

00582 17  
2ej



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA

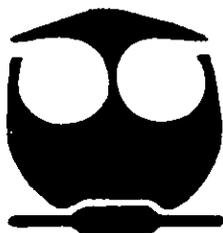
EXTRACCION DE CATIONES METALICOS DE  
MEDIOS CONCENTRADOS EN ACIDO CON  
MEMBRANAS LIQUIDAS SOPORTADAS

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:  
DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS

P R E S E N T A :

M.C. EDUARDO RODRIGUEZ DE SAN MIGUEL GUERRERO



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

NOVIEMBRE 1998.

267832



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.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO  
FACULTAD DE QUÍMICA

DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

TESIS

**EXTRACCIÓN DE CATIONES METÁLICOS DE MEDIOS  
CONCENTRADOS EN ÁCIDO CON MEMBRANAS LÍQUIDAS  
SOPORTADAS**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTOR PRESENTA:

M.C. EDUARDO RODRÍGUEZ DE SAN MIGUEL GUERRERO

BAJO LA TUTORÍA DE

DRA. JOSEFINA DE GYVES MARCINIAK

JURADO:

PRESIDENTE:	DR. ALAIN QUERÉ THORENT
PRIMER VOCAL:	DR. JOAQUÍN PALACIOS ALQUISIRA
SEGUNDO VOCAL:	DR. ISAAC SHIFTER SECORA
TERCER VOCAL:	DR. MIGUEL COSTAS BASÍN
SECRETARIO:	DR. DAVID DÍAZ
PRIMER SUPLENTE:	DR. LUIS FELIPE DEL CASTILLO
SEGUNDO SUPLENTE:	DRA. LUZ ELENA VERA ÁVILA

NOVIEMBRE DE 1998

La realización de este trabajo ha sido posible gracias a las siguientes dependencias e instituciones:

DGEP (antes DGAPA) por la beca otorgada para la realización de los estudios de Doctorado (1995-1998) y apoyó a los proyectos "Extracción de valores metálicos (Ge, Ga, In, Cd, Ag) presentes en esfaleritas (IN303589, 1990-1992) y "Análisis, separación y recuperación de contaminantes orgánicos (fenoles, hidrocarburos poliaromáticos y aminas aromáticas) e inorgánicos (plata, cadmio, plomo, zinc, cobre, arsénico y mercurio) en efluentes" (IN301892, 1992-1994).

CONACyT por apoyo al proyecto "Desarrollo de nuevos métodos de separación, recuperación y análisis de contaminantes traza en aguas potables, superficiales, y residuales" (1015 P-A9507, 1996-1998).

PADEP por apoyo al proyecto "Extracción de cationes metálicos de medios concentrados en ácido con membranas líquidas soportadas" PADEP-Tesis Doctoral 1996 y 1997.

The United States-Mexico Foundation for Science y la Academia Mexicana de Ciencias (antes Academia Mexicana de la Investigación Científica) por otorgar la beca para realización de la estancia en the North Carolina A&T State University (1995-1996).

El Centro de Información Químico-Tecnológica de la Facultad de Química por las extensas búsquedas bibliográficas.

Venturas de la vida que llevo me han llevado a escribir esta parte de pronta manera así, confío en no incurrir en omisiones reprochables:

Gracias al Jurado por sus observaciones, de forma especial a la Dra. Luz Elena Vera y al Dr. Alain Queré quienes siguieron muy cercanamente la evolución de este trabajo

Gracias al Dr. Keith A. Schimmel por permitirme participar dentro de su grupo de trabajo

Gracias a la Dra. Josefina de Gyves por su confianza, dirección y amistad y por motivarme a alcanzar este objetivo

Gracias a mi familia por el apoyo que siempre he recibido por su parte (Papá, Mamá, Claudia y Luis y por supuesto a la Mami Vicky)

Gracias a mis amigos y compañeros por su apoyo y confianza (Marco, Alejandro, Gabriela, Alexandre, Monserrat, Javiera, Luis, Lulú, Juan, Julio, Mayte, Germán, Luiso, Ma. Elena y Armando)

y finalmente gracias a quienes no aparecen y se leen entre las líneas de mi vida...

(ept, ttr)

## RESUMEN

Las técnicas de membranas líquidas soportadas (SLM) y extracción no dispersiva con soporte de membrana son utilizadas para la separación de  $\text{In(III)}$  y  $\text{Ga(III)}$  a partir de medios concentrados en cloruros. Se efectuaron experimentos preliminares de extracción líquido-líquido con el fin de seleccionar las condiciones apropiadas para los sistemas de membrana y caracterizar los equilibrios de distribución. Una vez que el proceso de extracción líquido-líquido es diseñado se emplean las membranas para superar las limitaciones y problemas encontrados en las diferentes etapas de la separación. Se observó la presencia de fenómenos de polarización en los sistemas de membrana dependientes de la concentración de iones interferentes, el valor relativo de las constantes de extracción, la actividad interfacial de los iones y la naturaleza del medio acuoso. Se identificó a la formación de microemulsiones como uno de los principales problemas a solucionar para la aplicación de las SLM. La separación cinética de  $\text{In(III)}$  de  $\text{Fe(III)}$  es obtenida en continuo a través de la extracción no dispersiva con soporte de membrana. Se realizó una evaluación crítica de la funcionabilidad de las membranas y se sugirieron algunas guías para desarrollos futuros.

## ABSTRACT

Supported liquid membranes (SLM) and membrane based solvent extraction techniques are used for the separation of In(III) and Ga(III) from concentrated chloride media. Preliminary liquid-liquid extraction experiments were performed in order to select appropriate conditions for the membranes systems and characterize the extraction equilibria. Membranes are employed once the liquid-liquid extraction process has been designed trying to overcome the limitations and problems found in each of the steps of the separation. The presence of polarization effects in the membrane systems were observed according to the concentration of the interfering ions, the relative value of extraction constants, interfacial activity of the ions and nature of the aqueous media. Microemulsion formation is identified as a mayor problem to be solved for SLM application. The kinetic separation of In(III) from Fe(III) is obtained in a continuous fashion with the membrane based solvent extraction technique. A critical evaluation of membrane performance is done and some guides for future development are outlined.

## PREFACIO

Los métodos de separación que emplean membranas presentan una serie de ventajas como son los sencillos y compactos equipos que pueden diseñarse, baja generación de residuos desfavorables desde el punto de vista ecológico, la naturaleza continua del proceso y la posibilidad de automatizarlo. Estas ventajas han orillado a un rápido desarrollo y uso de estos procesos tecnológicos en la desalinación de aguas naturales por ósmosis inversa y electrodiálisis, la separación con membranas de mezclas gaseosas, la ultrafiltración de productos enzimáticos, entre otras.

A pesar de que la separación por membranas es una tecnología madura, su penetración en la industria de procesos ha despertado interés en los últimos años debido a nuevos avances revolucionarios, tanto en las membranas como en los procesos que las utilizan.

De las tres áreas prioritarias para la innovación prolifera en el campo de membranas que fueron señaladas por A. S. Michaels ("New Vistas for Membrane Technology". *Chemtech*, 162 March 1989), la relativa al desarrollo de procesos completos de separación competitivos que combinen membranas con otros métodos de separación o transformaciones químicas llamó tempranamente la atención del grupo de industrias que utilizan la extracción líquido-líquido. Esto debido a que la separación de las dos fases inmiscibles por medio de una membrana semipermeable tiene la ventaja de facilitar el transporte en la interfase de solutos sin la necesidad de mezclar las dos fases y su subsecuente separación. Los problemas de emulsificación, baja cinética de transferencia de interfase y pérdida de disolvente por manipulación que presenta la técnica convencional son así solucionados. Además la disminución en el consumo de disolventes orgánicos que se consigue al emplear membranas conlleva beneficios ecológicos. Dado que las membranas pueden ser empleadas en disoluciones con sólidos suspendidos, los procesos que emplean membranas son particularmente atractivos para la extracción en continuo de caldos de fermentación, medios de cultivo de tejidos y la separación de fármacos. A su vez, resulta de especial interés la recuperación de metales (Cu, U, Cr, Co y Ni por citar algunos). En esta área la recuperación de aquéllos de alto valor comercial, como es el caso de los relacionados con la industria de electrónicos (In y Ga, por ej.) a partir de lixiviados minerales es de

gran importancia. Tradicionalmente, el medio más ampliamente utilizado en dichos procesos está constituido por sulfatos de tal forma que los sistemas de membrana empleados hasta ahora con dicho fin se ajustan a este tipo de matrices. Sin embargo, se han demostrado ventajas que presenta la electrometalurgia en medio de cloruros en lugar del medio de sulfatos. De aquí que resulta interesante el estudio de procesos de extracción que hacen intervenir membranas aplicados a la recuperación de  $\text{In(III)}$  y  $\text{Ga(III)}$  de medios de cloruros, más aún cuando los antecedentes de investigaciones en este rubro son escasos.

El trabajo descrito en esta tesis se aboca a dicho fin y es consecuencia de la línea de recuperación de metales valiosos que forma parte de los proyectos de investigación de nuestro grupo de trabajo. La originalidad de los resultados obtenidos puede constatarse a partir de los artículos hasta ahora publicados en revistas de circulación internacional y los foros y congresos en los que algunas partes de la investigación han sido presentados.

La importancia de la separación de especies metálicas mediante sistemas de extracción que hacen intervenir membranas puede entreverse a partir del aumento periódico de publicaciones en este campo, la creación de nuevas secciones de métodos de separación que emplean membranas en congresos y seminarios internacionales, la impartición de gran número de cursos y la formación de centros y grupos de investigación multidisciplinarios en el área.

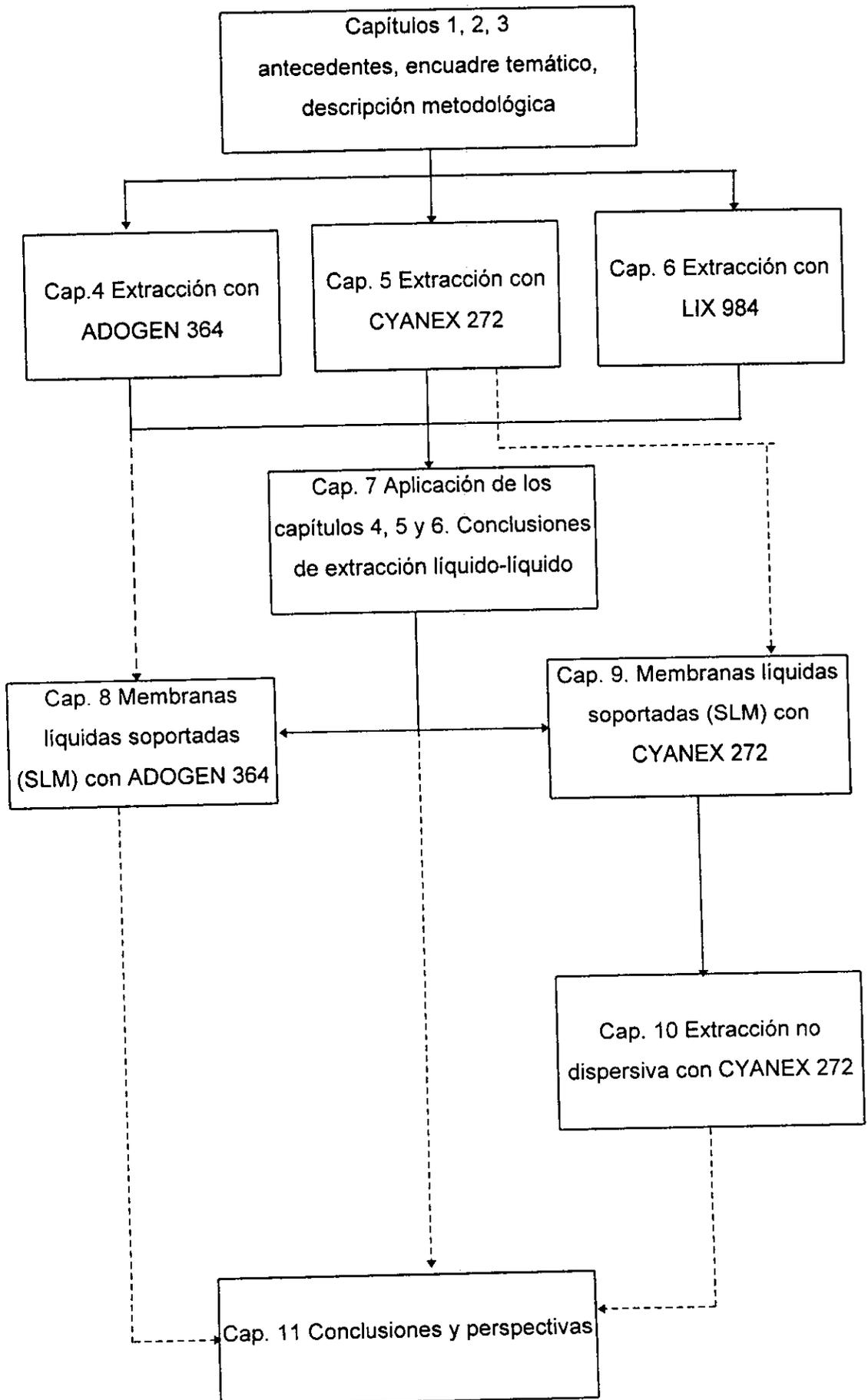
Por razones de simplicidad en la presentación, los capítulos se han escrito a manera de ensayos independientes. Un resumen y conclusiones del capítulo aparecen al principio y final, respectivamente, de cada uno de ellos. A su vez, la tesis consta de dos grandes partes: la primera relacionada con procesos de extracción líquido-líquido efectuados con embudos de separación y la segunda con procesos de extracción en los que intervienen membranas líquidas soportadas. Una descripción detallada de los antecedentes, alcances, aportaciones y presentación de la disertación se presenta en los primeros 3 capítulos.

La manera en que se encuentran interconectados los capítulos entre sí se muestra gráficamente en el siguiente esquema:

E  
X  
T  
R  
A  
C  
C  
I  
O  
N  
L  
Í  
Q  
U  
I  
D  
O

S  
L  
M

E  
X  
T  
R  
A  
C  
C  
I  
O  
N  
D  
I  
S  
P  
E  
R  
S  
I  
V  
A



## PUBLICACIONES Y CONGRESOS

Algunos de los resultados de la tesis se encuentran colectados en los siguientes artículos:

Metal Ion separations by supported liquid membranes. J. de Gyves and E. Rodríguez de San Miguel. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1998 (en revisión).

Extraction of Cu(II), Fe(III), Ga(III), Ni(II), In(III), Co(II), Zn(II) and Pb(II) with LIX 984 dissolved in n-heptane. E. Rodríguez de San Miguel, J. C. Aguilar, J. P. Bernal, M.L. Ballinas, M. T. J. Rodríguez, J. de Gyves, and K. Schimmel. *Hydrometallurgy* 47 (1997) 19-30.

An SLM system for extraction of In(III) from concentrated HCl media using ADOGEN 364 as carrier. E. Rodríguez de San Miguel, J. C. Aguilar and J. de Gyves. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 66 (1996) 56-64.

han sido presentados en los siguientes Congresos:

Supported liquid membrane separation of cadmium using commercial carriers. J. de Gyves and E. Rodríguez de san Miguel. XVth Annual Summer School of the European Membrane Society. "Membrane Processes in water and wastewater treatment". Toulouse, France, 4-10 July 1998.

Cation separations by polymeric membranes. J. de Gyves and E. Rodríguez de San Miguel. V Chemical Congress of North america. Cancún, Q. Roo., 11-15 Nov. 1997.

SLM separation of indium(III) using LIX 984 and CYANEX 272 as carrier reagents. E. Rodríguez de San Miguel and J. de Gyves. V Chemical Congress of North america. Cancún, Q. Roo., 11-15 Nov. 1997.

A comparison between CYANEX 272 and D2EHPA for solvent extraction of Fe(III), Zn(II), Pb(II), Cd(II) from nitrate media. L. Ballinas, E. Rodríguez de San Miguel and J. de Gyves. V Chemical Congress of North america. Cancún, Q. Roo., 11-15 Nov. 1997.

A study of the competitive equilibria of Pb(II), Cu(II) and Cd(II) in a SLM of In(III)-ADOGEN 364-kerosene system. E. Rodríguez de San Miguel and J. de Gyves. Euromembrane '97. University of Twente, The Netherlands, 23-27 June 1997.

Extracción de Cu(II), Ni(II), Co(II), Pb(II), Zn(II) y Fe(III) empleando el agente LIX 984 disuelto en n-heptano. E. Rodríguez de San Miguel y J. de Gyves. XXXII Congreso Mexicano de Química. Guanajuato, Gto., 25-29 de agosto de 1996.

y han sido enviados para su presentación:

Membrane-based solvent extraction for indium(III)-iron(III) separation using a hollow fiber contactor. E. Rodríguez de San Miguel y J. de Gyves. International Solvent Extraction Conference. ISEC'99. "Solvent Extraction for the 21st Century". Barcelona, 11-15 de Julio de 1999.

## GLOSARIO DE TÉRMINOS

2BDA	ácido 2-bromodecanoico
ADOGEN 364	mezcla al 50% de aminas terciarias alifáticas de cadenas C <sub>8</sub> y C <sub>10</sub>
Alamine 336	tri-octilamina
CYANEX 272	85% ácido bis(2,4,4-trimetilpentil) fosfínico
D2EHPA	ácido di(2-etilhexil) fosfórico
DISPA	ácido di-isoestearilfosfórico
DTP	ácido bis(1,1,3,3-tetrametilbutil)ditiofosfínico
E	extractante (acarreador) de tipo neutro
EMX	especie metal - acarreador neutro
H <sup>+</sup>	ion hidronio
HA	extractante (acarreador) de tipo ácido
HBTMPP	ácido bis(2,4,4-trimetilpentil) fosfínico
HEHEHP	ácido 2-etilhexil fosfónico mono-2-etilhexil ester
IPE	eter isopropílico
IONQUEST 801	ácido 2-etilhexil fosfónico mono-2-etilhexil ester
KELEX 100	96% de 7-(4-etil-1-metiloctil)-8-quinolinol
LIX 26	8-hidroxiquinoleína substituída
LIX 34	8-(p-alkuilfenil sulfonamida) quinoleína
LIX 54	fenilalquil-β-dicetona
LIX 63	oxima 5, 8-dietil-7-hidroxi-6-dodecanona
LIX 64	oxima 2-hidroxi-5-dodecilbenzofenona
LIX 64N	LIX 65N + LIX 63 (1% v / v)
LIX 65N	oxima 2-hidroxi-5-nonilbenzofenona
LIX 70	oxima 2-hidroxi-3-cloro-5-nonil benzofenona + LIX 63
LIX 84	2-hidroxi-5-nonil-acetofenona
LIX 860	mezcla de 5-nonilsalicilaldoxima y oxima 2-hidroxi-5-nonil-acetofenona
LIX 984	mezcla de 5-nonilsalicilaldoxima y oxima 2-hidroxi-5-nonil-acetofenona
M-TP	ácido bis(1,1,3,3-tetrametilbutil)monotiofosfínico
MA	especie metal - acarreador ácido
MBP	ácido bis(1,1,3,3-tetrametilbutil)fosfínico
MES	ácido 4-morfolinetanosulfónico
ODPHA	n-octadecanoil-n-fenilhidroxilamina
PC88A	ácido 2-etilhexil fosfónico mono-2-etilhexil ester
SLM	membrana líquida soportada
SME529	oxima 2-hidroxi-5-nonilacetofenona
T2EHA	2-etilhexilamina
TBP	tributilfosfato
TOPO	óxido de trioctilfosfato
TRIS	tris(hidroximetil)aminometano
X <sup>-</sup>	agente complejante

## SÍMBOLOS

$M^{n+}$	catión metálico
$[M^{n+}]$	concentración libre del catión metálico
$[M^{n+}]_{tot}$	concentración total del catión metálico
$\overline{[ ]}$	concentración en fase orgánica
$\rightleftharpoons$	equilibrio químico

### Capítulo 8

$\beta_{mn}$	constante global de equilibrio de la m-ésima especie
$k_{mn}, k_{-mn}$	constante de velocidad de reacción en la interfase acuoso-orgánico de la m-ésima especie
$J_a$	flujo en disolución acuosa ( $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ )
$J_b$	flujo interfacial reactivo ( $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ )
$J_o$	flujo de especies a través de la membrana ( $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ )
$J$	flujo molar total ( $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ )
$D_a$	coeficiente de difusión de las especies que contienen al metal en fase acuosa ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ )
$D_{o,mn}$	coeficiente de difusión de las especies m-ésimas que contienen al metal en fase orgánica ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ )
$\varepsilon$	porosidad de la membrana
$d_a$	espesor de la película de difusión en la fase acuosa (m)
$d_o$	espesor de la película de difusión en la fase orgánica (m)
$\Delta_a$	$d_a/D_a$ coeficiente de transferencia de masa en fase acuosa ( $\text{s m}^{-1}$ )
$\Delta_{o,mn}$	$d_o/D_{o,mn} \varepsilon$ coeficiente de transferencia de masa en fase orgánica de la m-ésima especie ( $\text{s m}^{-1}$ )
$\mathcal{D}_{mn}$	coeficiente de distribución parcial asociado con el reparto de la m-ésima especie en la fase orgánica
$\mathcal{D}$	coeficiente global de distribución
$K'_{mn}$	constante condicional de equilibrio de la m-ésima especie
$V$	volumen de solución ( $\text{m}^3$ )
$Q$	área de membrana ( $\text{m}^2$ )
$P$	coeficiente de permeabilidad ( $\text{m s}^{-1}$ )
$P_0$	coeficiente de permeabilidad inicial ( $\text{m s}^{-1}$ )
$t$	tiempo (s)

### Subíndices

if	interfase membrana-solución de alimentación
is	interfase membrana-solución de recuperación
0	a tiempo inicial
T	concentración analítica o total

## Capítulo 10

$Q_{ac}$	gasto volumétrico de la disolución acuosa ( $\text{mol cm}^{-2} \text{min}^{-1}$ )
$Q_{org}$	gasto volumétrico de la disolución orgánica ( $\text{mol cm}^{-2} \text{min}^{-1}$ )
$V_{ac}$	volumen de la disolución acuosa ( $\text{cm}^3$ )
$V_{org}$	volumen de la disolución orgánica ( $\text{cm}^3$ )
$D$	coeficiente de distribución del soluto
$K$	coeficiente global de transferencia de masa ( $\text{cm min}^{-1}$ )
$l$	longitud de la fibra hueca (cm)
$d$	diámetro de la fibra hueca (cm)
$v_{ac}$	velocidad lineal de la disolución acuosa ( $\text{cm min}^{-1}$ )
$C_{ac}^o$	concentración inicial de soluto en la disolución acuosa (M)
$C_{org}^o$	concentración inicial de soluto en la disolución orgánica (M)
$C_{ac}$	concentración de soluto en la disolución acuosa en cualquier instante (M)
$C_{org}$	concentración de soluto en la disolución orgánica en cualquier instante (M)
$C_{tot}$	concentración total de extractante (M)

## ÍNDICE

### 1 ANTECEDENTES

1

#### 1.1 MEMBRANAS

##### 1.1.1 DEFINICIÓN Y CLASIFICACIÓN

##### 1.1.2 MEMBRANAS LÍQUIDAS SOPORTADAS (SLM)

3

###### 1.1.2.1 TRANSPORTE A TRAVÉS DE SLM

###### 1.1.2.2 CONFIGURACIONES DE SLM

6

###### 1.1.2.3 APLICACIÓN DE SISTEMAS DE SLM EN PROCESOS EN GRAN ESCALA (HIDROMETALURGIA )

8

###### 1.1.2.4 APLICACIÓN DE SISTEMAS DE SLM EN PROCESOS EN PEQUEÑA ESCALA

9

##### 1.1.3 EXTRACCIÓN POR SOLVENTES AUXILIADA POR MEMBRANA

10

#### 1.2 CATIONES METÁLICOS OBJETOS DEL ESTUDIO

11

##### 1.2.1 INDIO (18)

##### 1.2.2 GALIO (18)

14

##### 1.2.3 PROCESOS DE MEMBRANA APLICADOS A LA RECUPERACIÓN DE In Y Ga

15

#### 1.3 HIDROMETALURGIA EN MEDIO DE CLORUROS

16

#### 1.4 REFERENCIAS

18

### 2 ENCUADRE TEMÁTICO

22

#### 2.1 OBJETIVO GENERAL

#### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

#### 2.3 HIPÓTESIS

#### 2.4 METAS

23

### 3 DESCRIPCIÓN METODOLÓGICA, APORTACIONES Y PRESENTACIÓN DE RESULTADOS

24

#### 3.1 EXTRACCIÓN LÍQUIDO-LÍQUIDO

#### 3.2 SISTEMAS DE MEMBRANA

27

#### 3.3 REFERENCIAS

29

## EXTRACCIÓN LÍQUIDO-LÍQUIDO

4 EXTRACCIÓN DE Ga(III), Cd(II), Fe(III), Zn(II), Cu(II) Y Pb(II) CON ADOGEN 364 DISUELTO EN KEROSENO A PARTIR DE MEDIO HCl 3 M	33
---	----

