iónica se ajustó con perclorato de sodio (Aldrich).

Se emplearon embudos de separación de pyrex de 125 mL y un agitador mecánico Burrel Inc.

2.2 Procedimiento experimental

2.2.1 Estudio en función del tiempo de la extracción y reextracción de indio y hierro.

Dada la discrepancia que existe en la literatura en cuanto al tiempo necesario para realizar la extracción de indio y hierro con D2EHPA (9,10), y con el fin de optimizar las condiciones experimentales, se realizó un estudio en función del tiempo en los tres medios de estudio para cada catión.

El tiempo de agitación se varió usando el agitador mecánico. Se partió de un volumen igual a 50 mL para cada una de las fases, acuosa y orgánica, y se fueron tomando alícuotas a determinados intervalos de tiempo de tal modo que siempre se mantuviera la relación $V_{ac}=V_{org}$. La concentración de metal que se empleó fue de $1E-4$ M, y de D2EHPA de 0.005 M. Los valores de pH de trabajo se fijaron de acuerdo a los

resultados reportados por Vargas (12) en los medios sulfato y cloruro¹. En el caso del medio nitrato se realizó una primera aproximación, conociendo la curva de extracción en función del pH a un tiempo de 2 minutos de agitación, empleado en estudios anteriores en la extracción de cationes metálicos con D2EHPA (12).

En el caso de la reextracción, se emplearon las fases orgánicas obtenidas tras haberse efectuado los experimentos de extracción y se pusieron en contacto de inmediato con soluciones del ácido correspondiente al medio en concentración 1M.

2.2.2 Extracción líquido-líquido de indio y hierro.

Se realizaron las extracciones en función del pH, sin añadir ningún amortiguador, de soluciones de concentración $1E-4$ M del metal de estudio y al tiempo determinado por los experimentos anteriores. El pH de las soluciones se determinó mediante valoraciones ácido base con sosa normalizada, en los casos donde su valor era menor a uno. La concentración de D2EHPA fue de 0.005 M.

Del mismo modo se varió la concentración de D2EHPA en el intervalo de 0.001-0.075M a pH constante y definido por las curvas obtenidas de %E vs. pH. La concentración de metal empleada fue de $1E-4$ M. Todas las experiencias anteriores se efectuaron por triplicado. El valor considerado fue el promedio y se calcularon los intervalos de

confianza (IC) como: $IC = \frac{t^* s}{\sqrt{n}}$ donde t: t student, s: desviación estándar y n:

número de réplicas.

2.3 Método de análisis

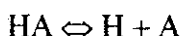
Las especies Fe(III) e In(III) fueron monitoreadas mediante espectrometría de absorción atómica electrotrémica y de flama, de acuerdo a los niveles de concentración en solución. Las condiciones del análisis se presentan en el apéndice 5.

¹ El referirse a un medio nitrato, sulfato o cloruro, significa que el pH ha sido regulado ya sea con ácido nítrico, sulfúrico o clorhídrico según sea el caso.

3. Resultados y Discusión

Los sistemas de extracción a estudiar son sistemas heterogéneos agua-keroseno. En la fase acuosa se encuentra la especie metálica M^{n+} capaz de formar complejos del tipo $M(OH)_j$ y ML_j con los ligantes L_j . La fase orgánica está compuesta únicamente por la solución del extractante (D2EHPA), inicialmente.

El D2EHPA (HA) es un extractante que presenta propiedades ácido-base en agua:



cuya constante de acidez es (24):

$$K_a = \frac{[H][A]}{[HA]} = 0.053$$

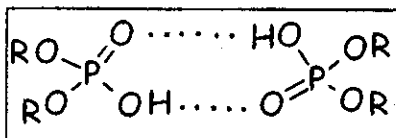
Se distribuye entre la fase orgánica y la fase acuosa, la barra indica fase orgánica:



La constante de distribución en keroseno es (24):

$$K_d = \frac{\overline{HA}}{HA} = 2.8 \text{ E}+4$$

Es bien conocido que el D2EHPA dimeriza en disolventes de baja polaridad, como se esquematiza a continuación:



Esquema. 1 Dímero del ácido bis-2etilhexil fosfórico, R=2 etil-hexilo.

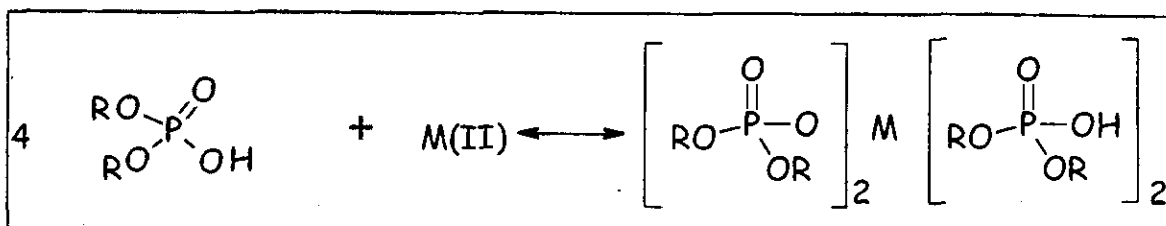
El equilibrio de dimerización se representa por:



La constante que caracteriza el equilibrio en keroseno es (24):

$$K_{dim} = \frac{\overline{(HA)_2}}{(\overline{HA})^2} = 3.8 \text{ E}+5$$

Por tanto el D2EHPA puede existir como monómero y anión en fase acuosa, y como dímero en fase orgánica; predominando éste último en un amplio intervalo de pL y de pH como se puede observar en los diagramas de distribución del D2EHPA en el apéndice 1. El proceso de extracción ocurre generalmente a nivel de la interfase. En cuanto al mecanismo de extracción del D2EHPA, Preston y colaboradores (17), determinaron que se trata de una quelación aunada a una coordinación con especies no protonadas del D2EHPA de tal foma que:



Esquema 2. Extracción del catión metálico M(II) por el D2EHPA, R=2 etil-hexilo.

3.1 Estudio en función del tiempo de la extracción y reextracción de indio y hierro de medio nitrato, sulfato y cloruro.

3.1.1. Extracción

Existen numerosos estudios de la cinética y mecanismos de reacción de la extracción de metales mediante extractantes organofosforados, principalmente con el D2EHPA (18,19). De dichos estudios se ha concluído que la actividad interfacial del extractante es uno de los parámetros fundamentales en el mecanismo de extracción (20).

Dada la naturaleza ambifílica del extractante, existe una orientación preferencial de sus grupos funcionales en la interfase. Cuando un extractante es un buen surfactante y presenta una solubilidad baja en fase acuosa como el D2EHPA (21), existe una gran probabilidad de que se lleven a cabo las reacciones entre los iones acuosos y las especies orgánicas en la interfase. Experimentalmente se ha observado que una gran cantidad de extractantes (incluyendo los ácidos alquil-fosfóricos)

presentan interfases saturadas con moléculas de extractante cuando la concentración en el seno de la fase orgánica es mayor a 0.001 M. Por lo que es muy probable tener estas condiciones en el rango de concentraciones que se usó en los diferentes experimentos realizados.

Por otro lado, la cinética del proceso de extracción líquido-líquido es función de la velocidad de las reacciones químicas que ocurren en el sistema y de la velocidad de difusión de las especies en la fase acuosa, la región interfacial y la fase orgánica. La diferencia de la cinética en las reacciones químicas se debe a que ocurren cambios químicos drásticos en el ambiente de las especies de como se encuentran en la fase acuosa a como son extraídas. En el caso de la extracción de iones metálicos, la composición de la esfera de coordinación cambia ya sea por la formación de complejos con el agente complejante, o por el reemplazamiento de las moléculas de solvatación por moléculas de mayor carácter lipofílico en la fase orgánica principalmente. En ocasiones la reacción de reemplazo de las moléculas de hidratación es tan lenta (menor a 1000 s^{-1}) que suele ser el paso determinante en la cinética del proceso, al grado de competir contra la velocidad de difusión de la especie en la película interfacial. En cuanto a la cinética de reemplazo del agua de hidratación del indio se sabe que por lo menos es 100 veces más rápida que la que presenta el hierro (22).

En el desplazamiento de ligantes de los complejos metálicos se conocen muy pocas generalizaciones puesto que el mecanismo de reacción suele ser específico para cada uno de los procesos extractivos. Sin embargo, experimentalmente se ha observado que en reacciones en fase acuosa, la variación de la velocidad de reacción con la naturaleza del ligante correlaciona bien con la variación en la estabilidad termodinámica del complejo acuoso. Por tanto complejos que son termodinámicamente muy estables suelen extraerse más lentamente.

En el caso de la extracción de In(III) con D2EHPA, se observó que en presencia de cloruros la reacción es mucho más lenta (por lo menos 100 minutos de

agitación), mientras que en los otros dos medios se tienen cinéticas rápidas, alcanzando el equilibrio en dos minutos de agitación (fig. 1).

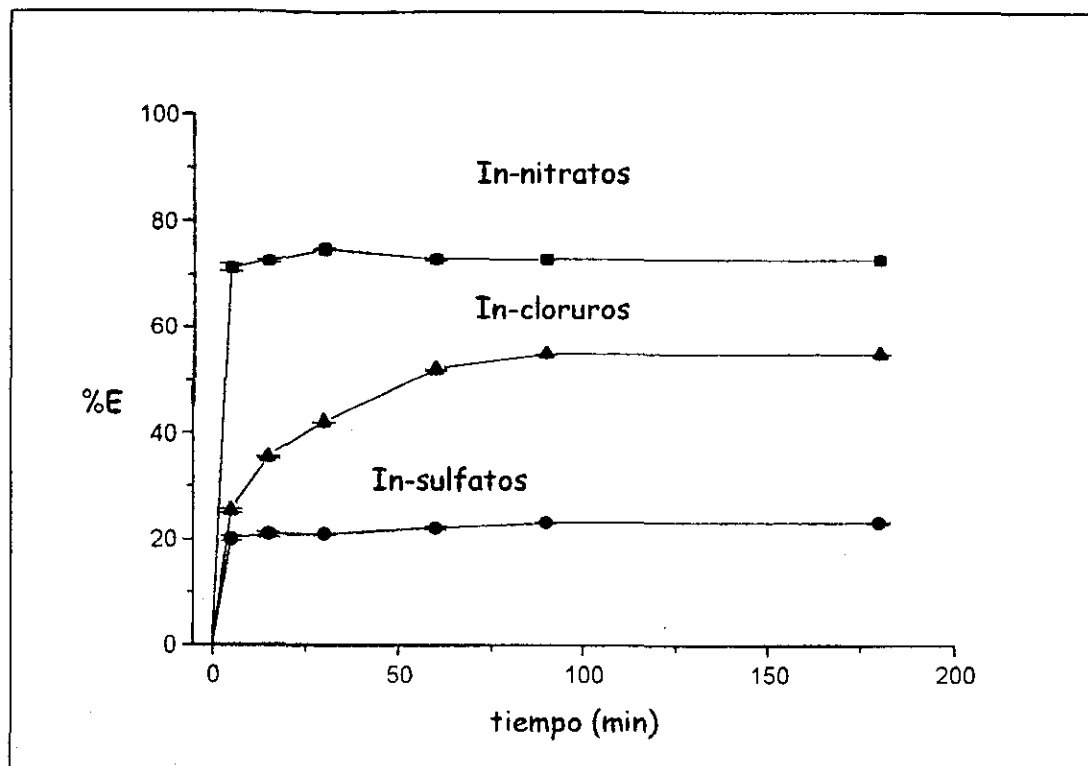


Fig. 1 Estudio en función del tiempo del porcentaje de extracción de In (III) en medio cloruro, nitrato y sulfato en los que la fuerza iónica se ha fijado con perclorato de sodio de tal forma que $I=0.1$. La concentración de indio es de $1 \text{ E-}4 \text{ M}$, $\text{D2EHPA}=0.005 \text{ M}$; pH fase acuosa: 1 cloruros, 0.5 sulfatos y nitratos.

Es posible explicar este comportamiento con base en las especies químicas que podrían participar en el proceso extractivo. De acuerdo a los diagramas de distribución de especies en fase acuosa (apéndice 1), es posible predecir que especies químicas se encuentran presentes a un valor de pH y pL determinado. Para las condiciones en las que se realizaron los experimentos de velocidad de extracción, se tiene que el indio se encuentra sin complejar en un 50% para el medio de sulfatos y de nitratos, mientras que en medio de cloruros el indio se encuentra completamente acomplejado por el ligante: formando las especies InCl , InCl_2 e InCl_3 en disolución. Por consiguiente es probable que sea este factor el que éste ocasionado que en medio

cloruros el indio se extraiga más lentamente, las especies que intervienen en el equilibrio de extracción son más estables en este medio que en medio de nitratos y de sulfatos.

Por otra parte, los resultados obtenidos para la extracción de hierro en los tres medios de estudio se muestran en la figura 2.

Como se observa también en este caso, la cinética es dependiente del anión presente en el medio. Cuando el hierro se encuentra en presencia de sulfatos y cloruros, el equilibrio se alcanza en dos minutos de agitación. En tanto que en medio de nitratos la cinética es más lenta y el equilibrio se alcanza hasta los noventa minutos de agitación.

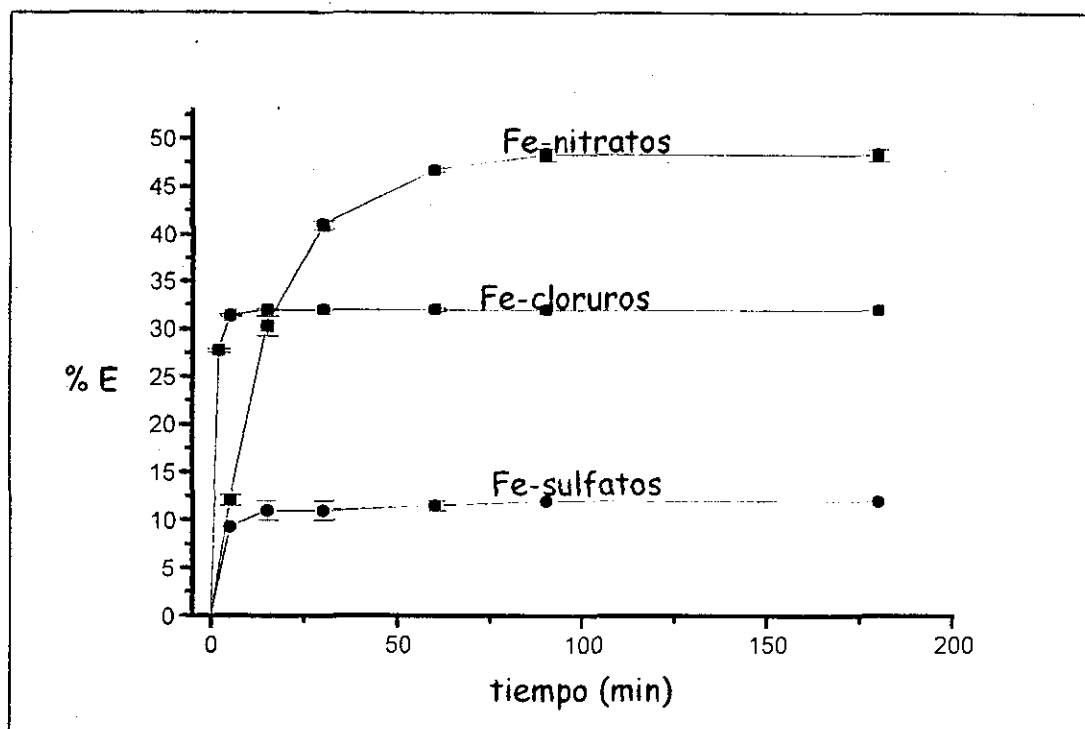
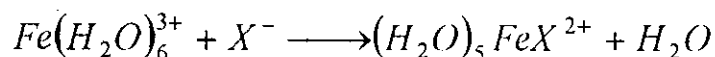


Fig 2. Estudio en función del tiempo del porcentaje de extracción de Fe (III) en medio cloruros, nitrato y sulfato en los que la fuerza iónica $I=0.1$, ajustada con perclorato. La concentración de hierro es de $1 \text{ E-}4 \text{ M}$, $\text{D2EHPA}= 0.005 \text{ M}$; pH fase acuosa: nitratos y cloruros 0.5, sulfatos 1.0.

La extracción del hierro suele estar limitada por la velocidad de reemplazo de las moléculas de hidratación del cation en fase acuosa. En 1971 Roddy y colaboradores (23) realizaron un estudio exhaustivo de la cinética de extracción del hierro (III) en medio perclórico con D2EHPA disuelto en n-octano. Ellos concluyeron que ni la reacción en fase homogénea ni el fenómeno de difusión son los pasos determinantes en la velocidad de la reacción. El proceso se encuentra controlado por las reacciones químicas en la interfase, para la formación del complejo $FeA_3(HA)_3$ en fase orgánica, debido al lento reemplazamiento del agua de hidratación del $Fe(III)$.

Del mismo modo, Roddy y colaboradores reportaron que la extracción de $Fe(III)$ se ve acelerada con la presencia de cloruro, o alguna otra especie capaz de fijar iones H^+ , como el sulfato, pues forma especies que reaccionan más rápidamente con el extractante:



Por tanto, la velocidad de extracción dependerá de las especies que forme el hierro en cada uno de los medios. De los diagramas de predominio (apéndice 1) se observa que en presencia de nitratos el hierro casi no se encuentra acomplejado (predomina el $Fe(III)$ en un 90%, $pH=0.5$) por consiguiente, la reacción es más lenta (90 min) que en medio de cloruros y sulfatos donde por lo menos el 50% del hierro se encuentra formando complejos con los aniones.

Para expresar el grado de separación que puede obtenerse como una función del tiempo, es conveniente introducir un parámetro de separación cinético St , definido como la razón de concentraciones de los dos metales en la fase orgánica, \bar{A} y \bar{B} , a un tiempo t , entre la razón de concentraciones iniciales de los dos metales, A y B , en la fase acuosa (16):

$$St = \frac{\bar{A}_t * B}{A * \bar{B}_t}$$

Se calculó dicho factor para la separación de indio (A) de hierro (B) en función del tiempo. Como puede constatarse en la fig. 3 en medio de sulfatos se tiene el mayor factor de separación, de 10 a $\text{pH}=1$.² En el medio de nitrato, la separación antes de alcanzar el equilibrio es mayor donde $St=6$ ($\text{pH}=0.5$). En medio de cloruro es de 0.7 a $\text{pH}=1$ en el equilibrio y disminuye a tiempos menores. Por tanto el factor de separación decrece en el siguiente orden: Sulfatos, nitratos, cloruros; y para medio de nitratos el tiempo es determinante.

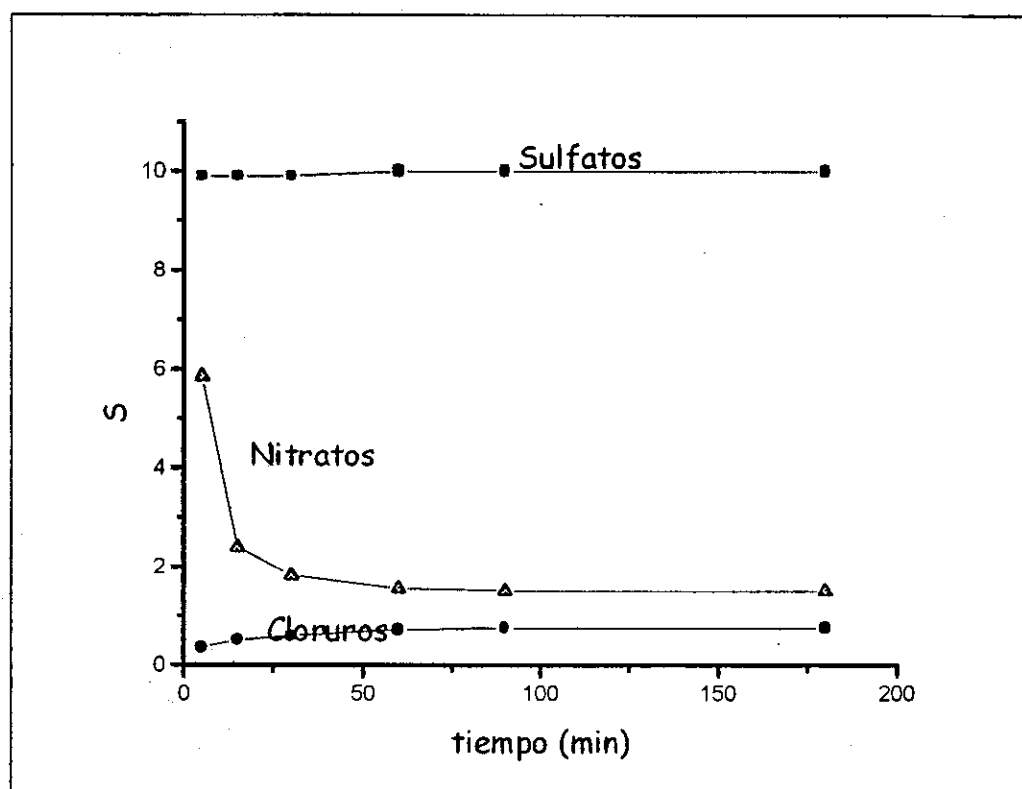


Fig 3. Factor de separación cinético de In/Fe en los tres medios de estudio. Las concentraciones de los metales son de $1 \text{ E-}4 \text{ M}$. $\text{D2EHPA}= 0.005 \text{ M}$, $I=0.1$, pH fases acuosa: 0.5 nitratos, 1 sulfatos y cloruros.

3.1.2. Reextracción

Para el estudio de la variación del porcentaje de reextracción en función del tiempo de agitación, se utilizaron las fases orgánicas del estudio de extracción y se

² Se realizó una experiencia por duplicado de indio en medio sulfatos a $\text{pH}=1$, $\%E=100$ y de

trataron con los ácidos correspondientes en una concentración de 1M. Los resultados obtenidos para cada uno de los cationes se muestran en las figuras 4 y 5. Como se observa, la velocidad de reextracción depende también de cada uno de los medios iónicos. El indio se reextrae cuantitativamente (>90%) en los tres medios aunque en presencia de sulfatos el equilibrio se alcanza más lentamente. La reextracción de hierro no es tan cuantitativa (50-80%), y en presencia de nitratos la reacción es más lenta.

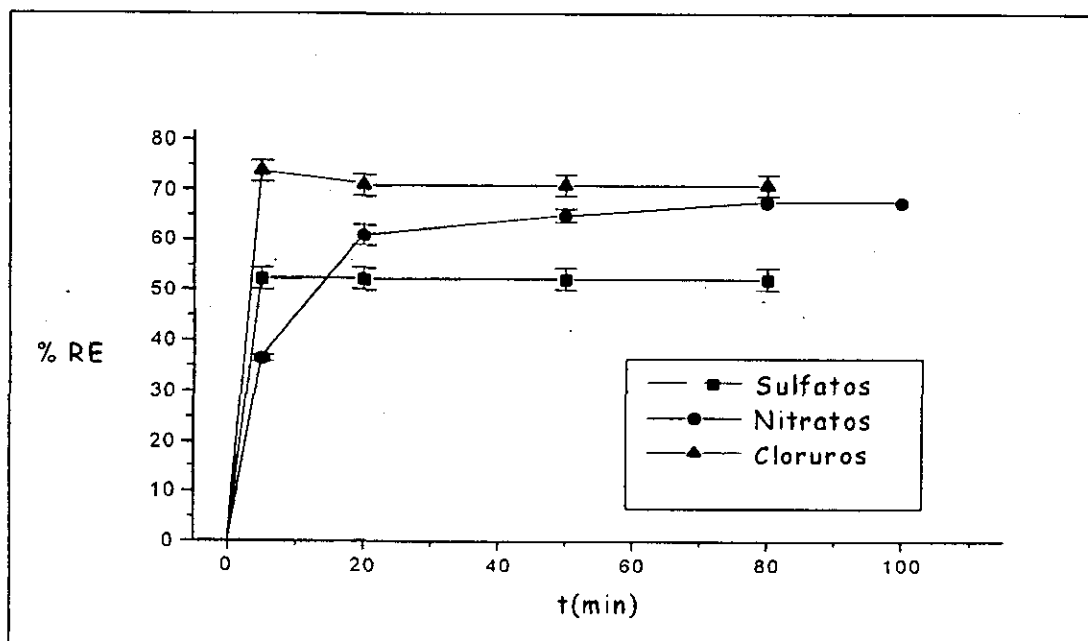


Fig. 4 Variación del porcentaje de reextracción para el Fe(III) en función del tiempo de agitación. $Fe=1E-4M$, $D2EHPA=0.005 M$. Reextracción con los ácidos correspondientes a una concentración de 1M.