### RESUMEN

4.1 INTRODUCCIÓN	
4.2 PARTE EXPERIMENTAL	34
4.2.1 REACTIVOS	
4.2.2 APARATOS	
4.2.3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	35
4.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	
4.4 CONCLUSIONES	54
4.5 ANEXO. EXTRACCIÓN POR SALES DE AMINAS Y SALES CUATERNARIAS DE AMONIO	55
4.6 REFERENCIAS	58

5 EXTRACCIÓN DE In(III), Ga(III), Cu(II), Cd(II), Pb(II), Zn(II) y Fe(III) con CYANEX 272 DISUELTO EN N-HEPTANO A PARTIR DE MEDIO DE NITRATOS	63
---	----

### RESUMEN

5.1 INTRODUCCIÓN	
5.2 PARTE EXPERIMENTAL	65
5.2.1 REACTIVOS	
5.2.2 EQUIPOS	
5.2.3 PROCEDIMIENTO	
5.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	66
5.4 CONCLUSIONES	87
5.5 ANEXO 1. EXTRACCIÓN CON COMPUESTOS ORGANOFOSFORADOS ÁCIDOS	
5.6 ANEXO 2. PURIFICACIÓN DE CYANEX 272	89
5.7 REFERENCIAS	90

6 EXTRACCIÓN DE Cu(II), Fe(III), Ga(III), Ni(II), In(III), Co(II), Zn(II), Pb(II) y Cd(II) CON LIX 984 DISUELTO EN n-HEPTANO	94
--	----

### RESUMEN

6.1 PARTE EXPERIMENTAL	
6.1.1 REACTIVOS	
6.1.2 EQUIPOS	95
6.1.3 PROCEDIMIENTO	

6.2 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	96
6.3 CONCLUSIONES	106
6.4 ANEXO. DIMERIZACIÓN, CONSTANTES DE ACIDEZ Y COMPLEJOS METÁLICOS DE HIDROXIOXIMAS	109
6.5 REFERENCIAS	116

7 APLICACIÓN. EVALUACIÓN DE LA EXTRACCIÓN LÍQUIDO-LÍQUIDO PARA LA RECUPERACIÓN SELECTIVA DE In(III) y Ga(III) DE MATRICES QUE CONTIENEN Zn(II), Fe(III), Pb(II), Cd(II) Y Cu(II) EN MEDIO DE HCl 3M	119
---	-----

## RESUMEN

7.1 INTRODUCCIÓN	
7.2 PARTE EXPERIMENTAL	120
7.2.1 REACTIVOS	
7.2.2 APARATOS	
7.2.3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	121
7.3 RESULTADOS I DISCUSIÓN	
7.3.1 EXTRACCIÓN LÍQUIDO-LÍQUIDO DE In(III) Y Ga(III) CON ADOGEN 364 EN MEDIO DE HCl 3M	
7.3.2 RE-EXTRACCIÓN DE In(III) Y Ga(III) DE DISOLUCIONES ORGÁNICAS DE ADOGEN 364	125
7.3.3 EXTRACCIÓN LÍQUIDO-LÍQUIDO DE Fe(III) POR LIX 984 EN MEDIO DE HCl 0.1M	126
7.3.4 EXTRACCIÓN LÍQUIDO-LÍQUIDO DE In(III) POR CYANEX 272	129
7.3.5 EXTRACCIÓN LÍQUIDO-LÍQUIDO DE Ga(III) POR LIX 984	
7.4 CONCLUSIONES	132
7.5 ANEXO. DIAGRAMAS DE SOLUBILIDAD CONDICIONAL DE LOS PRECIPITADOS DE SULFUROS Y DIAGRAMAS DE ABUNDANCIA RELATIVA DE ESPECIES EN FUNCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE SULFATOS, EN MEDIO DE HCl 3M	133

## MEMBRANAS LÍQUIDAS SOPORTADAS (SLM)

8 PERMEACIÓN MULTICATIÓNICA COMPETITIVA A TRAVÉS DE UNA SLM CON EL ACARREADOR ADOGEN 364 DISUELTO EN KEROSENO A PARTIR DE MEDIO HCl 3M	138
--	-----

## RESUMEN

8.1 INTRODUCCIÓN	
8.2 PARTE EXPERIMENTAL	139
8.2.1 REACTIVOS	
8.2.2 PROCEDIMIENTO	140
8.3 TEORÍA	142

8.3.1	TRANSPORTE DE In(III)	142
8.3.2	EQUILIBRIOS SIMULTÁNEOS DE EMIGRACIÓN COMPETITIVA	150
8.3.3	EFEECTO DE LA FUERZA DIRECTRIZ EN EL PROCESO DE EMIGRACIÓN DE CATIONES	151
8.4	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	152
8.4.1	EVALUACIÓN DE PARÁMETROS CINÉTICOS	
8.4.2	SIMULACIÓN DEL PROCESO DE TRANSPORTE DE In(III)	154
8.4.3	ESTUDIO DE EQUILIBRIOS DE COMPETENCIA	158
8.4.3.1	DISOLUCIONES INDIVIDUALES VS. DISOLUCIONES MULTICOMPONENTE	
8.4.3.2	TRANSPORTE DE In(III) EN PRESENCIA DE EXCESO DE ALGÚN IÓN METÁLICO	165
6.4.3.2.1	In(III) VS. Cu(II)	
6.4.3.2.2	In(III) VS. Cd(II)	169
8.4.4	TRANSPORTE DE H <sup>+</sup>	172
8.4.5	TRANSPORTE DE NaCl	173
8.5	CONCLUSIONES	174
8.6	REFERENCIAS	175
8.7	ANEXO 1. PROGRAMA EMPLEADO PARA EL CÁLCULO DE LA PERMEABILIDAD (MATHCAD 6.0)	179
8.8	ANEXO 2. CONSTANTES DE EQUILIBRIO DE LOS COMPLEJOS DE ADOGEN 364 CON In(III) Y Cu(II)	183

9	EFECTOS DE POLARIZACIÓN POR CONCENTRACIÓN E INFLUENCIA DE LA PRESENCIA DE Fe(III) DURANTE LA PERMEACIÓN DE In(III) A TRAVÉS DE UN SISTEMA DE SLM QUE UTILIZA CYANEX 272 COMO ACARREADOR	184
---	---	-----

RESUMEN		
9.1	INTRODUCCIÓN	
9.2	EXPERIMENTAL	185
9.2.1	REACTIVOS	
9.2.2	APARATOS	186
9.2.3	PROCEDIMIENTO	
9.3	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	187
9.3.1	EFEECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE ACARREADOR	188
9.3.2	INFLUENCIA DEL pH	192
9.3.3	INFLUENCIA DE LA PRESENCIA DE Fe(III) EN EL TRANSPORTE DE In(III)	196
9.3.4	TRANSPORTE DE Fe(III)	200
9.3.5	TRANSPORTE DE In(III) EN PRESENCIA DE Fe(III) CUANDO LA SLM SE ENCUENTRA DOPADA CON HIERRO	207
9.4	CONCLUSIONES	209
9.5	ANEXO 1. PURIFICACIÓN DE CYANEX 272	210
9.6	ANEXO 2. MECANISMO DE LA EXTRACCIÓN DE Fe(III) POR D2EHPA A PARTIR DE MEDIOS DE PERCLORATO	211

10 APLICACIÓN DE LA EXTRACCIÓN NO DISPERSIVA CON SOPORTE DE MEMBRANA PARA LA SEPARACIÓN DE CATIONES METÁLICOS	216
---	-----

## RESUMEN

10.1 INTRODUCCIÓN	
10.2 PARTE EXPERIMENTAL	218
10.2.1 REACTIVOS	
10.2.2 EQUIPO Y MATERIALES	219
10.2.3 PROCEDIMIENTO	
10.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	220
10.3.1 SISTEMA In(III) / Fe(III) / CYANEX 272	
10.3.1.1 INFLUENCIA DE LA PRESIÓN	
10.3.1.2 INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE EXTRACTANTE	223
10.3.1.3 INFLUENCIA DE LA VELOCIDAD DE FLUJO VOLUMÉTRICO DE LA DISOLUCIÓN ACUOSA	224
10.3.2 SISTEMA Cu(II) / LIX 984	228
10.3.2.1 INFLUENCIA DE LA PRESIÓN	
10.3.2.2 INFLUENCIA DE LA VELOCIDAD DE FLUJO VOLUMÉTRICO DE LA DISOLUCIÓN ACUOSA	229
10.3.3 SISTEMA Ga(III) / LIX 984	230
10.4 CONCLUSIONES	231
10.5 REFERENCIAS	
10.6 ANEXO 1. PROGRAMA EMPLEADO EN LA SIMULACIÓN DE LA EXTRACCIÓN NO DISPERSIVA	234

11 CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS	236
--------------------------------	-----

APÉNDICE 1. PROGRAMA LETAGROP-DISTR	239
-------------------------------------	-----

APÉNDICE 2. ARCHIVOS DE ALIMENTACIÓN DE LETAGROP-DISTR	249
--	-----

# 1 ANTECEDENTES

## 1.1 MEMBRANAS

### 1.1.1 DEFINICIÓN Y CLASIFICACIÓN

En su definición más general, una membrana es una barrera que permite el paso selectivo de diversas especies. Dichas especies emigrantes pueden ser de cualquier naturaleza y pueden estar asociadas a procesos de separación en sistemas biológicos, físicos o químicos. Las características de selectividad de la membrana pueden atribuirse tanto a fenómenos que involucran factores netamente físicos (tamaño de las partículas) como a factores químicos (reacciones químicas específicas entre la membrana y el sustrato). De acuerdo a los procesos en que éstas son empleadas y a sus características, las membranas pueden ser clasificadas de muy diversas formas. Una de ellas se muestra en la Figura 1.1.

En las membranas inertes no existe ningún tipo de transformación química en que se vea involucrada la membrana durante la separación mientras que en las reactivas sí existe.

La permeabilidad de los solutos en las membranas del primer grupo depende de la relación de tamaños de las sustancias transportadas, del diámetro del poro de la membrana (por lo que también son conocidas como membranas de exclusión) y de la magnitud del flujo difusivo de las especies a través de la membrana. Es así que este grupo es subdividido a su vez en membranas porosas y no porosas. Las primeras tienen una mayor aplicación con respecto a las segundas porque el proceso de separación se intensifica principalmente por la aplicación de gradientes de presión (ósmosis inversa, ultrafiltración y microfiltración), aunque la eficiencia en la separación puede incrementarse con la aplicación de un campo eléctrico (electroósmosis y electrodiálisis). Las membranas no porosas, también llamadas de difusión, están compuestas de geles cuasihomogéneos que poseen una alta resistencia hidrodinámica. El transporte de sustancias a través de estas membranas es proporcional a los coeficientes de difusión de las especies. Dichas membranas son utilizadas predominantemente en diálisis, el primer proceso de separación con membranas.

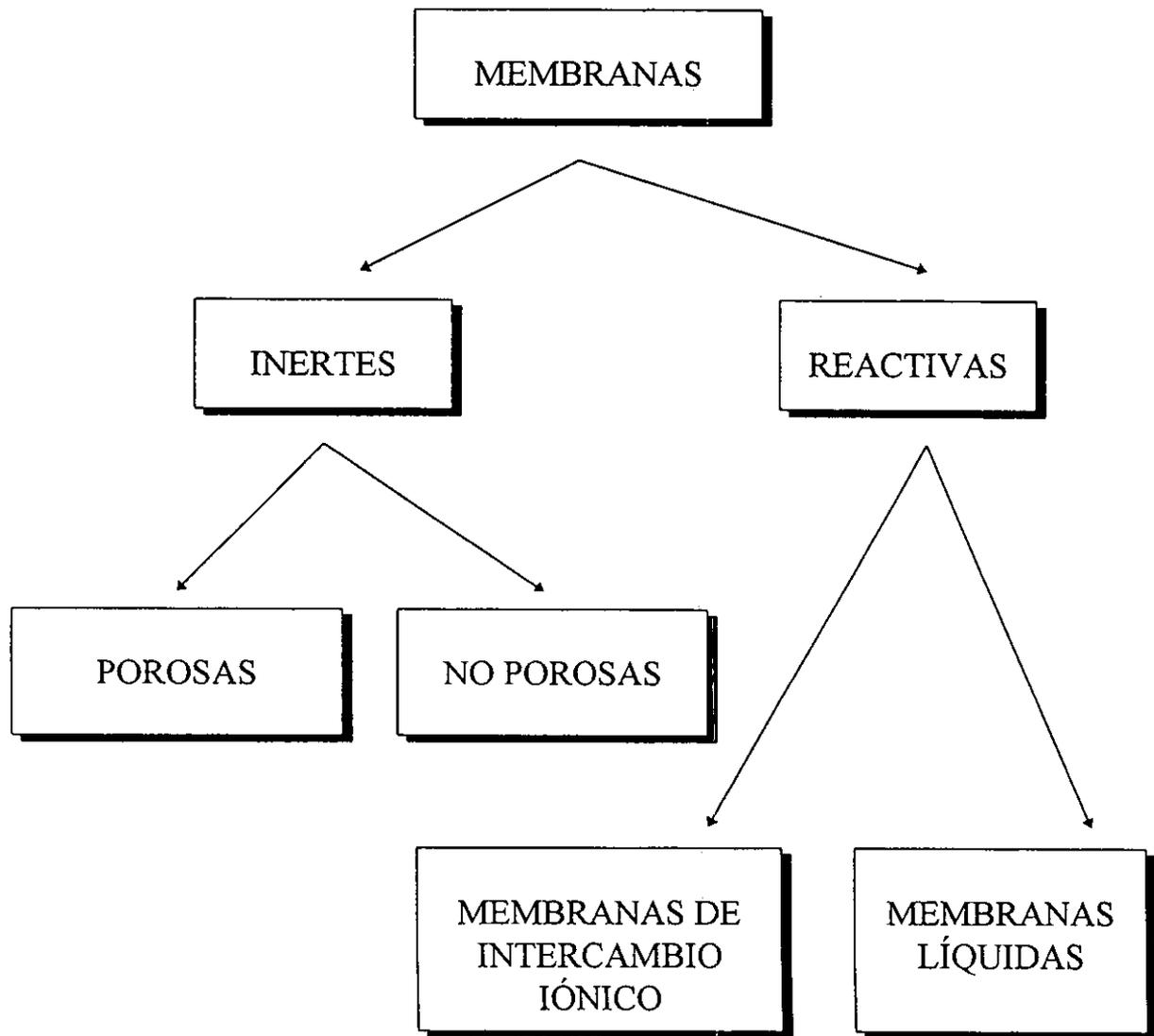


Figura 1.1 Clasificación de las membranas

El segundo grupo de membranas, las reactivas, ateniendo al lugar en que se efectúe la reacción química, esto es dentro de la membrana o en la interfase, pueden dividirse en membranas intercambiadoras de iones en disolución (membranas de intercambio iónico) y membranas que reaccionan con las sustancias transportables para formar nuevos compuestos químicos dentro de la membrana (membranas líquidas).

Las membranas líquidas se caracterizan por contener transportadores específicos (acarreadores) que asisten a los procesos de emigración, dando lugar a los sistemas de transporte pasivo y activo. En presencia de estos agentes se dice que el transporte es facilitado. Cuando la emigración de un sustrato está relacionada directamente con el flujo de otra especie se dice que el transporte es acoplado. En presencia de acarreadores existe un incremento en la permeabilidad de un sustrato respecto a los procesos no facilitados de transporte de dicho sustrato. En esencia, un acarreador funciona como un catalizador de translocación que provee de una ruta de menor energía para la transferencia del soluto.

### 1.1.2 MEMBRANAS LIQUIDAS SOPORTADAS (SLM)

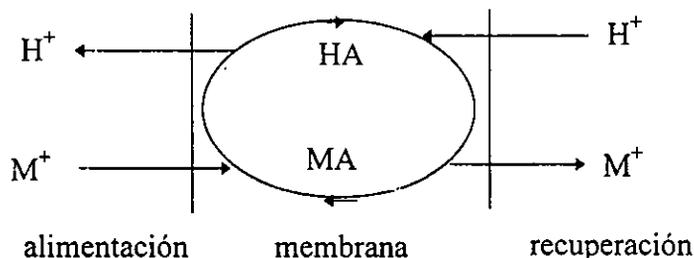
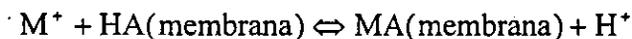
#### 1.1.2.1 TRANSPORTE A TRAVÉS DE SLM

La SLM consiste en una disolución de un agente extractante en un disolvente orgánico inmisible en agua y de bajo valor de constante dieléctrica, adsorbido en una película microporosa polimérica que tiene un espesor del orden de 25 a 50  $\mu\text{m}$ . La película polimérica, que actúa de soporte sólido para la membrana líquida, generalmente está hecha de polipropileno, polisulfona u otro material hidrofóbico con un tamaño de poro de 0.02 a 1  $\mu\text{m}$ . La SLM se interpone entre dos disoluciones acuosas. La disolución acuosa, que inicialmente contiene a todos los iones metálicos que pueden permear a través de la SLM, se llama disolución de alimentación. El coeficiente de distribución del metal entre la fase orgánica adsorbida en los poros de la membrana y la

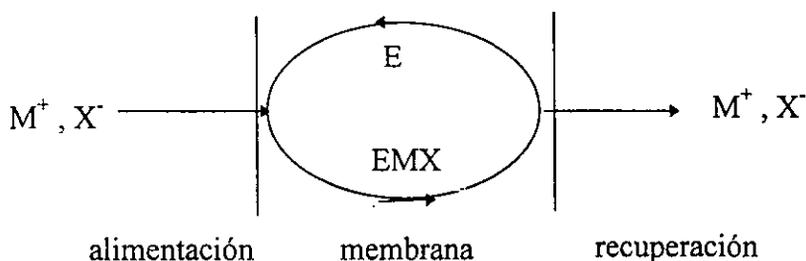
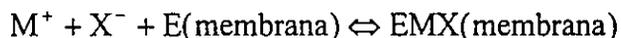
disolución de alimentación acuosa,  $K_d$ , ( $K_d = \frac{[M^{n+}]_{\text{tot}}}{[M^{n+}]_{\text{tot}}}$ ) es aquí suficientemente alto

para favorecer la extracción de los iones metálicos a la fase membrana. La disolución acuosa que se encuentra al otro lado de la membrana, que inicialmente no contiene iones metálicos permeables a la membrana, se le conoce como disolución de recuperación. En este caso el valor del coeficiente de distribución,  $K_d$  del metal, es suficientemente bajo para favorecer completamente la reextracción de las especies metálicas de la membrana líquida. Si el acarreador metálico es un extractante de tipo ácido, HA, la diferencia de valores de  $K_d$  entre los lados de alimentación y recuperación de la SLM generalmente se consigue con un gradiente de pH. En este caso se habla de

un fenómeno de contra-transporte y la reacción química responsable del transporte acoplado puede esquematizarse como:



Si el acarreador metálico es un extractante de tipo neutro o básico, E, la diferencia entre los valores de  $K_d$  generalmente se consigue mediante un gradiente en la concentración del contraión,  $X^-$ , que acompaña al ión metálico durante su emigración a través de la membrana. En este caso se habla de un fenómeno de co-transporte y la reacción química que es responsable del transporte acoplado puede esquematizarse como:



Los gradientes de pH y concentración del contraión son las fuerzas motrices de los procesos de emigración encontradas más frecuentemente en sistemas de transporte acoplado. Sin embargo, cualquier otro factor que asegure gradientes de potenciales químicos entre los dos lados opuestos de la membrana puede utilizarse para favorecer el transporte acoplado de iones metálicos y otras especies químicas a través de SLM.

A partir de esta descripción esquemática del transporte acoplado se deduce que las especies metálicas pueden ser transportadas a través de la membrana en contra de su gradiente de concentración. Este tipo de transporte "colina arriba" continuará hasta que todas las especies metálicas que pueden permear a través de la SLM hayan sido transferidas de la disolución de alimentación a la de recuperación, siempre y cuando la fuerza directriz del proceso permanezca constante. Esta situación a menudo ocurre en la práctica cuando se emplean disoluciones muy diluidas de especies metálicas o cuando, en el caso de disoluciones más concentradas de metales, la concentración de las sustancias químicas responsables de la fuerza motriz continuamente se ajusta para mantenerse constante. Se deduce a continuación que en el proceso de permeación a través de SLM pueden obtenerse valores altos de factores de concentración al emplear un volumen de disolución de recuperación mucho menor que el volumen de disolución de alimentación. Aún más, al emplear moléculas acarreadoras, HX o E, muy selectivas a ciertas especies metálicas, se pueden efectuar procesos de separación muy limpios. Debido a que durante el proceso de permeación la molécula de acarreador mueve especies metálicas de la disolución de alimentación a la de recuperación para posteriormente difundirse en sentido inverso (por lo que continuamente se regenera durante el proceso), se emplean muy pequeñas cantidades de acarreador en las separaciones con SLM. En consecuencia, pueden utilizarse acarreadores selectivos y costosos. Otra ventaja potencial de las separaciones con SLM sobre las separaciones efectuadas por técnicas tradicionales de extracción por disolventes son las cantidades pequeñas de disolventes orgánicos empleadas (lo que implica procesos tecnológicamente limpios para el ambiente), la posibilidad de manejar disoluciones de alimentación con sólidos suspendidos, la simplicidad del equipo involucrado, y el bajo consumo de energía del proceso. Más aún, con respecto a los procesos de separación efectuados sobre membranas sólidas, las SLM ofrecen la ventaja adicional de altos flujos dado que el proceso de difusión en líquidos es más rápido que en sólidos.

Danesi y colaboradores (1) han señalado las ventajas que presenta la utilización de membranas líquidas soportadas (SLM), sobre otras tecnologías de separación convencionales, para la recuperación de valores metálicos:

Bajo capital y costo de operación

Bajo consumo de energía

La posibilidad de emplear compuestos extractantes de alto costo dada la pequeña cantidad de disolución orgánica necesaria

La posibilidad de obtener factores de separación grandes

La posibilidad de concentrar y recobrar las especies durante la separación

### **1.1.2.2 CONFIGURACIONES DE SLM**

Una SLM típica consiste de un soporte polimérico (orgánico o inorgánico) impregnado con un extractante o acarreador disuelto en un solvente orgánico separando dos disoluciones acuosas.

En el caso de las membranas líquidas soportadas laminares (FS-SLM), el soporte es generalmente de un material poroso e inerte en forma de placa. El soluto que inicialmente se encuentra en la disolución acuosa de alimentación pasa selectivamente a través de la membrana a través de la interacción con el acarreador contenido en la disolución orgánica. En el lado opuesto de la membrana (solución de recuperación) la reacción entre el soluto y el acarreador se invierte debido a las diferentes condiciones químicas prevalecientes en esta fase. El montaje experimental usualmente consiste en una celda de dos compartimentos. Sin embargo, celdas compuestas de tres compartimentos han sido empleadas. En ellas dos soportes de igual (2) o diferente naturaleza (membranas híbridas, (3)) separan la disolución orgánica, que esta vez ocupa al compartimento intermedio. A su vez, también se han empleado montajes en serie de SLM. Nakura y Akiba (4) han usado una combinación de dos SLM para estudiar el transporte de europio con una celda de dos soportes de igual naturaleza pero impregnados con diferentes acarreadores separando disoluciones acuosas de diferente composición. Para este mismo diseño Danesi (1) ha propuesto sistemas de SLM compuestas en serie. En una SLM compuesta las disoluciones de alimentación y recuperación se encuentran separadas por dos soportes poliméricos impregnados con acarreadores e interconectados por una disolución acuosa de escaso volumen. Con este montaje ha sido posible la separación de especies metálicas entre

dos disoluciones acuosas de igual composición y ofrece la ventaja ocupar un espacio reducido.

En el caso de las fibras huecas (HF) el soporte se encuentra esta vez en forma de pequeños tubos (0.5-1.0 mm d.i.). Esta configuración presenta alta resistencia a la compactación dadas sus estructuras física y química y su alto grado de empaquetamiento las hace realmente competitivas. El acarreador es absorbido en las paredes microporosas del soporte polimérico de manera análoga a las FS-SLM y usualmente la solución de alimentación se circula en el lumen y la disolución de recuperación en la región del cuerpo del módulo (HF-SLM). En este caso la extracción y reextracción de las especies metálicas ocurre simultáneamente. Sin embargo, en un segundo modo de operación, las disoluciones de alimentación y orgánica fluyen a través del lumen y el cuerpo del módulo, respectivamente, y ambas fases entran en contacto a través de los poros de la fibra hueca. Suele aplicarse una diferencia de presión entre ambas fases con el fin de evitar la dispersión de las fases entre sí. En esta configuración, sólo se realiza una operación, ya sea extracción (extracción no dispersiva con soporte de membrana) o reextracción. Recientemente, Yeh y Hsu (5) han propuesto y analizado teóricamente el uso de un módulo de paso múltiple para efectuar operaciones de extracción. En él el conjunto de HF pasa varias veces a través del módulo constituido por un sólo cuerpo. Las relaciones teóricas preveen una mejor transferencia de masa en relación al módulo tradicional de un paso único. Con el fin de llevar a cabo las operaciones de extracción y reextracción sobre fibras huecas simultáneamente pueden emplearse dos módulos de fibras huecas interconectadas a través de una misma disolución orgánica, o membranas líquidas contenidas (CLM, (6)). En el primer caso, la operación de extracción se realiza en uno de los módulos mientras que la de reextracción en el otro. El sistema es así equivalente a una SLM cuando la disolución orgánica se recircula entre ambos módulos. En el caso de las CLM la disolución orgánica se encuentra entre los intersticios de dos conjuntos de fibras huecas microporosas. En esta HF-CLM la disolución de alimentación fluye a través del lumen de un conjunto de fibras mientras que la disolución de recuperación fluye a través del lumen del otro conjunto de fibras. La disolución orgánica circula en el cuerpo del módulo. Cada interfase acuoso-orgánico se inmoviliza en las fibras mediante aplicación de condiciones adecuadas de presión. Recientemente, Yang et al. (7) introdujeron tres

conjuntos de fibras en un solo módulo de tal forma que es posible la separación simultánea de cationes y de aniones de una misma disolución de alimentación usando dos acarreadores distintos y dos disoluciones de recuperación diferentes.

Una tercera opción a las membranas laminares y las fibras huecas la constituye las SLM espirales (8). Ellas son equivalentes a una FS-SLM de múltiples compartimentos. Entre los diversos soportes poliméricos se crean canales para los flujos de alimentación, recuperación y orgánico mediante el uso de espaciadores y todo el dispositivo se enrolla alrededor de tubos que proveen de las disoluciones. El conjunto se inserta dentro de un compartimento tubular presurizado.

### **1.1.2.3 APLICACIÓN DE SISTEMAS DE SLM EN PROCESOS DE GRAN ESCALA (HIDROMETALURGIA ) (9)**

En procesos hidrometalúrgicos, los sistemas de membrana líquida soportada han sido aplicados a diversos problemas de separación y concentración de metales. Algunos de ellos se describen a continuación.

Recuperación de cobre. Los licores producto de la lixiviación de minerales son tratados con una membrana que contiene a un extractante ácido. La disolución de alimentación que contiene entre 1,000 y 5,000 ppm de cobre, una vez que atraviesa la membrana, disminuye su contenido produciendo una disolución de recuperación que contiene entre 100 y 200 ppm de cobre. La disolución de alimentación se recircula en forma continua mientras que la de recuperación entra a un tanque de electrodeposición donde se recupera al metal. El proceso se ha desarrollado tanto en membranas soportadas como en membranas de emulsión.

Recuperación de níquel y cobalto. Un proceso integral basado en un sistema que emplea 3 diferentes membranas selectivas ha sido propuesto. La primera de ellas contiene al agente LIX 54 que separa al Co(III) de Ni(II) y Cu(II). La disolución de Co(III) se reduce para separar al Co(II) formado con una membrana que contiene al extractante XI-51. El Cu(II) es separado de Ni(II) mediante una tercera membrana que contiene KELEX 100.

Recuperación de Uranio. Se emplea una amina terciaria, comúnmente Alamina 336, que transporta a las especies aniónicas de uranio y molibdeno separándolas de las

especies catiónicas de vanadio y hierro. La separación del uranio del molibdeno se consigue mediante la precipitación selectiva del uranio con peróxido de hidrógeno.

#### **1.1.2.4 APLICACIÓN DE SISTEMAS DE SLM EN PROCESOS DE PEQUEÑA ESCALA**

Las SLM tienen un gran potencial de aplicación industrial aunque puede decirse con seguridad que su empleo no se limita al tratamiento de grandes volúmenes de muestra ni se encuentra determinado por la factibilidad económica de tales procesos. Un campo de aplicación muy amplio se encuentra también dentro del contexto de la química analítica a nivel laboratorio.

Hasta ahora, mucho del trabajo desarrollado para la aplicación de nuevos métodos para el enriquecimiento de muestras y para su purificación se ha realizado en la extracción con fluidos supercríticos (SFE) (10) y la extracción en fase sólida (11, 12). Para la automatización y simplificación del manejo de muestra, se ha incrementado el uso de sistemas de análisis de inyección en flujo (FIA). Una gran variedad de operaciones como diálisis, extracción, derivatización y preconcentración pueden efectuarse en estos sistemas (13, 14). De hecho, la aplicación de estas técnicas para la preparación de muestras para cromatografía se presenta como una opción de amplia potencialidad.

La extracción y enriquecimiento empleando SLM conectadas en un sistema FIA presenta ventajas en la preparación de muestras, ya que esta técnica combina la selectividad y enriquecimiento que son posibles en la extracción líquido-líquido con la eficiente separación de los constituyentes de matriz interferentes que caracteriza a la diálisis. Además, la reducción en el volumen de disolventes orgánicos empleados es característica deseable para el desarrollo de nuevos procesos analíticos limpios (lo menos contaminante posibles).

Se ha demostrado la factibilidad de la preparación automática de muestras utilizando un sistema de flujo que emplea membranas conectado directamente a instrumentos para cromatografía de gases o líquidos, observándose que pueden obtenerse grandes factores de selectividad y enriquecimiento para varias clases de compuestos (15).

Finalmente se mencionará que la utilización de membranas como un medio auxiliar en la introducción de muestras a equipo analítico ha llevado al desarrollo de interfases para la inserción directa de muestras en espectrometría de masas (16) y espectrometría de emisión en plasma inductivamente acoplado (17).

### **1.1.3 EXTRACCIÓN POR SOLVENTES AUXILIADA POR MEMBRANA (18)**

La extracción por solventes es un método de separación muy empleado industrialmente. En este proceso, un soluto en solución acuosa u orgánica, es extraído en un solvente no miscible, orgánico o acuoso, mediante dispersión de gotas de las fases inmiscibles una en la otra. Esto crea una gran área interfacial y decreta el tiempo de extracción considerablemente. Una vez que la extracción termina, las fases son separadas y la fase dispersa es coalescida. Sin embargo, diversos problemas se presentan durante este proceso: problemas de emulsificación de las fases, límites de carga e inundación en equipos de extracción continua a contracorriente, la necesidad de diferencias de densidad entre las fases, y los altos costos iniciales, de operación y mantenimiento de los equipos. Además, el escalamiento de los procesos siempre es difícil. La extracción por solventes auxiliada por membrana, técnica desarrollada recientemente, parece eliminar todos estos inconvenientes y provee además de altas tasas de transferencia de masa.

Esta nueva técnica de extracción se realiza interponiendo una membrana entre las dos fases en las que se realizará la extracción. Atendiendo a las características de hidrofiliidad o hidrofobicidad de la membrana que se emplee, una de las fases humectará los poros de la membrana mientras que la otra permanecerá fuera de ella. Para evitar la salida de la fase que se encuentra dentro de los poros de la membrana del otro lado de ella, la fase no humectante se mantiene a una presión superior a la fase humectante. La extracción se realiza así sin necesidad de dispersión.

La técnica de extracción por solventes auxiliada por membrana, empleando membranas hidrofóbicas o hidrofílicas, se ha aplicado a una gran variedad de compuestos, como son: especies metálicas, ácidos orgánicos, alcoholes, proteínas, productos farmacéuticos y contaminantes prioritarios, entre otros.

En este tipo de extracción el mantener una diferencia de presión entre las fases tal que no se exceda un valor crítico es un punto crucial. De hecho tal diferencia de

presión hace que sea posible inmovilizar, por ejemplo, una fase orgánica dentro de los poros de una membrana hidrofílica, o situar la interfase a diferentes niveles dentro de la membrana, lo que da origen a una gran gama de combinaciones que ofrecen diversas características de resistencia a la transferencia de masa. Más aún, este tipo de extracción se ha demostrado experimentalmente con dos fases inmiscibles diferentes a acuosa-orgánica: orgánico no polar-orgánico polar y sistemas de extracción entre dos fases acuosas.

Las membranas pueden utilizarse en configuración laminar o tubular y para aplicaciones en las que la reextracción del soluto sea deseable, puede emplearse un sistema de dos módulos, en uno de los cuales se lleve a cabo la extracción y en el otro la reextracción con la fase orgánica recirculando entre ambos. Dicha combinación es equivalente a una SLM laminar, que presenta la ventaja de que la fase orgánica puede modificarse continuamente en caso de que, por ejemplo, exista pérdida del acarreador por miscibilidad con las fases acuosas. La respuesta a qué combinación de membranas, hidrofóbica-hidrofílica, hidrofílica-hidrofílica, hidrofóbica-hidrofóbica y sus configuraciones inversas, resulta ser mejor es una cuestión aún no resuelta. El utilizar una membrana hidrofóbica en el módulo en que se realiza la extracción, donde el coeficiente de distribución del soluto es muy grande, presenta una menor resistencia a la transferencia de masa con respecto a una membrana hidrofílica. Por otra parte, una membrana hidrofílica resulta la más conveniente en el módulo en el que se realiza la reextracción, donde el coeficiente de distribución del soluto es muy pequeño. Sin embargo, el poder aplicar diferencias de presión tales que la interfase pueda colocarse dentro o fuera de los poros de la membrana independientemente de las fases o tipo de membrana hace que los puntos mencionados anteriormente no sean determinantes en la selección.

## **1.2 CATIONES METÁLICOS OBJETOS DEL ESTUDIO**

### **1.2.1 INDIO (19)**

El indio, In, de número atómico 49 y masa molecular de 114.82 es un elemento metálico del grupo 13 de la tabla periódica. Tiene dos isótopos naturales  $^{115}\text{In}$  (95.72%)

e  $^{113}\text{In}$  (4.28%). Su abundancia en la corteza terrestre es comparable a la de la plata y es de 0.1 ppm.

Al indio no se le encuentra en su estado nativo en la naturaleza, sino esparcido a muy bajas concentraciones como traza en muchos minerales (Tabla 1.1)

La esfalerita y la casiterita son los minerales más importantes que contienen indio, seguidas por los sulfuro de plomo y cobre. La esfalerita pura contiene 67% de zinc y 33% de azufre, pero usualmente se encuentra presente hierro substituído en la estructura de zinc y su contenido puede ser tan alto como del 36%. A nivel de traza pueden encontrarse también Cu, Mn, Cd, Ge, Ga, Ag, Sb, Co, As y Sn en diferentes proporciones (41). La cantidad de indio en las esfaleritas puede variar entre un depósito y otro, siendo el contenido típico de 10 a 20 ppm, pero puede ser tan alto como el 1% (10 000 ppm). Como el principal mineral de zinc, la esfalerita es explotada en todo el mundo. Los EEUU son el principal productor, seguidos de Canadá, México, Rusia, Australia, Perú, Congo y Polonia (42).

En la Tabla 1.2 se resume el consumo occidental de indio según su uso final.

Tabla 1.1 Contenido de indio de algunos minerales

Mineral	Composición	p.p.m. de In
Esfalerita	ZnS	0.5-10 000
Galena	PbS	0.5-100
Calcopirita	CuFeS <sub>2</sub>	0-1500
Enargita	Cu <sub>3</sub> AsS <sub>4</sub>	0-100
Bornita	Cu <sub>5</sub> FeS <sub>4</sub>	1-1000
Tetrahedrita	(Cu, Fe)12Sb <sub>4</sub> S <sub>13</sub>	0.1-160
Covelita	CuS	0-500
Calcocita	Cu <sub>2</sub> S	0-100
Pirita	FeS <sub>2</sub>	0-50
Estañita	Cu <sub>2</sub> FeSnS <sub>4</sub>	0-1500
Casiterita	SnO <sub>2</sub>	0.5-13 500
Wolframita	(Fe, Mo) WO <sub>4</sub>	0-16
Arsenopirita	FeAsS	0.3-20

Tabla 1.2 Estimación del consumo occidental de indio en 1985.

Uso	Consumo (ton)
Aleaciones de bajo punto de fusión	12
Cojinetes	9
Aleaciones dentales	7
Varillas de control de reactores nucleares	3.3
Lámparas de sodio de baja presión	4-5
Contactos eléctricos	8
Baterías secas alcalinas	6.8
Fósforos	6
semiconductores láseres, fotodetectores, circuitos integrados (Ga-As-In-P, In-P), circuitos I:R. en videocámaras, orticones de imagen, In-Sb	5
Pantallas de cristal líquido	7

Durante los procesos de fundición para la recuperación de los metales básicos, el indio se concentra en los subproductos como residuos, cenizas de calderas, escoria de metales e intermediarios metálicos. Los procesos para la recuperación y producción de indio son a menudo complejos y sofisticados y se caracterizan por una baja eficiencia en la separación directa. En el caso de la industria del zinc, los materiales de partida son vapores de óxidos de zinc provenientes de residuos de la destilación del zinc crudo y residuos insolubles provenientes de la lixiviación del zinc.

Uno o una combinación de los siguientes diferentes métodos son usualmente usados para la separación del indio de esta industria: precipitación por óxido de zinc, sulfito o bisulfito de sodio, precipitación como indio metálico por zinc o aluminio, precipitación de fosfatos de indio y por electrólisis.

En el campo de la extracción líquido-líquido han sido investigados diversos sistemas: el uso de una mezcla de hidroxiquinoleínas (KELEX 100 y LIX 26) para extraer al indio de soluciones alcalinas ha sido indicado (20). Han sido utilizados ácido di-2-etilhexilfosfórico (D2EHPA) en keroseno y tributilfosfato (TBP) en keroseno para

extraer al indio de disoluciones obtenidas a partir de residuos de la lixiviación del plomo con ácido sulfúrico (21). También se han reportado disoluciones de D2EHPA y TBP en keroseno para la extracción de indio de ácido sulfúrico con contenido de estaño. Este último metal es enmascarado con fluoruros durante la extracción de indio (22).

### 1.2.2 GALIO (19)

El galio, Ga, de número atómico 31 y masa molecular de 69.72 es un elemento metálico del grupo 13 de la tabla periódica. Es un metal blanco plateado que se encuentra presente en dos formas isotópicas  $^{69}\text{Ga}$ (60.4%) y  $^{71}\text{Ga}$  (39.6%). Con su abundancia natural de 16 ppm, el galio es uno de los elementos más raros en la corteza terrestre. De los minerales que contienen galio, el más conocido es la germanita. Sin embargo, ésta no tiene significancia económica.

La mayor parte de obtención de galio en el mundo es como un subproducto de la producción de óxido de aluminio. Las concentraciones de galio en la bauxita varían entre 0.003 y 0.008%, dependiendo del lugar de origen. El mayor contenido se encuentra en las bauxitas tropicales como la de Surinam que contiene 0.008% de galio, el mayor contenido promedio conocido. La reserva mundial recobable en bauxita se estima en  $1.6 \cdot 10^6$  t. La recuperación de galio en minerales de zinc (esfalerita) ha cobrado mayor significado económico debido al desarrollo de procesos hidrometalúrgicos de la extracción de zinc. La reserva de galio en minerales de zinc se estima en 6500 t. Las más grandes reservas de galio están contenidas en minerales de fosfatos y en carbón de varias clases. Sin embargo, dada la baja concentración de galio (0.01-0.1% wt) en la escoria generada al producirse fósforo electrotérmicamente, el tratamiento de estos materiales para extraer galio no resulta económicamente rentable. Las reservas totales de galio en minerales de fosfatos y carbón se estiman en varios millones de toneladas.

El principal uso del galio es como materia prima en la manufactura de semiconductores que se forman por la combinación de éste con elementos del grupo 15 (especialmente P y As). Ellos tienen ciertas ventajas sobre otros materiales semiconductores: (a) operación más rápida con menor consumo energético, (b) mejor

resistencia a la radiación, y lo más importante, (c) pueden ser utilizados para convertir señales eléctricas en ópticas.

La mayor proporción de la producción mundial de galio se encamina a la manufactura de arseniuro o fosfuro para la producción de diodos emisores de luz; la manufactura de circuitos integrados que usan arseniuro de galio se encuentra aún en desarrollo. Una pequeña proporción del galio producido es convertido en óxido para la manufactura de granates de galio-gadolinio. Estos se utilizan para producir memorias de burbuja magnética.

El proceso más importante para la producción de galio es la extracción del metal a partir de los licores de circulación en el proceso Bayer de la manufactura de óxido de aluminio. Éstos contienen entre 70-150 ppm de Ga, dependiendo de la bauxita y la concentración del licor caústico. Tres diferentes procesos son empleados para extraer galio de este licor: (a) precipitación fraccionada, (b) procesos electrolíticos y (c) extracción con agentes quelatantes. En este último grupo son utilizadas hidroxiquinoínas (KELEX 100) disueltas en keroseno en el proceso de Rhône-Poulenc. La producción de galio por extracción es realizada en Francia y Japón.

### **1.2.3 PROCESOS DE MEMBRANA APLICADOS A LA RECUPERACIÓN DE In Y Ga**

La aplicación de membranas líquidas a procesos hidrometalúrgicos para la extracción de Ga e In de una solución de lixiviación (soln. de  $\text{CaSO}_4$ ) producto de residuo durante la recuperación de Zn a partir de minerales negros ha sido descrita. (23). En este trabajo, la etapa de preconcentración de galio e indio se sustituyó por una membrana surfactante líquida. La separación de galio con isopropiléter y el proceso de separación de indio con TBP se sustituyeron por una SLM de larga vida.

Otro sistema para la separación de Ga, In y Zn que emplea una SLM con ácido bis (2,4,4-trimetilpentil)fosfínico (CYANEX 272) selectivo para indio, y ácido 2-bromodecanóico, selectivo para In y Ga, ha sido también estudiado (24). Las velocidades de permación y selectividades halladas fueron explicadas con base en los coeficientes de distribución y un modelo de permeación. Sin embargo, a pesar de que se obtuvieron altos valores de factores de separación, éstos resultaron menores a los

esperados al considerar sólo los coeficientes de distribución de los metales. Dentro del mismo grupo de investigación este sistema de membrana se dispuso en una celda de permeación en lote agitada y una de circulación continua (25). La disolución de alimentación contenía 0.2M de sulfatos, 0.26 g/L de Ga, 0.11 de In, 1 de Zn y 1 de Al.

La recuperación de indio mediante SLM a partir de soluciones de lixiviación de minerales base cobre ha sido descrita (26). La solución de alimentación contiene 0.5 g/L de In, 70 de Cu, 3 de As, 12 de Zn, 2 de Fe(III), 0.4 de Sb, 0.002 de Bi y 30 de ácido sulfúrico. El extractante está constituido por una solución al 40% de D2EHPA en Escaid 100 (una mezcla de 80% de hidrocarburos alifáticos y 20% de aromáticos de cadena larga) y la disolución de recuperación por 4.5N de NaCl y 0.5N de HCl.

La separación selectiva de Ga(III) de Al(III) con un factor de separación mayor de 1000, incluso en presencia de grandes excesos de Al(III), en medios de pH ácidos con cloruros al emplear cupferrón como acarreador ha sido descrita (27, 28). A su vez, la separación de In(III) de mezclas de In(III), Al(III) y Zn(III) presentó factores de separación de 200-250 en los mismos medios al emplear la sal de amonio de la N-nitroso-n-p-octadecilhydroxilamina impregnada sobre una membrana (29).

Finalmente, la separación de In(III) y Ga(III) con DISPA de medio de sulfatos (pH 0.3 - 1.0) ha sido también descrita (30). El acarreador se encuentra disuelto en n-heptano y la disolución de recuperación está constituida por HNO<sub>3</sub> 1 - 3 M.

### **1.3 HIDROMETALURGIA EN MEDIO DE CLORUROS**

Como una alternativa al procesado convencional, la metalurgia en medio de cloruros ha hecho un progreso considerable a escala laboratorio y nivel planta piloto, e incluso algunas plantas comerciales están empleando ahora algunos aspectos de la tecnología en este medio (31). Dicho progreso es debido a que soluciones altamente concentradas de la mayoría de los metales de interés en metalurgia no ferrosa pueden obtenerse a través de complejación con el ion cloruro.

La electrometalurgia en estos medios presenta las siguientes ventajas en comparación con las rutas convencionales de sulfatos (32): a) la mayoría de las reacciones electroquímicas son más reversibles, b) concentrados de sulfuros complejos pueden ser más fácilmente lixiviados, aunque con algunas limitaciones cinéticas,

dejando azufre elemental y soluciones concentradas en cloruros, c) la purificación puede realizarse por extracción por disolventes, oxidación y precipitación con hierro, o por precipitación pura de cloruros, d) la regeneración del lixiviante puede lograrse ya sea por oxidación química o electroquímica o pirohidrólisis para recobrar HCl, e) la conductividad eléctrica de las disoluciones es alta, lo que resulta en bajo consumo específico de energía en electrólisis, además de que la caída óhmica es menor.

La aplicación de la extracción por disolventes a hidrometalurgia en medio de cloruros ha sido revisada hace algunos años por Hudson (33) y Flett (34). Ésta resulta ser especialmente prometedora dadas las separaciones de cobalto / níquel (35), cobre / cobalto (36) y recuperación de zinc, hierro (37) y cobre (38, 39) que pueden lograrse en estos medios.

El proceso de lixiviación de esfalerita de medios concentrados en ácido clorhídrico ha sido estudiado por nuestro grupo de investigación (40). Los resultados permiten así disponer de la siguiente información del contenido de metales encontrado en una muestra previamente caracterizada tras lixiviación en medio de HCl 3M :

cación metálico	contenido muestra sólida	contenido tras lixiviación (40) (mg / L)
Ag(I)	66 ppm	0.265
Pb(II)	0.158 % m/m	12.6
Cd(II)	3424 ppm	20.1
Cu(II)	1721 ppm	7.55
Zn(II)	59.39 % m/m	4620
Fe(III)	4.40 % m/m	316
Ga(III)	89 ppm	0.879
Ge(IV)	317 ppm	0.986
In(III)	43 ppm	0.3

## 1.4 REFERENCIAS

- 1) Danesi, P.R. "Separation of Metal Species by Supported Liquid Membranes". *Sep.Sci.Tech.* **19**(11&12), (1984-85): 857.
- 2) Zuo, G., Orecchio, S., and Muhammed, M. "Facilitated transport of gold through a membrane via complexation to thiourea-based reagents". *Sep. Sci. Technol.*, **31** (1996): 1597.
- 3) Kislik, V. S., and Eyal, A. M. "Hybrid liquid membranes (HLM) system in separation technologies". *J. Membr. Sci.*, **111** (1996): 259.
- 4) Nakura, S., and Akiba, K. "Transport of europium(III) through supported liquid membrane containing diisodecylphosphoric acid". *Sep. Sci. Technol.*, **24** (1989): 673.
- 5) Yeh, H-M, and Hsu, Y-S. "Microporous membrane solvent extraction in multiple-fiber passes and one-shell pass hollow-fiber modules". *Sep. Sci. Technol.*, **33** (1998): 757.
- 6) Sengupta, A., Basu, R., Sirkar, K. K. "Separation of solutes from aqueous solutions by contained liquid membranes". *AIChE. J.* **34** (1988): 1698.
- 7) Yang, Z., Guha, A. K., Sirkar, K. K. "Simultaneous and synergistic extraction of cationic and anionic heavy metallic species by a mixed solvent extraction system and a novel contained liquid membrane device". *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35** (1996): 4214.
- 8) Teramoto, M., Tohno, N., Ohnishi, N., and Matsuyama, H. "Development of a spiral-type flowing liquid membrane with high stability and its application to the recovery of chromium and zinc". *Sep. Sci. Technol.*, **24** (1989): 981.
- 9) Baker, R. And Blume, I. In: Handbook of Industrial Membrane Technology. Porter, M.C. (Editor). New Jersey, Noyes 1990.
- 10) Hawthorne, S. B. "Analytical-Scale Supercritical Fluid Extraction". *Anal. Chem.*, **62**, (1990): 633A.
- 11) Frei, R.W. y Zech, K. (Editors). Selective Sample Handling and Detection in High-Performance Liquid Chromatography, Elsevier, Amsterdam 1988.
- 12) Nielen, M.W.F., Frei, R.W. and Brinkman U.A.Th., In: R.W. Frei and Zech, K. (Editors). Selective Sample Handling and Detection in High-Performance Liquid Chromatography, Elsevier, Amsterdam 1988.
- 13) Clark. G.D., Whitman D.A., Christian, G.D. and Ruzicka, J., *Crit. Rev. Anal. Chem.*, **21**, (1990): 357.