La reextracción ocurre generalmente en la interfase entre la fase orgánica y acuosa como en el caso de la extracción. El ácido utilizado para la reextracción transfiere iones hidrógeno al anión del D2EHPA y al mismo tiempo los aniones del ácido forman complejos con el metal en la interfase, transfiriéndose así a la fase acuosa. Por tanto, las concentraciones en la interfase, las condiciones en que se encuentran las especies (grado de solvatación) y la estabilidad de las especies que se forman en fase acuosa contribuyen a la complejidad del proceso de reextracción. Yu y Chen (15) explican el

hierro en medio cloruros a $pH=1$ donde $\%E=70$.

comportamiento del sistema reextractivo del hierro con base en las concentraciones interfaciales de las especies involucradas en la reacción. Dado que el anion sulfato se encuentra muy hidratado, su concentración interfacial es pequeña y por consiguiente se necesitan altas concentraciones de sulfato para tener una reextracción cuantitativa.

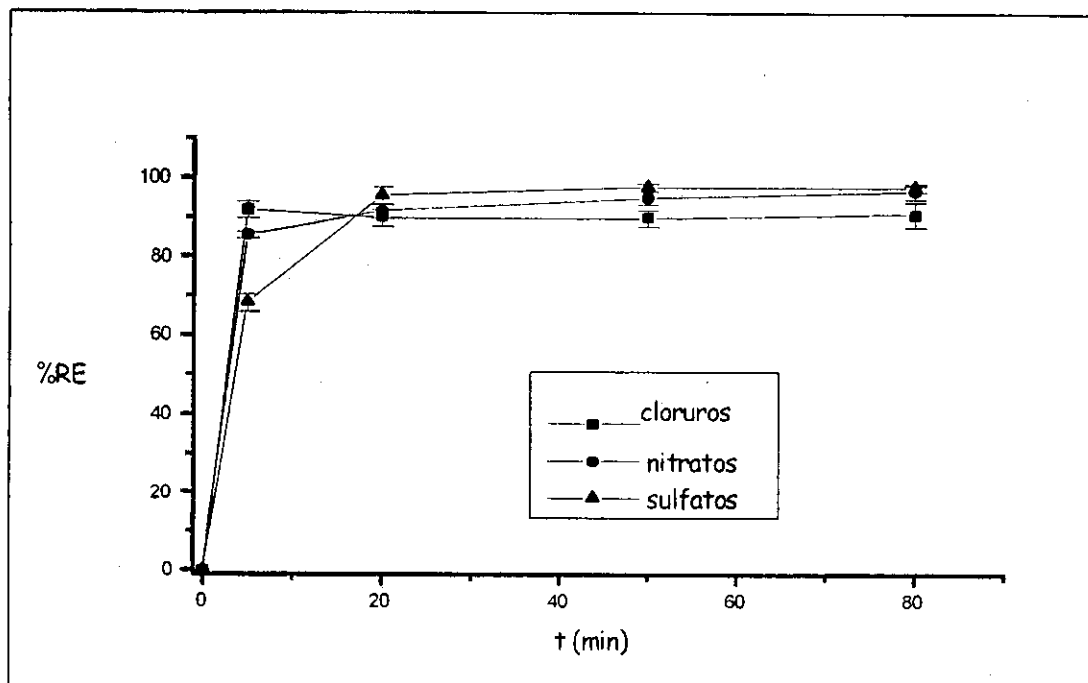
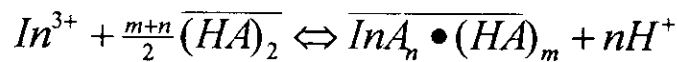


Fig. 5 Variación del porcentaje de reextracción para el In(III) en función del tiempo de agitación. $In=1E-4M$, $D2EHPA=0.005 M$. Reextracción con los ácidos correspondientes a una concentración de $1M$.

Puesto que uno de los objetivos del presente estudio es la determinación de las condiciones en las cuales se tenga una extracción y reextracción cuantitativa para el indio, no se realizaron más experimentos en relación a la reextracción del hierro con el fin de explicar con más profundidad dicho proceso.

3.2 Estudio de la extracción líquido-líquido de hierro e indio utilizando D2EHPA disuelto en keroseno como agente extractante.

Las especies que forma el D2EHPA (HA), con los cationes metálicos son del tipo $\overline{MA_n \cdot (HA)_m}$. El equilibrio que se establece con el indio, al suponer que todo el D2EHPA se encuentra en forma de dímero y en fase orgánica (apéndice 1), queda descrito por:



y la constante de extracción es por consiguiente.

$$K_{ex} = \frac{[\overline{InA_n(HA)_m}][H^+]^n}{[In^{3+}][\overline{(HA)_2}]^{\frac{m+n}{2}}} \dots\dots\dots(1)$$

El cociente de distribución de la especie metálica en ambas fases se define por:

$$D = \frac{[M_{TOT}]}{[M_{TOT}]} = \frac{[M_{TOT}]}{[M^{n+}] * \alpha_{M(OH,L...)}} \dots\dots\dots(2)$$

donde: $\alpha_{M(OH,L...)} = 1 + \sum_{i=1}^N \beta_{L_j} (L_j)^i + \sum_{i=1}^M \beta_{OH_i} (OH)^i \dots\dots\dots(3)$

Si se considera que existe un solo equilibrio de extracción, $\overline{InA_n \cdot (HA)_m}$ predomina en fase orgánica. Por tanto se puede sustituir Kex (1) en la expresión del cociente de distribución (2) y aplicando logaritmos:

$$\log D = \log K_{ex} + \frac{m+n}{2} \log \overline{(HA)_2} + n pH - \log \alpha_{M(OH,L...)} \dots\dots\dots(4)$$

Si se realiza un estudio a pH constante variando la concentración de extractante, se obtiene una línea recta (y=a+bx) con las siguientes características:

y= log D; x= log $\overline{(HA)_2}$

a= log Kex + n pH- log α ; b= (m+n)/2;

Del mismo modo si se realiza un estudio a concentración de extractante constante y variando el pH:

y= log D; x= pH

$$a = \log K_{ex} + (m+n)/2 \log \overline{(HA)}_2 - \log \alpha; \quad b = n;$$

Por tanto de manera gráfica es posible conocer la constante de extracción (condicionada a una fuerza iónica determinada), así como la estequiometría de la especie extraída. Las curvas obtenidas en el estudio de la variación del coeficiente de distribución en función de la concentración de extractante para los medios cloruro, nitrato y sulfato se presentan en las figuras 6-11.

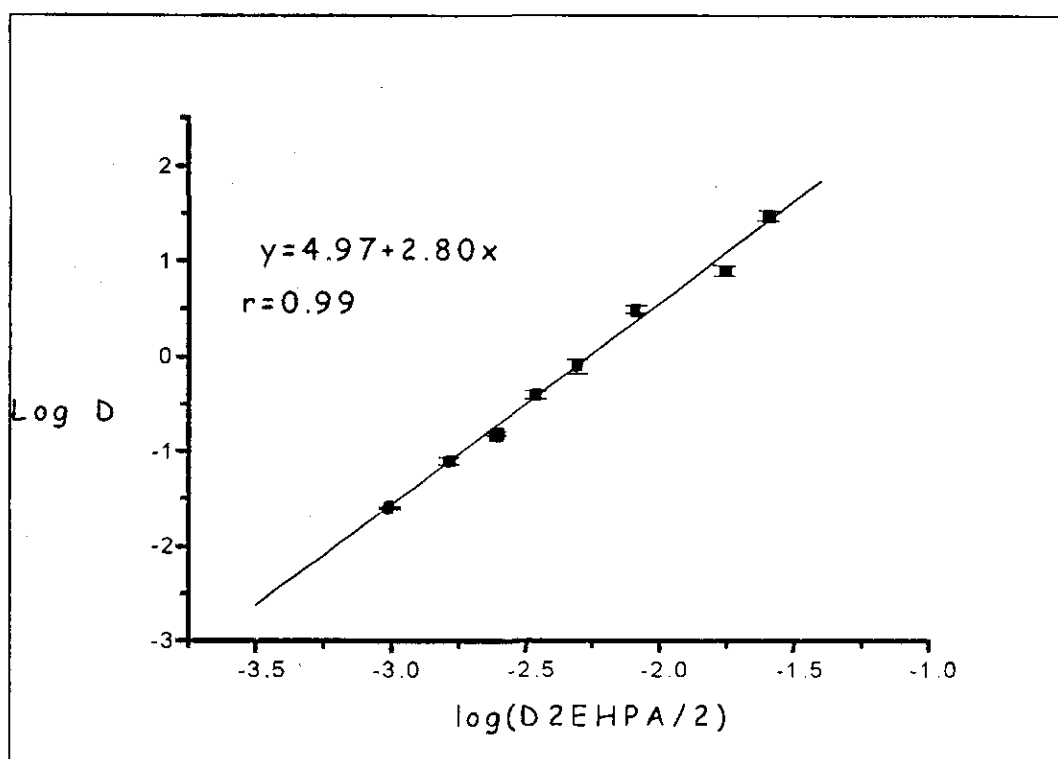


Figura 6. Variación del coeficiente de distribución con la concentración de D2EHPA en su forma dimérica. Indio en medio cloruros. $[In] = 1E-4$ M, $pH = 0.6$. Tiempo de agitación 100 minutos.

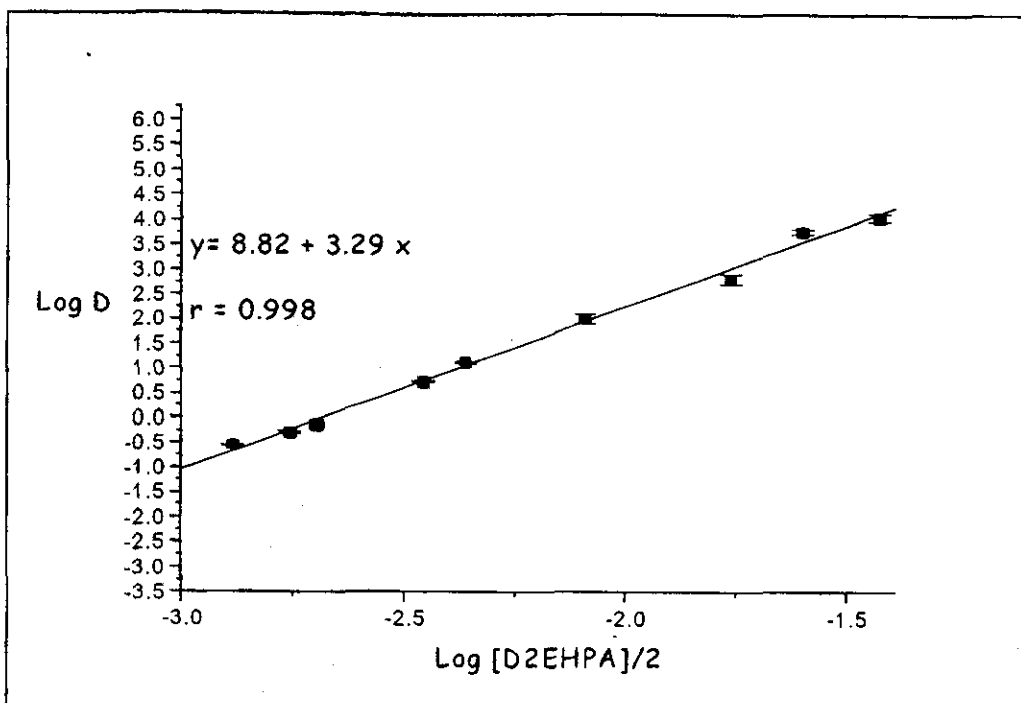


Fig. 7. Variación del coeficiente de distribución con la concentración de D2EHPA en su forma dimérica. Indio en medio nitrato. $[In]=1E-4$ M, $pH=0.45$. Tiempo de agitación 2 minutos.

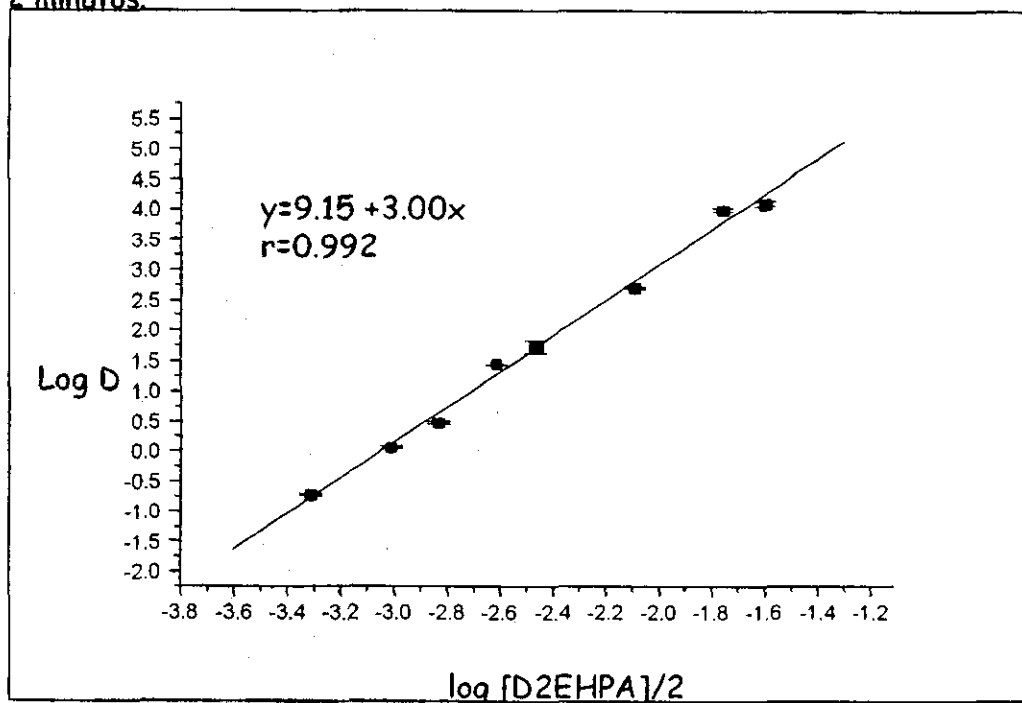


Fig. 8. Variación del coeficiente de distribución con la concentración de D2EHPA en su forma dimérica. Indio en medio sulfato. $[In]=1E-4$ M, $pH=0.7$. Tiempo de agitación 2 minutos.

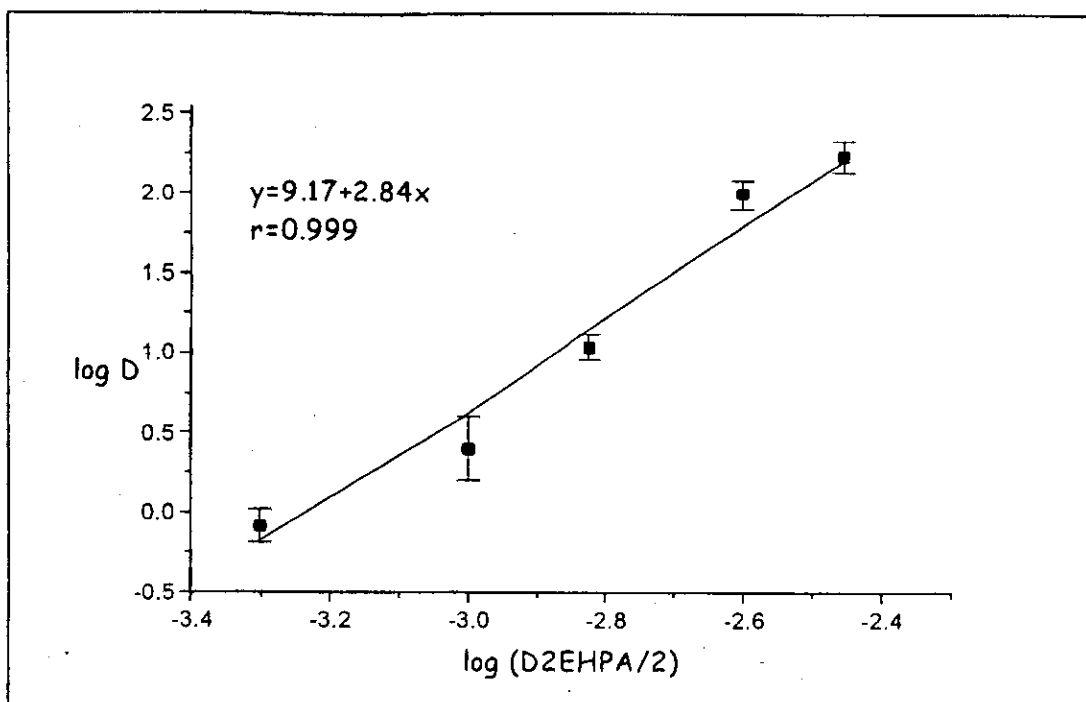


Fig.9. Variación del coeficiente de distribución con la concentración de D2EHPA en su forma dimérica. Hierro en medio sulfato. $[Fe]=1E-4$ M, $pH=2$. Tiempo de agitación 2 minutos.

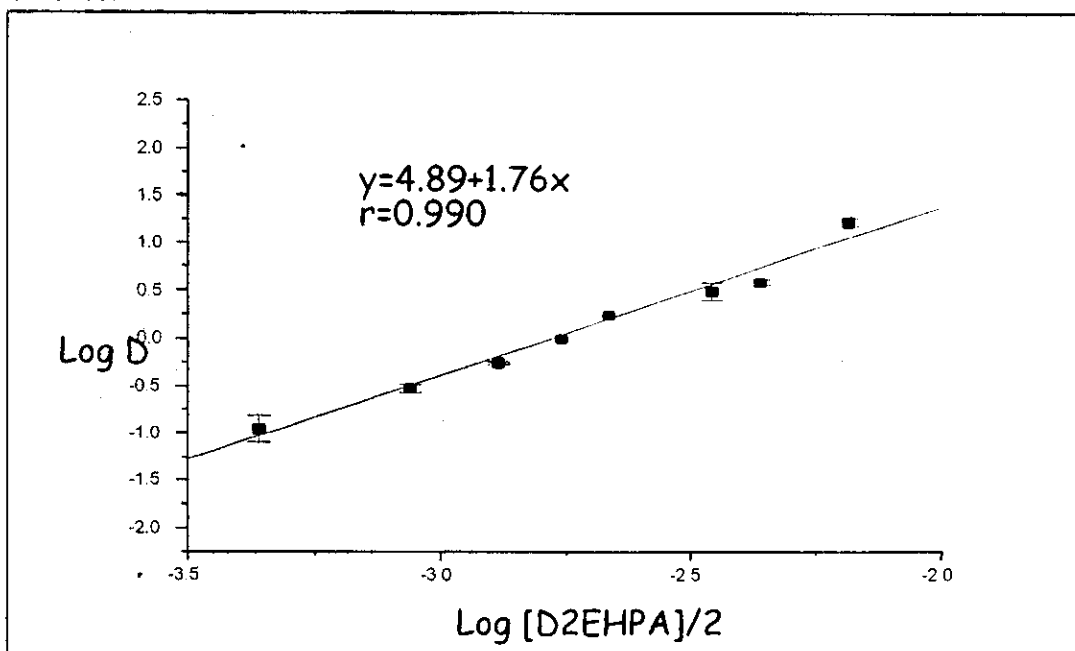


Fig.10. Variación del coeficiente de distribución con la concentración de D2EHPA en su forma dimérica. Hierro en medio nitrato. $[Fe]=1E-4$ M, $pH=0.6$. Tiempo de agitación 90 minutos.

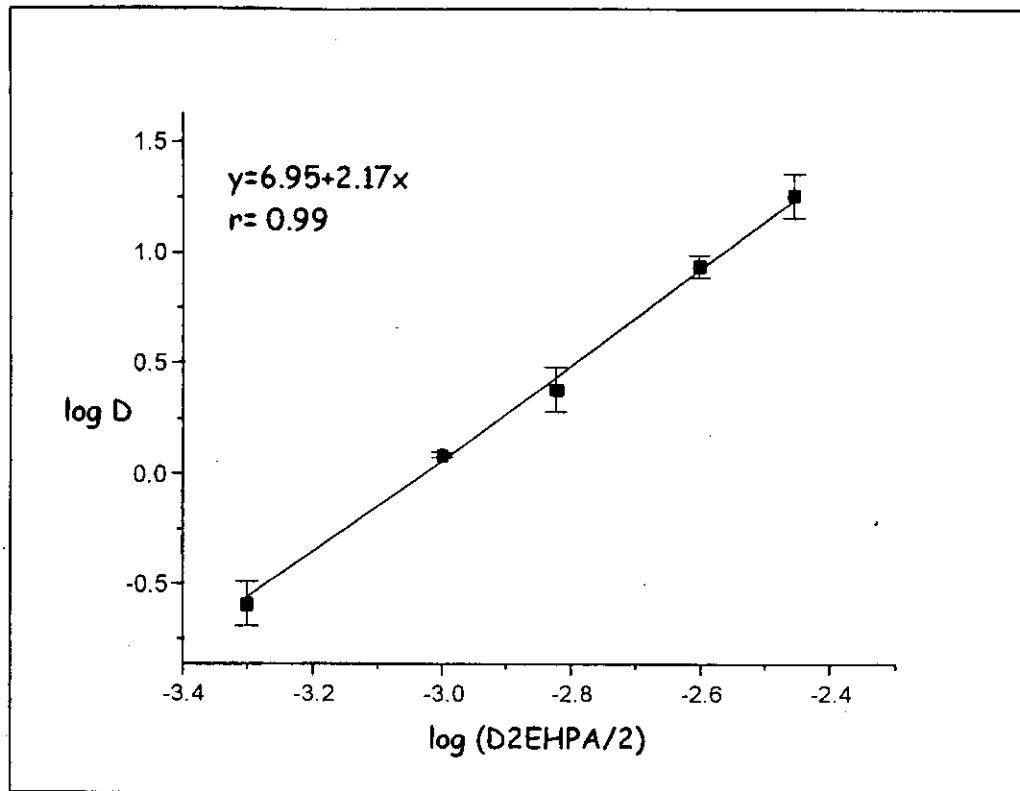


Fig.11. Variación del coeficiente de distribución con la concentración de D2EHPA en su forma dimérica. Hierro en medio cloruro. $[Fe]=1E-4$ M, $pH=1.2$. Tiempo de agitación 2 minutos.

Todas las líneas continuas se obtuvieron teóricamente empleando los equilibrios obtenidos mediante el uso del programa LETAGROP-DISTR, los cuales se analizarán en breve.

Como se señaló anteriormente, el valor de la pendiente nos puede indicar la probable estequiometría de la reacción, pues se conocen el número de entidades diméricas de extractante que están involucradas en el equilibrio. En la tabla 2 se agrupan los valores de las pendientes para los dos metales en los tres medios de estudio. Cuando se realiza éste análisis y las pendientes que se obtienen son fraccionarias generalmente se toma como evidencia de que existen más de un equilibrio de extracción (25,26).

Tabla 2. Valores de las pendientes de las rectas de log D vs. log [D2EHPA]/2.