- 14) Valcárcel, M. y Luque de Castro, M.D., Non-Chromatographic Continuous Separation Techniques, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1991.
- 15) Jonsson, J.A. y Mathiasson, L. "Supported Liquid Membrane Techniques for Sample Preparation and Enrichment in Environmental and Biological Analysis", *TrAC*, 11(3), (1992): 106.
- 16) Bier, M.E., Kotiaho, T. y Cooks, R.G. "Direct Insertion Membrane Probe for Selective Introduction of Organic Compounds into a Mass Spectrometer". *Anal. Chim. Acta*, 231, (1990): 175.
- 17) Gustavsson, A. y Hietala, P. A. "Membrane Interface for Aqueous Sample Introduction into Inductively Coupled Plasmas". *Spectrochim. Acta. Part B* 45B(10) (1990): 1103.
- 18) Prasad, R. , and Sirkar, K.K. "Membrane-Based Solvent Extraction". In: Membrane Handbook. Sirkar, K.K., and Winston Ho, W.S. (Editors), Van Nostrand Reinhold. New York (1992).
- 19) S., Ravenscroft, M., Rounsaville, J.F. and Schultz, G. (Editors). Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Fifth Edition. Elvers, B., Hawkins, VCH Verlagsgesellschaft. Germany, 1985-1993.
- 20) Krajewski, W., and Hanusch, K. Preussag Aktiengesellschaft Metall, US 4 666 686 (1987).
- 21) Reynolds Jones, E., and Williams, A.R. Hazen Research, Inc. USA, CA 1 188 105 (1985).
- 22) Perri, R. et al. Cominco Ltd., CA 1 218 237 (1987).
- 23) Hozawa, M.; Imaishi, N. and Tsukada, T. "An experimental and theoretical study on the separation and concentration processes of gallium and indium using liquid membranes". *Kenkyu Hokoku-Asahi Garasu Zaidan*, 57 (1990), 101-110. CA 115:284123.
- 24) Yonehara, T.; Yamamoto, A.; Matsuyama, H., and Teramoto, M. "Separation of gallium, indium, and zinc by supported liquid membranes". *Proc. Symp. Solvent Extr.* Publisher: Jpn. Assoc. Solvent Extr., Hamamatsu, Japan (1988): 151-156.
- 25) Teramoto, M, Kariya, A., Yonehara, T, Tokunaga, M., Ohnishi, N., Matsuyama, H. and Miyake, Y. "Separation of gallium and indium by supported liquid membranes

- containing 2-bromodecanoic acid as carrier: design of supported liquid membrane module based on batch permeation experiments". *Hydrometallurgy*, 33 (1993): 1-15.
- 26) Guerriero, R., Meregalli, L., and Zhang, X. "Indium recovery from sulphuric solutions by supported liquid membranes". *Hydrometallurgy*, 20 (1988):109-120.
- 27) Okushita, H., and Shimidzu, T. "Selective separation of  $Ga^{3+}$  through membrane impregnated with N-octadecanoyl-N-phenylhydroxylamine". *J. Membr. Sci.*, 105 (1995): 43.
- 28) Okushita, H., and Shimidzu, T. "Membrane separation of  $Ga^{3+}$  by selective interaction of  $Ga^{3+}$  with N-octadecanoyl-N-phenylhydroxylamine". *J. Membr. Sci.*, 116 (1996): 61.
- 29) Okushita, H., and Shimidzu, T. "Selective and active transport of  $In^{3+}$  through N-Nitroso-N-p-octadecylphenylhydroxylamine ammonium salt impregnated membrane". *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 63 (1990): 920-925.
- 30) Kondo, K., Yamamoto, Y., and Matsumoto, M. "Separation of indium(III) and gallium(III) by a supported liquid membrane containing diisostearylphosphoric acid as a carrier". *J. Membr. Sci.*, 137 (1997): 9-15.
- 31) Muir, D.M., Ritcey, G.M. and Canterford, J.H. "Recent Developments in Chloride Hydrometallurgy", *Aus. I.M.M., Melbourne Branch Symposium on Extractive Metallurgy*, November, 1984.
- 32) Winand, R. "Chloride hydrometallurgy". *Hydrometallurgy*, 27 (1991): 285.
- 33) Hudson, M.J. "An introduction to some aspects of solvent extraction chemistry in hydrometallurgy". *Hydrometallurgy*, 9 (1982): 149.
- 34) Flett, D.S. "Solvent extraction in hydrometallurgy". In: K. Osseo-Asare and J.D. Miller (Editors), Hydrometallurgy - Research and Development and Plant Practice. Proc. Int. Symp. Hydrometallurgy, 3rd (Atlanta, Ga.) TMS-AIME, Warrendale, Pa., (1983), pp. 39-64.
- 35) Coussement, M., De Schepper, A. and J.D. Miller (Editors), Hydrometallurgy - Research and Development and Plant Practice. Proc. Int. Hydrometallurgy, 3rd (Atlanta, Ga.) TMS-AIME, Warrendale, Pa., (1983), pp. 569-585.
- 36) Logeat, M., Mankowski, G., Molinier, J. and Lenzi, M., "Complete separation of copper from cobalt by solvent extraction with triisooctylamine". *Hydrometallurgy*, 9 (1982): 105.

- 37) Haesebroek, G., De Schepper, A. and Van Peteghem, A., "Solvent extraction of iron and zinc from concentrated  $\text{CoCl}_2$  solutions at Metallurgie Hoboken-Overpelt. In: Proc. Conf. Extractive Metallurgy of Nickel and Cobalt. (Arizona), TMS-AIME, Warrendale, Pa., (1988), pp. 463-477.
- 38) Sato, T., Oishi, H. and Otsuka, R., "Nature of the Copper(II) complex extracted from hydrochloric acid solutions by an alkylated hydroxyquinoline (Kelex 100). Hydrometallurgy, 18 (1987): 287.
- 39) Li Zhou, Furst, W. and Renon, H., "Chloride effect on the extraction rate of copper with 2-hydroxy-5-nonylbenzophenone oxime". Hydrometallurgy, 21 (1988): 213.
- 40) Bernal Uruchurtu, J.P. "Estudio de los sistemas de extracción líquido-líquido de diversos cationes (In(III), Fe(III), Pb(II), Zn(II), Cu(II) y Cd(II)) en medios ácidos concentrados con Alamine 336". Tesis de Licenciatura. Facultad de Química. Universidad Nacional Autónoma de México. México, 1995.
- 41) De Gyves, J. "Determinación de elementos menores y traza por fluorescencia de rayos X en esfaleritas". Ph. D. Thesis. Universidad Autónoma de Barcelona. Bellaterra, España 1988.
- 42) Mc Graw-Hill Encyclopedia of Science & Technology. Vol. 17. 6th Edition, USA 1987.

## **2. ENCUADRE TEMÁTICO**

### **2.1 OBJETIVO GENERAL**

Desarrollar sistemas basados en membranas líquidas soportadas (SLM) para la separación selectiva de los cationes metálicos In(III) y Ga(III) en soluciones ácidas con vistas a la aplicación de este método de separación para el tratamiento de fluidos hidrometalúrgicos.

### **2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

1. Estudiar y caracterizar sistemas de extracción de In(III) y Ga(III) junto con los interferentes Pb(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) y Fe(III) con diversos extractantes comerciales.
2. Estudiar la separación con membranas laminares. Caracterizar los flujos, desarrollar modelos.
3. Evaluar la funcionabilidad (selectividad y durabilidad) de los sistemas de SLM. Configurar los sistemas tipo lote en procesos en continuo empleando membranas tubulares. Determinar condiciones hidrodinámicas y de operación de los procesos.
4. Proponer modelos fisicoquímicos y matemáticos que permitan simular los procesos y elucidar la naturaleza de los fenómenos asociados a la separación.
5. Implantar metodología analítica que permita el seguimiento de los procesos de transporte en las muestras de estudio.

### **2.3 HIPÓTESIS**

La separación de metales de alto valor comercial presentes en licores de lixiviación de minerales puede llevarse a cabo mediante procesos de extracción que hacen intervenir membranas poliméricas en sistemas tales como SLM. El desarrollo de estas metodologías de separación requiere de la optimización de los parámetros termodinámicos y cinéticos asociados. Estudios previos de extracción líquido-líquido

son requeridos para agilizar la predicción del comportamiento de los sistemas sobre SLM.

## **2.4 METAS**

1. Desarrollar metodología para la separación de los cationes  $\text{In(III)}$  y  $\text{Ga(III)}$  en condiciones particulares de operación empleando la técnica de extracción líquido-líquido.
2. Implantar sistemas de SLM laminares y tubulares en sustitución a los procesos de separación de extracción por disolventes.

## 3 DESCRIPCIÓN METODOLÓGICA, APORTACIONES Y PRESENTACIÓN DE RESULTADOS

### 3.1 EXTRACCIÓN LÍQUIDO-LÍQUIDO

La separación de los cationes metálicos In(III) y Ga(III) se estudió primeramente bajo la técnica de extracción por disolventes en condiciones de equilibrio empleando embudos de separación. Dada la naturaleza compleja de de la matriz inicial (Cu(II), Fe(III), Cd(II), Zn(II), Pb(II), HCl 3M), se seleccionaron diversos extractantes que confirieron la selectividad buscada en un proceso multietapas.

La alta concentración en ácido en las primeras muestras impuso restricciones sobre el uso de agentes extractantes de los tipos quelatante o intercambiadores catiónicos; las opciones alternas contemplaron el empleo de extractantes solvatantes o intercambiadores aniónicos. Dentro de estos segundos, se decidió emplear a la trialquilamina comercial ADOGEN 364 dado que los fenómenos de asociación en la fase orgánica, característicos de este tipo de extractantes, así como las constantes de extracción de los equilibrios de distribución de In(III) habían sido analizados previamente por nuestro grupo (1). Además es conocido desde hace tiempo como la extracción con aminas y sales cuaternarias de amonio ofrece amplias posibilidades para la recuperación y purificación de ácidos y sales metálicas. Muchos esquemas económicamente justificables se han desarrollado para la extracción de tierras raras, elementos radioactivos, así como para: la separación y purificación de cobalto, platino, oro y plata, torio, uranio, molibdeno, zirconio / hafnio, selenio / telurio y galio / aluminio (2). La extracción por aminas terciarias de complejos aniónicos de los diferentes metales  $[\text{GaCl}_4]^-$  (3-6)  $[\text{CdCl}_4]^{2-}$  (3, 7-9),  $[\text{FeCl}_4]^-$  (3, 7-11),  $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$  (3, 7-9),  $[\text{CuCl}_4]^{2-}$  (3, 7-9) y  $[\text{PbCl}_3]^-$  (13) a partir de soluciones de ácido clorhídrico se describe ampliamente en la literatura. La posibilidad de separar galio de aluminio y Fe(II) en soluciones de ácido clorhídrico ha sido demostrada a escala laboratorio usando clorhidratos de aminas terciarias (14, 15). Además, se ha descrito una ruta (16) en la cual la extracción por disolventes de galio con 2-etilhexilamina (T2EHA) se emplea en el paso de

purificación final antes de la refinación. Sin embargo, pese a la gran cantidad de información que se encuentra en la literatura, el empleo de disolventes no aromáticos es un campo no del todo explorado con este tipo de reactivos. Las restricciones en relación al disolvente orgánico que impone el uso de los soportes poliméricos comúnmente empleados en las SLM -los disolventes aromáticos tienden a la larga a atacar el soporte - hacen necesario el conocimiento de la química de los procesos de extracción en solventes tales como hidrocarburos saturados de alto peso molecular. Además dado el interés de aplicación que se busca, también es necesario caracterizar tales procesos cuando los reactivos extractantes se usan en su forma comercial, esto es, no se trabaja con los compuestos puros. Así, en el capítulo 4 se describe la extracción de In(III) y Ga(III) a partir de un medio de HCl concentrado utilizando ADOGEN 364 disuelto en keroseno.

En una segunda etapa, y dada la poca selectividad que presentó ADOGEN 364, se decidió emplear un extractante más selectivo para los cationes de interés. Esta vez, debido a que la re-extracción de los analitos pudo efectuarse en medios de mayor bondad (es posible ya el ajuste del pH con poco consumo de reactivos) se empleó el reactivo organofosforado comercial CYANEX 272.

La extracción por disolventes empleando compuestos organofosforados ha recibido considerable atención debido a su potencialidad en los campos de reprocesado de combustible nuclear, en química analítica y la recuperación hidrometalúrgica selectiva de diversos metales. En esta área diferentes extractantes disponibles comercialmente y otros de nueva síntesis han sido empleados para la recuperación de metales de alto valor comercial como In, Ga y Ge. Dentro del primer grupo, el extractante más ampliamente utilizado ha sido el ácido di-(2-etilhexil)fosfórico (D2EHPA), que se ha reportado en la extracción y purificación de galio e indio (17), usado solo (18) o junto con una amina (19) durante la recuperación de indio de disoluciones de sulfato, para la recuperación de In y Ge durante el procesado con ácido sulfúrico de concentrados de plomo-zinc (20), para la recuperación de In, Ge y Ga a partir de residuos de zinc (21), en la extracción de Al, Ga, In y Tl en medio de ácido clorhídrico (22) y en la extracción de In a partir de disoluciones de ácidos clorhídrico, nítrico y sulfúrico (23-25). En el segundo grupo, el nuevo extractante organofosforado DS5834 ha mostrado ser efectivo para la recuperación de galio e indio (26), mientras

que el ácido MBP y sus análogos sulfurados, los ácidos M-TP y DTP han sido empleados para la separación de In(III), Ga(III) y Al(III) (27).

El reactivo comercial PC88A se han probado también para la extracción de indio (31, 32) mientras que CYANEX 272 es bien conocido en las separaciones Co-Ni (28-30) y se ha probado la factibilidad de su uso para la recuperación de In(III) empleando SLM (33). Además se ha señalado que las impurezas contenidas en el reactivo comercial (impurezas neutras de óxido fosfínico) pueden actuar como aductos de las especies extraídas confiriéndole así un efecto sinérgico en relación al ingrediente activo puro del reactivo: ácido bis(2,4,4-trimetilpentil) fosfínico (HBTMPP) (34). Sin embargo, investigaciones con este último compuesto mezclado con óxido de trioctilfosfina (TOPO) no han logrado reproducir el efecto sinérgico esperado por lo que se piensa que la estructura del modificador juega un papel importante en la eficiencia global del proceso (35). De esta forma, dado que prácticamente no existen estudios comparativos entre CYANEX 272 y HBTMPP y su posible potencialidad sinérgica, en el capítulo 5 se estudiaron los procesos de extracción con CYANEX 272 purificado y en su forma comercial. Sin embargo, durante esta etapa se halló una interferencia para In(III) muy importante por parte de Fe(III) por lo que hubo de buscarse su remoción preliminar mediante otro extractante. En este punto el estudio de los procesos de extracción de los analitos con la mezcla de hidroxioximas comercial LIX 984 pasó a ser el centro de atención.

Las hidroxioximas han sido muy empleadas en la extracción de diferentes metales, especialmente Cu(II). Diversos tipos de estos compuestos que difieren en sus propiedades extractantes, capacidad de carga y cinética de extracción han sido usados. Algunas mezclas presentan un comportamiento sinérgico, y particularmente han mostrado incrementar la velocidad de transferencia de masa de los procesos (36). Mezclas de oximas basadas en la combinación de cetoximas con salicilaldoximas en relación molar 1:1 han mostrado ventajas sorprendentes sobre los grupos hidroxioximas y salicilaldoximas (37). El producto LIX 860 se ha combinado con LIX 84 en un amplio rango de proporciones para producir agentes extractantes de cobre de fuerza extractiva variable. El LIX 984 es una mezcla 1:1 en volumen de LIX 860 y LIX 84. Sin embargo, mientras que el comportamiento de extracción del LIX 84 ha recibido considerable atención (38-42), poco es conocido sobre el LIX 984. Debido a que muchos metales de

alto valor comercial y metales responsables de la contaminación ambiental pueden extraerse con hidroxioximas, la química y caracterización analítica de estos compuestos ha sido revisada (43). A pesar de que se ha hecho hincapié en la dimerización que estos reactivos presentan en disolventes de baja constante dieléctrica (44), ésta no siempre ha sido considerada cuando se describe el equilibrio de extracción (43, 45), aún cuando muchas veces la concentración del reactivo es lo suficientemente alta como para que dichos fenómenos de asociación se presenten en la fase orgánica. Un adecuado conocimiento de las reacciones de extracción y sus constantes de equilibrio respectivas se requiere cuando se desea modelar dicho sistema, especialmente si la difusión de los diferentes agregados puede llegar a ser un factor limitante en la separación, como cuando se emplean membranas líquidas soportadas (SLM). En el capítulo 6 se estudió el comportamiento extractante de LIX 984 en busca de la separación selectiva de Fe(III) de matrices con bajo contenido en In(III) y Ga(III).

En esta forma en los capítulos 4-6 la influencia de diversas variables como la concentración de extractante, tiempo necesario para alcanzar el equilibrio, pH del medio, agentes complejantes, concentración de metal, etc. fue estudiada con los reactivos comerciales ADOGEN 364, CYANEX 272 y LIX 984. Los equilibrios de distribución de los diferentes metales así como sus respectivos valores de constantes de equilibrio se determinaron mediante métodos gráficos y numéricos. Esto permitió realizar simulaciones posteriores con el objeto de optimizar las condiciones de separación en la muestra problema. El grado de efectividad de los procesos de extracción líquido-líquido fue evaluado con base en la cuantitatividad y la selectividad alcanzadas. Condiciones apropiadas para la re-extracción de los metales de los diferentes medios orgánicos fueron asimismo ensayadas. De acuerdo con los resultados hallados, en el capítulo 7 se planteó un proceso global de separación por extracción líquido-líquido.

### **3.2 SISTEMAS CON MEMBRANA**

Una vez identificados los sistemas de extracción e integrado el proceso de la separación, la factibilidad de sustitución de etapas de extracción y/o reextracción por SLM fue evaluada en los capítulos siguientes (caps. 8-10) mediante la configuración de

estos procesos en los sistemas de extracción previamente caracterizados. La determinación de parámetros difusionales y cinéticos necesarios para explicar los fenómenos de emigración de los cationes fue realizada con vistas a la obtención de modelos matemáticos que permitieran prever el comportamiento del sistema bajo determinadas condiciones de operación. Se efectuaron estudios de competitividad en el transporte y se concluyó sobre la posibilidad de dicha configuración.

En el capítulo 8 el sistema de SLM que empleó ADOGEN 364 como acarreador es descrito y discutido. Cabe indicarse que la mayoría de los estudios con aminas como acarreadores se han enfocado sobre la permeación de ácidos y en el caso de la emigración de cationes metálicos, poco se ha hablado de los equilibrios de competitividad. El modelo de transporte utilizado, generalización del propuesto por Danesi (46), contempla ya la participación de reacciones de extracción simultánea. Pese a su sencillez, se comprobó la aplicabilidad del modelo en las condiciones de operación de la separación.

En el capítulo 9 se estudió el transporte de  $\text{In(III)}$  en presencia de  $\text{Fe(III)}$  con el agente CYANEX 272. Tratar de elucidar la manera en que actúa la interferencia  $\text{Fe(III)}$  sobre la permeación de  $\text{In(III)}$  con este agente extractante constituyó el objetivo principal del capítulo. No hay estudios en la literatura relativos a esta cuestión. A su vez, el fenómeno de obstrucción en el transporte con el pH de la disolución de alimentación es otro punto al que no ha sido enfocada demasiada atención.

Una posibilidad para incrementar la durabilidad de los sistemas (fibras tubulares huecas) fue igualmente ensayada bajo la técnica de extracción no dispersiva en el capítulo 10. Esta técnica proporcionó además una posibilidad para la separación  $\text{In(III)-Fe(III)}$ . Datos concernientes a la influencia de factores hidrodinámicos en la selectividad en este tipo de sistemas son también escasos en la literatura.

Finalmente, las ventajas y desventajas halladas en el proyecto fueron analizadas y se propusieron desarrollos a futuro que permitan mejorar el funcionamiento de los sistemas de membrana en el capítulo 11 relativo a las conclusiones globales.

### 3.3 REFERENCIAS

- 1) Rodríguez de San Miguel, E., de Gyves, J., Muñoz, M. y Valiente, M. "Solvent Extraction of In(III) from Concentrated HCl Media with ADOGEN 364". *Solv. Extr. Ion Exch.* 13(1), (1995):109.
- 2) Shmidt, V.S. " Applications of extraction with amine salts and QAB salts to hydrometallurgy and chemical technology" In: Amine Extraction. Israel Program for Scientific Translations. Jerusalem, 1971, p. 156.
- 3) Seeley, F. And Crouse, D., *J. Chem. Eng. Data*, 11 (1966): 424.
- 4) Good, M.L. and Srivastava, S.V. "The nature of the halide complexes of Fe(III), Co(II), Ga(III) and In(III) extracted from aqueous chloride media by high molecular weight substituted alkylammonium compounds". *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 27 (1965): 2429-2436
- 5) Good, M.L. and Holland, F.F. "Extraction of In(III) and Ga(III) from aqueous chloride media by long chain alkyl amines and quaternary salts". *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 26 (1964): 321-327.
- 6) Markus, Y. and Mayadan, D., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 27 (1963): 987.
- 7) Mizza, M. Et al. *Anal. Chim. Acta*, 37 (1967): 402.
- 8) Suzuki, T. And SotobAyashi, T. "Extraction of some metals from H halide solutions by a trioctylmethylammonium salt". *Nippon Kagaku Zasshi* 87(6) (1966): 587-91.
- 9) Brinkman, H. Et al. *Z. Anorgan. und Allgem. Chem.*, 351, (1967): 73.
- 10) Lindenbaum, S. And G. Boyd. "Spectrophotometric investigations of the extraction of transition metal halo-complex ions by amine extractants. *J. Phys. Chem.*, 67 (1963): 1238-41.
- 11) Nelson, A. D. et al. "Extraction of Fe(III) and In(III) from aqueous HCl by tri-n-octylamine in nitrobenzene". *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 27 (1965): 439-47.
- 12) Mahlman, H. , Leddicotte, G.W., and Moore, F.L. " Separation of cobalt and zinc by liquid-liquid extraction". *Anal. Chem.*, 26 (1954): 1939-41.
- 13) ShEppard, J.C. and Warnock, R. "The distribution of bismuth(III) and polonium(IV) between trilaurylamine solutions of xylene and hydrochloric and hydrobromic acid solutions". *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 26 (1964): 1421-27.

- 14) Haskett, P.R., Flynn, C.M. and Carnahan, T.G.. "Recovery of gallium from acid-process solution". US Pat. Appl. 8 298. Chem. Abstr., 92, 9435c (1979).
- 15) Selmer-Olsen, A.R., Acta. Chem. Scand., 20, (1966): 1621-1625.
- 16) Hoffman, J.E., In: 24th Sir Julius Wernher Memorial Lecture, Extraction Metallurgy'89, Inst.Min.Metall., London (1989), pp. 5-16.
- 17) Son, S.H.; Ahn, J.G.; Lee, M.S.; Ahn, J.W. and Lee, E.C. "Extraction and separation of gallium and indium by D2EHPA-kerosine-Span 80-sulfuric acid liquid membrane process". Taehan Kumsok Hakhoechi, 31(1) (1993):123-31.
- 18) Yang, J.; Liu, X.; Kang, Y. and Song, K. "Studies on the thermodynamics of the solvent extraction of metals. Part 3. Indium sulfate ( $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ ) + disodium sulfate + ethylhexylphosphate (D2EHPA) + n-octane + water". Fluid Phase Equilib., 78 (1992): 249-60.
- 19) Pashkov, G.L.; Mikhnev, A.D.; Kolmakova, L.P.; Kulenova, N.A. "Indium extraction from sulfate solutions by a binary extractant". Tsvetn. Met (Moscow), 2 (1992): 44-5.
- 20) Abevova, T.A.; Ponomareva, E.I.; Dzhumyshiev, V.Zh. and Monich, T.A. "Recovery of rare metals during sulfuric acid processing of lead-zinc fumes". Kompleksn. Ispol'z Miner. Syr'ya, 7 (1990): 40-3.
- 21) Zhou, T.; Zhong, X. and Zheng, L. "Recovering indium, germanium, and gallium from zinc residues". JOM, 41(6) (1989): 36-40.
- 22) Sato, T and Sato, K. "Solvent extraction of trivalent aluminium, gallium, indium and thallium from hydrochloric acid solutions by acid organophosphorus compounds". Proc. Int. Conf. Sep. Sci. Technol., 2 (1989): 567-77.
- 23) Sato, T.; Ishii, S. and Sato, K. "Extraction of indium(III) from aqueous acid solutions by acid organophosphorus compounds". Proc. Symp. Solvent Extr., (1987): 137-42.
- 24) Zhou, D. "Separation of In(III) or  $^{111}\text{In}$ (III) from  $\text{HNO}_3$  solution containing large amount of Ag(I) and Cu(II) with HDEHP-heptane solvent extraction method". Huaxue Tongbao, 6 (1995): 43-4.
- 25) Wang, J.; Yang, W; Feng, Y.; Zhang, L. "Extraction of indium with di(2-ethylhexyl)phosphoric acid". Shanxi Daxue Xuebao, Ziran Kexueban, 14(4) (1992): 385-9.