Metal	Medio nitratos	Medio sulfatos	Medio cloruros
Indio	3.29	3.01	2.18
Hierro	1.76	2.83	2.17

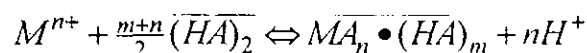
Como ya se mencionó, para la elucidación de los equilibrios involucrados, se utilizó el programa de cálculo LETAGROP-DISTR (apéndice 2). Los datos que fueron introducidos a dicho programa fueron los resultados experimentales del coeficiente de distribución en función de la concentración de extractante a un pH determinado. Los equilibrios considerados son los especificados en la tabla 3, con sus respectivas constantes de formación.

Como se detalla en el apéndice 2, el programa de cálculo LETAGROP-DISTR es un método de regresión multiparámétrica no lineal por mínimos cuadrados en el que se minimiza la suma de los cuadrados de los residuales:

$$U = \sum_1^N (\log D_{calc.} - \log D_{exp})^2$$

Se proponen diferentes equilibrios y se evalúan mediante el valor de U y de $s(\log D)$, de tal forma que se llegue al modelo químico que mejor se ajuste a los datos experimentales obtenidos.

En una primera etapa se realizó la variación de los coeficientes n y m del equilibrio:



donde M = In, o Fe.

Tabla 3. Equilibrios considerados (26-28) para el cálculo mediante el programa LETAGROP-DISTR*.

Equilibrio químico	Log K	Fuerza iónica
$\text{In} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{InOH} + \text{H}$	-3.48	0.1
$\text{In} + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{In}(\text{OH})_2 + 2\text{H}$	-7.68	0.1
$\text{In} + 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{In}(\text{OH})_3 + 3\text{H}$	-12.74	0.1
$\text{In} + \text{NO}_3 \leftrightarrow \text{InNO}_3$	0.18	0.7
$\text{In} + \text{SO}_4 \leftrightarrow \text{InSO}_4$	1.85	1
$\text{In} + 2\text{SO}_4 \leftrightarrow \text{In}(\text{SO}_4)_2$	2.6	1
$\text{In} + 3\text{SO}_4 \leftrightarrow \text{In}(\text{SO}_4)_3$	3.0	1
$\text{In} + 3\text{Cl} \leftrightarrow \text{InCl}_3$	4	0.7
$\text{In} + 2\text{Cl} \leftrightarrow \text{InCl}_2$	3.62	0.7
$\text{In} + \text{Cl} \leftrightarrow \text{InCl}$	2.32	0.7
$\text{Fe} + \text{OH} \leftrightarrow \text{FeOH}$	11.17	0.1
$\text{Fe} + 2\text{OH} \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2$	22.3	0.1
$\text{Fe} + 3\text{OH} \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3$	28.7	0.1
$\text{Fe} + 4\text{OH} \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_4$	36.5	0.1
$\text{Fe} + \text{NO}_3 \leftrightarrow \text{FeNO}_3$	-0.22	0.5
$\text{Fe} + \text{SO}_4 \leftrightarrow \text{Fe}(\text{SO}_4)$	2.02	0.5
$\text{Fe} + 2\text{SO}_4 \leftrightarrow \text{Fe}(\text{SO}_4)_2$	2.11	0.5
$\text{Fe} + \text{Cl} \leftrightarrow \text{FeCl}$	0.63	1

$\text{Fe} + 2 \text{Cl} \leftrightarrow \text{Fe}(\text{Cl})_2$	0.75	1
$\text{Fe} + 3 \text{Cl} \leftrightarrow \text{Fe}(\text{Cl})_3$	0.7	1
$2\text{H} + 2\text{A} \leftrightarrow (\overline{\text{HA}})_2$	13.88	v

*Se omitieron las cargas de las especies por cuestión de simplicidad al escribir los equilibrios químicos.

Sin embargo, los parámetros que nos permiten elegir el modelo de mejor ajuste, U y s , se ven minimizados cuando se consideran dos equilibrios de extracción, tanto para el indio (III) como para el hierro (III). En las tablas 4 y 5 se hace un desglose de los valores de dichos parámetros para el mejor modelo considerando un solo equilibrio y para aquéllos obtenidos al considerar más de un equilibrio de extracción.

Como se observa el indio en medio sulfatos presenta los mejores valores de U al considerar la especie con $n=3$ y $m=3$. En medio cloruros es importante la aparición de la especie con $n=2$ $m=2$ en conjunto con la de $n=3$, $m=3$. Mientras en el medio nitratos la especie con $n=3$ y $m=4$ cobra importancia.

En el caso del hierro en los tres medios existe un comportamiento similar donde las especies con $n=2$ $m=2$ y $n=3$ $m=3$ son los que mostraron los menores valores de U y $s(D)$.

A partir de estos datos se establecieron los equilibrios que mejor ajustaron a los resultados experimentales tanto en los estudios de la variación del coeficiente de distribución en función de la concentración de extractante como en los estudios del porcentaje de extracción en función del pH.

Los modelos elegidos con sus respectivas constantes se muestran en la tabla 6.

Tabla 4. Modelos seleccionados de extracción para el Indio en los tres diferentes medios.

Equilibrio(s)	U	s(D)	Log K
MEDIO SULFATOS			
$\text{In} + 6\overline{\text{HA}} \leftrightarrow \overline{\text{InA}_3(\text{HA})_3} + 3\text{H}$	4.29 E-2	0.1036	20.08±0.15
$\text{In} + 6\overline{\text{HA}} \leftrightarrow \overline{\text{InA}_3(\text{HA})_3} + 3\text{H}$ $\text{In} + 7\overline{\text{HA}} \leftrightarrow \overline{\text{InA}_3(\text{HA})_4} + 3\text{H}$	4.13 E-2	0.0932	20.08±0.20 rechazada
$\text{In} + 4\overline{\text{HA}} \leftrightarrow \overline{\text{InA}_3(\text{HA})} + 3\text{H}$ $\text{In} + 6\overline{\text{HA}} \leftrightarrow \overline{\text{InA}_3(\text{HA})_3} + 3\text{H}$	3.05 E-2	0.0821	11.69 max12.38 20.02max20.24
$\text{In} + 5\overline{\text{HA}} \leftrightarrow \overline{\text{InA}_3(\text{HA})_2} + 3\text{H}$ $\text{In} + 6\overline{\text{HA}} \leftrightarrow \overline{\text{InA}_3(\text{HA})_3} + 3\text{H}$	3.61 E-2	0.0872	15.76max16.46 19.95max20.33
MEDIO CLORUROS			
$\text{In} + \text{Cl} + 4\overline{\text{HA}} \leftrightarrow \overline{\text{InClA}_2(\text{HA})_2} + 3\text{H}$	9.5 E -3	0.0563	15.89±0.08
$\text{In} + 6\overline{\text{HA}} \leftrightarrow \overline{\text{InA}_3(\text{HA})_3} + 3\text{H}$ $\text{In} + 4\overline{\text{HA}} \leftrightarrow \overline{\text{InA}_3\text{HA}} + 3\text{H}$	2.6 E -3	0.0290	17.75max17.99 11.12±0.12
$\text{In} + 4\overline{\text{HA}} \leftrightarrow \overline{\text{InA}_3(\text{HA})} + 3\text{H}$ $\text{In} + 5\overline{\text{HA}} \leftrightarrow \overline{\text{InA}_3(\text{HA})_2} + 3\text{H}$	2.4 E -3	0.0324	10.97max11.22 14.49max14.75
$\text{In} + \text{Cl} + 4\overline{\text{HA}} \leftrightarrow \overline{\text{InClA}_2(\text{HA})_2} + 2\text{H}$ $\text{In} + 3\overline{\text{HA}} \leftrightarrow \overline{\text{InA}_3\text{HA}} + 3\text{H}$	9.4 E -3	0.0583	15.89±0.11 rechazada
$\text{In} + \text{Cl} + 4\overline{\text{HA}} \leftrightarrow \overline{\text{InClA}_2(\text{HA})_2} + 2\text{H}$ $\text{In} + 6\overline{\text{HA}} \leftrightarrow \overline{\text{InA}_3(\text{HA})_3} + 3\text{H}$	1.9 E -3	0.0280	15.79±0.12 21.24max21.55
MEDIO NITRATOS			
$\text{In} + 7\overline{\text{HA}} \leftrightarrow \overline{\text{InA}_3(\text{HA})_4} + 3\text{H}$	2.21 E-2	0.0665	24.06 ±0.08
$\text{In} + 7\overline{\text{HA}} \leftrightarrow \overline{\text{InA}_3(\text{HA})_4} + 3\text{H}$ $\text{In} + 6\overline{\text{HA}} \leftrightarrow \overline{\text{InA}_3(\text{HA})_3} + 3\text{H}$	9.1 E-3	0.0619	24.09 ±0.12 19.73max15.48
$\text{In} + 7\overline{\text{HA}} \leftrightarrow \overline{\text{InA}_3(\text{HA})_4} + 3\text{H}$ $\text{In} + 4\overline{\text{HA}} \leftrightarrow \overline{\text{InA}_3(\text{HA})} + 3\text{H}$	2.54 E-2	0.0720	24.09±0.12 rechazada
$\text{In} + 7\overline{\text{HA}} \leftrightarrow \overline{\text{InA}_3(\text{HA})_4} + 3\text{H}$ $\text{In} + 5\overline{\text{HA}} \leftrightarrow \overline{\text{InA}_3(\text{HA})_2} + 3\text{H}$	1.23 E-2	0.0643	24.18±0.09 16.82max40.51

La incertidumbre en el valor de las constantes está dada por $\pm 3\text{slog K}$ excepto cuando $s(K) > 0.2 \log K$. En este caso el mejor valor de $\log K$ y su valor máximo ($K+3s$) aparecen.

Tabla 5. Modelos seleccionados de extracción para el hierro en nitratos, sulfatos y cloruros.

Equilibrio(s)	U	s(D)	Log K
MEDIO NITRATOS			
$Fe + 4\overline{HA} + NO_3 \leftrightarrow \overline{FeA_2NO_3(HA)_2} + 2H$	1.34 E-1	0.1381	13.26±0.15
$Fe + NO_3 + 3\overline{HA} \leftrightarrow \overline{FeA_2NO_3(HA)} + 2H$ $Fe + NO_3 + 4\overline{HA} \leftrightarrow \overline{FeA_2NO_3(HA)_2} + 2H$	7.26 E-2	0.1105	9.30 max9.68 12.98 max13.33
$Fe + 6\overline{HA} \leftrightarrow \overline{FeA_3(HA)_3} + 3H$ $Fe + NO_3 + 4\overline{HA} \leftrightarrow \overline{FeA_2NO_3(HA)_2} + 2H$	5.55 E-2	0.0993	18.26±0.11 14.44 max14.71
$Fe + 4\overline{HA} \leftrightarrow \overline{FeA_3(HA)} + 3H$ $Fe + 3\overline{HA} \leftrightarrow \overline{FeA_3} + 3H$	7.26 E-2	0.1106	10.78 max11.19 7.10 max7.48
MEDIO CLORUROS			
$Fe + Cl + 4\overline{HA} \leftrightarrow \overline{FeClA_2(HA)_2} + 2H$	6.37 E-3	0.0366	13.84 ±0.05
$Fe + Cl + 4\overline{HA} \leftrightarrow \overline{FeClA_2(HA)_2} + 2H$ $Fe + 6\overline{HA} \leftrightarrow \overline{FeA_3(HA)_3} + 3H$	4.16 E-3	0.03224	13.81 ±0.10 16.92 max 17.55
MEDIO SULFATOS			
$Fe + 5\overline{HA} \leftrightarrow \overline{FeA_3(HA)_2} + 3H$	0.11	0.1658	14.08 ±0.23
$Fe + 5\overline{HA} \leftrightarrow \overline{FeA_3(HA)_2} + 3H$ $Fe + 6\overline{HA} \leftrightarrow \overline{FeA_3(HA)_3} + 3H$	0.10	0.1649	11.68 max12.38 17.85 max18.44
$Fe + HSO_4 + 4\overline{HA} \leftrightarrow \overline{FeASO_4(HA)_3} + H$ $Fe + 6\overline{HA} \leftrightarrow \overline{FeA_3(HA)_3} + 3H$	0.09	0.1411	16.50 17.87 max18.19

Tabla 6. Modelos obtenidos mediante el análisis de las curvas del coeficiente de distribución en función de la concentración de extractante empleando LETAGROP-DISTR

M	Medio	Equilibrios de extracción	Constantes de extracción
In(III)	Nitratos	$In^{3+} + 6HA \rightleftharpoons InA_3 \cdot (HA)_3 + 3H$	24.09 ±0.11
		$In^{3+} + 7HA \rightleftharpoons InA_3 \cdot (HA)_4 + 3H$	19.73 max15.48
	Sulfatos	$In^{3+} + 6HA \rightleftharpoons InA_3 \cdot (HA)_3 + 3H$	20.02 max20.24
		$In^{3+} + 4HA \rightleftharpoons InA_3 \cdot (HA) + 3H$	11.69 max12.38
	Cloruros	$In^{3+} + 6HA \rightleftharpoons InA_3 \cdot (HA)_3 + 3H$	21.24 max 21.55
		$In^{3+} + 4HA + Cl \rightleftharpoons InA_2Cl \cdot (HA)_2 + 2H$	15.79 ±0.12
Fe(III)	Nitratos	$Fe^{3+} + 6HA \rightleftharpoons FeA_3 \cdot (HA)_3 + 3H$	18.26 ±0.11
		$Fe^{3+} + 4HA + NO_3 \rightleftharpoons FeNO_3A_2 \cdot (HA)_2 + 2H$	14.44 max14.71
	Sulfatos	$Fe^{3+} + 6HA \rightleftharpoons FeA_3 \cdot (HA)_3 + 3H$	17.87 max 18.19
		$Fe^{3+} + 4HA + SO_4 \rightleftharpoons FeSO_4A \cdot (HA)_3 + H$	16.51 ±0.11
	Cloruros	$Fe^{3+} + 6HA \rightleftharpoons FeA_3 \cdot (HA)_3 + 3H$	16.92 max 17.55
		$Fe^{3+} + 4HA + Cl \rightleftharpoons FeClA_2 \cdot (HA)_2 + 2H$	13.817 ±0.103

Las especies encontradas concuerdan con aquéllas reportadas en condiciones experimentales similares. El indio ha sido extraído de soluciones concentradas en ácido con varios compuestos organofosforados como el D2EHPA de acuerdo a un mecanismo de intercambio iónico en el que se involucra la formación de quelatos.

Sato (10) determinó que el indio se recupera de medio de ácido sulfúrico con D2EHPA en keroseno como un complejo del tipo InR_6H_3 , dentro de un intervalo de concentración entre 0.5-4 mol/dm³. En el mismo estudio Sato investigó el comportamiento del indio en medio cloruros empleando el ácido fosfónico homólogo al D2EHPA y reportó la especie $InClA_2(HA)_3$, obtenida en el presente estudio.

Bao (27) ha estudiado la extracción de indio (III) utilizando el ácido bis (2-etilhexil) fosfínico y reportó la formación de la especie InR_6H_3 en condiciones de baja razón de carga (loading ratio).

Inoue y Baba (9) reportaron la formación de un complejo $\text{InA}_3(\text{HA})_3$, utilizando una concentración de indio de 0.005M en ácido nítrico a diferentes concentraciones de D2EHPA mediante el estudio de la variación del coeficiente de distribución con la concentración de extractante.

Cabe mencionar que en ninguno de los trabajos anteriores se empleó un programa de cálculo como LETAGROP-DISTR para refinar los datos. Muchos de ellos realizaron la aproximación del valor de pendiente obtenido al entero más cercano y de ahí propusieron la estequiometría de la especie extraída. Como los diagramas de distribución bifásicos muestran (ver apéndice 3), en el caso de medio sulfato en las condiciones experimentales de análisis, la especie $\text{InA}_3(\text{HA})_3$ es la que predomina en fase orgánica. En medio cloruro la especie $\text{InClA}_2(\text{HA})_3$ es importante a $\text{pH} < 2$ puesto que, como se observa en el diagrama de distribución en fase acuosa, la especie InCl es la que predomina en el rango de pH entre 1 y 2. En medio de nitrato la especie $\text{InA}_3(\text{HA})_4$ se extrae en mayor proporción que la de $\text{InA}_3(\text{HA})_3$ como ha sido observado por Rodríguez de San Miguel (30) en la extracción de indio utilizando el CYANEX 272.

En cuanto al hierro, Roddy y Coleman (23) realizaron un estudio cinético exhaustivo en el que la especie $\text{FeA}_3(\text{HA})_3$ es extraída de medio perclórico. La concentración de Fe(III) fue de 0.002 M y variaron en un amplio intervalo las concentraciones de D2EHPA y el pH principalmente.

Matsuyama y colaboradores (14) con el fin de establecer la cinética de la extracción de hierro en medio fosfórico, determinaron la estequiometría de la especie siendo n y $m=3$.

Sato (31) determinó que en medio nitratos, sulfatos y cloruros el hierro se extrae como $\text{FeA}_3(\text{HA})_3$ a bajas concentraciones de ácido y como $\text{FeX}_3(\text{HA})_3$ para

concentraciones mayores a 4 M. La concentración de hierro empleada fue de 1000 ppm.

Shuquiu y colaboradores (15) reportaron la probable formación de la especie $\text{Fe}(\text{OH})\text{A}_2(\text{HA})_3$ a partir de $\text{pH}=1.5$, mediante mecanismos de intercambio iónico en medio sulfúrico. La concentración de hierro empleada fue de 2500 ppm por lo que la proporción del complejo hidroxilo de hierro es mucho mayor que en el presente estudio donde $[\text{Fe}]=5$ ppm.

Del mismo modo que en el caso del indio, los estudios no utilizan un programa de cálculo y su análisis es meramente gráfico por lo que es difícil evidenciar la existencia de otras especies. En contraste Miralles N. et al refinar sus resultados mediante LETAGROP-DISTR reportaron la formación de la especie $\text{FeXA}_2(\text{HA})_3$ para el sistema Fe-CYANEX 272, un ácido fosfínico de propiedades similares al D2EHPA.

En el presente trabajo los mejores modelos para el Fe(III) siempre evidenciaron la existencia de la especie $\text{FeXA}_2(\text{HA})_3$ en los tres medios iónicos. En los diagramas de predominio en fase acuosa (apéndice 1) es posible observar que los complejos formados entre el hierro y una molécula del anion no tienen una abundancia mayor al 50% en el rango de $\text{pH}=0$ a $\text{pH}=1$, sin embargo, como Roddy puntualiza en su trabajo, es posible que las especies acomplejadas muestren preferencia al reaccionar más rápido con el D2EHPA que el hierro libre. En su trabajo de investigación, Miralles N., et al explican la formación de la especie con un anion en la esfera de coordinación en términos de la estabilidad de los complejos formados por formación de puentes hidrógeno con los aniones oxigenados.

Como se mencionó anteriormente, las curvas de extracción en función del pH se obtuvieron teóricamente considerando los equilibrios de extracción elegidos mediante LETAGROP-DISTR. Los resultados para indio y hierro se muestran a continuación.

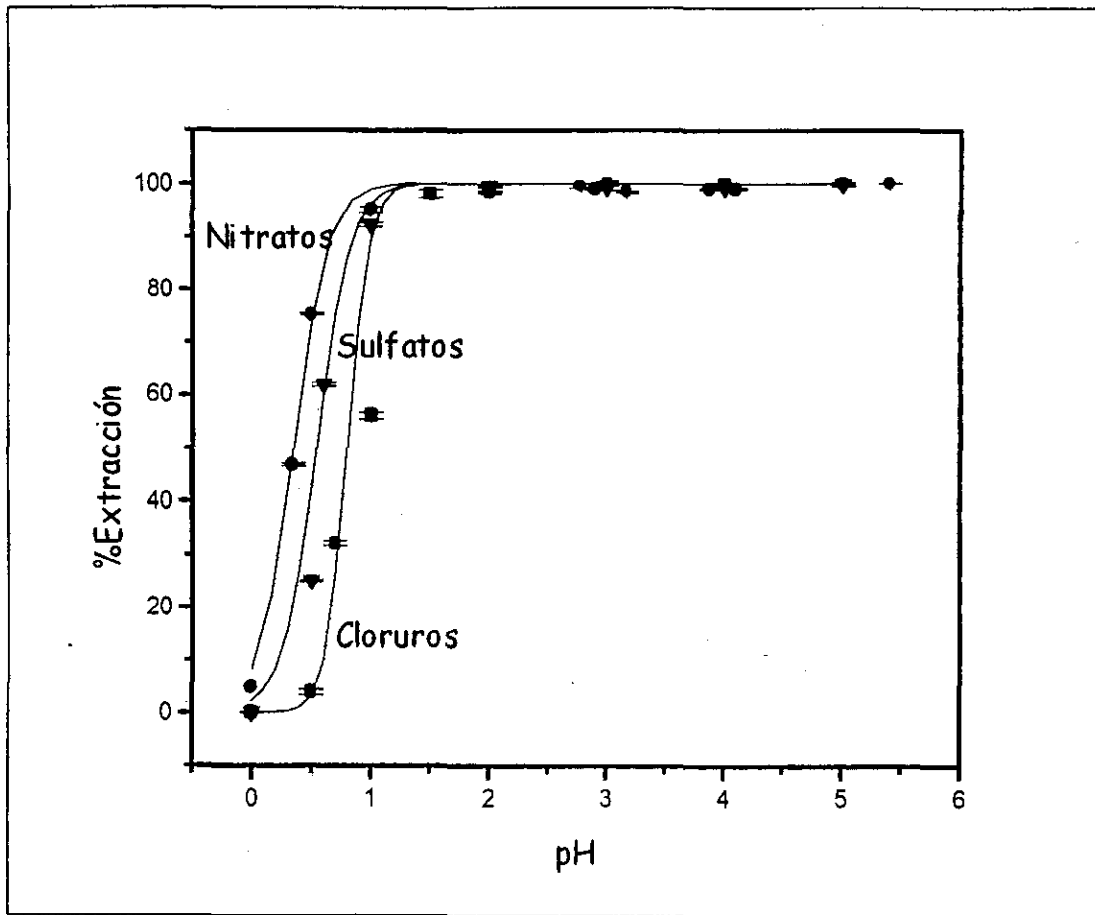


Fig 17. Extracción de indio con D2EHPA 0.005 M en los tres medios iónicos, $I=0.1$, $V_{org}=V_{ac}=5$ mL, $I_n=1E-4$ M.

Los puntos son los resultados experimentales mientras que las líneas se construyeron teóricamente empleando los modelos elegidos mediante el análisis multiparámetro y el programa Mathcad-plus 4.0. Los valores de $pH_{0.5}$ se enlistan en la tabla 7.

Como se observa, la extracción del indio presenta el siguiente orden a medida que aumenta el pH de la fase acuosa (ver la tabla 7): nitratos, sulfatos, cloruros. El anterior comportamiento, esta en relación directa con la estabilidad de los complejos formados por el indio con los aniones en fase acuosa: $K_{cloruros} > K_{sulfatos} > K_{nitratos}$. La misma tendencia se observa en el caso del hierro donde $K_{sulfatos} > K_{cloruros} > K_{nitratos}$.

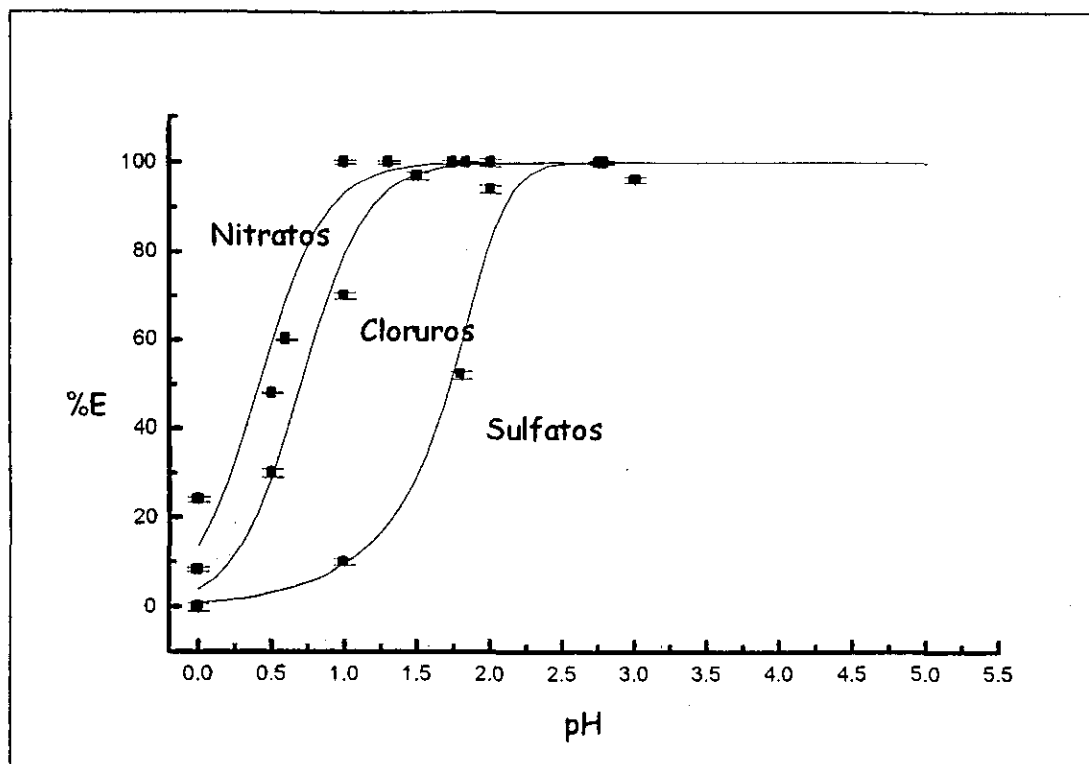


Fig 18. Extracción de hierro con D2EHPA 0.005 M en los tres medios iónicos, $I=0.1$, $V_{org}=V_{vac}=5$ mL, $Fe=1E-4$ M.

Tabla 7. Valores de $pH_{0.5}$ para los dos metales de estudio en los tres medios iónicos.

Medio/Metal	Indio	Hierro
Nitrato	0.3	0.3
Cloruro	0.9	0.6
Sulfato	0.5	1.5

¹ Los valores de $pH_{0.5}$, son los valores de pH a los cuales se tiene el 50% de extracción de la especie metálica de interés.

4. Conclusiones

La velocidad de extracción y reextracción del indio y hierro es dependiente de la naturaleza del medio aniónico. La estabilidad de las especies químicas formadas por el indio en fase acuosa es un factor importante en la velocidad de extracción. En el caso del hierro, el reemplazamiento de las aguas de hidratación, hace que el proceso extractivo sea lento aunque en el caso del medio cloruros y sulfatos se ve acelerado posiblemente debido a que las especies acomplejadas con los aniones reaccionan de manera preferencial con el D2EHPA.

La reextracción de indio es total a $\text{pH}=0$ mientras que el hierro tiene una reextracción incompleta a pesar de que en los tres medios la extracción a dicho valor de pH es nula. En medio nitratos alcanza un 70% en un tiempo de 100 minutos. En medio cloruros del 73% en dos minutos lo cual se debe posiblemente a la estabilidad que presentan las especies formadas entre el hierro y dicho anion. En medio sulfatos la reextracción sólo alcanza un 50% de rendimiento.

Las especies formadas entre el indio y el D2EHPA en medio nitratos y sulfatos no involucran ningún anion del medio mientras que en cloruros la especie $\text{InCl}_2(\text{HA})_2$ es importante entre $1 < \text{pH} < 2$. Las especies trisolvatadas se extraen en los tres medios aunque en medio nitratos la especie formada con 4 moléculas de D2EHPA solvatando, predomina entre $1 < \text{pH} < 5$.

En el caso del hierro, las especies con un anion son extraídas preferencialmente, predominando casi en un 100% en fase orgánica en el rango de pH entre 0 y 2.

Los equilibrios de extracción sugeridos, cuyas constantes se indicaron en la tabla 6, permiten modelar satisfactoriamente los resultados experimentales en intervalo de concentraciones de D2EHPA de 0.001M-0.1M e intervalos de pH entre 0-5 para In(III) y 0-3 para Fe(III) .

5. Bibliografía

1-8:62-70 de la introducción.

- (9) Inoue K., Yoshinari B., Yoshizuka K., *Hydrometallurgy*, 1988, 19, 393-399.
- (10) Sato T., Sato K., *Hydrometallurgy*, 1992, 20, 367-383.
- (11) Avila Rodríguez, Cote G., Bauer D., *Solvent Extr. And Ion Exch.*, 1992, 10, 5, 811-827.
- (12) Vargas César, "Extracción líquido-líquido de diversos iones metálicos con D2EHPA en medios ácidos", Agosto de 1994, Tesis de Licenciatura, Fac. de Química, México.
- (13) Chiarizia R., Danesi P.R., *Sep. Sci. And Tech.*, 1981, 16, 9, 1181-1191.
- (14) Matsuyama H., Yoshikazu M., Yoshitsugu I., *Hydrometallurgy*, 1990, 24, 37-51.
- (15) Shuqiu Yu, Jiayong Chen; *Hydrometallurgy*, 1989, 22, 267-272.
- (16) Chiarizia R., Danesi P.R., *Sep. Sci. And Tech.*, 1981, 16, 9, 1181-1191.
- (17) Preston J.S., *Hydrometallurgy*, 1983, 10(2), 187-204.
- (18) Komasaawa, I. Otake, T., *Ind. Eng. Chem. fundamen.* 1985, 88, 183.
- (19) Cianetti, C., Danesi, P. R.; *Solvent Extract. Ion Exch.*, 1983, 1:9.
- (20) Vandergriff G. F., Horwitz H., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 42, 1980, 119-125.
- (21) Szymanowski J., Cote G., Sabot, J.L., et al, *Hidrometallurgy*, 1997, 163-178.
- (22) Danesi P. R. Principles and practices of solvent extraction edited by Rydberg, A.J., Musikas, C., Gregor and Choppin R., Marcot Dekker Inc.
- (23) Roddy J. W., Coleman C. F., Arai S., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1971, 41, 1465.
- (24) Huang T. C., Juang R. S.; *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 1986, 25, 752.
- (25) Juang R. S., Chang Y. T., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1991, 30, 2444.
- (26) Sastre A. M., Muhammed M., *Hydrometallurgy*, 1984, 12, 177.
- (27) Stability constants of metal-ion complexes, part A. Inorganic ligands, IUPAC Chemical Data Series 21. Pergamon Press, 1982.
- (28) Martell A. E., Smith R. M., Critical Stability Constants, vol. 4, Inorganic Complexes. Plenum Press, New York, 1974.
- (29) Miralles N., Sastre A., Fuigelora E., Martínez M., *Hydrometallurgy*, 1992, 31, 1.

- (30) Rodríguez de San Miguel Eduardo, (resultados por publicar).
- (31) Sato T., Nakamura T., Ikeno M., *Hydrometallurgy*, 1985, 15, 209.
- (32) Metal separations by supported liquid membranes. De Gyves J., Rodríguez de San Miguel E. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, (submitted).

CAPÍTULO 2
Membranas líquidas soportadas

1.Introducción

Una de las ventajas de las membranas líquidas soportadas (MLS) sobre algunos métodos convencionales de separación, como la extracción líquido-líquido, es que permiten la recuperación de valores metálicos a nivel de trazas en presencia de altas concentraciones de otras especies (1-3). En particular, existen algunos estudios para la recuperación de indio de soluciones en presencia de altas concentraciones de zinc y cobre, mediante MLS (4,5,6).

Teramoto y colaboradores (4) investigaron al ácido 2-bromodecanoico como acarreador en la recuperación de indio y galio de matrices con altos contenidos en zinc. Concluyeron que es posible separar In y Ga usando altas concentraciones de acarreador (1.2 M) y altas velocidades de agitación de la solución de alimentación.

Del mismo modo Guerriero y colaboradores (5) desarrollaron un proceso empleando MLS para la recuperación de indio de soluciones de la lixiviación de cobre en medio de ácido sulfúrico. La solución de alimentación tuvo la composición del fluido hidrometalúrgico por lo que sólo optimizaron la correspondiente a la solución de recuperación de acuerdo a experiencias previas en extracción líquido-líquido.

Okushita H. Y Shimidizu T.(6) , estudiaron el transporte de indio a través de una membrana impregnada con la sal de amonio de la N-nitroso-N-p-octadecilfenilhidroxilamina. El indio fue recuperado selectivamente de matrices en presencia de zinc en las condiciones óptimas de pH y de la concentración del acarreador, realizadas a nivel de membrana, con un factor de recuperación de 200 en un medio 100 veces más concentrado en zinc.

Por consiguiente es necesario optimizar los factores de los cuales depende la permeación¹ de la especie de interés y además elucidar la química del proceso, con el fin de poder realizar las variaciones en las condiciones experimentales tales que se

¹ La permeabilidad mide la cantidad de soluto transportado a través de un área específica de la superficie de la membrana por unidad de tiempo. Depende de factores tales como la velocidad de agitación, la naturaleza y concentración del acarreador, pH y pL de las soluciones de alimentación y recuperación, etc.

obtengan altas selectividades durante en transporte competitivo de las especies que conformen la matriz de origen.

Como fue mencionado previamente, el hierro suele encontrarse en altas proporciones en las matrices de recuperación de indio. En el capítulo anterior se estudió la extracción de indio y hierro con D2EHPA con base en una diferencia en las velocidades de extracción y reextracción. En el transporte de cationes metálicos mediante membranas líquidas soportadas dichas diferencias pueden verse multiplicadas por la conjunción de la extracción y la reextracción en una sola etapa (7,8). Akiba, Ito y Nakamura (7) realizaron la separación de Ytrio(III) en presencia de Hierro(III). La recuperación del primero fue total mientras que el hierro no se transportó significativamente, hecho atribuible a la cinética lenta de extracción que presenta.

Por tanto, en esta parte del trabajo se plantea el estudio de la permeación de Indio(III) en presencia de Hierro(III) en diversos medios ácidos (clorhídrico, sulfúrico y nítrico) mediante MLS con base en los resultados obtenidos en extracción líquido-líquido, utilizando D2EHPA como acarreador químico.

2. Desarrollo experimental

2.1. Reactivos y material

Se prepararon tres soluciones madre de cada catión partiendo de la sal correspondiente o en su defecto del óxido del metal. Para la solución de cloruro de indio (Aldrich, 99.99%) $1E-2$ se pesó la cantidad requerida y se disolvió en ácido clorhídrico concentrado. En el caso del indio en medio sulfatos y nitratos se empleó el óxido de indio (Aldrich, 99.99%) disuelto en el ácido correspondiente.

Para las soluciones de hierro se utilizaron las sales correspondientes al medio ácido: Sulfato de hierro (RA), Nitrato de hierro hexahidratado (RA) y Cloruro de hierro (RA), Merck.

El extractante, D2EHPA (Aldrich, 97%) se diluyó en keroseno (PEMEX).

En las soluciones de recuperación se utilizaron los ácidos correspondientes al medio de la solución de alimentación, (sulfúrico, nítrico y clorhídrico) en una concentración de 1 M .

La celda de acrílico empleada para los experimentos se esquematiza en la fig. 1, la cual esta constituida por dos compartimentos de 210 mL de capacidad, separados por la ventana circular que soporta la membrana impregnada. La agitación en cada uno de ellos se realizó mediante un par de motores que se encuentran en la parte superior de la celda.

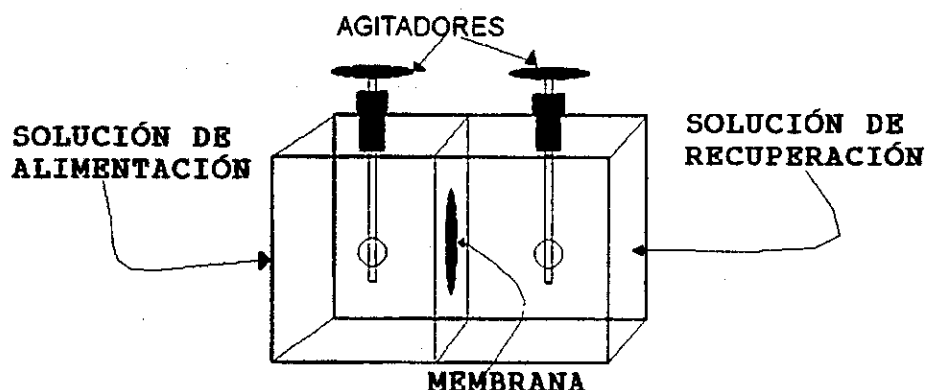


Fig. 1. Representación esquemática de la celda de trabajo.

El soporte empleado para las membranas líquidas fué el Durapore GVHP 04700 fabricado por Millipore de 125 micras de espesor y 75 % de porosidad compuesto por difluoruro de polivinilideno (PVDF). El polímero presenta propiedades hidrófobas alta resistencia química. Una fotomicrografía de la estructura interna de los poros de la membrana básica de PVDF se muestra en la figura 2.

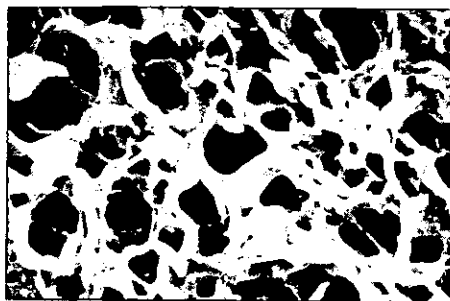


Fig. 2 Fotomicrografía de la estructura interna de los poros de la membrana básica de PVDF. Diámetro promedio de poro: 0.22 micras.

Las membranas líquidas se prepararon por impregnación de la película porosa con la disolución correspondiente de D2EHPA en keroseno (0.005 M-0.3 M) según Rodríguez de San Miguel E. (9).

2.2. Procedimiento

El analito se encuentra contenido en la solución de alimentación. Las condiciones en ella son tales que el coeficiente de distribución de la especie metálica entre la fase acuosa y la membrana sea lo suficientemente alto como para que se favorezca la extracción del metal dentro de la membrana. Por otra parte, en la solución de recuperación las condiciones son tales que el coeficiente de distribución es lo más pequeño posible para favorecer la reextracción de la especie metálica. Ya que el D2EHPA es un extractante con propiedades ácido-base la diferencia en el coeficiente de distribución se logra mediante un gradiente de pH (10,11). Los valores de pH de la solución de recuperación y de alimentación para la emigración de indio en los tres medios de estudio se basaron en los resultados obtenidos en extracción líquido-líquido de tal forma que:

Tabla 1. Valores de pH de la solución de recuperación y de alimentación para cada uno de los medios

Medio	pH de la solución de alimentación	pH de la solución de recuperación
Nitratos	1	0
Cloruros	2	0
Sulfatos	1	0

La transferencia de indio y hierro se monitoreó mediante la toma de alícuotas (2 mL) durante el transcurso del experimento. Los metales se analizaron mediante espectrometría de absorción atómica- flama según las condiciones especificadas en el apéndice 5.

2.2.1. Influencia de la velocidad de agitación en la permeación de indio (III).

Con el objeto de conocer la velocidad óptima de agitación, se realizaron varios experimentos en los que se controló este parámetro mediante un tacómetro óptico Labcraft. Se varió en el intervalo de 600 a 800 incrementando en 50 r.p.m. cada vez.

2.2.2.1. Influencia de los parámetros químicos. Concentración del anión y fuerza iónica.

De los experimentos de extracción líquido-líquido se constató que las especies extraídas de indio (III) son inherentes a cada uno de los medios iónicos. Por tanto, se realizaron experimentos en los que se varió la concentración del anión para verificar si existe alguna influencia a nivel de la difusión de las especies en la fase acuosa o de las especies que emigran a través de la membrana. Se ajustó la concentración de los aniones (cloruros, sulfatos y nitratos) con la sal correspondiente de sodio en el intervalo entre 0.1-1 M.

2.2.2.2. Influencia de los parámetros químicos. Concentración del acarreador (D2EHPA).

La emigración de las especies a través de las MLS depende de la concentración de acarreador que se utilice (2,3). Por tanto se realizó un estudio de la influencia de la concentración de D2EHPA en la permeación de indio en cada uno de los medios

iónicos. Las soluciones de D2EHPA se prepararon en keroseno del mismo modo que en los experimentos de extracción líquido-líquido, en el intervalo entre 0.1-0.3 M.

2.2.2.3. Influencia de los parámetros químicos. Concentración de un catión concomitante (Fe (III)).

2.2.2.3.1. Transporte de Fe(III) en las condiciones óptimas para la emigración de Indio (III).

Se verificó el transporte de Fe (III) en las condiciones fijadas (pH, concentración de anión y de acarreador) para la emigración del In (III) en los tres medios iónicos, para diferentes concentraciones de Fe(III)= 1E-3 M y 2 E-3M. En medio cloruros se ajustó la concentración del anión con la sal correspondiente de sodio a 0.1 y 1M.

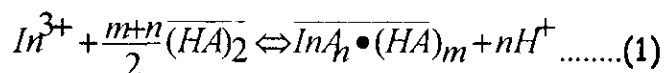
2.2.2.3.2. Transporte de indio en presencia de Fe (III) a diferentes concentraciones.

Se estudió el efecto de la concentración de hierro en las condiciones fijadas para la emigración de indio (III) en cada uno de los medios iónicos, de tal forma que el hierro estuviese en la misma relación molar, 10, 50 y 100 veces más concentrado que el indio.

3. Resultados

El mecanismo simplificado de transporte facilitado para un acarreador químico de tipo ácido (HA) como el D2EHPA se esquematiza en la figura 3.

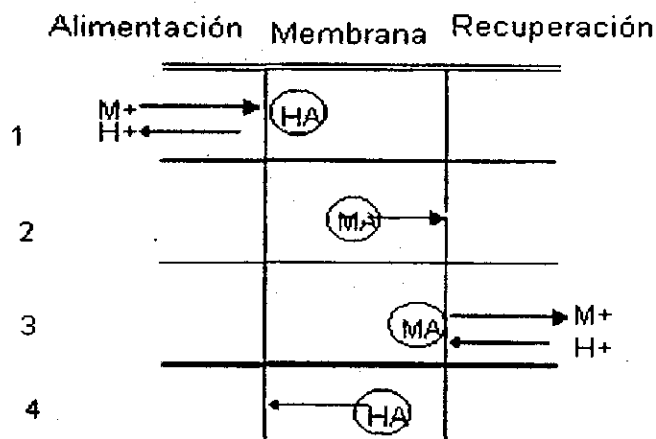
Particularmente, el indio reacciona con el acarreador formando la especie generalizada $InA_n \cdot (HA)_m$ para los tres medios iónicos e $InA_2Cl \cdot (HA)_2$ en medio de cloruros de acuerdo al siguiente equilibrio:



cuya constante es:

$$K = \frac{[InA_n(HA)_m][H^+]^n}{[In^{3+}][(HA)_2]^{\frac{m+n}{2}}} = \frac{k_{mn}}{k_{-mn}} \dots\dots\dots(2)$$

donde k_{mn} y k_{-mn} son las constantes en uno y otro sentido de la reacción.



Etapas del proceso de transporte.

1. Reacción de extracción.
2. Difusión del complejo formado.
3. Reacción de reextracción.
4. Difusión del acarreador libre.

Fig. 3. Mecanismo de reacción simplificado² del transporte en las MLS para un acarreador ácido como el D2EHPA. M=Metal, HA=acarreador libre MA=complejo metal acarreador, H=protón.

Para el análisis cuantitativo del mecanismo de transporte acoplado se requiere además del conocimiento del equilibrio de extracción, de la caracterización del sistema desde los puntos de vista hidrodinámico y cinético principalmente. Por consiguiente es necesario obtener los valores de los parámetros difusionales de las especies emigrantes. Con este fin han surgido diferentes modelos matemáticos que

² En cuanto a la interacción específica entre el metal y el acarreador ver el esquema 2 de la pag.26.

describen el transporte acoplado en sistemas de MLS (12-15) Una parte de ellos (12,13) se fundamentan en la termodinámica de procesos irreversibles, pero resultan de los menos utilizados debido a la complejidad de los parámetros por considerar (ver apéndice 4). La otra vertiente interpreta el fenómeno de transporte basándose en el modelo de Fick de difusión. Dentro de ellos el más empleado es el desarrollado por Danesi et. al (14,15) el cual ha encontrado gran cantidad de aplicaciones debido a su sencillez y funcionalidad.

En dicho modelo la resistencia a la transferencia de masa se debe a la difusión de las especies en la disolución de alimentación, la reacción química que ocurre en la interfase entre el metal y el acarreador y la difusión de las especies a través de la membrana. Aplicando dicho modelo, las siguientes ecuaciones describen el flujo³ en la disolución de alimentación (J_a), el flujo interfacial de reacción (J_b) y el flujo de especies a través de la membrana (J_o) si:

- a) El transporte de In (III) ocurre en condiciones de estado estacionario.
- b) La cinética de reacción química sobre la membrana durante la extracción es de tipo elemental.

$$J_a = \frac{D_a}{d_a} ([In]_I - [In]_{I,i}) \dots \dots \dots (3)$$

donde D_a es el coeficiente de difusión del metal en la fase acuosa, d_a es el espesor de la capa de difusión, $(In)_I$ y $(In)_{I,i}$ la concentración del metal en la fase acuosa y en la interfase i respectivamente.

$$J_b = \sum_n k_{mn} [In]_{I,i} [(HA)_2]_{I,i}^{(m+n)/2} - \sum_n k_{-mn} [InA_n \cdot H_m A_m] [H]_{I,i}^n \dots \dots \dots (4)$$

³ J el flujo molar: Cantidad en mol de analito que fluye a través de la membrana por unidad de tiempo, dado en mol cm⁻²s⁻¹.

donde k_{mn} y k_{-mn} son las constantes de velocidad de la reacción 1, y las sumatorias son sobre los n equilibrios de extracción que podrían ocurrir.

$$J_o = \sum_n \frac{D_o}{d_o} \left\{ \left[\text{InA}_n(\text{HA})_m \right]_{1,i} - \left[\text{InA}_n(\text{HA})_m \right]_{2,i} \right\} \dots\dots\dots(5)$$

donde D_o es el coeficiente de difusión del complejo metálico en la fase orgánica, d_o el espesor de la membrana y el subíndice $2,i$ representa la interfase de la solución de recuperación.

La solución del sistema de ecuaciones para obtener el flujo total es compleja, a menos que se realicen algunas aproximaciones. Generalmente se considera que:

- Una sola especie participa en el proceso de transporte de In (III).
- Se alcanza un estado estacionario en el que $J_a = J_b = J_o = J_{mn}$, donde J_{mn} es el flujo total en estas condiciones.
- $[\text{InA}_n(\text{HA})_m]_{2,i} \approx 0$ por el valor del coeficiente de distribución dadas las condiciones de pH y pL.

Entonces, empleando las ecuaciones 3,4 y 5 se obtiene la siguiente expresión:

$$J_{mn} = \frac{k_{mn} \left([\overline{\text{HA}}]_2 \right)^{(m+n)/2} [\text{In}]_1}{1 + k_{-mn} \frac{d_o}{D_o} [\text{H}]^n + k_{mn} \frac{d_a}{D_a} \left([\overline{\text{HA}}]_2 \right)^{(m+n)/2}} \dots\dots\dots(6)$$

Al dividir el numerador y el denominador de la ecuación 6 entre k_{-mn} e introduciendo la ecuación 2:

$$J_{mn} = \frac{K([\overline{HA}]_2)^{(m+n)/2} [In]_i}{\frac{1}{k_{-mn}} + \frac{d_o}{D_o} [H]^n + K \frac{d_a}{D_a} [[\overline{HA}]_2]^{(m+n)/2}} \dots\dots\dots(7)$$

Donde :

$$\Delta_o = \frac{d_o}{D_o}, \quad \Delta_a = \frac{d_a}{D_a}$$

son los coeficientes de transferencia de masa en fase orgánica y en fase acuosa respectivamente.