- 26) Benedetto, J.D.S.; Soares, M.L.D.L.; Grewal, I and Dreisinger, D.B. "Recovery of rare metals with a new organophosphorus extractant." *Sep. Scie. and Technol.*, 30(17) (1995): 3339-49.
- 27) Wang, Q.Q.; Tsunoda, K; Akaiwa, H.; Sugiya, M. and Watanabe, T. "Extractive separation of aluminium(III), gallium(III) and indium(III) using bis(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phosphinic acid and its sulfur analogues". *Anal. Scien.*, 12(6) (1996): 931.
- 28) Szilassy, I.; Mikéta, Gy. and Vadasdi, K. "Some experiences in the separation of Co-Ni with PC88A and Cyanex 272 in mixed sulphate-chloride media". *Proc. ISEC 1986*: 519-525.
- 29) Reichley-Yinger, L. and Danesi, P.R. "Glycine enhanced separation of cobalt(II) and nickel(II) with bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinic acid (Cyanex 272) by liquid-liquid extraction and supported liquid membranes". *Solvent Extr. Ion Exch.*, 3(1-2) (1985): 49-60.
- 30) Danesi, P.R.; Reichley-Yinger, L.; Cianetti, C. and Rickert, P.G. "Separation of cobalt and nickel by liquid-liquid extraction and supported liquid membranes with bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinic acid (Cyanex 272)". *Solvent Extr. Ion Exch.*, 2(6) (1984): 781-814.
- 31) XingZhi, L.; JiaZhen, Y and XiangHong, D. "Studies on the thermodynamics of the solvent extractio of metals. 4. {Diindium trisulfate + disodium sulfate + 2-ethylhexylphosphoric acid mono (2-ethylhexyl)ester + octane + water}". *J. Chem. Thermodyn.*, 25(7) (1993): 861-7.
- 32) Asakawa, T.; Inoue, K and Yoshizuka, K. "Solvent extraction/separation of indium(III) and tin(VI) with an acidic organophosphorus compound". *Proc. Symp. Solvent Extr.* (1991): 95-8.
- 33) Yonehara, T; Yamamoto, A; Matsuyama, H. and Teramoto, M. "Separation of gallium, indium, and zinc by supported liquid membranes". *Proc. Symp. Solvent Extr.* (1988): 151-6.
- 34) Komatsu, Y. and Freiser, H. "Extraction separation of tervalent lanthanide metals with bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinic acid". *Anal. Chim. Acta*, 227 (1989): 397-404.

- 35) Paatero, E.; Lantto, T and Ernola, P. "The effect of trioctylphosphine oxide on phase and extraction equilibria in systems containing bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinic acid". *Solvent Extr. Ion Exch.*, 8(3) (1990):371-388.
- 36) Flett, D.S., Ókuhara, D.N. and Spink D.R. "Solvent extraction of copper by hydroxyoximes". *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 35 (1973): 2471-2487.
- 37) Kordosky, G.A, Olafson, S.M., Lewis, R.G., Deffner, V.L. and House, J.E. Fourth Symposium on Separation Science and Technology for Energy Applications, Knoxville, Tennessee, USA, 20-24 Oct. 1985. *Sep. Sci. Technol.*, 22 (1987): 215-232.
- 38) Mohanty, R.N., Singh, S., Chakravorty and V., Dash, K.C. "LIX 84 as extractant for thorium(IV), uranium(VI) and molybdenum(VI)". *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 132 (1989): 359-367.
- 39) Pandey, B.D., Kumar and V., Akerkar, D.D. *Trans. Indian Inst. Met.*, 41 (1988): 265-267.
- 40) Russell, J.H. and Rickel, R.L. "Modeling Cu extraction from acidic solutions using P5100, PT5050, and LIX 84". *Solvent Extr. Ion Exch.*, 8 (1990): 855-873.
- 41) Kumar, V., Pandey, B.D. and Bagchi, D. *Mater. Trans., JIM* 32 (1991): 157-163.
- 42) Yoshizuka, K., Arita, H., Baba, Y. and Inoue, K. "Equilibria of solvent extraction of copper(II) with 5-dodecylsalicylaldoxime". *Hydrometallurgy* 23 (1990): 247-261.
- 43) Szymanowski, J. and Boriwiak-Resterna, A. "Chemistry and analytical characterization of the effect of hydroxyoxime structure upon metal-complexing and extraction properties". *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 22 (1991): 65-112.
- 44) Elizalde, M.P., Castresana, J.M. and Aguilar, M., *Chem. Scr.*, 25 (1985), 300-306
- 45) Szymanowski, J. Hydroxyoximes and Copper Hydrometallurgy. CRC Press, Boca Raton, Florida, USA (1993) pp. 136-137.
- 46) Danesi, P.R., Horwitz, E. P., Vandegriff, G. F., Chiarizia, R. "Mass transfer rate through liquid membranes: Interfacial chemical reactions and diffusion as simultaneous permeability controlling factors". *Sep. Sci. Technol.*, 16 (1981): 201.

**EXTRACCIÓN**  
**LÍQUIDO-LÍQUIDO**

# 4 EXTRACCIÓN DE Ga(III), Cd(II), Fe(III), Zn(II), Cu(II) Y Pb(II) CON ADOGEN 364 DISUELTO EN KEROSENO A PARTIR DE MEDIO HCl 3 M

## RESUMEN

Se estudian los equilibrios de distribución de Ga (III), Cd(II), Fe(III) y Zn(II), 0.01 M y de Cu(II) y Pb(II) 0.0001 M a partir de medio HCl 3 M con la trialquilamina comercial ADOGEN 364 disuelta en keroseno. Los procesos de asociación que presenta este extractante en la fase orgánica son considerados al analizar las reacciones de extracción. Los resultados experimentales se explican más satisfactoriamente considerando la formación de agregados de monómeros y dímeros de ADOGEN, así como la solvatación de las especies extraídas por dichos agregados. Los valores de las constantes de equilibrio de todos los equilibrios propuestos son determinados por análisis numérico de los datos con el empleo del programa LETAGROP-DISTR.

## 4.1 INTRODUCCIÓN

ADOGEN 364 (No. Chemical Abstract 51142-05-3) es una mezcla de las aminas terciarias de cadenas alifáticas  $(C_8H_{17})_3N$  y  $(C_{10}H_{21})_3N$ , predominando la primera, con un peso molecular promedio de 390 y una densidad específica de 0.802. Ha sido exitosamente empleado en métodos de separación y purificación de metales radioactivos, como lo son los casos de la separación de U / Fe (1), la recuperación de Th de soluciones diluidas en  $HNO_3$  (2) y la separación de Th y U a partir de medios de  $HClO_4$  y  $HNO_3$  con interferencia de fosfatos (3). De hecho, este reactivo fue seleccionado como el medio de extracción más efectivo y preferido sobre TBP para la recuperación de uranio en medio de cloruros dada su más alta selectividad (4). Varias patentes han comprobado la factibilidad de su empleo a nivel industrial (5-7). La extracción de 52 metales de soluciones de nitratos y sulfatos con ADOGEN 364 en dietilbenceno ha sido estudiada (8). En relación a In(III) y Ga(III), su extracción con este

reactivo de medios de halogenuros de hidrógeno (HCl, HBr, HI) (9), soluciones de ácido oxálico, tartárico y cítrico (10), y soluciones de tartrato y citrato (11) ha sido descrita empleando tolueno como disolvente. A pesar de que, en general, se han empleado disolventes aromáticos en estudios de extracción con aminas, existen algunos procesos que emplean keroseno (12, 13). Como se indicó en la sección 3.1 es de interés de esta tesis el empleo de hidrocarburos saturados como solvente, de tal forma que el estudio que a continuación se describe utiliza keroseno. La química de los procesos de extracción con aminas y sales cuaternarias de amonio fue ampliamente revizada hace algunos años (14, Anexo 4.5). Sin embargo, en años recientes ha crecido el interés en el estudio de la recuperación de Ga(III) con aminas usando keroseno como disolvente (15, 16). Más aún, el empleo de HCl en procesos de lixiviación ha cobrado así mismo mayor importancia (17, 18).

## 4.2 PARTE EXPERIMENTAL

### 4.2.1 Reactivos

- ADOGEN 364 (ADG) fue proporcionado por Witco. El contenido total de aminas terciarias se determinó por titulación con  $\text{HClO}_4$  en medio de ácido acético glacial de acuerdo con el procedimiento señalado en la referencia (19).

- Las sales empleadas para preparar las disoluciones  $\text{GaCl}_3$ ,  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{CuCl}_2$  y  $\text{PbCl}_2$  fueron de calidad R.A (Merck o equivalente). Se prepararon por pesada disoluciones patrón de los diferentes metales  $0.01 \text{ mol/dm}^3$  en el medio ácido de interés. Las disoluciones de concentraciones menores se prepararon por dilución de las concentradas en el mismo medio ácido.

- HCl Baker R.A. se usó como se recibe sin ningún tipo de purificación.

- Keroseno. Producto industrial (PEMEX); se lavó de manera alterna con  $0.5 \text{ mol/dm}^3$  NaOH, agua desionizada,  $0.5 \text{ mol/dm}^3$  HCl y agua desionizada hasta que no se observó la presencia de cloruros.

### 4.2.2 Aparatos

La agitación se realizó mecánicamente con un agitador mecánico Burrell modelo 75. Las mediciones de pH se realizaron con un pH-metro Metrohm modelo 620 con un

electrodo combinado Cole-Palmer 62014. Para la detección de los cationes metálicos se empleó F-AAS (Espectrofotómetro Perkin-Elmer 3100). Las condiciones empleadas fueron las recomendadas por el fabricante.

#### 4.1.3. Procedimiento experimental

Volúmenes iguales (10 ml) de extractante orgánico, la amina disuelta en keroseno, y una disolución acuosa del catión (Ga (III), Cd(II), Fe(III) y Zn(II), 0.01 M y de Cu(II) y Pb(II) 0.0001 M) en HCl 3M se agitaron durante 15 min. Experimentos previos de extracción con aminas han mostrado que dicho tiempo es suficiente para asegurar que el equilibrio se ha alcanzado (20). La concentración del catión fué seleccionada previamente de tal forma que los coeficientes de distribución fuesen fácilmente medibles por la técnica instrumental empleada. Los ensayos fueron repetidos por triplicado. La desviación estándar observada fue inferior al 3%.

Se emplearon diversas concentraciones de extractante (1, 25, 50,100,...500 mM) para estudiar el proceso de extracción en un mismo medio ácido. En algunos ensayos se verificó el balance de materia de catión hallándose diferencias inferiores al 5%. Para ello o bien se reextrajo al catión en fase orgánica con acetato de sodio 0.25M o se digirió la fase orgánica con  $\text{HNO}_3 / \text{H}_2\text{O}_2$ . Los valores de concentración en fase acuosa obtenidos al emplear un blanco de extracción y no utilizarlo fueron iguales lo que garantiza que la concentración de metales en el keroseno y agente extractante no es significativa para los intervalos de concentración de metal empleados.

## **4.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

Los resultados experimentales se muestran en la Figura 4.1 en la forma de un gráfico log D en función de la concentración total de amina. Se observa que la concentración de metal en la fase orgánica se incrementa conforme aumenta la concentración de extractante. La forma curva de los gráficos es indicativa de los procesos de asociación presentes en la fase orgánica.

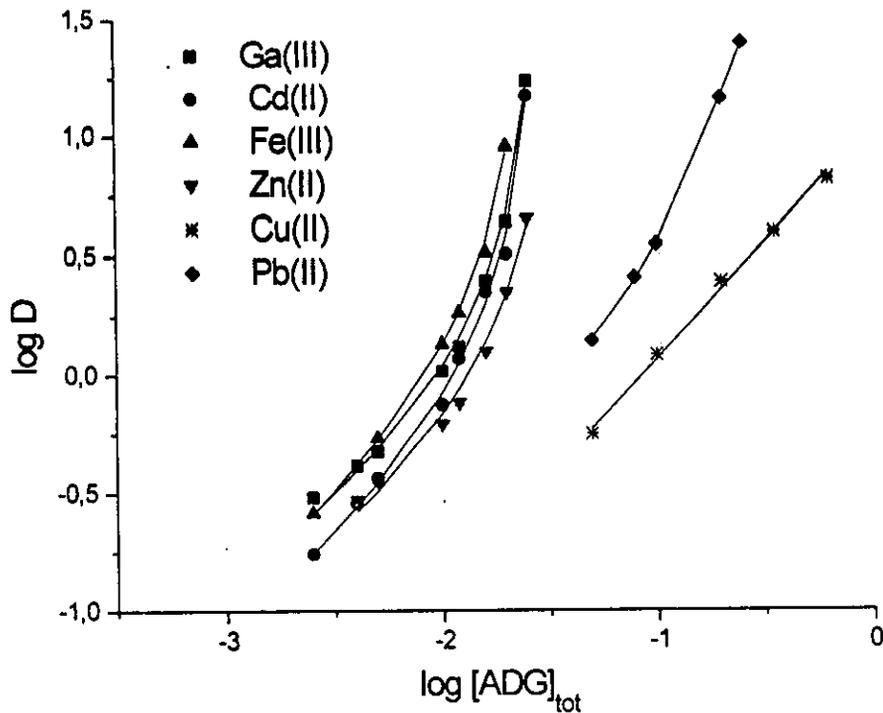
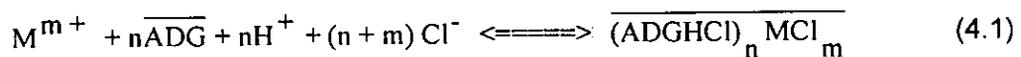


Fig. 4.1 Variación del coeficiente de distribución con la concentración total de extractante para la extracción de Ga (III), Cd(II), Fe(III) y Zn(II), 0.01 M y de Cu(II) y Pb(II) 0.0001 M a partir de medio HCl 3 M con ADOGEN 364 disuelto en keroseno. Los puntos representan los datos experimentales mientras que las líneas continuas el mejor ajuste de regresión realizado asumiendo los equilibrios reportados en la Tabla 4.2.

La extracción de cationes metálicos por ADG en keroseno puede ser descrita por la ecuación (4.1) si se considera que sólo especies sin carga eléctrica son extraídas en la fase orgánica (37):



La constante de equilibrio de la reacción (4.1) puede escribirse como:

$$K_n = \frac{\overline{[(ADGHCl)_n MCl_m]}}{[ADG]^n [H^+]^n [M^{m+}] [Cl^-]^{n+m}} \quad (4.2)$$

En esta ecuación se asumió que los coeficientes de actividad de las especies en las fases acuosa y orgánica permanecen constantes.

La concentración total de catión en ambas fases es:

$$\begin{aligned} \overline{[M^{m+}]} &= \sum \overline{[MCl_3 (ADGHCl)_n]} = [M^{n+}] \sum K_n \overline{[ADG]}^n [H^+]^n [Cl^-]^{n+3} \\ [M^{m+}]_{aq} &= \sum [MCl_r] = [M^{n+}] \sum \beta_r [Cl^-]^r \end{aligned} \quad (4.3)$$

donde

$$\beta_r = \frac{[MCl_r]}{[M^{m+}] [Cl^-]^r} \quad (4.4)$$

La siguiente expresión se obtiene para el coeficiente de distribución:

$$D = \frac{\overline{[M^{m+}]}}{[M^{m+}]_{aq}} = \frac{\sum K_n \overline{[ADG]}^n [H^+]^n [Cl^-]^{n+m}}{\sum \beta_r [Cl^-]^r} \quad (4.5)$$

Expresión que toma la forma:

$$D = \sum K'_n \overline{[ADG]}^n [H^+]^n \quad (4.6)$$

donde

$$K'_n = \frac{K_n}{\sum \beta_r [Cl^-]^{r-(n+m)}} \quad (4.7)^*$$

\* Hay que observar que la forma en que se define  $K'_n$  considera la formación de complejos metálicos en la fase acuosa. Se trata así de una constante condicional cuyo valor se encuentra multiplicado por la concentración constante de cloruros. Su transformación para evaluar el valor de la constante del equilibrio químico:  $M^{n+} + nADG + nH^+ + (n+m)Cl^- \Leftrightarrow (ADGHCl)_n MCl_m$  requiere que se divida el valor de  $K'_n$  por  $Cl^{n+m}$  a una concentración dada de cloruros (ver valores resultantes en la Tabla 4.3).

La ecuación (4.6) muestra que un gráfico del logaritmo del coeficiente de distribución contra el logaritmo de la concentración de amina libre en keroseno, a una concentración de cloruros constante, deberá dar una línea recta si una de las especies en fase orgánica predomina apreciablemente respecto a las demás. Sin embargo, de acuerdo con estudios previos de la asociación de ADG y extracción de In(III) (19), la ecuación (4.6) puede presentar varios valores simultáneos de  $n$  (1, 2 y 4 en el caso de indio). Debido a la presencia de dichos equilibrios de asociación la ecuación (4.6) no puede ser simplificada. De esta forma, la evaluación de las constantes de equilibrio se realizó mediante el análisis de los valores experimentales con ayuda del programa LETAGROP-DISTR (21, Apéndice 1). En la gráfica 4.1 las líneas continuas representan a las curvas teóricas obtenidas con el valor de constantes deducidas del tratamiento numérico, mientras que los puntos representan los datos experimentales.

La función suma de cuadrados de residuales minimizada fué:

$$U(D) = \sum_{N_p} (\log D_{\text{calc}} - \log D_{\text{exp}})^2 \quad (4.8)$$

donde  $\log D_{\text{exp}}$  representa el valor experimental del coeficiente de distribución y  $\log D_{\text{calc}}$  el valor correspondiente calculado por el programa.

Los resultados del tratamiento numérico se muestran en la Tabla 4.1. En la Figura 4.2 se muestra un gráfico  $\log D$  en función de la concentración libre de amina. Dicha concentración se calculó mediante el uso de las constantes de asociación del extractante (19) y las constantes de los equilibrios seleccionados como los que mejor ajustan a los resultados experimentales (Tabla 4.3).

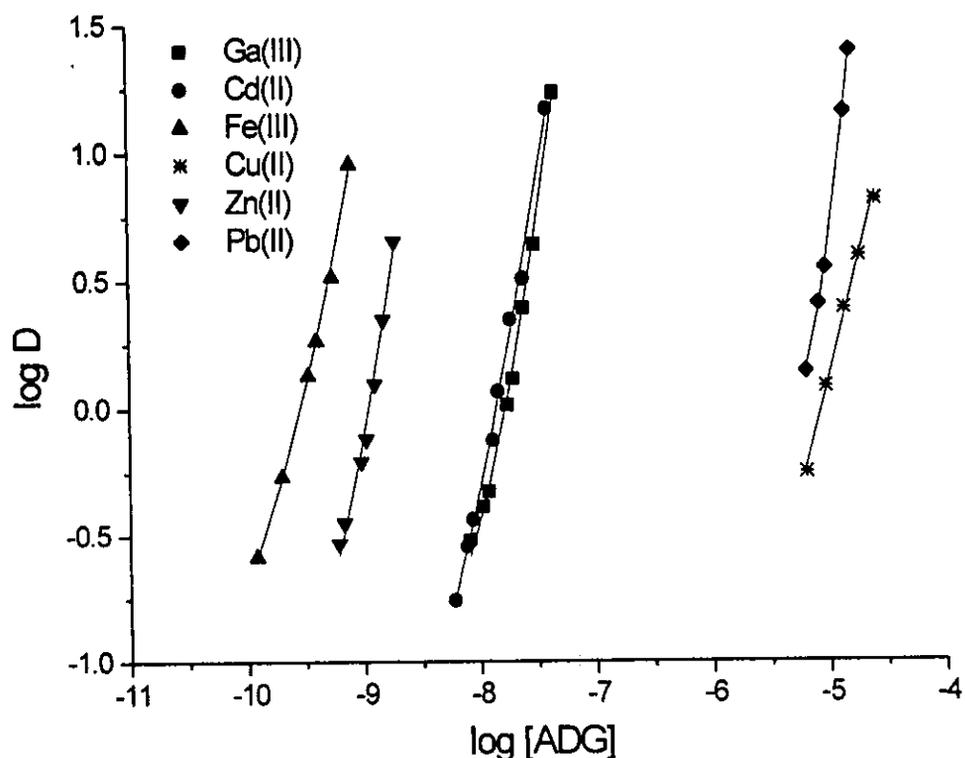
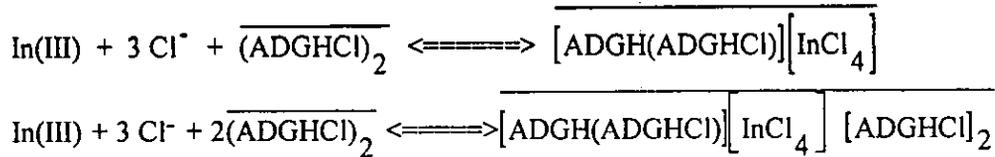
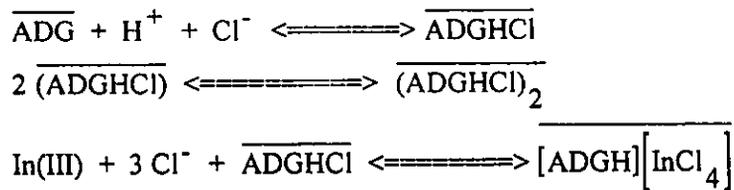


Fig. 4.2 Variación del coeficiente de distribución con la concentración libre de extractante para la extracción de Ga (III), Cd(II), Fe(III) y Zn(II), 0.01 M y de Cu(II) y Pb(II) 0.0001 M a partir de medio HCl 3 M con ADOGEN 364 disuelto en keroseno. Los puntos representan los datos experimentales mientras que las líneas continuas el mejor ajuste de regresión realizado asumiendo los equilibrios reportados en la Tabla 4.3.

Los datos indicados en la Tabla 4.1 ponen en evidencia la complejidad de los equilibrios de distribución de los cationes metálicos con las aminas. Los procesos de formación de dobles sales, originados por la simultánea extracción de ácido y la sal metálica, dan lugar a reacciones de adición de compuestos neutros e intercambio aniónico que, junto con los procesos de agregación y solvatación, hacen compleja la estequiometría de la o las especies extraídas. Durante la extracción de In(III) por ADOGEN 364 en medio de HCl (19) dicha complejidad fue puesta en evidencia y se sugirieron los siguientes equilibrios para el proceso de extracción:



determinándose la presencia del anión  $\text{InCl}_4^-$  en la fase orgánica.

Por otra parte, gran cantidad de estudios han sido efectuados con el único propósito de esclarecer la naturaleza de las especies extraídas. Así, por ejemplo, la estequiometría de la extracción de Fe(III) con sales de amina de disoluciones de HCl fué primeramente estudiada por métodos espectroscópicos (22), encontrándose la presencia del anión  $\text{FeCl}_4^-$  en la fase orgánica. Este hecho fué confirmado posteriormente por otros trabajos (23, 24). En soluciones de aminas en cloroformo saturado con Fe(III) se encontró que la relación  $[\text{amina}]:[\text{Fe(III)}] = 1:1$ , lo cual llevó a la conclusión de que dicho catión es extraído en la forma de compuestos del tipo  $[\text{AminaH}][\text{FeCl}_4]$ . Sin embargo, también se encontró que esto es sólo cierto para sistemas en donde la sal de la amina no está asociada, esto es, en disoluciones de diluyentes polares.

Se puede asumir que si la sal de la amina está asociada, Fe(III) es extraído de disoluciones de HCl en forma de compuestos del tipo  $[\text{A min aH}(\text{A min aHCl})_{p-1}][\text{FeCl}_4]$ . Sin embargo, en realidad, el proceso puede ser aún más complejo, probablemente debido a la naturaleza asimétrica de la molécula extraída que le confiere un momento dipolar importante. Si el diluyente es no polar y es incapaz de solvatar al anión del compuesto extraído, este último sólo puede ser solvatado por asociados de la molécula de amina que están presentes en disolución, con la subsecuente formación de complejos del tipo  $[\text{A min aH}(\text{A min aHCl})_{p-1}][\text{FeCl}_4][\text{A min aHCl}]_p$  (25).