Si se considera el reparto de una sola especie de In (III) en la fase orgánica el coeficiente de distribución³ (E) queda definido por:

$$E = \frac{[InA_n(HA)_m]_{l,i}}{[In]_{l,i}} = K[H]^{-n} [(\overline{HA})_2]_{l,i}^{(n+m)/2} \dots(8)$$

La expresión para el flujo queda como:

$$J_{mn} = \frac{E[In]}{\frac{1}{k_{-mn} [H]^n} + \Delta_o + \Delta_a E} \dots\dots\dots(9)$$

Si se considera la expresión de balance de materia para el acarreador específico, la expresión para el dímero que es la especie predominante en el intervalo de concentración y de pH de trabajo (ver apéndice 1), es:

³ Se cambio el símbolo que representa al coeficiente de distribución de D a E para no confundirlo con los coeficientes de difusión.

$$[(HA)_2]_T = [HA]_2 + \left(\frac{n+m}{2}\right) [InA_n(HA)_m] \dots\dots\dots(10)$$

Y representando la fracción de concentración libre de acarreador en relación a su concentración total, se tiene:

$$\phi = \frac{[HA]_2}{[(HA)_2]_T} = \frac{1}{1 + \left(\frac{n+m}{2}\right) (HA)_2^{n+m/2-1} K [In][H]^{-n}} \dots\dots(11)$$

Y al sustituir 11 en 8:

$$E = \frac{[InA_n(HA)_m]_{1,i}}{[In]_{1,i}} = K[H]^{-n} [(HA)_2]_T^{(n+m)/2} (\phi) \dots\dots(12)$$

Si se introduce la ecuación 12 en la ecuación 9:

$$J_{mn} = \frac{K[H]^{-n} [(HA)_2]_T^{n+m/2} (\phi) [In]}{\frac{1}{k_{-mn}[H]^n} + \Delta_o + \Delta_a K[H]^{-n} [(HA)_2]_T^{n+m/2} (\phi)} \dots\dots(13)$$

Y para la permeabilidad:

$$P = \frac{J_{mn}}{[In]} = \frac{K[H]^{-n} [(HA)_2]_T^{n+m/2} (\phi)}{\frac{1}{k_{-mn}[H]^n} + \Delta_o + \Delta_a K[H]^{-n} [(HA)_2]_T^{n+m/2} (\phi)} \dots\dots(14)$$

Las ecuaciones 14 y 11 nos muestran como dependiendo del valor de ϕ , la permeabilidad puede ser o no una función de la concentración de indio en la disolución de alimentación.

Dado que la concentración de indio no es una constante con el tiempo, el flujo volumétrico se expresa por:

$$J = \frac{-V}{Q} \frac{d[In]}{dt} \dots\dots(15)$$

donde V es el volumen total de la fase de alimentación y Q es el área de la membrana. Al efectuar la combinación de las ecuaciones 14 y 15 y la integración con las siguientes condiciones a la frontera:

$$[In] = [In]_0 \text{ cuando } t=0$$

$$[In] = [In] \text{ cuando } t=t$$

se obtiene la ecuación 16 para la permeabilidad si y solo si la concentración de indio es tan baja que ϕ tiende a 1, :

$$\ln \frac{[In]}{[In]_0} = -\frac{Q}{V} Pt \dots\dots(16)$$

Por lo que un gráfico de $\ln [In]/[In]_0$ en contra del tiempo dará una línea recta con pendiente igual a $-\frac{QP}{V}$

Cuando la concentración de indio es lo suficientemente alta de tal forma que el acarreador se encuentre principalmente en la forma del complejo, $\phi = f(In, HA)$ y la integración de la ecuación 14 dependerá de la forma explícita de ϕ .

3.1 Influencia de la velocidad de agitación

Antes de obtener las curvas para el cálculo de la permeabilidad del indio en función de la concentración de D2EHPA, se establecieron las condiciones hidrodinámicas adecuadas de la celda. Con tal fin, se realizó un estudio en función de la velocidad de agitación de la solución de alimentación manteniendo constante la velocidad de agitación de la solución de recuperación en 600 rpm. Previamente se constató que la velocidad de agitación de la solución de recuperación no es una

variable que afecte el valor de permeabilidad del analito tal como ha sido observado por otros autores (9,14-15). Los resultados que se obtuvieron se muestran en la figura 3. La permeabilidad se calculó de acuerdo a la ecuación 16.

Como se observa, a partir de 650 r.p.m. la permeabilidad de indio es constante en función de la velocidad de agitación, lo cual significa que el espesor de la capa de difusión en la fase acuosa de alimentación da, ha alcanzado su valor mínimo.

Con base en estos resultados, los siguientes experimentos se realizaron a una velocidad de agitación de 750 r.p.m. para la solución de alimentación y de 600 r.p.m. para la solución de recuperación.

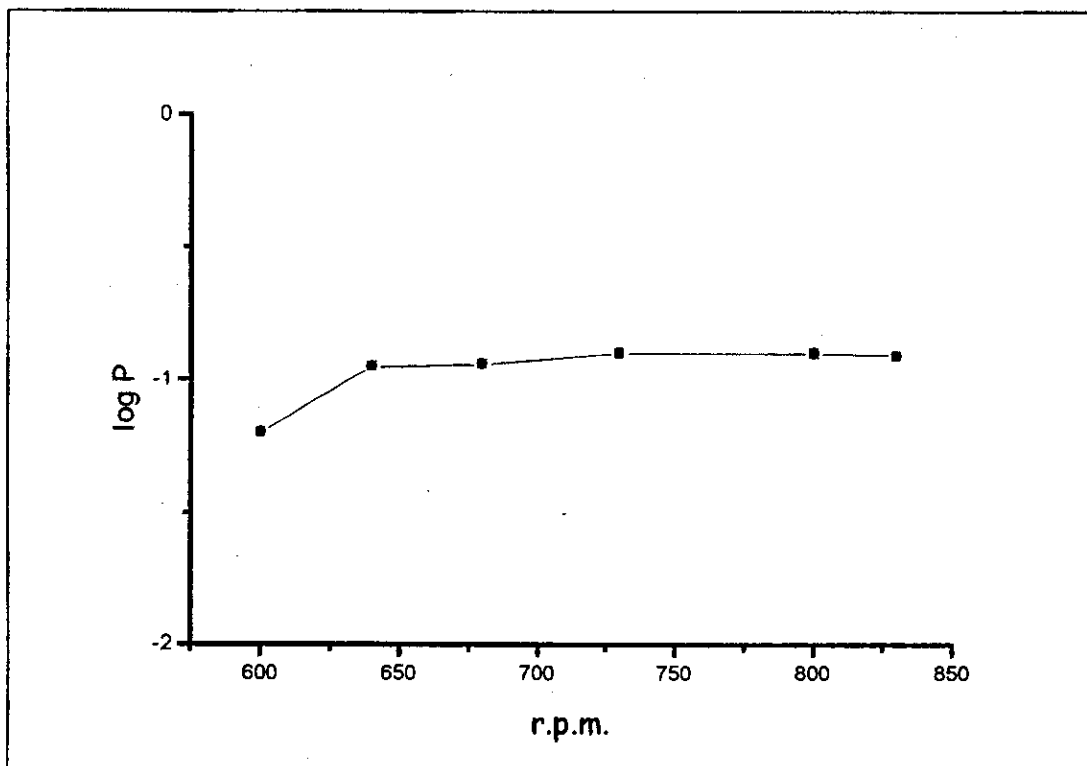


Fig. 3. Variación de la permeabilidad del indio en medio nitratos en función de la velocidad de agitación de la solución de alimentación. $I_n = 1E-4$, $pH_f = 1$ (pH de la solución de alimentación), $pH_s = 0$ (pH de la solución de recuperación). $(D2EHPA) = 0.005M$.

⁴ La relación V/Q de la celda empleada es de 33.8 cm.

3.2.1. Influencia de los parámetros químicos. Concentración de anión y fuerza iónica

Se realizaron modificaciones de la concentración del anión en cada uno de los medios. En nitratos y sulfatos se observó que la permeabilidad permanecía constante en un rango de 0.1-1M de la concentración total del anión, mientras que en cloruros la permeabilidad fue función expresa de dicha variable (fig. 4-6).

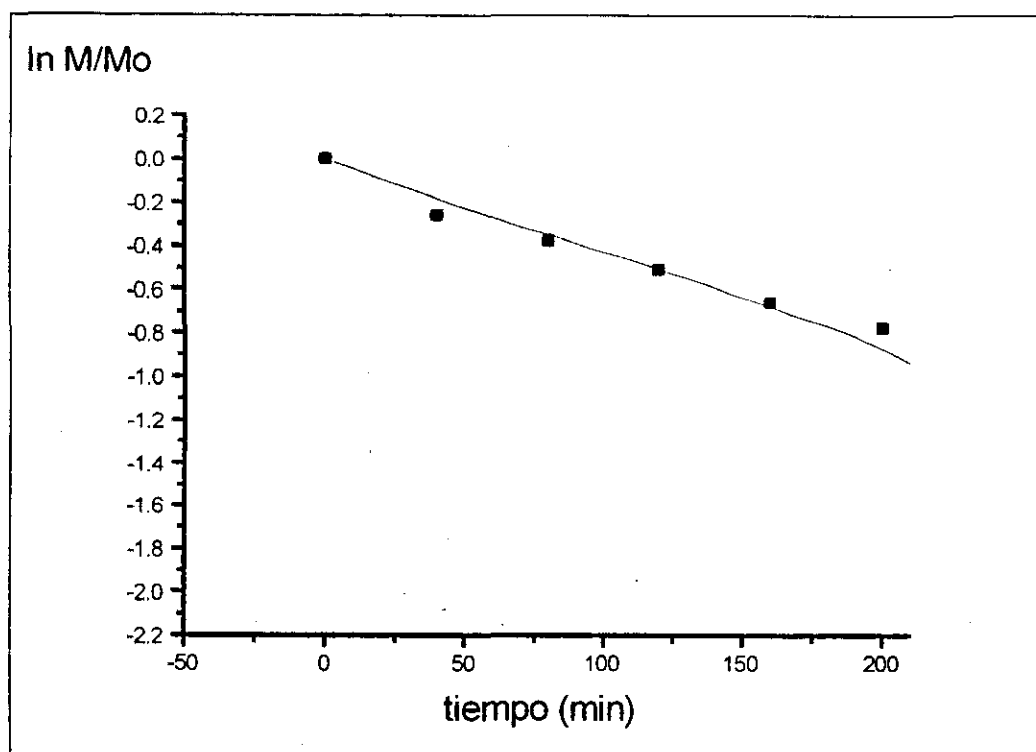


Fig 4. Variación del logaritmo natural de la relación de la concentración de indio con respecto a la inicial en función del tiempo. Los puntos representan a $(SO_4^{2-})=1 M$, la recta a $(SO_4^{2-})=0.1 M$. $[In(III)]=1E-4$, pH s y pH f tabla1, $[D2EHPA]=0.1M$

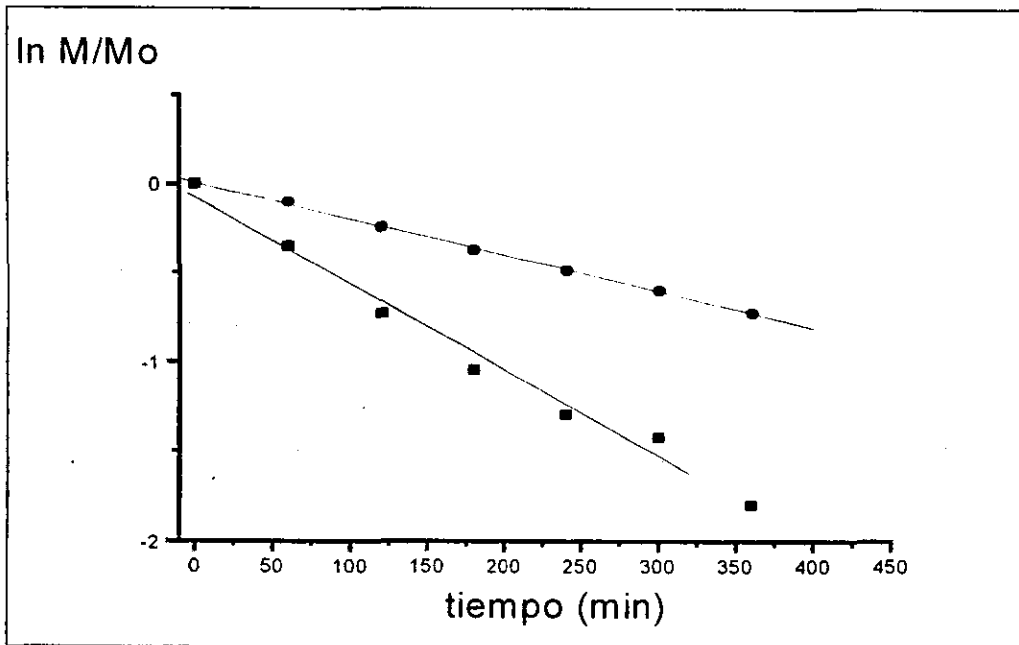


Fig 5. Variación del logaritmo natural de la relación de la concentración de indio con respecto a la inicial en función del tiempo. Los puntos representan a $[Cl^-]=0.1 M$, los cuadros a $[Cl^-]=1 M$. $[In(III)]=1E-4$, pH s y pH f tabla 1, $(D2EHPA)=0.1M$

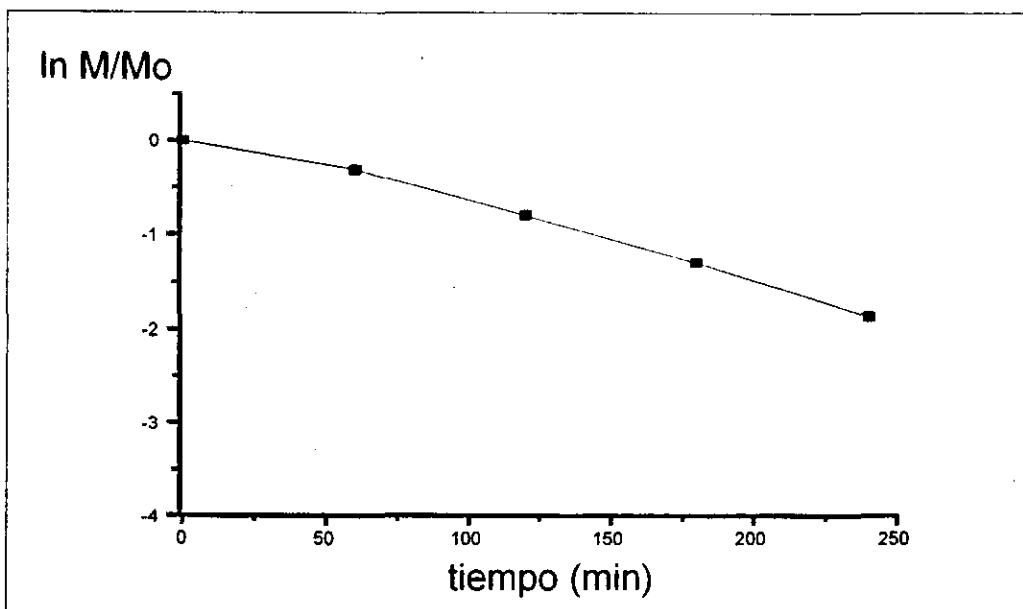


Fig 6. Variación del logaritmo natural de la relación de la concentración de indio con respecto a la inicial en función del tiempo. Los puntos representan a $[NO_3^-]=1 M$, la recta a $[NO_3^-]=0.1 M$. $[In(III)]=1E-4$, pH s y pH f tabla 1, $(D2EHPA)=0.1M$

La independencia de la permeabilidad del indio de la concentración de nitratos y sulfatos puede explicarse con base en la naturaleza de las especies que son extraídas en estos medios, $\text{InA}_3(\text{HA})_3$ e $\text{InA}_3(\text{HA})_4$ respectivamente, mientras que en medio cloruros la especie $\text{InA}_2\text{Cl}(\text{HA})_3$ cobra importancia al incrementar la concentración del anión puesto que es una de las especies que emigra (apéndice 3).

3.2.2. Influencia de los parámetros químicos. Concentración de D2EHPA

Los resultados obtenidos para la permeabilidad en función de la concentración de D2EHPA en los tres medios se presentan en la figura 7:

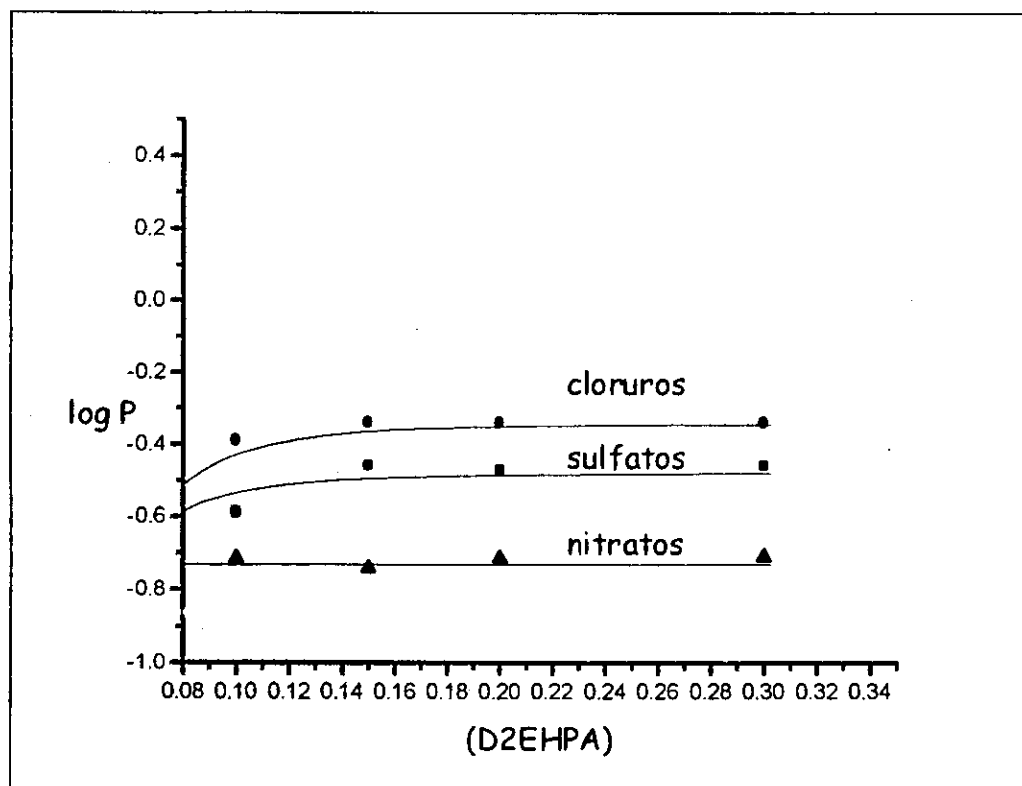


Figura 7. Variación de la permeabilidad en función de la concentración de acarreador. $[\text{In(III)}]=1\text{e-}4$, pH_f y pH_s , de la tabla 2. Las líneas continuas representan la curva teórica obtenida mediante la ec. 9⁵.

⁵ Los valores del coeficiente de distribución se obtuvieron a partir de los resultados obtenidos en el capítulo de extracción líquido-líquido.

Cuando el proceso está controlado por la difusión en la solución acuosa de alimentación, el término $E_{\Delta_a} \gg \Delta_o + k_{-mn}[H]^{-n}$ y la ecuación 9 se reduce a $P = 1/\Delta_o$. En estas condiciones la permeabilidad se vuelve independiente de la concentración. Por consiguiente, cuando la concentración del D2EHPA se encuentra entre 0.15 M y 0.3 M el proceso de permeación de indio se encuentra controlado por difusión en la solución acuosa y del valor de la permeabilidad es posible calcular el valor del parámetro difusional Δ_o :

Medio	Nitratos	Cloruros	Sulfatos
Δ_o (min/cm)	5.12	2.18	2.88

En la literatura no se encuentran reportados valores de este parámetro para el In(III) por tanto, se comparan con los del europio(III), el cual es un catión tricargado y que puede servir de referencia para inferir si los resultados obtenidos para el In(III) se encuentran dentro del orden de lo esperado. Según Danesi et al. (16), el europio (III) al ser acarreado por el D2EHPA disuelto en keroseno, presenta un valor del parámetro difusional Δ_o de 5.12 min/cm.

El parámetro difusional Δ_o esta dado en términos del espesor de la capa difusional d_a , y del coeficiente de difusión de la especie en la solución acuosa; si consideramos que d_a ha sido minimizado por efectos de la agitación, Δ_o es función únicamente del coeficiente de difusión al cambiar de un medio iónico a otro y se puede inferir que $D_{\text{Indio en medio nitrato}} < D_{\text{Indio en medio sulfato}} < D_{\text{Indio en medio cloruro}}$ de las especies que emigran en fase acuosa. Es posible explicar este comportamiento con base en los diagramas de predominio de especies en fase acuosa (apéndice 1), partiendo de la hipótesis de que el indio acomplejado por el anión del medio difundirá más rápidamente que el indio hidratado: en medio de nitratos a pH=1 se encuentra en un 40% acomplejado mientras que en medio de sulfatos a pH=1 un 50% y de cloruros a pH=2 un 75%.

3.2.4.1. Influencia de los parámetros químicos. Variación de la permeabilidad del indio en presencia de hierro. Transporte de hierro(III).

Se estudió la variación de la permeabilidad del indio en los tres medios iónicos al adicionar diferentes concentraciones de Fe(III) a la solución de alimentación. La emigración del hierro fue del mismo modo medida en ausencia de indio: en medio de nitrato y sulfato, fue muy poco significativa, llegando a alcanzar un 2 % del total para una concentración inicial de 0.01 M de Fe(III) para un límite de 600 minutos. El fenómeno que se observa en medio de nitrato se puede explicar en función de la cinética lenta que presenta este metal tanto en la etapa de extracción como en la de reextracción. En medio de sulfatos la reacción de extracción es más rápida, sin embargo, dado que una de las especies que forma con el D2EHPA involucra un anión sulfato, la difusión puede verse afectada por efectos estéricos en el intervalo de tiempo de estudio, además de que la reextracción es un proceso lento. En medio cloruros sí se observó emigración del hierro debido a que presenta una cinética rápida de extracción y reextracción, y las especies que se extraen son más pequeñas que las que se extraen en los otros dos medios⁶. Los valores de permeabilidad del hierro en ausencia de indio para medio de cloruros se presentan en la tabla 3.

Por lo que se observa, la permeabilidad es una función tanto de la concentración de hierro como de la concentración de cloruros, tendiendo hacia el máximo valor a menor concentración de cloruros y de hierro(III).

⁶ Radios cristalinos (pm): Cl⁻=167, SO₄²⁻=230, NO₃⁻=189, tomados de Shanon, R. D.; Acta Crystallor, 1976,A32,715.

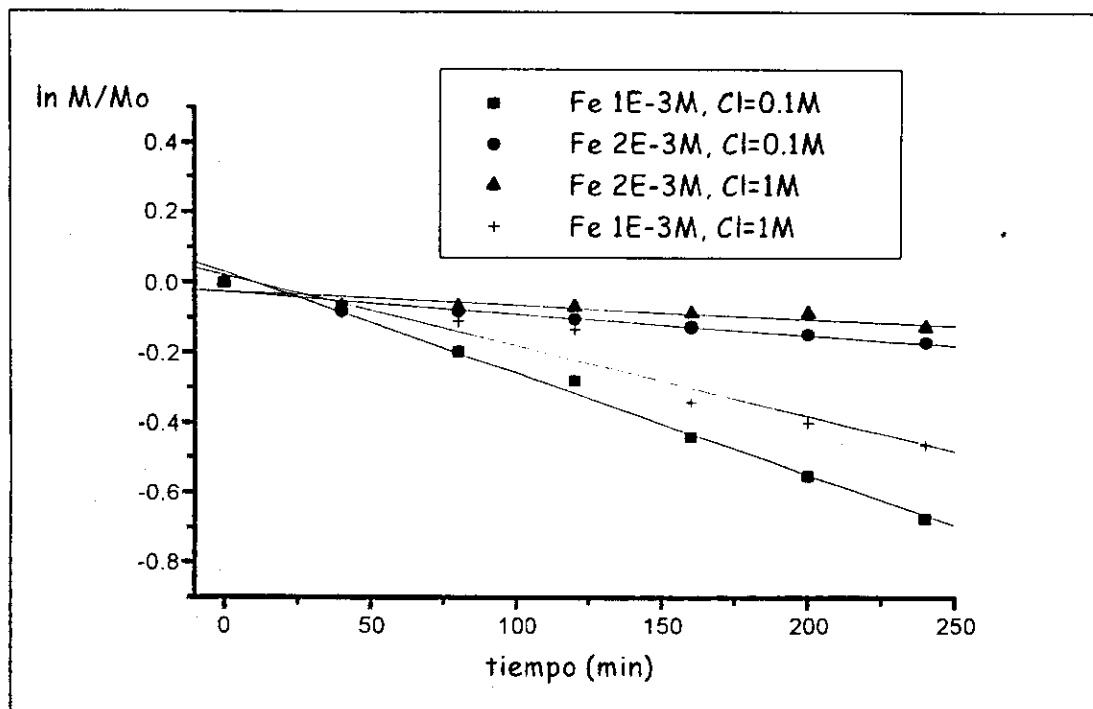


Figura 8. Variación de la concentración de hierro respecto a la inicial en función del tiempo, para diferentes concentraciones de Fe(III) y de cloruros totales. pHf=2, pHs=0, [D2EHPA]=0.1M.

Tabla 3. Valores de la permeabilidad del hierro para las condiciones de la fig. 8.

	Fe 1 E-3M, Cl 0.1M	Fe 2 E-3M, Cl 0.1M	Fe 1 E-3M, Cl 1M	Fe 2 E-3M, Cl 1M
Permeabilidad (cm/min)	0.07	0.01	0.05	0.009

3.2.4.2. Influencia de los parámetros químicos. Variación de la permeabilidad del indio en presencia de hierro. Transporte de indio(III).

A continuación se muestra el abatimiento de la permeabilidad en función de la concentración de hierro, en medio nitratos, sulfatos y cloruros, para una concentración de indio de 1E-4 M y a los valores de pH de trabajo de la tabla 1. En medio cloruros la concentración del anión se fijó en 0.1 M mientras que en los otros

dos medios se fijó automáticamente con los pH de trabajo (pH=1). Los valores de permeabilidad se obtuvieron a partir de las figuras 9-11 utilizando la ecuación 16.

Tabla 4. Valores de la permeabilidad del indio en función de la concentración de hierro en los tres medios iónicos (cm/min).

	Medio nitratos	Medio cloruros	Medio sulfatos
Sin Fe(III)	0.1995	0.3981	0.3162
Fe= 1E-4 M	0.1859	0.2173	0.0400
Fe= 1E-3 M*	0.1420	0.2010	0.0226
Fe= 5 E-3M	0.01817	0.0064	0.0159
Fe= 1E-2M	0.01669	-	0.0070

*2E-3 M para el medio cloruros.

Para una relación equimolar Fe-In, los valores de permeabilidad de indio más grandes se obtienen en medio de cloruros a una concentración de $Cl_{Tot} = 0.1 M$; posteriormente en medio nitratos y al final en medio sulfatos. En medio nitratos se registra aún transporte de indio para una concentración de hierro de $1 E-2 M$, (100 veces más concentrado que el indio), siendo entonces el medio que más cantidad de hierro tolera para el transporte de indio.

Por otra parte, la permeabilidad para el hierro en medio cloruros en presencia de indio (III), es prácticamente una constante al variar la concentración de dicho ion metálico ($p = 0.0593 \text{ cm/min}$) como se muestra en la figura 12. Es por esto que al aumentar la concentración de hierro, la permeabilidad del indio baja bruscamente pues evidentemente existe una saturación de hierro en la interfase lo que impide la emigración de indio a través de la membrana.

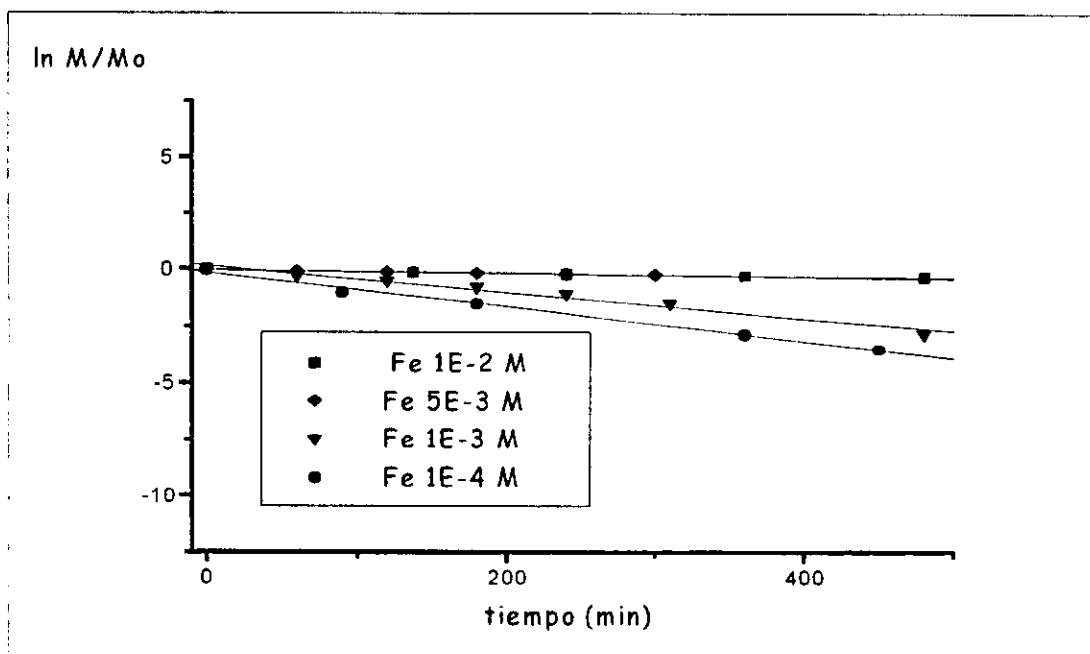


Figura 9. Variación de la concentración de indio respecto a la inicial en función del tiempo, para diferentes concentraciones de Fe(III) $pH_f=1$, $pH_s=0$, $[D2EHPA]=0.1M$. Medio nitratos.

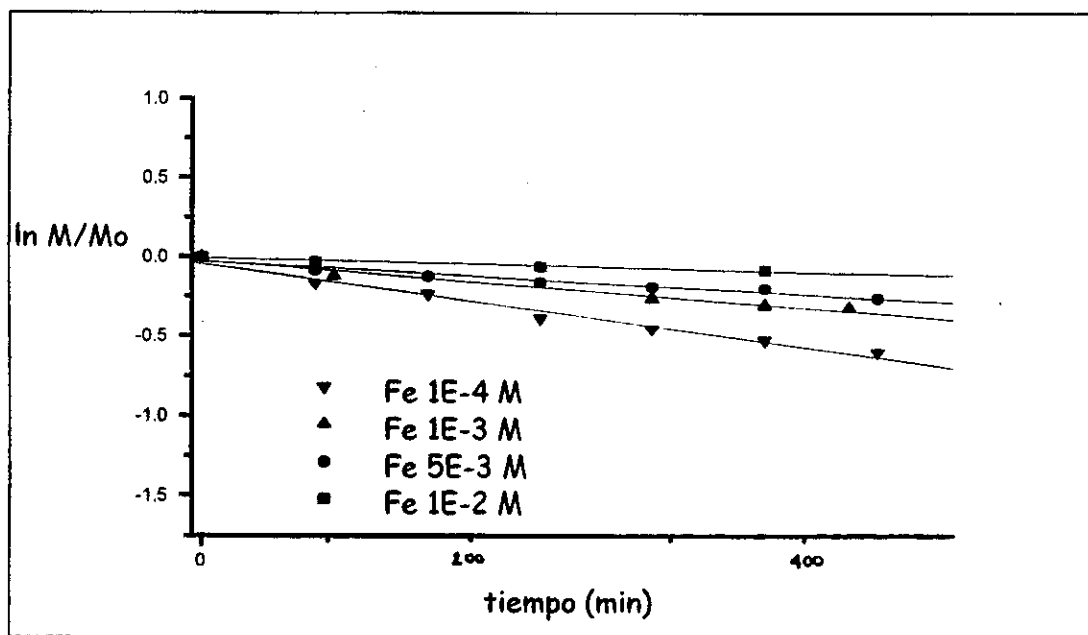


Figura 10. Gráfica semilogarítmica de la variación de la concentración de indio respecto a la inicial en función del tiempo, para diferentes concentraciones de Fe(III) $pH_f=1$, $pH_s=0$, $[D2EHPA]=0.1M$. Medio sulfatos.

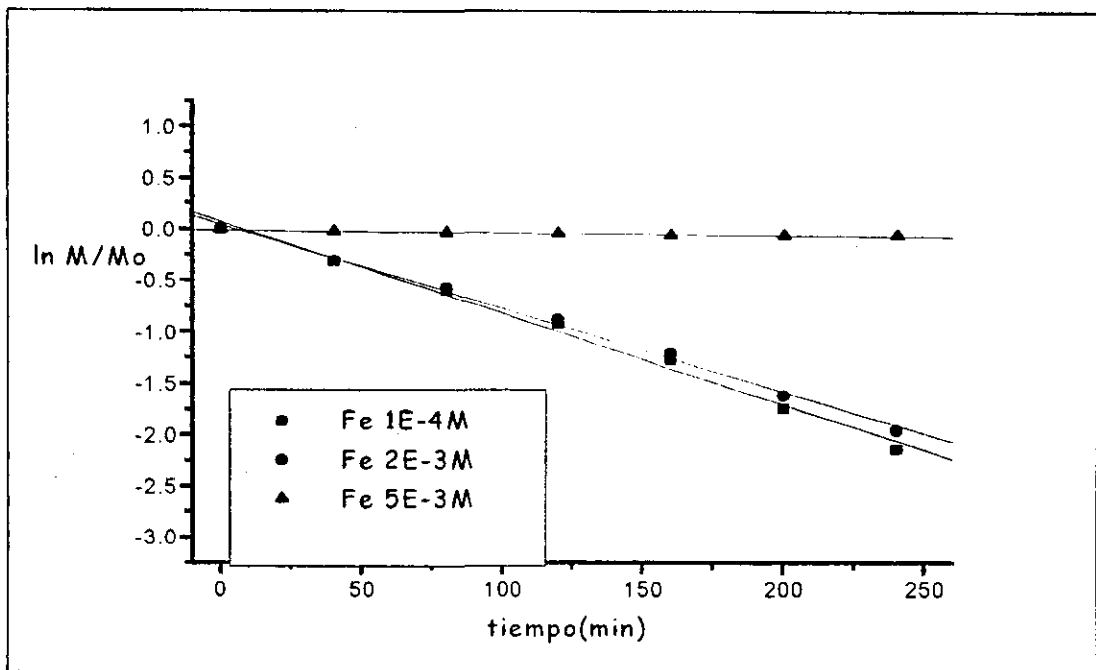


Figura 11. Variación de la concentración de indio respecto a la inicial en función del tiempo, para diferentes concentraciones de Fe(III) $pH_f=2$, $pH_s=0$, $[D2EHPA]=0.1M$, $Cl=0.1M$.Medio cloruros.

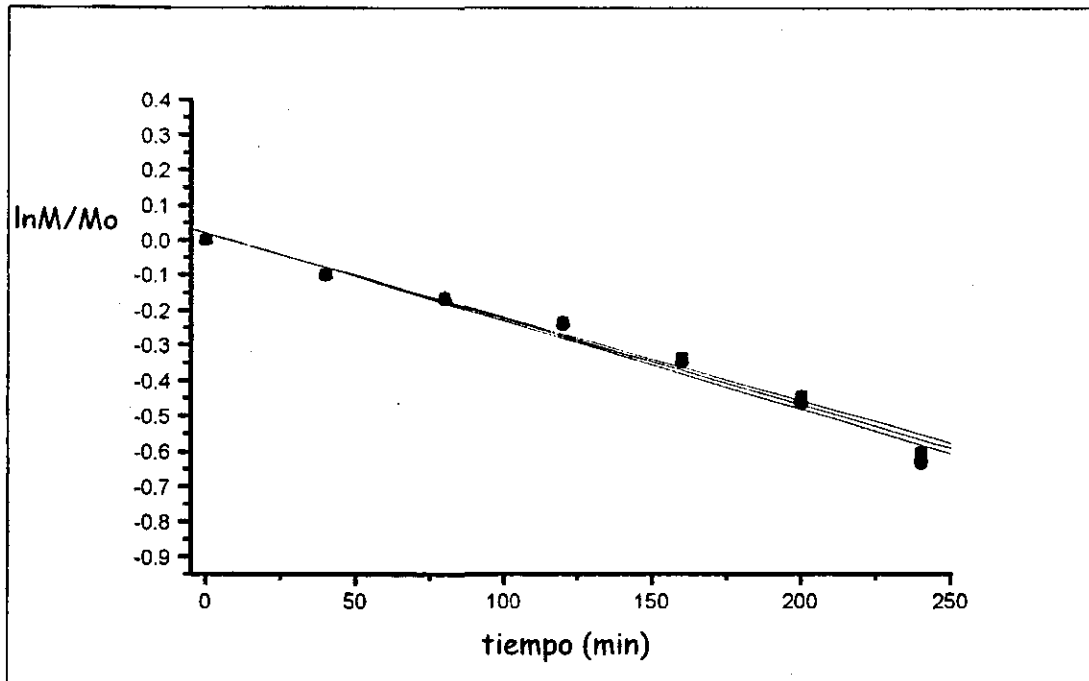


Figura 12 Variación de la concentración de hierro respecto a la inicial en función del tiempo, para Fe(III)= 1E-4, 2E-3, 5E-3 M e $In = 1E-4M$ $pH_f=2$, $pH_s=0$, $[D2EHPA]=0.1M$, $Cl=0.1M$. Medio cloruros

4. Conclusiones

La permeación de indio depende del medio iónico en el cual se encuentra. Alcanza su valor máximo en presencia de cloruros para el rango de concentraciones de 0.1-0.3 M de acarreador. En este caso el proceso es dependiente de la concentración de cloruros en la matriz: a mayor cantidad del anión la permeabilidad se incrementa. En medio sulfato y nitrato la permeabilidad no cambia al variar la concentración de aniones en el medio. Tiene un valor constante para el intervalo de 0.1-1M de sulfato y de cloruro. En medio sulfato la permeabilidad es mayor, pese a que su reextracción es más lenta que en medio nitrato.

El hierro no es una especie que emigre durante la permeación de indio en medio nitrato y sulfato. El origen de tal efecto se debe a su cinética lenta de extracción y reextracción respectivamente, aunado a la reextracción incompleta del metal en las condiciones de estudio. Su presencia, merma la permeabilidad del indio (tabla 4). En medio sulfato la permeabilidad baja en un 80% para una relación equimolar Fe/In, mientras que en medio nitratos en las mismas condiciones baja en un 5%. Al aumentar la concentración de Fe hasta 100 veces más concentrado, la permeabilidad decrece hasta en un 98% en medio sulfatos y en un 90% en medio nitrato, siendo el medio que mayor concentración de Fe permite.

El hierro solo emigra en el medio cloruros, presentando valores de permeabilidad 5 veces menores que los que presenta el indio en el mismo medio. La emigración de hierro depende de la concentración de cloruros, teniendo menores valores para medios más concentrados en dicho anión. Sin embargo, en presencia de indio el hierro tiene un valor de permeabilidad constante para un amplio rango de concentración (1E-4 a 1E-2M).

Debido a la permeación competitiva que existe en medio cloruros, el hierro abate bruscamente la permeabilidad del indio en el cual existe un proceso de saturación probablemente a nivel de la interfase.

Por consiguiente, el indio emigra exclusivamente en presencia de hierro en medio nitratos y sulfatos, mientras que en medio cloruros existe emigración competitiva y fenómenos de saturación por la concentración de hierro.

5. Bibliografía

- (1) Lehn J. M., *Angew. Chem. Int. De Engl.*, 1989,27-89.
- (2) Izzat R. W., Bradshaw J., Nielsen S. A., Lamb J. D., Christensen J.J., *Chem. Rev.*, 1985,85,2.
- (3) Chaudry M. A., Noor U., *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 1994,185(2),369.
- (4) Teramoto M., Kariya A., Yonehara, T., Tokunaga, M., *Hydrometallurgy*, 1993, 33,1.
- (5) Guerriero R., Meregalli L., *Hydrometallurgy*, 1988, 20,109-120.
- (6) Okushita H., Shimidizu T., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1990,63,920.
- (7) Akiba. K., Ito M. Nakamura S., *Journal of Membr. Sci.*, 1997,129,9-17.
- (8) Fu J., Nakamura S., Akiba K., *Journal of Membr. Sci.* , 1995,107,283.
- (9) Rodríguez de San Miguel Guerrero, "Estudio del equilibrio de extracción de In(III) de medios concentrados en HCl con Adogen 364 sobre membranas líquidas de soporte sólido". Nov. 1994, Tesis de maestría, Facultad de Química, México.
- (10) Takigawa D. Y. *Sep. Sci and Tech.* 1992,27(3), 325.
- (11) Mohamed H., Shigeto N., Akiba K., *Sep. Sci and Tech.*, 1996,31 (210),2763.
- (12) Huang T. C., Juang R. S., *J Membr. Sci.* 1987, 31,209-226.
- (13) Chan C. C. and Lee C. J., *J Membr. Sci.* 1984, 20, 1-24.
- (14) Danesi P., *Sep. Sci. And Tech.* 1984-85, 19(11&12)857.
- (15) Danesi P., Chiarizia R., Castagnola A., Horwitz E., *Journal of Membr. Sci.*, 1983,14,1.
- (16) Danesi P. R.; Horwitz E. P., Rickert P., *Sep. Sci. and Tech.*, 1982,1183-1192.

APÉNDICE 1
Diagramas de distribución de especies en fase
acuosa.

DIAGRAMAS DE DISTRIBUCIÓN DE LAS ESPECIES QUÍMICAS EN FASE ACUOSA¹

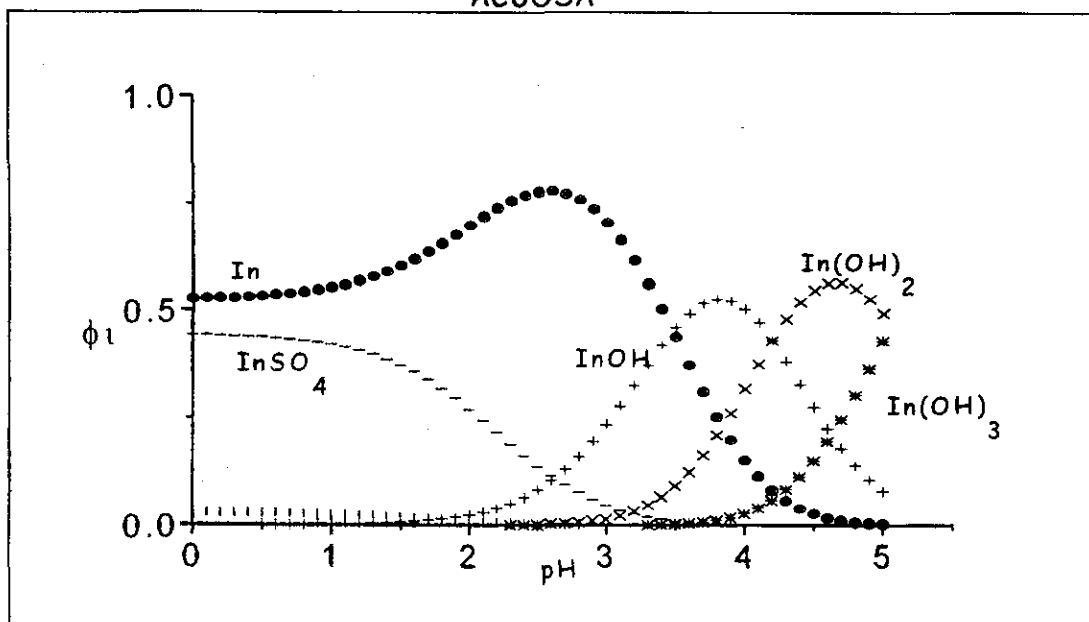


Fig 1 .Diagrama de predominio de especies para el indio en medio sulfatos. In=1E-4M, (D2EHPA)=0.005 M.

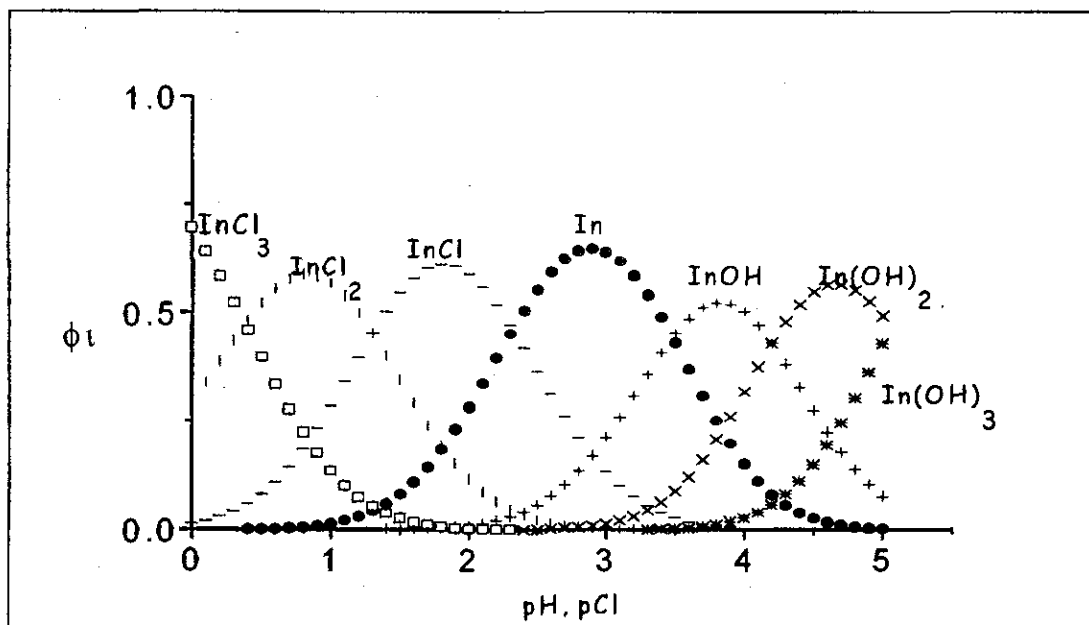


Fig 2 .Diagrama de predominio de especies para el indio en medio cloruros. In=1E-4M, (D2EHPA)=0.005 M.

¹ Las constantes empleadas para el cálculo de los diagramas se enlistan en la tabla 3 del cap.1.