TABLA 4.1

ANALISIS DE LOS DIFERENTES MODELOS DE EXTRACCION DE Ga (III), Cd(II), Fe(III) y Zn(II), 0.01 M y de Cu(II) y Pb(II) 0.0001 M A PARTIR DE MEDIO HCl 3 M CON ADOGEN 364 DISUELTO EN KEROSENO POR EL PROGRAMA LETAGROP-DISTR.

catión	n	logK' <sub>n</sub>	σ*(D)	U x 10
Ga(III)	1	5.75MAX6.04	0.279	5.455
	2	11.66MAX11.95	0.186	2.413
	3	18.78MAX19.45	0.277	5.389
	4	26.09MAX26.78	0.376	13.085
	1	5.27MAX5.70	0.161	1.557
	2	11.45MAX11.81		
	1	5.71±0.14	0.060	0.220
	3	17.93MAX18.23		
	1	7.84MAX8.32	0.163	1.591
	4	31.63MAX32.47		
	1	7.83MAX8.39	0.280	4.709
	5	38.68MAX39.78		
	2	11.77MAX12.13	0.189	2.138
	3	17.27MAX18.04		
	2	14.88MAX15.38	0.127	0.978
	4	29.27MAX29.91		
	1	5.71±0.17		
	2	rechazada	0.066	0.220
	3	17.93MAX18.30		
	1	6.43MAX6.94		
2	13.82MAX14.59	0.085	0.444	
4	27.51MAX27.86			
1	7.09MAX7.92			
2	15.99MAX16.41	0.165	1.367	
5	38.94MAX39.64			
1	7.04MAX7.36			
3	21.96MAX22.64	0.037	0.094	
4	28.86±0.16			
1	7.17MAX7.43			
3	22.61MAX23.18	0.065	0.213	
5	36.42MAX37.14			
Cd(II)	1	5.69MAX6.00	0.297	6.163
	2	11.80MAX12.05	0.119	0.994
	1	4.94MAX5.52	0.118	0.830
	2	11.70MAX12.02		
	1	7.07MAX7.58	0.079	0.380

3	22.39MAX23.20			
1	7.39MAX7.00	0.275	4.547	
4	29.75MAX30.67			
1	6.85MAX7.51	0.349	7.314	
5	33.74MAX34.97			
2	14.62MAX15.02	0.104	0.665	
3	22.06MAX22.61			
2	14.21MAX14.99	0.099	0.596	
4	27.45MAX28.42			
2	15.20MAX15.77	0.138	1.141	
5	36.41MAX37.31			
1	6.81MAX7.74			
2	14.40MAX15.75	0.048	0.118	
3	22.21MAX23.71			
1	5.77MAX7.19			
2	15.26MAX15.67	0.108	0.584	
4	29.59MAX30.19			
1	rechazada			
2	15.54MAX15.96	0.149	1.142	
5	37.24MAX37.86			
1	7.56MAX7.99			
3	23.88MAX24.62	0.085	0.366	
4	rechazada			
Fe(III)	1	5.84MAX6.08	0.186	1.738
	2	12.20MAX12.61	0.167	1.402
	1	5.61MAX5.82	0.073	0.210
	2	11.70MAX12.04		
	1	9.10MAX9.63	0.078	0.246
	3	27.38MAX28.25		
	1	8.00MAX8.39	0.200	1.611
	4	31.18MAX32.00		
	1	8.60MAX9.16	0.252	2.562
	5	41.49MAX42.80		
	2	17.50MAX18.31	0.175	1.222
	3	25.67MAX26.59		
	2	17.58MAX18.57	0.145	0.837
	4	33.77MAX34.94		
	1	8.84±0.23		
	2	17.88MAX18.25	0.029	0.028
	3	27.00MAX27.41		
	1	8.80MAX9.11		
	2	18.44MAX18.89	0.073	0.164
	4	35.92MAX36.55		
	1	8.186MAX8.626		
	2	17.445MAX17.933	0.104	0.322
	5	41.99MAX42.91		
	1	8.68MAX9.04		

	3	26.13MAX26.77	0.092	0.246
	4	rechazada		
	1	8.94MAX9.32		
	3	26.90MAX27.61	0.090	0.247
	5	rechazada		
	1	5.44MAX5.65	0.180	1.944
Zn(II)	2	11.33MAX11.61	0.1262	0.956
	1	5.05MAX5.41	0.099	0.491
	2	11.02MAX11.40		
	1	7.71MAX8.17	0.075	0.283
	3	25.04MAX26.15		
	1	8.37MAX8.99	0.118	0.691
	4	34.46MAX35.61		
	1	9.85MAX10.37	0.189	1.840
	5	49.89MAX51.13		
	2	16.81±0.04	0.139	0.975
	3	25.82MAX26.39		
	2	16.93MAX17.25	0.087	0.380
	4	33.54MAX34.13		
	1	7.83MAX8.09		
	2	rechazada	0.084	0.283
	3	25.38±0.21		
	1	7.72MAX8.25		
	2	16.83MAX17.59	0.079	0.249
	4	33.68MAX34.63		
	1	8.06±8.36		
	3	25.62MAX26.31	0.055	0.123
	4	33.49±34.22		
	1	9.44±0.21		
	3	29.89MAX30.31	0.061	0.147
	5	48.55±0.0000		
	1	4.87±0.26	0.188	1.421
Cu(II)	2	9.41±0.07	0.051	0.103
	3	13.96MAX14.23	0.281	3.158
	4	18.50MAX18.91	0.514	10.579
	1	4.10MAX4.43	0.0317	0.030
	2	9.32±0.12		
	1	4.61±0.22	0.072	0.153
	3	13.51MAX13.74		
	1	4.70±0.23	0.103	0.316
	4	17.74MAX18.06		
	1	4.74±0.23	0.125	0.466
	5	21.97MAX22.37		
	2	9.41±0.08	0.059	0.103
	3	rechazada		
	2	9.41±0.08	0.059	0.103
	4	rechazada		

	2	9.41±0.08	0.059	0.103
	5	rechazada		
	1	4.10MAX4.49		
	2	9.32±0.15	0.039	0.030
	3	rechazada		
	1	4.10MAX4.49		
	2	9.32±0.15	0.039	0.030
	4	rechazada		
	1	4.11MAX4.49	0.039	0.032
	2	9.32±0.15		
	5	rechazada		
	1	4.61MAX4.83		
	3	13.50MAX13.80	0.088	0.153
	4	rechazada		
Pb(II)	1	5.39MAX5.72	0.370	5.491
	2	10.04MAX10.26	0.217	1.884
	3	14.69±0.11	0.081	0.260
	4	19.35±0.17	0.124	0.619
	5	24.00MAX24.27	0.272	2.957
	6	28.66MAX29.03	0.426	7.266
	1	rechazada	0.244	1.884
	2	10.04MAX10.35		
	1	rechazada	0.092	0.260
	3	14.69±0.13		
	1	4.69±0.24	0.039	0.046
	4	19.21±0.10		
	1	4.91±0.038	0.012	0.004
	5	23.70±0.03		
	1	5.01±0.09	0.039	0.045
	6	28.18±0.11		
	2	rechazada	0.092	0.260
	3	14.70±0.14		
	2	9.55MAX9.80	0.053	0.086
	4	19.15±0.19		
	2	9.74±0.09	0.029	0.026
	5	23.59±0.11		
	2	9.81±0.02	0.010	0.003
	6	28.06±0.04		
	3	14.51MAX14.81	0.068	0.140
	4	18.87MAX19.33		
	3	14.60±0.18	0.062	0.114
	5	23.23MAX23.64		
	3	14.62±0.13	0.056	0.093
	6	27.68MAX28.05		
1	4.83MAX5.09			
2	8.99MAX9.67	0.013	0.003	
5	23.68±0.07			

1	4.25MAX4.68		
2	9.73±0.16	0.008	0.001
6	28.09±0.05		
1	4.5781MAX4.9101		
3	14.43±0.26	0.031	0.021
6	27.89±0.18		

\* $\sigma = (U^{1/2}/(N_p - N_k))$ .  $N_p$ : número de puntos experimentales;  $N_k$ : número de constantes de equilibrio. La incertidumbre en el valor de las constantes está dada por  $\pm 3\sigma \log K_E$ . En el caso de que la incertidumbre supere este valor, se reporta la constante y su valor máximo (MAX).

La solvatación del anión del compuesto extraído por sales de amina es función de la polaridad del medio, de tal forma que el anión del compuesto puede o no estar solvatado en la fase orgánica por la sal de la amina.

Estos hecho típicos en la extracción de Fe(III) de medio HCl han sido también encontrados en la extracción de U(VI) de medio HNO<sub>3</sub>. Así, es de esperarse que variaciones similares del número aparente de solvatación con la polaridad del medio se encuentren presentes en menor o mayor grado en la extracción de todos los elementos que forman parte del compuesto extraído como aniones cargados univalentemente. En la Tabla 4.2 se presentan algunas de las especies que aparecen en la literatura así como las sugeridas en el presente trabajo durante la extracción de cationes metálicos por aminas en medios concentrados en cloruros según el equilibrio general:

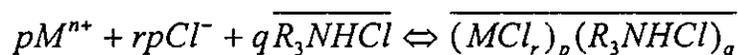


Tabla 4.2. Especies propuestas en la extracción de iones metálicos con algunas aminas.

metal	especie (p,r,q)	amina	disolvente	referencia
Zn(II)	1,4,2 1,5,3 3,12,6			26
	1,4,2 1,5,3	cloruro de tri-n-octylamonio	benceno	27
	1,4,2 1,5,3	cloruro de tri-n-lauril amonio	tolueno	28
	1,4,2 1,5,3	cloruro de tri-n-dodecilamonio	benceno	29
	1,4,2 1,5,3	cloruro de tri-n-octilamonio	benceno	30
	1,3,1 1,5,3	ADOGEN 364	keroseno	este

	1,6,4			trabajo
Cu(II)	1,4,2, 1,7,5	cloruro de tri-n-dodecilamonio	tolueno	31
	1,3,1 1,4,2 1,5,3	cloruro de tri-n-octilamonio	benceno	30
	1,4,2 1,7,5	cloruro de tri-n-laurilamonio	tolueno	28
	1,3,1 1,4,2	ADOGEN 364	keroseno	este trabajo
Pb(II)	1,4,2 1,7,5			32
	1,4,2 1,7,5	cloruro de tri-n-laurilamonio	tolueno	28
	1,3,1, 1,4,2 1,8,6	ADOGEN 364	keroseno	este trabajo
Cd(II)	1,4,2 1,7,5	cloruro de trilaurilamonio	tolueno	33
	1,4,2, 1,5,3	cloruro de tri-n-laurilamonio	tolueno	28
	1,3,1 1,4,2 1,5,3	ADOGEN 364	keroseno	este trabajo
Fe(III)	1,4,1 1,5,2	tri-n-octilamina	benceno deuterobenceno	34
	1,4,1	hidrocloruro de trilauril amina		35
	1,4,1	hidrocloruro de tri-n-hexil amina	tolueno	36
	1,4,1 1,5,2 1,6,3	ADOGEN 364	keroseno	este trabajo
In(III)	1,4,1 1,5,2	tri-n-octilamina	deuterobenceno	34
	1,6,3	cloruro de tri-n-octilamonio	benceno	37
	1,5,2	hidrocloruro de tri-n-hexil amina	tolueno	36, 38
	1,4,1 1,5,2 1,7,4	ADOGEN 364	keroseno	19
Ga(III)	1,4,1 1,5,2	tri-n-octilamina	benceno deuterobenceno	34
	1,4,1	hidrocloruro de tri-n-hexil amina	tolueno	36
	1,4,1			23

1,4,1, 1,6,3 1,7,4	ADOGEN 364	keroseno	este trabajo
--------------------------	------------	----------	-----------------

Cabe indicarse que entre los métodos empleados para evidenciar la naturaleza de estas especies se han hecho estudios de equilibrios de distribución, espectroscopía I.R. y mediciones de conductividad eléctrica. Las mediciones en I.R. permiten sugerir especies del tipo  $(R_3NH...Cl^-...HNR_3)^+R_3NH^+MCl_m^{n-m}$  ( $m=4, n=2, M= Co, Cu, Zn$  (30),  $m=6, n=4, M= Sn$  (39)),  $(R_3NH^+)_2MCl_m^{n-m}$  ( $m=4, n=2, M= Co, Cu, Zn$  (30),  $m=6, n=4, M=Sn$  (39)),  $R_3NH^+(R_3NH^+Cl^-)MCl_4^-$  ( $M= In, Ga, Fe$  (34)),  $R_3NH^+MCl_m^{n-m}$  ( $m=4, n=3, M=In, Ga, Fe$  (34),  $m=5, n=4, M=Sn$  (39)) que evidencian la solvatación de las especies extraídas por moléculas de hidrocloreto de la amina. En general, se observa en la Tabla 4.2 que los equilibrios sugeridos se ajustan a lo reportado. La presencia de especies con mayor grado de solvatación puede deberse a que en este trabajo se emplearon relaciones metal : extractante más bajas, además del empleo de un disolvente menos polar. En la Tabla 4.3 se presentan los equilibrios y valores de constantes respectivas, deducidas tras el análisis de minimización, expresadas en términos de la presencia de aniones tetrahédricos cuando es posible. La presencia de los aniones  $CdCl_3^-$ ,  $CdCl_4^{2-}$ ,  $PbCl_3^-$  y  $PbCl_4^{2-}$  en las especies extraídas puede justificarse a partir de los diagramas de abundancia relativa de especies en medio acuoso en función de la concentración total de cloruros mostrados en las Figuras 4.3-4.5. Dichos aniones son especies predominantes en medio HCl 3M, de tal forma que su extracción puede verse favorecida. En el caso del anión  $InCl_4^-$ , éste puede ser una especie que se forma directamente en la fase orgánica mediante reacciones de adición de  $InCl_3$  al hidrocloreto de la amina empleada según el diagrama de distribución mostrado<sup>1</sup>. Para los cationes cuyos valores de constantes de formación de complejos cloruro no se reportan o son extremadamente pequeñas ( $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ga^{3+}$  y  $Zn^{2+}$ ) basta señalar que los valores de ellas en solventes diferentes al agua pueden ser suficientemente grandes, como el caso del TBP en que para los complejos de  $Cu^{2+}$   $\log \beta_1= 7.3$ ,  $\log \beta_2=14.34$ ,  $\log \beta_3= 19.75$  y  $\log \beta_4= 24.2$  o  $Zn^{2+}$  en que  $\log \beta_1= 6.66$ ,  $\log \beta_2= 12.86$ ,  $\log \beta_3= 18.11$  y  $\log \beta_4= 22.0$  (41).

<sup>1</sup>Los valores de constantes empleados para el trazados de los diagramas a  $I=3.0$  son tomados de la referencia (40):  $Cd(II)$ :  $\log \beta_1= 1.54$ ,  $\log \beta_2= 2.2$ ,  $\log \beta_3= 2.3$  y  $\log \beta_4= 1.6$   
 $Pb(II)$ :  $\log \beta_1= 1.17$ ,  $\log \beta_2= 1.7$ ,  $\log \beta_3= 1.9$  y  $\log \beta_4= 1.2$   
 $In(III)$ :  $\log \beta_1= 2.58$ ,  $\log \beta_2= 3.84$  y  $\log \beta_3= 4.2$

TABLA 4.3  
 VALORES LOGARÍTMICOS DE LAS CONSTANTES CONDICIONALES DE  
 EQUILIBRIO DE LOS MODELOS ASUMIDOS PARA LA EXTRACCIÓN DE In(III),  
 Ga(III), Cd(II), Fe(III), Zn(II), Cu(II) y Pb(II) CON ADOGEN 364 EN MEDIO HCl 3M

REACCIÓN	log K
$\overline{ADG} + H^+ + Cl^- \rightleftharpoons \overline{ADGHCl}$	2.45 MAX 2.82*
$2\overline{ADG} + 2H^+ + 2Cl^- \rightleftharpoons (\overline{ADGHCl})_2$	7.03± 0.22*
$In^{3+} + \overline{ADG} + H^+ + 4Cl^- \rightleftharpoons [ADGH][InCl_4]$	3.63± 0.24*
$In^{3+} + 2\overline{ADG} + 2H^+ + 5Cl^- \rightleftharpoons [ADGH(ADGHCl)][InCl_4]$	7.37 MAX 8.15*
$In^{3+} + 4\overline{ADG} + 4H^+ + 7Cl^- \rightleftharpoons [ADGH(ADGHCl)][InCl_4][ADGHCl]_2$	16.61MAX16.86*
$Ga^{3+} + \overline{ADG} + H^+ + 4Cl^- \rightleftharpoons [ADGH][GaCl_4]$	5.13MAX5.45
$Ga^{3+} + 3\overline{ADG} + 3H^+ + 6Cl^- \rightleftharpoons [ADGH(ADGHCl)][GaCl_4][ADGHCl]$	19.10MAX19.78
$Ga^{3+} + 4\overline{ADG} + 4H^+ + 7Cl^- \rightleftharpoons [ADGH(ADGHCl)][GaCl_4][ADGHCl]_2$	25.52±0.16
$Fe^{3+} + \overline{ADG} + H^+ + 4Cl^- \rightleftharpoons [ADGH][FeCl_4]$	6.93±0.23
$Fe^{3+} + 2\overline{ADG} + 2H^+ + 5Cl^- \rightleftharpoons [ADGH(ADGHCl)][FeCl_4]$	15.50MAX15.86
$Fe^{3+} + 3\overline{ADG} + 3H^+ + 6Cl^- \rightleftharpoons [ADGH(ADGHCl)][FeCl_4][ADGHCl]$	24.14MAX24.55
$Cd^{2+} + \overline{ADG} + H^+ + 3Cl^- \rightleftharpoons [ADGH][CdCl_3]$	5.37MAX6.31
$Cd^{2+} + 2\overline{ADG} + 2H^+ + 4Cl^- \rightleftharpoons [ADGH]_2[CdCl_4]$	12.50MAX13.84
$Cd^{2+} + 3\overline{ADG} + 3H^+ + 5Cl^- \rightleftharpoons [ADGH]_2[CdCl_4][ADGHCl]$	19.82MAX21.32
$Zn^{2+} + \overline{ADG} + H^+ + 3Cl^- \rightleftharpoons [ADGH][ZnCl_3]$	6.63MAX6.93
$Zn^{2+} + 3\overline{ADG} + 3H^+ + 5Cl^- \rightleftharpoons [ADGH]_2[ZnCl_4][ADGHCl]$	23.23MAX23.93
$Zn^{2+} + 4\overline{ADG} + 4H^+ + 6Cl^- \rightleftharpoons [ADGH(ADGHCl)]_2[ZnCl_4]$	30.63MAX31.36
$Cu^{2+} + \overline{ADG} + H^+ + 3Cl^- \rightleftharpoons [ADGH][CuCl_3]$	2.67MAX3.00
$Cu^{2+} + 2\overline{ADG} + 2H^+ + 4Cl^- \rightleftharpoons [ADGH]_2[CuCl_4]$	7.41±0.12
$Pb^{2+} + \overline{ADG} + H^+ + 3Cl^- \rightleftharpoons [ADGH][PbCl_3]$	2.82MAX3.25
$Pb^{2+} + 2\overline{ADG} + 2H^+ + 4Cl^- \rightleftharpoons [ADGH]_2[PbCl_4]$	7.82±0.16
$Pb^{2+} + 6\overline{ADG} + 6H^+ + 8Cl^- \rightleftharpoons [ADGH(ADGHCl)]_2[PbCl_4][ADGHCl]_2$	24.27±0.05

\* Valores tomados de la referencia 19.

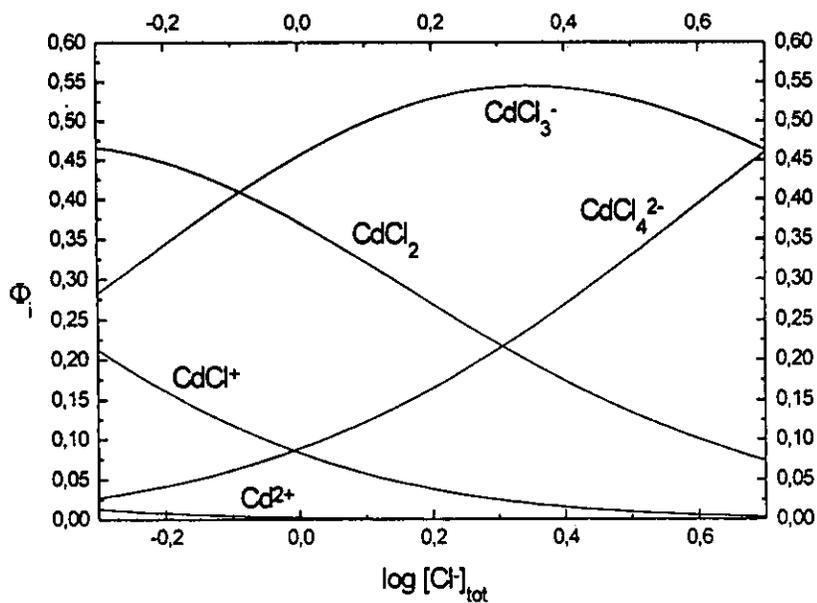


Fig 4.3. Diagrama teórico de abundancia relativa de especies en fase acuosa para Cd(II) 0.0001 M.

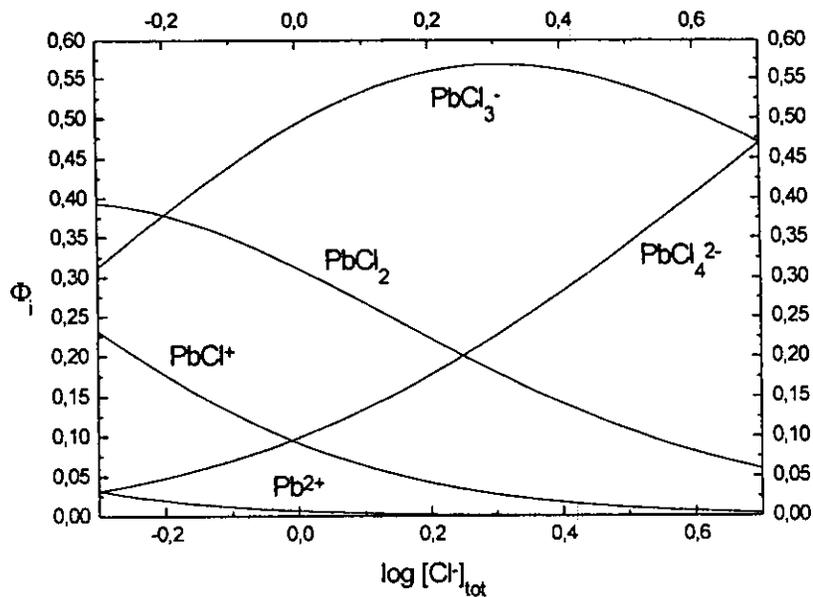


Fig 4.4. Diagrama teórico de abundancia relativa de especies en fase acuosa para Pb(II) 0.01 M.

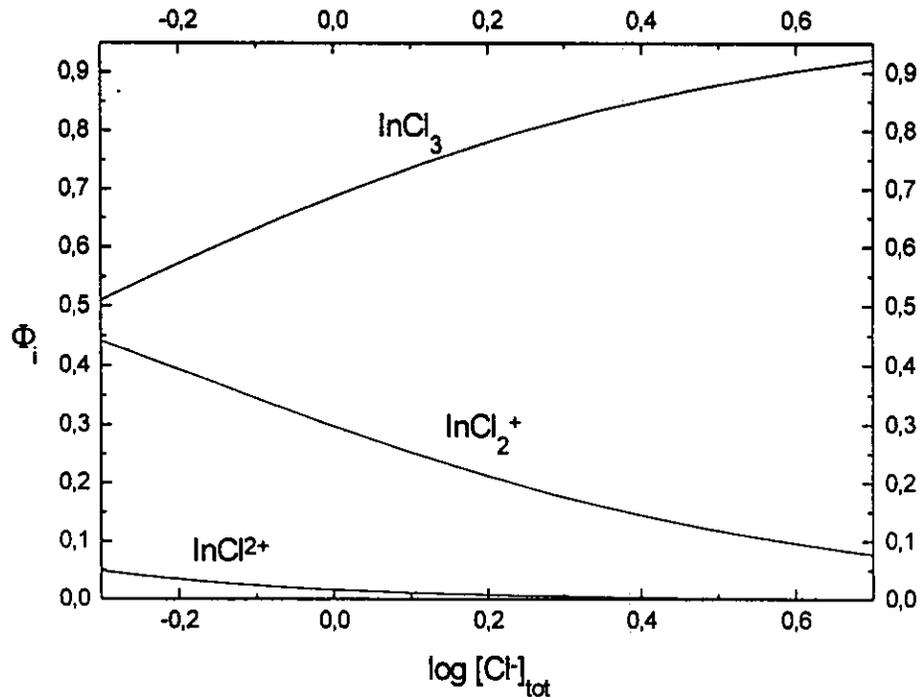


Fig 4.5. Diagrama teórico de abundancia relativa de especies en fase acuosa para In(III) 0.0001 M.

En las Figs. 4.6-4.12 se presentan los diagramas teóricos de abundancia relativa de especies en ambas fases como una función de la concentración total de extractante para la extracción de los diferentes cationes en el medio de estudio. Por simplicidad, las especies se representan mediante el símbolo del ión metálico junto con el número de moléculas de extractante que conforman a la especie extraída. A partir de estas figuras es posible visualizar el grado de contribución de cada especie al equilibrio de extracción total. En general, los agregados mayores predominan en las regiones de concentración alta de ADOGEN, manifestándose los agregados menores en las regiones de muy baja concentración. Puede establecerse una similitud entre los diagramas de Fe(III) y Cd(II) y entre los de Zn(II) y Ga(III), mientras que los de In(III), Cu(II) y Pb(II) se diferencian muy claramente.

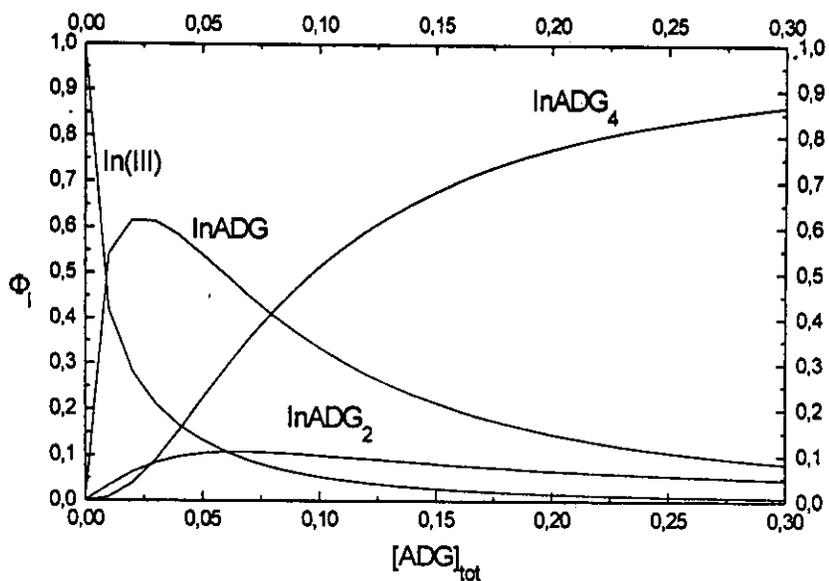


Fig 4.6. Diagrama teórico de abundancia relativa de especies en ambas fases para la extracción de In(III) 0.0001 M elaborado asumiendo los modelos químicos y las constantes de equilibrio condicionales indicadas en la Tabla 4.3. Medio: HCl 3M.

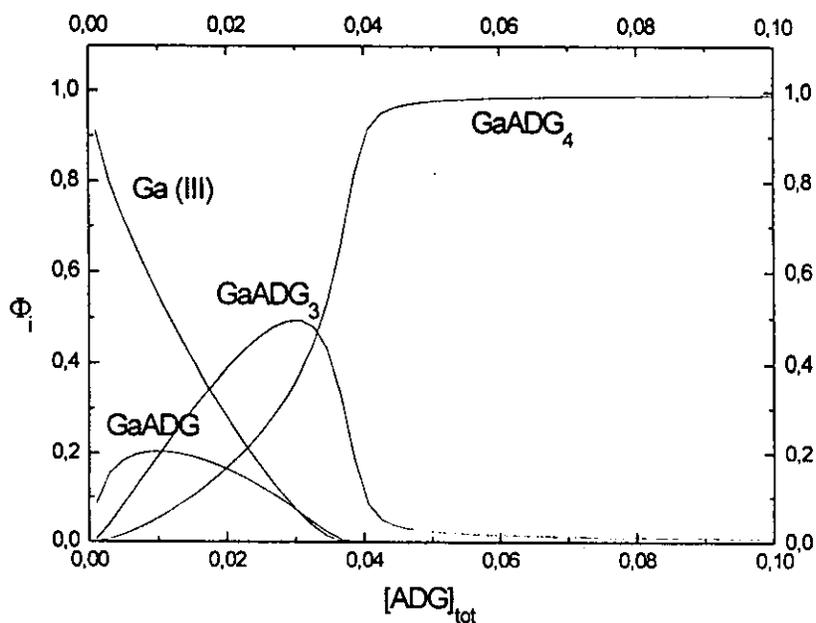


Fig 4.7. Diagrama teórico de abundancia relativa de especies en ambas fases para la extracción de Ga(III) 0.01 M elaborado asumiendo los modelos químicos y las constantes de equilibrio condicionales indicadas en la Tabla 4.3. Medio: HCl 3M.

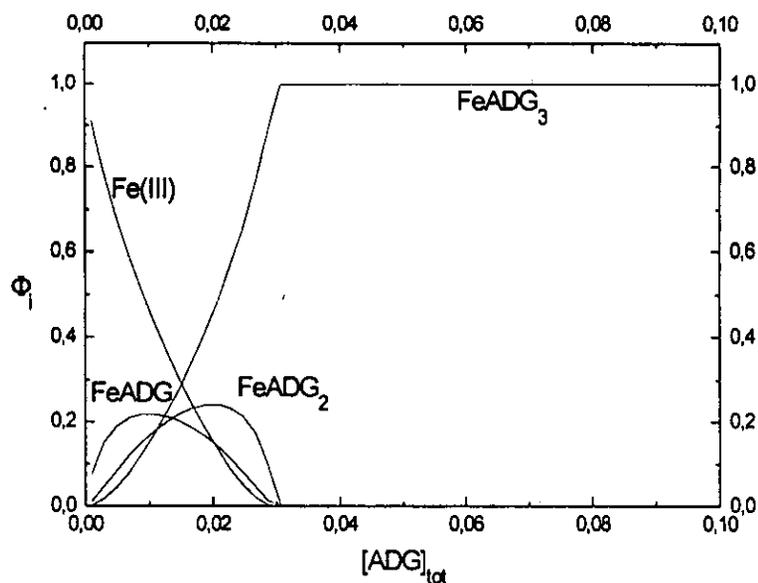


Fig 4.8. Diagrama teórico de abundancia relativa de especies en ambas fases para la extracción de Fe(III) 0.01 M elaborado asumiendo los modelos químicos y las constantes de equilibrio condicionales indicadas en la Tabla 4.3. Medio: HCl 3M.

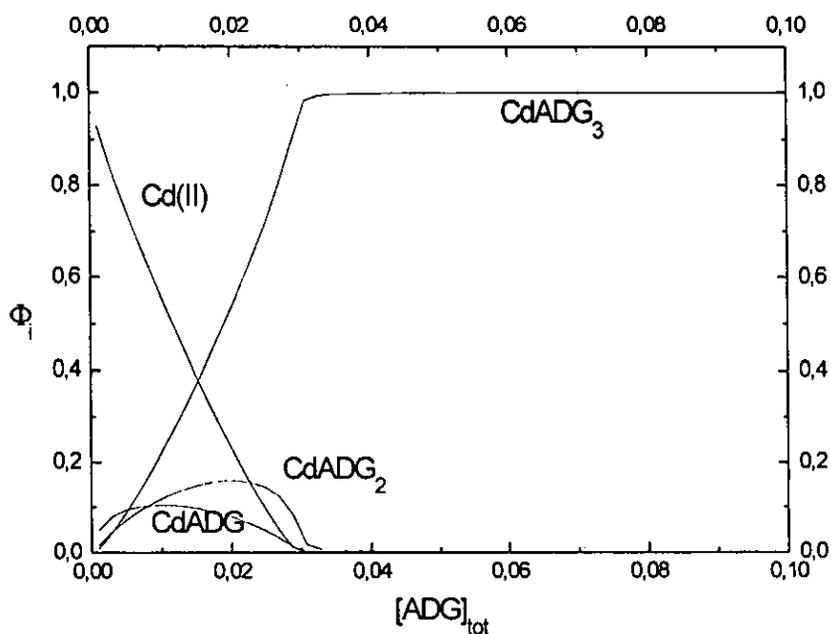


Fig 4.9. Diagrama teórico de abundancia relativa de especies en ambas fases para la extracción de Cd(II) 0.01 M elaborado asumiendo los modelos químicos y las constantes de equilibrio condicionales indicadas en la Tabla 4.3. Medio: HCl 3M.

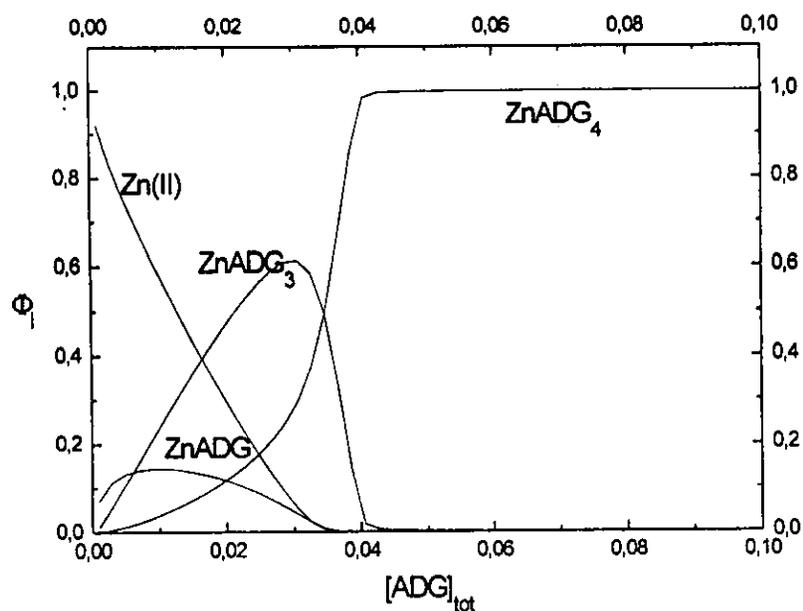


Fig 4.10. Diagrama teórico de abundancia relativa de especies en ambas fases para la extracción de Zn(II) 0.01 M elaborado asumiendo los modelos químicos y las constantes de equilibrio condicionales indicadas en la Tabla 4.3. Medio: HCl 3M.

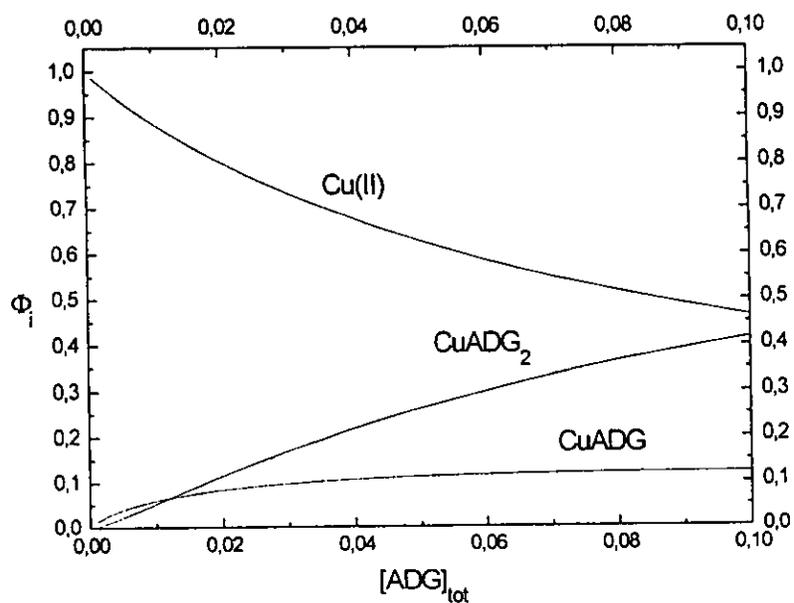


Fig 4.11. Diagrama teórico de abundancia relativa de especies en ambas fases para la extracción de Cu(II) 0.0001 M elaborado asumiendo los modelos químicos y las constantes de equilibrio condicionales indicadas en la Tabla 4.3. Medio: HCl 3M.

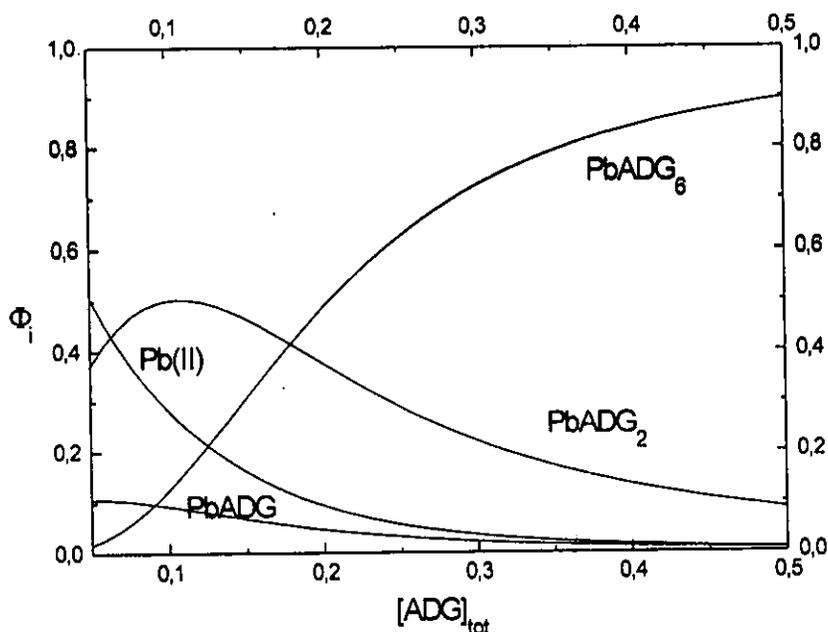


Fig 4.12. Diagrama teórico de abundancia relativa de especies en ambas fases para la extracción de Pb(II) 0.0001 M elaborado asumiendo los modelos químicos y las constantes de equilibrio condicionales indicadas en la Tabla 4.3. Medio: HCl 3M.

#### 4.4 CONCLUSIONES

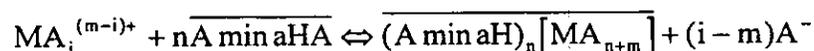
La extracción de Ga (III), Cd(II), Fe(III) y Zn(II), 0.01 M y de Cu(II) y Pb(II) 0.0001 M a partir de medio HCl 3 M con la trialquilamina comercial ADOGEN 364 disuelta en keroseno fue explicada con base en el fenómeno de extracción simultánea de cationes por monómeros y dímeros de ADOGEN, así como la solvatación de las especies extraídas por ambas especies en grados diversos. La estequiometría de las especies propuestas no hace sino poner en manifiesto el grado de complejidad de estos equilibrios químicos en que intervienen aminas de alto peso molecular como agentes extractantes. En general, los equilibrios indicados se ajustan a lo reportado en la literatura.

Los valores de las constantes condicionales de equilibrio de todas las reacciones químicas propuestas, determinados por análisis numérico de los datos con

el empleo del programa LETAGROP-DISTR, son reportados en la Tabla 4.3. La alta afinidad de ADOGEN 364 por la extracción de Cd(II), Zn(II), Fe(III) y Ga(III) se demuestra por los altos valores de constantes para estos cationes que contrastan con los de Cu(II) y Pb(II). Sin embargo, cual se esperaba, y pese a no haberse efectuado experiencias multicatiónicas, el grado de selectividad que puede obtenerse en este sistema no resulta ser prometedor.

## 4.5 ANEXO. EXTRACCIÓN POR SALES DE AMINAS Y SALES CUATERNARIAS DE AMONIO

Las aminas primarias, secundarias o terciarias de alto peso molecular que son bases organofílicas débiles son utilizadas para la extracción de especies aniónicas de disoluciones acuosas ácidas. Las interacciones de estos extractantes con las especies aniónicas es principalmente debida a fuerzas electrostáticas y por ello estos reactivos son comúnmente llamados "intercambiadores aniónicos líquidos". Sin embargo debe señalarse que no sólo especies en fase acuosa que tienen carga aniónica son extraíbles por ellos. Se ha encontrado que la extracción de metales con estos extractantes es posible aun cuando los complejos aniónicos de estos metales en la fase acuosa no existen o están presentes a concentración muy pequeña. De esta forma, la extracción de especies metálicas por estos reactivos puede ser vista como la combinación simultánea de reacciones de adición y/o intercambio iónico de acuerdo con el siguiente equilibrio:



en donde el valor mínimo de  $i$  es  $i=0$  y su valor máximo depende del número de coordinación del ión metálico  $M^{m+}$  (14).

Dado que la extracción con estos reactivos es principalmente debida a la formación de pares de iones es dependiente de la carga y el tamaño iónico de las especies, y no se puede esperar selectividad entre aniones de la misma carga y tamaño similar. Sin embargo, el uso de ligantes formadores de complejos con los metales en

fase acuosa es muy favorable para la separación de iones metálicos dado que la formación de las especies aniónicas de los complejos metálicos con ellos es muy diferente entre distintos metales, e incluso si la carga y tamaño de ellos es similar, la formación de éstos es totalmente dependiente de la concentración del ligante, el pH del medio, etc.

El uso de estos reactivos ha tenido gran popularidad debido a que una gran variedad de aminas y sales cuaternarias de amonio que presentan diferentes cadenas hidrocarbonadas son disponiblemente de forma comercial y son químicamente estables y usualmente menos caros en relación a otros reactivos similares (44).

Existen mecanismos generales que determinan la dependencia entre las constantes de extracción y los factores estéricos e inductivos (electronegatividad) de los substituyentes unidos al átomo de hidrógeno en las sales de las aminas y sales cuaternarias de amonio. Estas dependencias han sido analizadas cuantitativamente por relaciones correlativas, la ecuación empírica de Hammett-Taft (42), y la ecuación semiempírica de Rozen (43), basadas en el método de electronegatividades y mecánica cuántica. Algunas aplicaciones de estos métodos pueden verse en la literatura (14, 16).

Sin embargo, en el caso del estudio de la variación de la capacidad extractiva con la identidad del disolvente al emplear aminas y sales cuaternarias de amonio se ha abordado de manera más fructuosa al analizar las posibles interacciones entre las moléculas del extractante y el diluyente. Se ha observado que el efecto del disolvente varía dependiendo de la parte particular de la sal de amina que es solvatada por el diluyente. De esta forma se distingue entre aquellos disolventes que solvatan: a) los aniones de la sal de la amina, b) los cationes de la sal de la amina o c) a la molécula como un todo. En el caso (a) el efecto de la solvatación puede analizarse si el anión de la sal de la amina se considera como un agente nucleofílico que es solvatado por diluentes electrofílicos mediante formación de enlaces donador-aceptor. Dado que es este anión quien juega parte en la reacción de extracción, estos disolventes desfavorecen dicha reacción química. Puesto que las sales de las aminas contienen también un catión positivamente cargado, es de esperarse que éste sea solvatado por los diluentes nucleofílicos (caso (b)). Sin embargo este efecto no es muy importante en sales cuaternarias de amonio y aminas terciarias ya que la carga positiva sobre el

nitrógeno se encuentra apantallada por las cadenas alquílicas de la amina. En aminas primarias y secundarias se encuentra que la solvatación de los átomos de hidrógeno unidos al nitrógeno por un diluyente nucleofílico involucra la transferencia parcial de densidad electrónica de las moléculas del disolvente a el átomo de hidrógeno; esto reduce el efecto inductivo del átomo de hidrógeno y acentúa el carácter nucleofílico de la parte aniónica de la sal de la amina. La solvatación de los cationes de las aminas primarias y secundarias también provoca la destrucción de su estructura polimérica que reduce la capacidad de extracción y, por lo tanto, estos disolventes favorecen la extracción. El caso (c) tiene una influencia más fuerte en aquellas reacciones en donde existe un cambio considerable en la polaridad de los compuestos iniciales y finales (por ej. en la extracción de ácidos por aminas en donde una molécula de amina prácticamente no polar se convierte en una sal polar). En los casos en que el producto es un compuesto más polar la extracción mejora a medida que aumenta la polaridad del diluyente.

Las sales de las aminas, con sus características de compuestos polares, se encuentran fuertemente asociadas en disolventes de baja polaridad y en disolventes con baja capacidad de solvatación. La solubilidad de la sal está íntimamente relacionada con su grado de asociación. Si el tamaño de los asociados de las moléculas disueltas excede un cierto valor, se forma una nueva fase. Se espera que todos los factores que favorecen el decremento en el grado de asociación de la sal de la amina o sal cuaternaria de amonio en solución provoquen un incremento en su solubilidad. El grado de asociación se encuentra determinado por las magnitudes relativas de las energías de interacción de las moléculas polares de las moléculas de sal con otras mismas o con moléculas del disolvente. Claramente, las fuerzas que operan entre una molécula y otra favorecen la asociación, mientras que las que operan entre las moléculas y el medio (solvatación) la evitan.

Las fuerzas asociativas que operan entre las moléculas de sal de amina pueden describirse como la energía de interacción,  $E_{int}$ , entre sus dipolos (14):

$$E_{int} = \frac{2\mu^4}{3r^6 kT}$$

en donde  $\mu$  es el momento dipolar de la molécula,  $r$  es la distancia entre las moléculas y  $k$  es la constante de Boltzmann. A partir de esta fórmula se observa que la asociación se deberá incrementar con el aumento en el momento dipolar de la molécula, con su disminución de tamaño y con el decremento de la temperatura.

La solvatación de la amina, total o específica, se contrapone a la asociación. La solvatación total se incrementa con el aumento en la polaridad del disolvente. En el caso de la solvatación específica, ésta se incrementa con el aumento en la electrofilicidad del disolvente y, al tratarse de las sales de las aminas primarias, con el incremento en el carácter nucleofílico del diluyente. De acuerdo con esto, los factores que influyen la solubilidad de estos compuestos en disolventes no polares.

Algunas sales de aminas que presentan un complejo anión inorgánico no se disuelven muy bien en disolventes poco polares que disuelven otras sales de aminas con aniones de menor tamaño. En estos casos, la solubilidad de la amina se incrementa cuando este compuesto poco soluble es solvatado por otras moléculas de la sal de la amina que se encuentran en disolución. Así, por ejemplo, la sal de  $(R_3NH)_2CoCl_4$  en *p*-xileno es solvatada por moléculas del extractante  $R_3NHCl$ .

De esta forma, el conocimiento de los factores que influyen la solubilidad hacen posible dar una adecuada interpretación a los datos experimentales de extracción con estos reactivos.

## 4.6 REFERENCIAS

- 1) Butler, F. E. "Separation of uranium from iron and other contaminating metals". *Health Phys.*, 14(2) (1968): 171-2.
- 2) Moore, F. L. and Thern, G. G. "Rapid separation of thorium from other elements by liquid-liquid extraction". *Radiochem. Radioanal. Lett.*, 19(2) ((1974): 117-25.
- 3) Bouwer, E. J.; McKlveen, J. W. , and McDowell, W. J. "A solvent extraction-liquid scintillation method for assay of uranium and thorium in phosphate-containing material". *Nucl. Technol.*, 42(1) (1979): 102-11.
- 4) Thomas, R. "Development of an amine-extraction flow-sheet for the recovery of uranium from spent HTR [high-temperature reactor] uranium-thorium fuel elements after

- a head-end chlorination (Chlorinex process)". In: Solvent Extr. Proc. Int. Solvent Extr. Conf. Gregory, J. G., Evans, B. and Weston, P. C. (Eds.), 2 (1971): 1188-95.
- 5) Kim, Tai K., Pagnoozzi, L., Rita, L., MacInnis, Martin B. and Laferty, John M. "Recovery of molibdenum". US 3,770,869 (Chem. Abstract 80:P39557p)
  - 6) Refige Vega, J. M., Diaz Nogueira, E. "Enrichment and purification of zinc in zinc-containing solutions". Ger. Offen. 2,238,151 (Chem. Abstract 80:P73034a).
  - 7) Rappas, A.S, and Pemsler, J. P. "Amino-thiol nickel and cobalt solvent extraction". US 4,148,815 (Chem. Abstract 91:P24687j).
  - 8) Seeley, Forest G. and Crouse, David J. "Extraction of metals from nitrate and sulfate solutions by amines". J. Chem. Eng. Data, 16(4) (1971): 393-7.
  - 9) Sherif, Sh. A., Abdel-Gawad, A. S. and El-Wakil, A. M. "Solvent extraction of gallium(III) and indium(III) from aqueous halide media by ADOGEN 364". Talanta, 17(2) (1970): 137-42.
  - 10) Abdel-Gawad, A.S., Sherif, A.S., El-Wakil, A. and Rudenko, N.P. "Gallium and indium extraction from organic acid solutions by the high-molecular-weight amine adogen-364". Vestn. Mosk. Univ. Khim., 17(3) (1976): 350-3.
  - 11) Abdel-Gawad, A.S., Sherif, A. S., El-Wakyl, A. "Extraction of gallium and indium from organic acid media by adogen 364. II.". Egypt. J. Chem., 20(6) (1980): 611-16.
  - 12) Richmond, G. D. "Leaching and solvent extraction at Mary Kathleen Uranium Ltd.". Symp. Ser. -Australas. Int. Min. Metall., 19 (1978): 285-93.
  - 13) Lewis, I. E. "Design of mixer-settlers to achieve low entrainment losses and reduce capital cost". CIM Spec. 21 (1979): 325-33. (1, Proc. Int. Solvent Extr. Conf. 1977).
  - 14) Shmidt, V.S. Amine Extraction. Israel Program for Scientific Translations. Jerusalem, 1971.
  - 15) Gutierrez, B., Pazos, C. and Coca, J. "Solvent extraction equilibrium of gallium from hydrochloric acid solutions by Amberlite LA-2". J. Chem. Tech. Biotechnol., 61 (1994): 241-5.
  - 16) Abisheva, Z. S., Blaida, I. A., Ponomareva, E. I., and Rozen, A. M. "Effect of amine structure on gallium extraction from hydrochloric acid solutions". Hydrometallurgy, 37 (1995): 393-9.
  - 17) Chaudhary, A. J., Donaldson, J. D. and Grimes, S. M. "Heavy metals in the environment. Part IV: an investigation into the solubility of metal chlorides in HCl-

saturated solutions and the recycling of high-aluminium zinc residues in the zinc chloride process". J. Chem. Tech. Biotechnol., 61 (1994): 287-92.

18) Chaudhary, A. J., Donaldson, J. D. and Grimes, S. M. "Heavy metals in the environment. Part V: the use of high-copper zinc residues in the zinc chloride process and the recovery of copper as anhydrous copper(II) chloride". J. Chem. Tech. Biotechnol., 61 (1994): 293-7.

19) Rodríguez de San Miguel, E., de Gyves, J., Muñoz, M. and Valiente, M. "Solvent extraction of In(III) from concentrated HCl media with ADOGEN 364". Solv. Extr. Ion Exch., 13(1) (1995): 109-126.

20) Bernal Uruchurtu, J.P. Tesis de Licenciatura. "Estudio de los sistemas de extracción líquido-líquido de diversos cationes (In(III), Fe(III), Pb(II), Zn(II), Cu(II) y Cd(II)) en medios ácidos concentrados con Alamine 336". Facultad de Química. Universidad Nacional Autónoma de México. México, D.F. 1995.

21) Liem, D.H. Acta Chem. Scand. "High speed computers as a supplement to graphical methods. 12. Application of LETAGROP to data for liquid-liquid distribution equilibria". 25 (1971): 1521-34.

22) Good, M.L. and Bryan, J. Amer. Chem. Soc., 82 (1960): 5636.