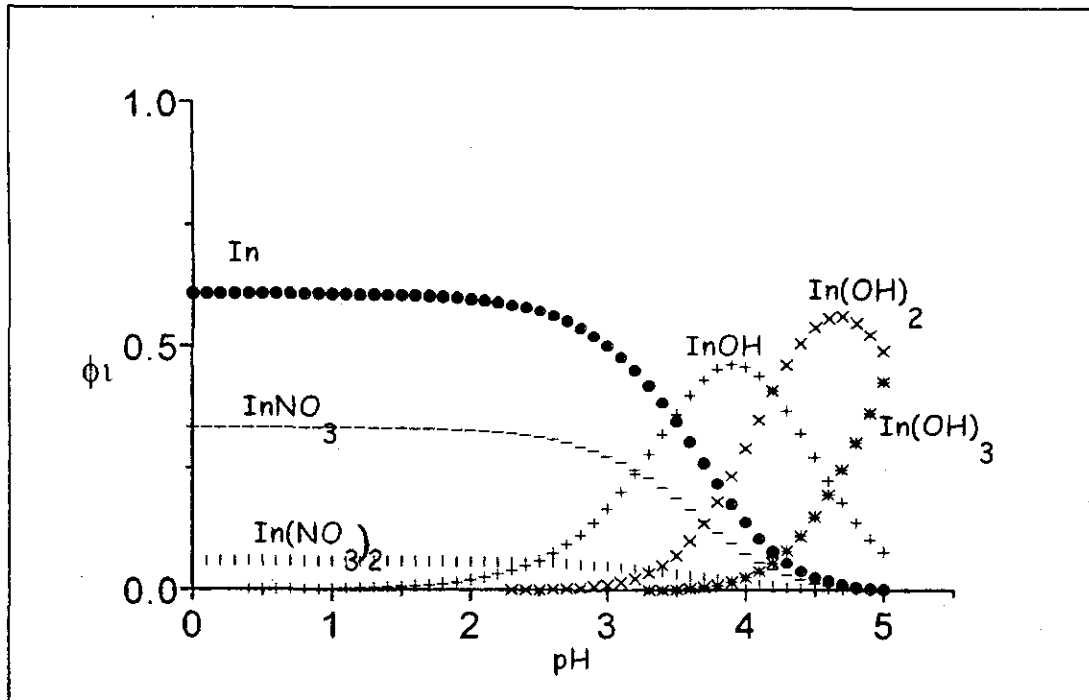


Fig. 3 Diagrama de predominio de especies para el indio en medio nitratos. In=1E-4, D2EHPA=0.005 M.

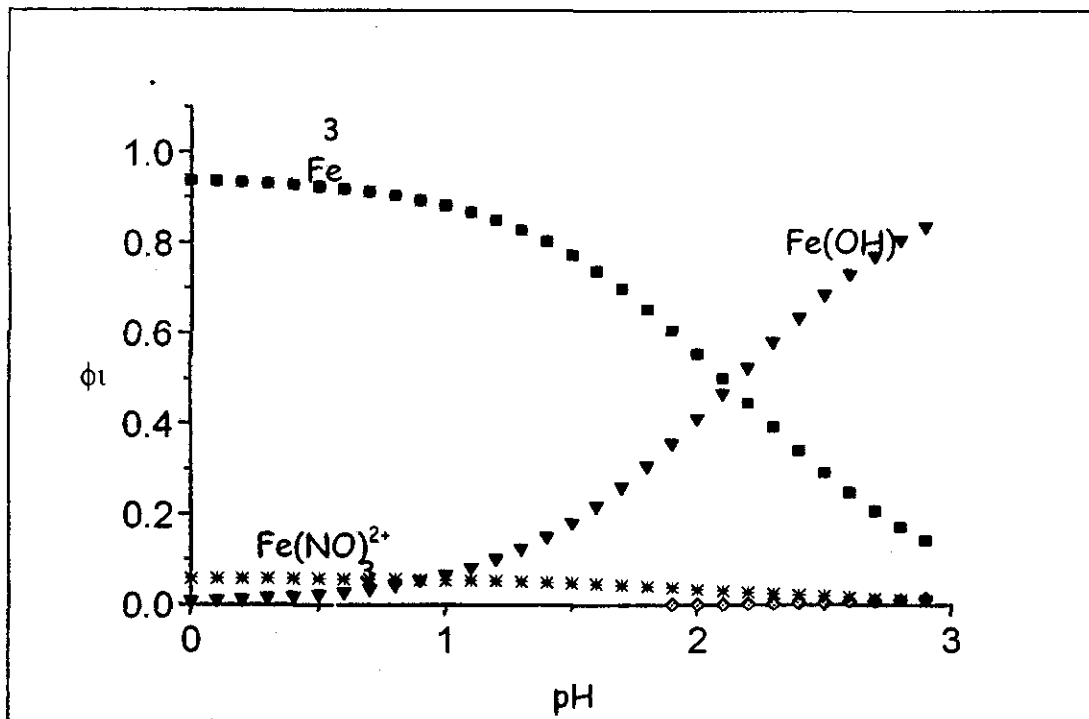


Fig. 4. Diagrama de predominio de especies para el hierro en medio nitratos. Fe=1E-4, D2EHPA=0.005 M.

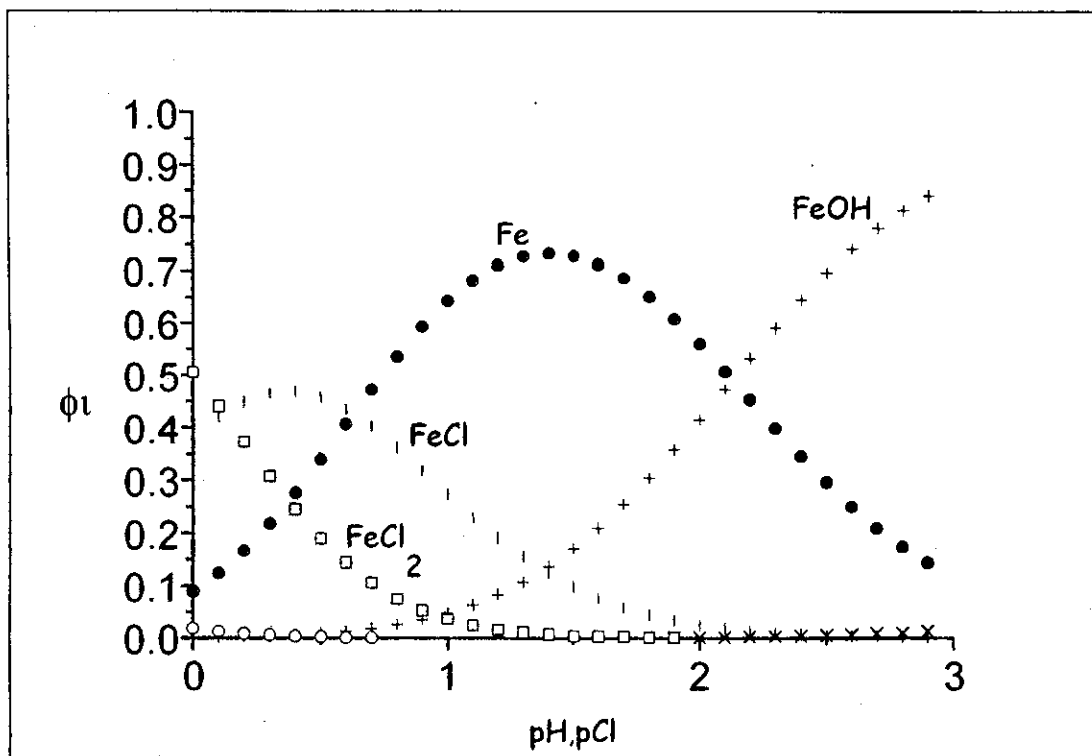


Fig. 5. Diagrama de predominio de especies para el hierro en medio cloruros. $Fe=1E-4$, $D2EHPA=0.005$ M.

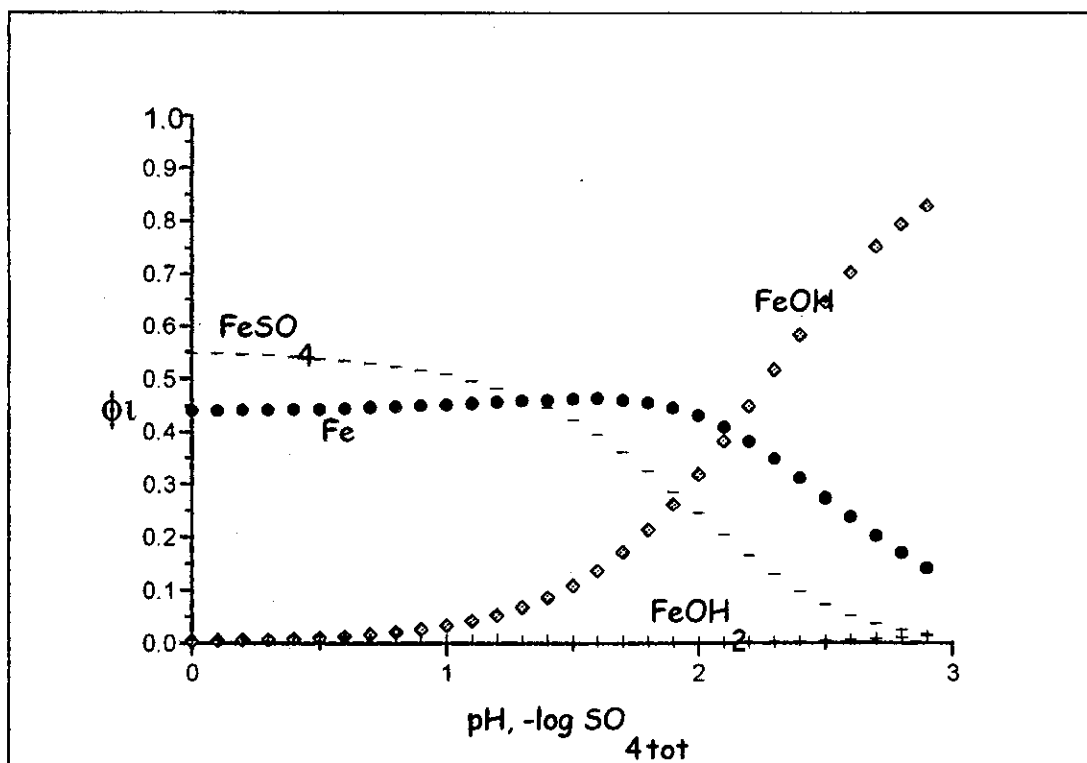


Fig. 6. Diagrama de predominio de especies para el hierro en medio sulfatos. $Fe=1E-4$, $D2EHPA=0.005$ M.

DIAGRAMAS DE DISTRIBUCIÓN DEL D2EHPA (HL) EN FASE ORGÁNICA²

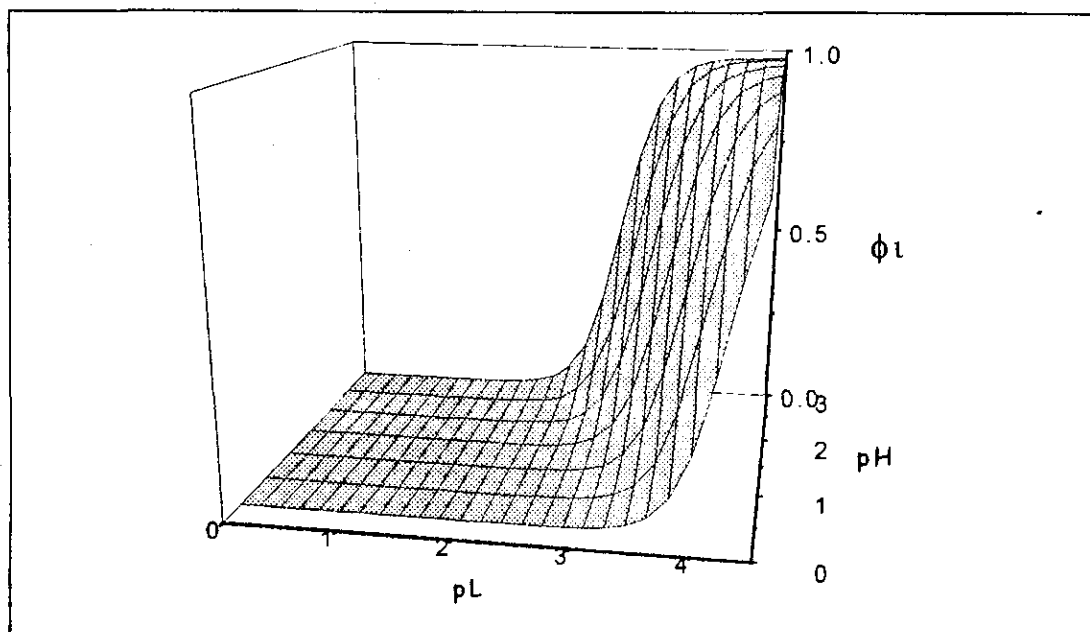


Fig. 7 Diagrama de distribución de la especie monomérica HL en función de pL y de pH.

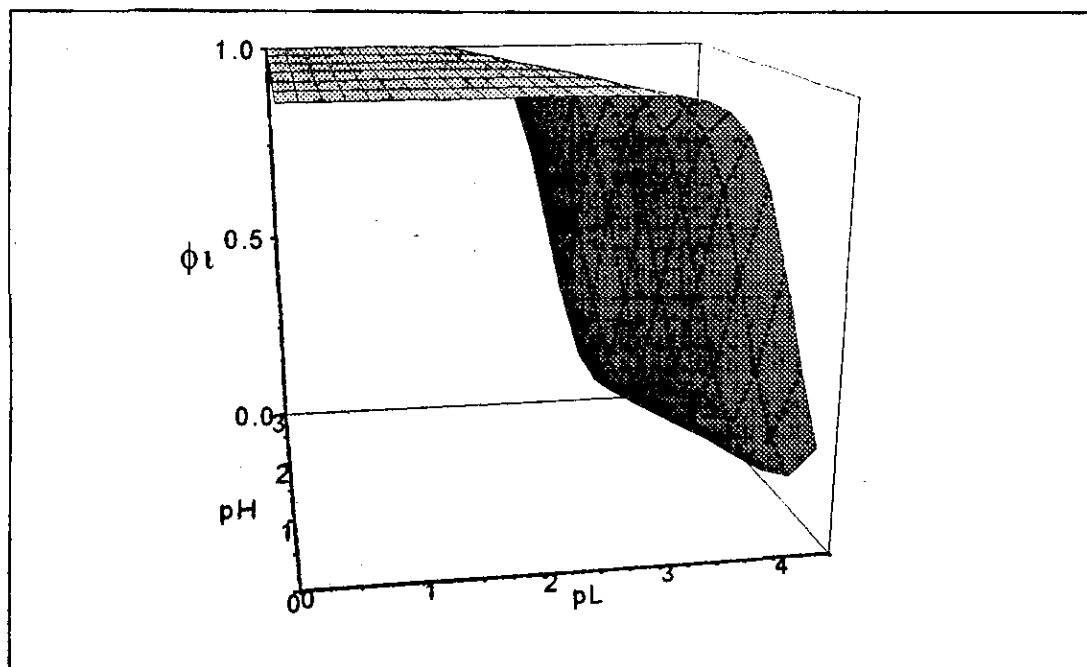


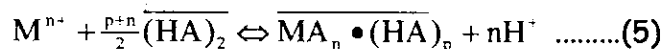
Fig. 8 Diagrama de distribución de la especie dimérica (HL)₂ en función de pH y de pL.

² Las constantes de los equilibrios empleados para el trazo de los diagramas de predominio se encuentran en el cap. 1. pag 25.

APÉNDICE 2
LETAGROP-DISTR

LETAGROP-DISTR

Considérense dos equilibrios de extracción:



cuyas constantes de extracción quedan definidas del mismo modo que en (1) cap 2.

Asumiendo que las dos especies son extraídas en fase orgánica sin formar especies polinucleares y que estamos en condiciones tales que M^{n+} predomina en fase acuosa el coeficiente de distribución se expresa de la siguiente manera:

$$D = \frac{[\overline{MA}_n \bullet \overline{(HA)}_m + \overline{MA}_n \bullet \overline{(HA)}_p]}{[M^{n+}]} \dots\dots(7)$$

Si se sustituyen las expresiones de las constantes de extracción de ambos equilibrios (5 y 6) en (7), se obtiene la siguiente ecuación:

$$\frac{D[H^+]^2}{K_5[(HA)_2]^{p+n/n}} = 1 + \frac{K_6}{K_5} [(HA)_2]^{m-p} \dots\dots(8)$$

Los valores de q ,m, K_5 y K_6 se pueden obtener mediante curva normalizadas ¹Para esto es necesario definir las variables Y, q, y r:

$$\log Y = \log D - n \text{ pH} - (p+n)/n \log [(HA)_2] - \log K_5 \dots\dots(9)$$

$$\log q = (1/r)(\log K_6 - \log K_5 + \log [(HA)_2]) \dots\dots(10)$$

¹ Sillén L.G., Acta Chem. Scand., 1956,10,186.

$$r=(m-p)/2.....(11)$$

Sustituyendo 9,10 y 11 en 8 se obtiene:

$$\log Y = \log (1+q^r).....(12)$$

Utilizando la ecuación 12 se pueden construir un conjunto de curvas teóricas para diferentes valores de r. Estas curvas se comparan con la función experimental:

$$\log D - npH - \frac{n+p}{2} \log [(HA)_2] = f(\log [(HA)_2]).....(13)$$

Se realiza la superposición de las funciones teóricas generadas y la función 13 hasta hacerlas coincidir y encontrar el valor de r y p que ajuste ambas curvas. Los valores de las constantes K_5 y K_6 se obtienen de 9 y 10.

Como es posible inferir a medida que el número de equilibrios de extracción aumenta, la función se vuelve más compleja por lo que es necesario emplear otros métodos para la elucidación de las especies químicas extraídas, haciendo uso de programas de cálculo como el LETAGROP-DISTR²

Un modelo se construye con la finalidad de conocer como se relaciona la(s) variable(s) independientes con alguna variable dependiente (respuesta). Los parámetros del modelo son calculados ajustándolos a los datos experimentales. Esto puede realizarse ya sea gráficamente como se analizó anteriormente o mediante un procedimiento matemático como el de mínimo cuadrados. Este método calcula los valores de los parámetros de tal modo que la suma de los cuadrados de los residuales sea mínima. Un residual es la diferencia entre los datos calculados y los observados a valores fijos de la variable independiente. Los parámetros calculados mediante el

² Liem D. H., *Act. Chem. Scand.* 1971,25,1521.

método de mínimo cuadrados son los estimadores de menor varianza de los valores reales, el método además nos permite obtener estimados de los errores en dichos parámetros.

Los métodos matemáticos superan algunas de las limitaciones de los métodos gráficos como son:

- Obtención de estimadores fidedignos de los errores en los parámetros calculados.
- Posibilidad de elucidar cuando los parámetros ajustan de manera razonable a los datos experimentales.
- Justificación estadística en la elección de algún modelo matemático

Los programas de mínimos cuadrados requieren de estimadores iniciales de los parámetros a refinar para lo cual se utilizan los procedimientos gráficos. Por tanto, las representaciones gráficas son recomendables antes de efectuar el análisis por mínimos cuadrados.

El programa de cálculo LETAGROP-DISTR es un método de regresión multiparámetroica no lineal por mínimos cuadrados en el que se minimiza la suma de los cuadrados de los residuales:

$$U = \sum_1^N (\log D_{\text{calc.}} - \log D_{\text{exp}})^2$$

Dado que $U=f(\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_m)$, durante el procedimiento de minimización se realiza la variación sistemática del conjunto de constantes de formación de tal modo que:

$$\bar{\beta}_{\text{calc}} = \bar{\beta}_c + SH\bar{v}$$

donde $\bar{\beta}_{\text{calc}}$ es el conjunto de constantes de formación obtenidas después de incrementar la matriz inicial $\bar{\beta}_c = (\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_m)$. La matriz H contiene los incrementos h_i que se darán a los parámetros que serán refinados, en la dirección definida por S y por \bar{v} . A través de un cierto número de iteraciones fijado en el programa, se obtienen los mejores valores de constantes de formación tales que U tenga el valor

mínimo. A ésta técnica de variación se le conoce por pit mapping y fué en principio desarrollada por Sillén y colaboradores³. El programa proporciona a su vez el valor de la desviación estándar:

$$\sigma(\log D) = (U/N_p)^{1/2}, \text{ donde } N_p: \text{ número de datos analizados}$$

Estructura del programa

MODELO QUÍMICO	MpLqHrXs, H: concentración de ion hidrógeno; L, X: ligantes; M: metal.
ENTRADA:	
Variable independiente	M, L, X, y /o log h
Variable dependiente	log D
SUMA DE RESIDUALES	$\sum (\log D_{\text{exp}} - \log D_{\text{calc}})^2, \sum (D_{\text{exp}} / D_{\text{calc}} - 1)^2$
MINIMIZACIÓN	Procedimiento heurístico Letagop-Vrid.
CONCENTRACIÓN LIBRE	A partir de los balances de masa
ANÁLISIS DE ERRORES	Desviación estándar de los parámetros y de la variable minimizada U.
BONDAD DE AJUSTE	No se realiza, s(Y) y U son los criterios utilizados para la selección de un modelo
SIMULACIÓN DE DATOS	No se lleva a cabo
SALIDA	
	β_{pqrs} o $\log \beta_{pqrs}$ con $s(\beta_{pqrs})$ o $s(\log \beta_{pqrs})$. Si $s(\beta_{pqrs}) > 0.2 \beta_{pqrs}$ proporciona el valor máximo $\log(\beta_{pqrs} \pm 3s(\beta_{pqrs}))$ Tablas de datos experimentales M,L,X,D etc.

³ Sillén, L. G., *Pure and Appl. Chem*, 1968,17,55).

APÉNDICE 3
Diagramas de distribución bifásicos de las
especies químicas.

I. DIAGRAMAS DE DISTRIBUCIÓN BIFÁSICOS AGUA-KEROSENO¹

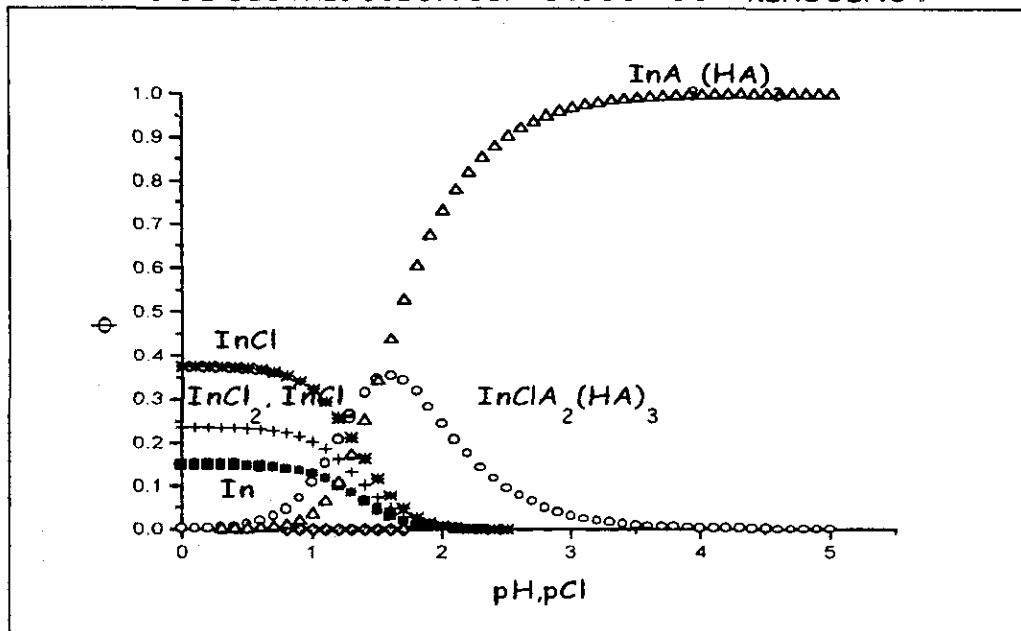


Fig. 1. Diagrama de distribución bifásico de Indio en medio cloruros. In=1E-4 M, (D2EHPA)=0.005M. La barra denota fase orgánica, L=(Cl).

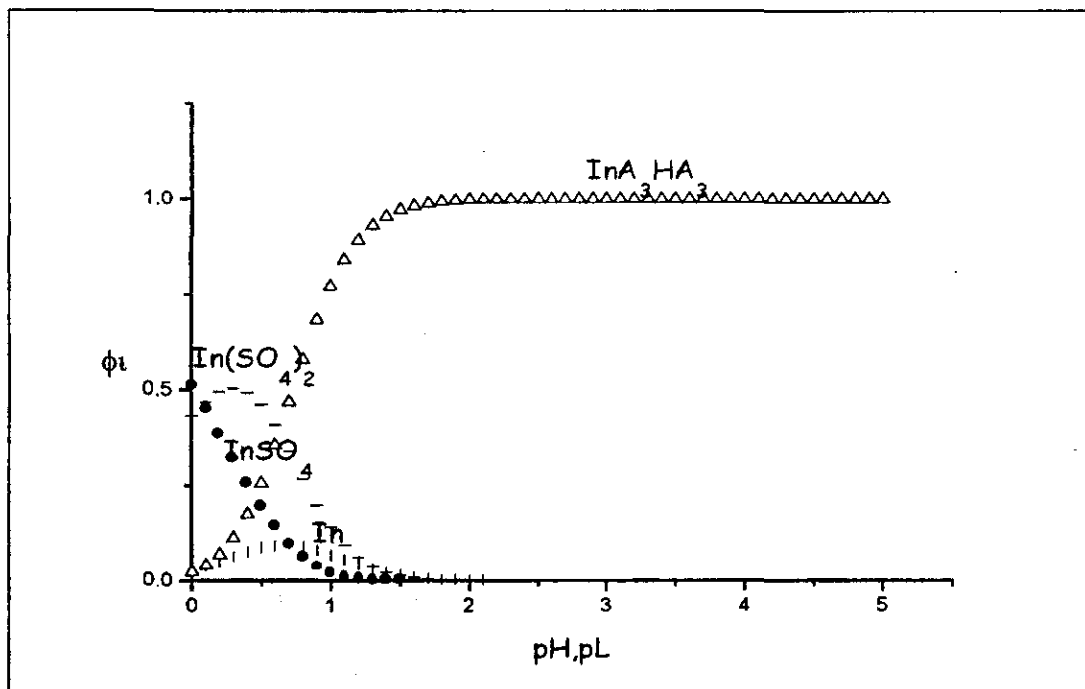


Fig. 2. Diagrama de distribución bifásico de Indio en medio sulfatos. In=1E-4 M, (D2EHPA)=0.005M. La barra denota fase orgánica. L=(SO₄^{II-})total.

¹ Las constantes empleadas para el trazo de los diagramas se enlistan en la tabla 2 y la tabla 6.

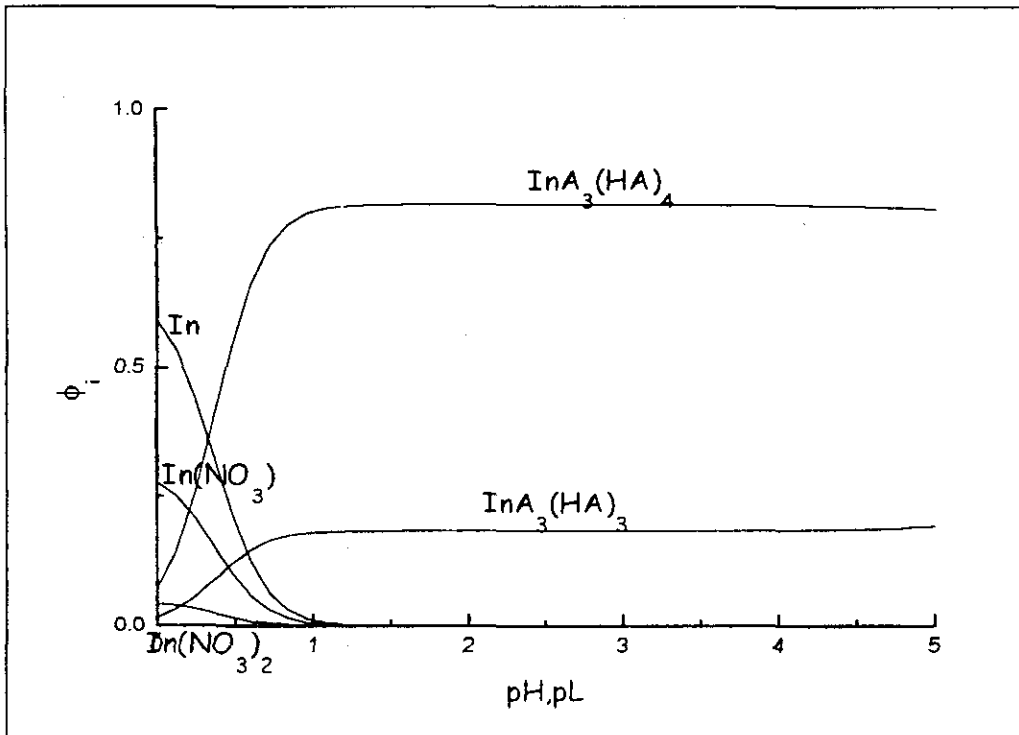


Fig. 3. Diagrama de distribución bifásico de Indio en medio nitratos. $\text{In}=1\text{E}-4 \text{ M}$, $(\text{D2EHPA})=0.005\text{M}$. La barra denota fase orgánica. $\text{L}=(\text{NO}_3)$.

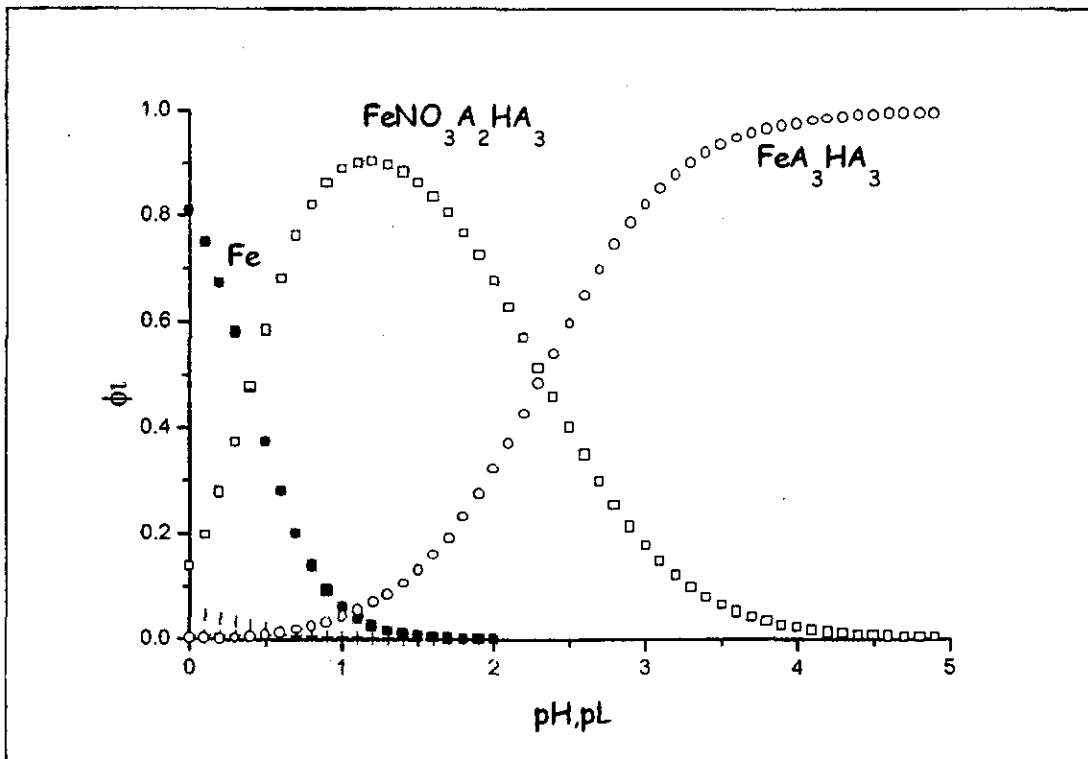


Fig. 4. Diagrama de distribución bifásico de Hierro en medio nitratos. $\text{Fe}=1\text{E}-4 \text{ M}$, $(\text{D2EHPA})=0.005\text{M}$. La barra denota fase orgánica. $\text{L}=(\text{NO}_3)$.

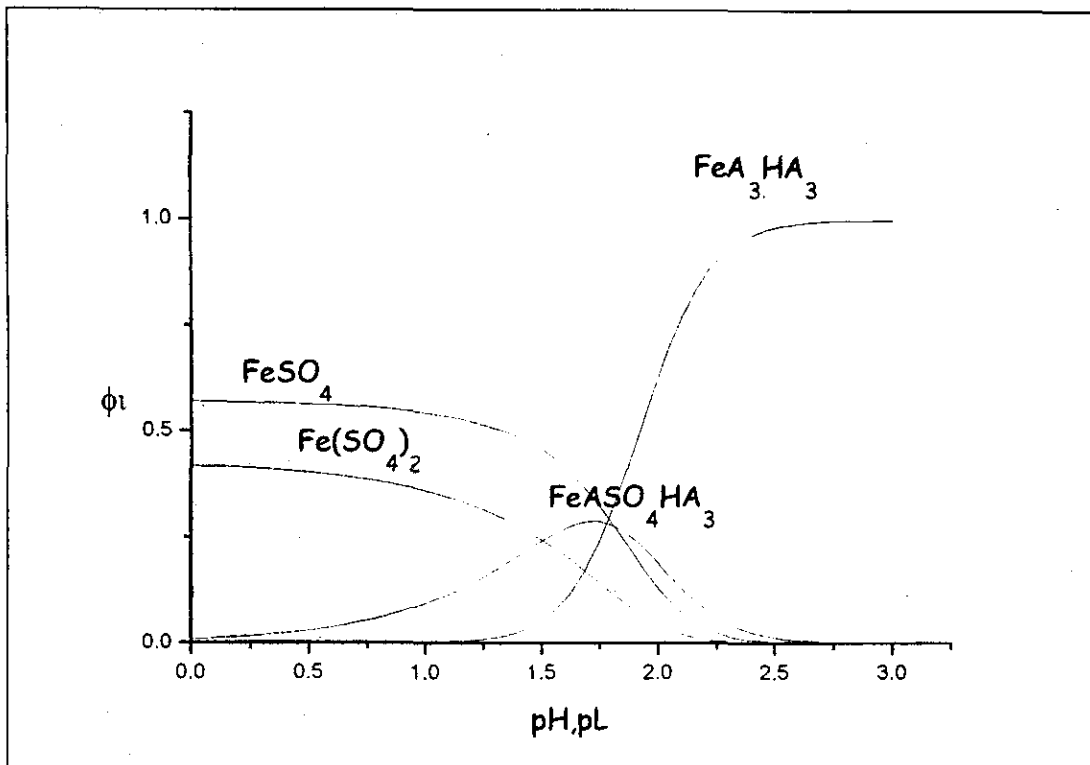


Fig 5. Diagrama de distribución bifásico de Hierro en medio sulfatos. $Fe=1E-4 M$, $(D2EHPA)=0.005M$. La barra denota fase orgánica. $L=(SO_4)_T$.

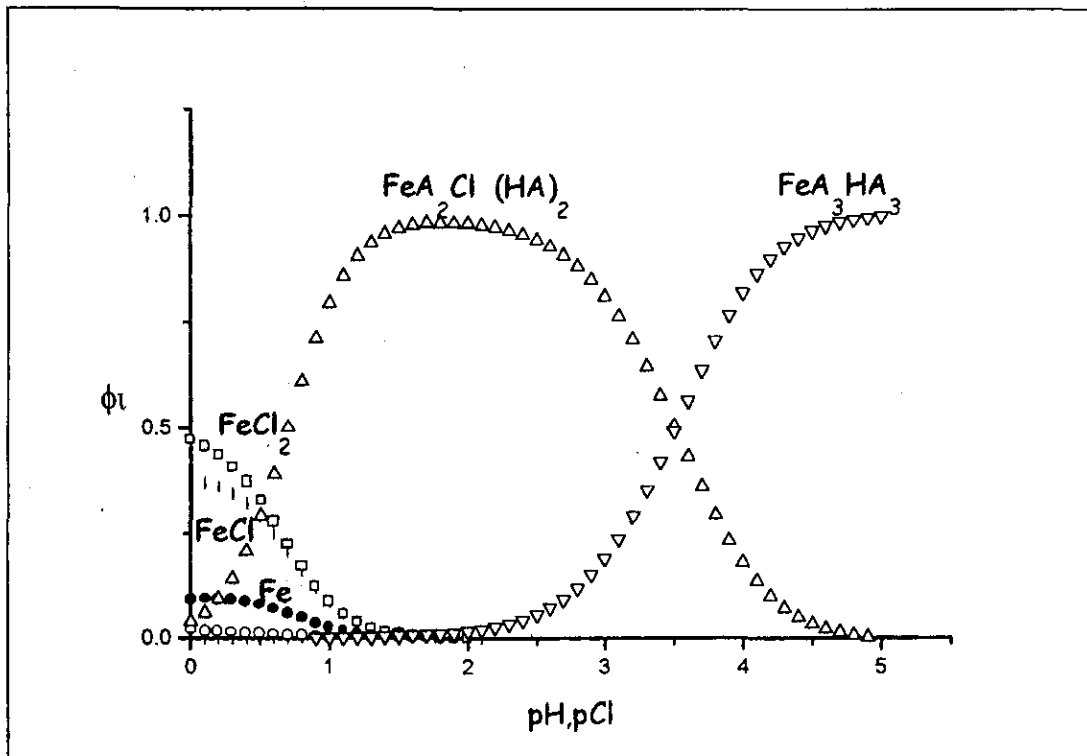


Fig 6. Diagrama de distribución bifásico de Hierro en medio cloruros. $Fe=1E-4 M$, $(D2EHPA)=0.005M$. La barra denota fase orgánica.

APÉNDICE 4
Transporte en membranas.

TRANSPORTE EN MEMBRANAS

Existen dos mecanismos de transporte principalmente, el pasivo y el activo. En el transporte pasivo, el proceso de emigración es dirigido por la diferencia en el potencial químico de las especies de interés entre dos fases separadas por una membrana. El transporte puede ser mediante difusión simple (transporte simple) o difusión facilitada por un acarreador. En contraste con el transporte activo, en el transporte pasivo el flujo es en la dirección del gradiente químico de las especies que son transportadas (M).

El transporte activo ocurre cuando la emigración de la especie química de interés se acopla con el de alguna(s) otra(s) sustancia(s) o reacción química. Gracias al acoplamiento de los procesos es posible que una de las especies pueda fluir en contra de su gradiente de concentración (up-hill, colina arriba). Es decir que se transporte de manera activa¹. Supongamos un sistema donde se tienen dos flujos simultáneos de A y B. La producción de entropía (ϕ) por los dos flujos se denota por ϕ_A y ϕ_B respectivamente y A es transportado activamente. La termodinámica establece que la ϕ de un sistema (la suma de $\phi_A + \phi_B$ en este caso) debe ser positiva. Al transportar de manera activa al componente A, ϕ_A adquiere un valor negativo y el proceso no ocurre naturalmente a menos de que ϕ_B sea lo suficientemente alta para que $\phi_A + \phi_B > 0$.

Por consiguiente A se transporta de manera activa mientras que B en el sentido de su gradiente de concentración. Es por esto que al transporte activo se le llama también transporte acoplado. Kedem² propuso una definición del transporte activo basándose en la termodinámica irreversible. De acuerdo a ella la relación entre flujos y fuerzas directrices esta en términos de las siguientes ecuaciones fenomenológicas, donde los flujos son funciones lineales de las fuerzas:

¹ Baker, R. W., Tuttle, M. E., Kelly, d. J., Lonsdale, H. K., *C J. Membr. Sci.*, 1977 2,231-233.

² Kedem, O., *Criteria of active transport, Membr. Trans. Metab. Proc. Symp. Prague*, 1961, 87.

$$\begin{aligned}
 J_i &= L_{i1} X_1 + L_{i2} X_2 + \dots + L_{ir} X_r \\
 J_k &= L_{k1} X_1 + L_{k2} X_2 + \dots + L_{kr} X_r \\
 J_m &= L_{m1} X_1 + L_{m2} X_2 + \dots + L_{mr} X_r
 \end{aligned}
 \tag{9}$$

Donde X_i es la fuerza i y L_{ij} es el coeficiente fenomenológico que representa el grado de acoplamiento mutuo entre las fuerzas indicadas, El sufijo r representa reacción química. Del mismo modo, las fuerzas pueden escribirse como una combinación lineal de los flujos:

$$X_i = R_{i1} J_1 + R_{i2} J_2 + R_{ir} J_r \dots \dots \dots (10)$$

Donde R_{ij} son los coeficientes de resistencia, Por tanto la ecuación 10 se escribe como:

$$J_i = (1/R_{i1})X_i - (R_{i2}/R_{i1})J_2 - (R_{ir}/R_{i1})J_r \dots \dots \dots (11)$$

El primer término a mano derecha de la ecuación 11 representa el flujo del componente i debido a su propia fuerza directriz, el segundo representa la contribución al flujo del componente j -ésimo. En otras palabras, el flujo del componente i causado por el flujo de otros componentes. El último término es el flujo del componente i causado por reacción química.

Cuando el flujo de A es en el sentido contrario que el de B el fenómeno se conoce como contratransporte. Si los dos flujos son en la misma dirección, el fenómeno se conoce como co-transporte. Ambos casos se esquematizan en las fig. 1 y 2.

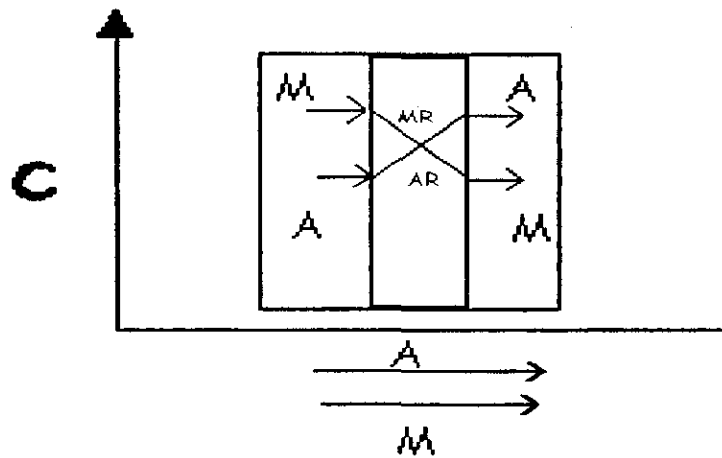


Fig 1. Cotransporte mediado por un acarreador R; C = concentración. A se transporta de manera activa (de menor C en 1 a mayor C en 2). I = Membrana. M = Especie que se acopla al transporte de A.

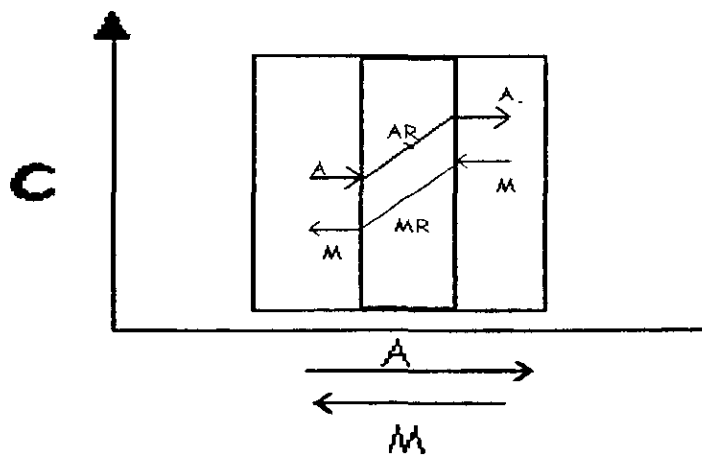


Fig 2. Contratransporte mediado por un acarreador R; C = concentración. A se transporta de manera activa (de menor C en 1 a mayor C en 2). I = Membrana. M = especie que se acopla al transporte de A.

En esta sección se definen las figuras analíticas de mérito de los métodos para la cuantificación de In(III) y Fe(III) en disolución acuosa.

Precisión.

La precisión de los datos analíticos se define como el grado de concordancia mutua entre los datos que se han obtenido de una misma forma. La precisión se puede dar en términos de la desviación estándar relativa (RSD) de las mediciones pues éste parámetro estadístico nos mide el error aleatorio o indeterminado de un análisis.

Exactitud.

La exactitud mide el error sistemático de un método analítico. Para evaluar la exactitud hay diferentes procedimientos entre los cuales esta la posibilidad de analizar uno o varios materiales estándar de referencia cuyas concentraciones de analito se conozcan. La exactitud se define por la ecuación:

$$\text{exactitud} = \mu - x_t$$

donde μ es la media de la población para la concentración de un analito de una muestra cuya concentración verdadera es x_t .

Límite de detección

La IUPAC define al límite de detección como la mínima cantidad de analito (CL) que puede ser detectada por el instrumento con cierta certeza para un procedimiento analítico dado¹. La probabilidad de que la más pequeña señal discernible por el instrumento, X_L , no sea una fluctuación de la medida del blanco (X_B), depende del número de desviaciones estándar se encuentre X_L de X_B :

$$X_L = \overline{X}_B + K S_B \dots (1)$$

¹ Long G. L., Winefordner J. D., *Anal. Chem.*, 1983, 44, 712^a.

donde X_B es el promedio de la señal producida por el blanco analítico, S_B la desviación estándar del blanco y K es un factor numérico elegido de acuerdo al nivel de confianza deseado, (3 para el 99.83% de nivel de confianza).

CL es una función de XL de acuerdo a la recta de calibración (X vs. C) la cual tiene comportamiento lineal en el intervalo de concentración aplicable en el método:

$$CL = \frac{(XL - \overline{X_B})}{M} \dots\dots(2)$$

donde M es la pendiente de la recta. Sustituyendo la ec. 1 en la 2:

$$CL = \frac{KS_B}{M} \dots\dots(3)$$

la ecuación 3 es la empleada generalmente para el cálculo del límite de detección.

En las tablas I y II se resumen las condiciones experimentales empleadas para la determinación de Fe(III) e In(III) por espectrometría de absorción atómica - flama, y espectrometría de absorción atómica electrotérmica para In(III).

Las figuras analíticas de mérito de cada una de las metodologías se resumen en la tabla III.

Tabla I. Análisis de Fe(III) e In(III) mediante espectrometría de absorción atómica, flama.

Elemento	Longitud de onda (nm)	Rendija (nm)	Rango lineal (ppm)
Hierro	248.3	0.2	5
Indio	303.9	0.7	10

Tabla II. Análisis de In(III) mediante espectrometría de absorción atómica electrotérmica, utilizando 200 ppm de Paladio reducido y $\lambda=303.9$ nm

Etapa	Temperatura(°C)	Tiempo (s)	Rampa(s)
Secado	120	50	1
Pirólisis	800	10	1
Enfriamiento	20	5	1
Atomización	1800	5	0
Limpieza	2600	5	1

Tabla III. Figuras analíticas de mérito para la determinación de In(III) y Fe(III) por espectrometría de absorción atómica-flama (EAAF) y para la determinación de In(III) por espectrometría de absorción atómica electrotérmica (EAAE).

Metal-Técnica	Precisión (%RSD)	Concentración del estándar (ppm)	Concentración encontrada (ppm)	Límite de detección (ppb)
In(III)-EAAF	3%	1005	1000 ± 4	35
Fe(III)-EAAF	2%	500	493 ± 5	10
In(III)-EAAE	8%	1005	1001 ± 3	0.05