23) Sato, T., Nakamura, T. and Ishikawa, S., Solv. Extr. Ion Exch., 2(2) (1984): 201-212.

24) Lindenbaum, S. and G. Boyd. "Spectrophotometric investigations of the extraction of transition metal halo-complexes ions by amine extractants" J. Phys. Chem., 67 (1963): 1238-44.

25) Shmidt, V.S. "Extraction of metal salts" In: Amine Extraction. Israel Program for Scientific Translations. Jerusalem, 1971, pp 128-130.

26) Masana, A. and Valiente, M. Analytical Sciences, 4 (1988): 63.

27) Aguilar, M. On the extraction with long-chain amines. XIX. "The extraction of  $ZnCl_2$  by tri-n-octylammonium chloride dissolved in benzene". Chem. Scripta, 5 (1974): 213-216

28) Muhammed, M., Valiente, M., Aguilar, M. and Masana, M. "Separation of base divalent metals from chloride solutions by solvent extraction processes". Chem. Scripta, 29 (1989): 49-153.

- 29) Aguilar, M. and Muhammed, M. "On the extraction with long-chain amines. XXVI The extraction of  $ZnCl_2$  by tri-n-dodecylammonium chloride dissolved in benzene". J. Inorg. Nucl. Chem., 38 (1976):1193-1197.
- 30) Fisher, C., Wagner, H. and Bagreev, V.V. "On the tri-n-octylammonium chlorocomplexes of Cu(II), Zn(II) and Co(II) in benzene solutions". Polyhedron, 2(11) (1983): 1141-1146.
- 31) Coello, J., Madariaga, J.M., Muhammed, M., Valiente, M. and Iturriaga, H. "On the extraction with long-chain amines. XXXVI Extraction of Cu(II) from chloride media". Polyhedron, 5(11) (1986): 1845-1851.
- 32) Masana, A. and Valiente, M. Solv. Extr. Ion Exch., 5 (1987): 667.
- 33) Masana, A., Valiente, M. and Nadal, L. "The influence of aqueous chloride media on the solvent extraction of cadmium by trilaurylammonium chloride in toluene". Polyhedron, 7 (1988): 715-719.
- 34) Fisher, C., Wagner, H., Bagreev, V.V. and Stojanov, E.S. "On the extraction of In(III) with tri-n-octylamine from HCl solutions". J. Inorg. Nucl. Chem., 39 (1977): 513-517.
- 35) Marqués, N. and de Matos, P. "Mössbauer spectroscopy of frozen solutions containing iron (III) species with trilaurylamine hydrochloride and with trilaurylamine". J. Inorg. Nucl. Chem., 43(10) (1981): 2285-2286.
- 36) Good, M.L. and Srivastava, S.V. "The nature of the halide complexes of Fe(III), Co(II), Ga(III) and In(III) extracted from aqueous chloride media by high molecular weight substituted alkylammonium compounds". J. Inorg. Nucl. Chem., 27 (1965): 2429-2436.
- 37) Aguilar, M. "On the extraction with long-chain amines. XX The extraction of In(III) chloride by tri-n-octylammonium chloride dissolved in benzene". Chem. Scripta, 8(1) (1975): 37-42.
- 38) Good, M.L. and Holland, F.F. "Extraction of In(III) and Ga(III) from aqueous chloride media by long chain alkyl amines and quaternary salts". J. Inorg. Nucl. Chem., 26 (1964): 321-327.
- 39) Fisher, C., Wagner, H. and Bagreev, V.V. "On the tri-n-octylammonium chlorocomplexes of Sn(IV) in benzene solutions". Polyhedron, 3(3) (1984): 313-316.
- 40) Kotrlý, S. and Sucha, L. Handbook of Chemical Equilibria in Analytical Chemistry. Ellis Horwood Limited. New York, USA 1985.

- 41) E. Högfel'dt. Stability Constants of Metal-Ion Complexes. Part A. Inorganic Ligands. IUPAC Chemical Data Series, No.21. Pergamon Press, USA 1982.
- 42) Shmidt, V. S. and Mezhov, E. A. Uspekhi Khimii, 34 (1965): 1388.
- 43) Rozen, A. M. and Nikolotova, Z. I. Zh. Neorgan. Khim., 9(7) (1964): 1725-1743.
- 44) Sekine, T. and Hasegawa, Y. Solvent Extraction Chemistry. Fundamentals and applications. Part One. Marcel Dekker, Inc. N.Y. 1977. Chapter 4: "Solvent extraction systems".

## 5 Extracción de In(III), Ga(III), Cu(II), Cd(II), Pb(II), Zn(II) y Fe(III) con CYANEX 272 disuelto en n-heptano a partir de medio de nitratos

### RESUMEN

El comportamiento de extracción de CYANEX 272 en su forma comercial y de su ingrediente activo, ácido bis(2,4,4-trimetilpentil)fosfínico (HBTMPP), disuelto en n-heptano con los cationes In(III), Ga(III), Cu(II), Cd(II), Pb(II), Zn(II) y Fe(III) fue estudiado para la remoción selectiva de ellos a partir de medio de nitratos. Se encontró que el  $pH_{0.5}$  se desplaza hacia valores más ácidos cuando se utiliza HBTMPP en comparación con CYANEX 272 para casi todos los cationes a excepción de In(III) y Zn(II). El análisis gráfico y numérico de los datos con el programa LETAGROP-DISTR permitió proponer la presencia de las especies  $InR_3HR$ ,  $InR_32HR$ ,  $GaR_3$ ,  $GaNO_3R_2HR$ ,  $CuR_23HR$ ,  $PbR_2HR$ ,  $PbR_22HR$ ,  $ZnR_2HR$ ,  $ZnR_22HR$ ,  $FeR_3$  y  $FeR_33HR$  junto con sus respectivos valores de constantes de equilibrio. La dimerización del extractante en la fase orgánica, su equilibrio de distribución y el de acidez en fase acuosa, así como las reacciones de los metales con los aniones presentes en las disoluciones fueron considerados en los cálculos.

### 5.1 INTRODUCCIÓN

CYANEX 272 es uno de los tres ácidos organofosforados que ha sido estudiado extensivamente para la separación de Co / Ni (1, 2). Los otros ácidos son D2EHPA y PC88A. No sólo tiene la capacidad de ser el mejor agente extractante para esta separación sino que además tiene la ventaja de ser el único de ellos que extrae cobalto en presencia de calcio. Esta propiedad puede minimizar o eliminar los problemas asociados con la extracción de calcio y la subsecuente precipitación del yeso.

Pruebas en continuo a contra-corriente efectuadas en el laboratorio de Warren Spring (3) demostraron la viabilidad de CYANEX 272 para extraer cobalto de soluciones diluidas en este elemento y concentradas en níquel (99 g/L Ni y 2 g/L Co). Se obtuvo una

recuperación del 99.7% con una relación final de cobalto a níquel de 1400:1. Relaciones aún más altas (aprox. 7000:1) se han obtenido en pruebas en plantas piloto grandes usando una solución de sulfatos inicial de composición similar (95 g/L Ni y 1.5 g/L Co) (4).

CYANEX 272 fué introducido al mercado en 1982 y en 1988 ya se utilizaba comercialmente en tres plantas de extracción de cobalto.

A pesar de ser un reactivo diseñado para la extracción de cobalto, bajo condiciones apropiadas puede extraer y separar otras especies metálicas. La compañía Iron Ore de Canadá posee una patente europea en donde se utiliza a CYANEX 272 para la extracción selectiva de zirconio y hafnio de soluciones de sulfato que contienen titanio y otras impurezas metálicas (5). Otra patente americana (6) ha sido concedida a Rhone-Poulenc que indica que cuando CYANEX 272 se combina con KELEX100 existe un incremento substancial en la cinética de extracción de galio a partir de una solución básica del proceso Bayer. Otra patente europea de Rhone-Poulenc cubre el uso de CYANEX 272 para la separación de tierras raras de soluciones de nitratos (7).

La extracción de lantánidos con este reactivo ha sido estudiada (8, 9). También se ha observado cierto sinergismo por parte de alguna impureza del reactivo comercial en relación al ingrediente activo puro del reactivo (9). Dado que dos de los agentes organofosforados ácidos más utilizados se han empleado en la extracción de In(III) (D2EHPA (10-17), PC88A (18-20)) resulta interesante el estudio del comportamiento de CYANEX 272 frente a la extracción de In(III) y Ga(III) y el conocimiento de las posibles interferencias.

Los valores de constantes necesarias para caracterizar los equilibrios de extracción con CYANEX 272 se tomaron de la referencia 21 y se enlistan a continuación:

pK <sub>a</sub>	K <sub>D</sub> (keroseno)	K <sub>dim</sub> (keroseno)
3.73±0.10	(9.36±6.75) x 10 <sup>2</sup>	(1.58±0.69) x 10 <sup>4</sup>

Una pequeña descripción de las características de la extracción con agentes organofosforados ácidos se desgloza en el anexo 5.5.

## 5.2 PARTE EXPERIMENTAL

### 5.2.1 Reactivos

Todas las sales empleadas en la preparación de las disoluciones de los distintos metales [ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  y  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ] fueron reactivos grado analítico (Fisher, Merck). Las soluciones de indio y galio se prepararon a partir de estándares de absorción atómica 990 y 1010 ppm Aldrich, respectivamente. Se empleó n-heptano R. A. (Mallinckrodt) como disolvente orgánico de las disoluciones. CYANEX<sup>®</sup> 272, usado como se recibe, contiene un 85% de HBTMPP y fue proporcionado por CYTEC Industries. Cuando se requirió HBTMPP, el reactivo comercial se purificó según los procedimientos indicados en las referencias 22 y 23 (Anexo 5.6). El contenido de ingrediente activo encontrado tras valoración potenciométrica en alcohol isopropílico fue de 98%. Este valor se consideró en los cálculos posteriores. Las soluciones orgánicas fueron preparadas pesando una determinada cantidad del compuesto y diluyéndolo en n-heptano. Como amortiguadores de pH se emplearon disoluciones de acetato de sodio / ácido acético.

### 5.2.2 Equipos

El contenido de metal en las fase acuosas de las extracciones fue determinado mediante F-AAS (Espectrofotómetro Perkin Elmer 3100). El pH de las fases acuosas se midió con un pH-metro Metrohm modelo 620 con un electrodo combinado de vidrio Cole-Palmer 62014. La agitación de las disoluciones se efectuó con un agitador tipo muñeca Burrell modelo 75.

### 5.2.3 Procedimiento

Se prepararon disoluciones de aproximadamente 1000 ppm de cada metal, excepto Ga(III) e In(III), pesando la cantidad apropiada de la sal de nitrato correspondiente y disolviéndola en agua desionizada. Estándares de 990 y 1010 ppm de In(III) y Ga(III), respectivamente, se emplearon para preparar las soluciones de estos cationes. Las soluciones de extractante de 0.05 a 0.50 M se prepararon por disolución de una cantidad pesada del reactivo en n-heptano. Volúmenes iguales de 25 mL de amortiguador y disolución del catión se mezclaron con 30 mL de agua desionizada. El pH

de la solución se ajustó al valor deseado por adición de gotas de NaOH 3 M o ácido nítrico. Entonces la solución se aforó a 100 mL con matraz volumétrico y se midió el valor final de pH (la concentración de amortiguador fue de 0.025 M). En esta forma, se dispuso de diferentes soluciones de los metales de interés a varios valores de pH que se emplearon en los experimentos posteriores. Una concentración de aprox. 20 ppm de cada metal se utilizó en los experimentos con HBTMP. En el caso de CYANEX, en general, se emplearon dos intervalos de concentración de los metales en las fases acuosas (a excepción de hierro, con el cual fueron 3): un grupo de experimentos se realizó con cerca de 20 ppm y otro grupo con aproximadamente 200 ppm (el tercer experimento para hierro se hizo con 1000 ppm). Se agitaron volúmenes iguales de (15 mL) de fases acuosa y orgánica durante suficiente tiempo como para asegurar que el equilibrio se había alcanzado (In, Ga, Pb, Zn y Cu 10 min., Fe 20 min., Cd 90 min). Este tiempo de agitación fue previamente determinado midiendo el porcentaje de extracción en función del tiempo de agitación. Una vez que las fases se separaron por completo, el pH de equilibrio fue medido y la concentración de metal se midió por F-AAS. La concentración de metal en la fase orgánica se determinó por balance de materia una vez que la concentración de metal inicial en la fase acuosa fue determinada. En algunos experimentos se verificó el balance de materia mediante digestión de la fase orgánica con HNO<sub>3</sub> / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y se encontró buen acuerdo con el valor calculado por diferencia (<5%). Los experimentos se efectuaron por triplicado a 25°C. La desviación estándar de las réplicas fue inferior al 3%. Las condiciones de los experimentos de análisis de pendientes se seleccionaron de tal forma que el porcentaje de extracción de los metales se encontrara en el rango del 20%-90%. En todos los experimentos con CYANEX se adicionó KNO<sub>3</sub> tal que su concentración fuese de 0.1M.

### 5.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Tabla 5.1 se reportan los valores de pH<sub>0.5</sub> de extracción de los distintos metales en función del pH de equilibrio. El orden de extracción observado para HBTMP es In(III) ≈ Fe(III) > Ga(III) > Zn(II) > Pb(II) > Cu(II). De manera análoga, para CYANEX es In(III) > Fe(III) > Ga(III) ≈ Zn(II) > Pb(II) > Cu(II) ≈ Cd(II). Como se aprecia, en general, el orden de extracción se conserva sin embargo, existen diferencias significativas en el valor

de  $pH_{0.5}$  de ambos extractantes. Para casi todos los metales, a excepción de In(III) y Zn(II) en los cuales no hay alteración, los valores de  $pH_{0.5}$  se desplazan hacia medios más ácidos cuando se utiliza al ingrediente activo puro del reactivo comercial.

Tabla 5.1. pH de 50% de extracción para HBTMPP y CYANEX 272 0.2M para una concentración de ion metálico de 20 ppm.

metal	HBTMPP	CYANEX 272
In(III)	0.15	0.25
Zn(II)	1.8	2.0
Ga(III)	1.1	2.0
Cu(II)	2.8	3.6
Cd(II)		3.8
Pb(II)	2.3	3.1
Fe(III)	0.1	0.6

El logaritmo del coeficiente de distribución ( $D = \frac{[\overline{Me}]}{\sum [Me]}$ , donde la barra denota especies en la fase orgánica) para cada metal se grafica en función del logaritmo de la concentración total de dímero de HBTMPP y CYANEX<sup>®</sup> para los intervalos de concentración de metal empleados en las Figs. 5.1-5.3. En ellas se aprecia una relación lineal entre estas variables que se incrementa conforme la concentración de extractante aumenta. Además en el caso de CYANEX se observa que los valores de pendiente de estas líneas disminuyen conforme al aumento en la concentración de metal (Tabla 5.2).

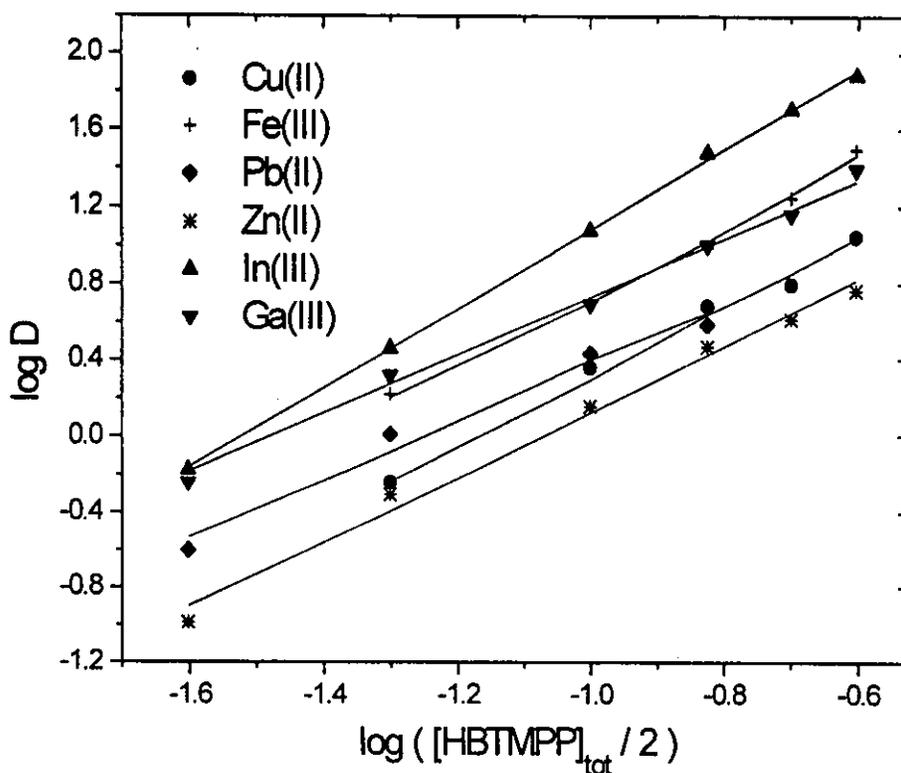


Fig. 5.1. Coeficientes de distribución de los iones metálicos en función del logaritmo de la concentración de dímero de HBTMPP. El pH se mantuvo constante para cada metal: Cu, pH=3.0 (acetato); Zn, pH=1.9 (HNO<sub>3</sub>); Fe, pH=0.4 (HNO<sub>3</sub>); In, pH=0.5 (HNO<sub>3</sub>); Ga, pH=1.5 (HNO<sub>3</sub>); y Pb, pH=2.5 (acetato). La concentración inicial de cada metal en fase acuosa fue de aprox. 20 ppm. Los puntos representan a los datos experimentales y las líneas continuas al mejor ajuste obtenido asumiendo los equilibrios químicos reportados en la Tabla 5.5.

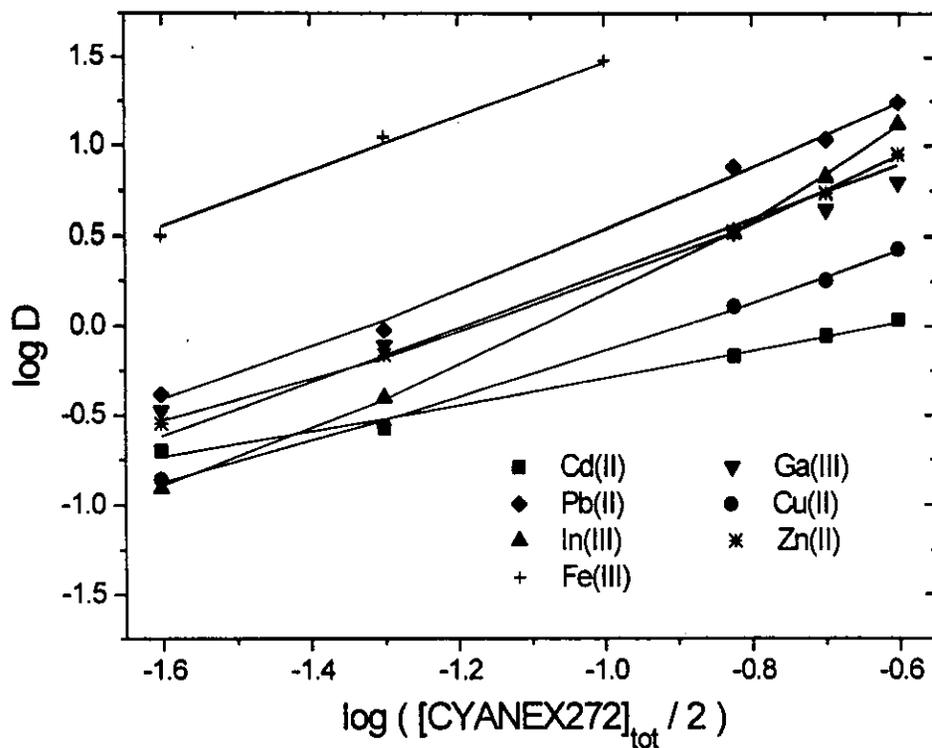


Fig. 5.2. Coeficientes de distribución de los iones metálicos en función del logaritmo de la concentración de CYANEX<sup>®</sup> 272 . El pH se mantuvo constante para cada metal: Cu, pH=3.5 (acetato); Zn, pH=2.2 (HNO<sub>3</sub>); Fe, pH=0.7 (HNO<sub>3</sub>); In, pH=0.3 (HNO<sub>3</sub>); Ga, pH=2.0 (HNO<sub>3</sub>); Pb, pH=3.4 (acetato) y Cd, pH=3.6 (acetato). La concentración inicial de cada metal en fase acuosa fue de aprox. 20 ppm.

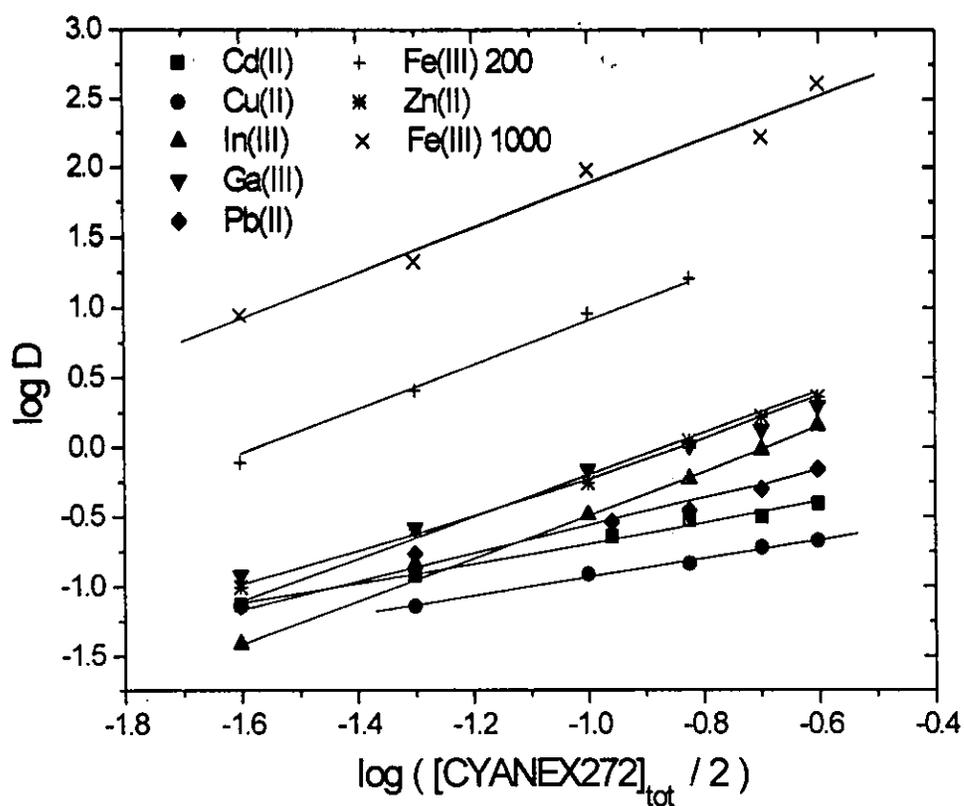
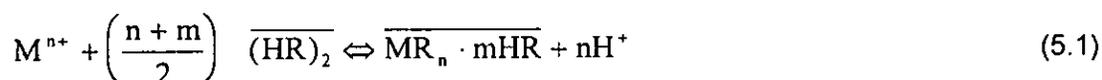


Fig. 5.3. Coeficientes de distribución de los iones metálicos en función del logaritmo de la concentración de CYANEX® 272. El pH se mantuvo constante para cada metal: Cu, pH=3.25 (acetato); Zn, pH=2.1 (HNO<sub>3</sub>); Fe, pH=0.74 (HNO<sub>3</sub>); In, pH=0.36 (HNO<sub>3</sub>); Ga, pH=2.0 (HNO<sub>3</sub>); Pb, pH=2.9 (acetato) y Cd, pH=3.55 (acetato). La concentración inicial de cada metal en fase acuosa fue de aprox. 200 ppm, a excepción de Fe(III) en donde además se empleó 1000 ppm.

La extracción de metales por ácidos organofosforados puede ser descrita por la siguiente ecuación general (24, 25):



donde m representa el número de solvatación de la especie extraída por otras moléculas

de extractante. La formación de especies polinucleares en la fase orgánica no ha sido considerada en la Ec. 5.1 dado que la relación metal:extractante empleada fue lo suficientemente baja como para que dicho fenómeno no se evidenciara (26).

Tabla 5.2. Pendientes de los gráficos  $\log D=f(\log([\text{extractante}]_{\text{tot}}/2)_{\text{pH}}$  a diversas concentraciones de metal (Figs. 5.1-5.3).

metal	HBTMPP	CYANEX 272		
	20 ppm	20 ppm	200 ppm	1000 ppm
In(III)	2.07(pH=0.5)	1.99(pH=0.3)	1.50(pH=0.4)	
Zn(II)	1.72(pH=1.9)	1.47(pH=2.2)	1.35(pH=2.1)	
Ga(III)	1.57(pH=1.2-1.5)	1.27(pH=2.0)	1.20(pH=2.0)	
Cu(II)	1.84(pH=3.0)	1.29(pH=3.5)		
Cd(II)		1.50(pH=5.25)	0.73(pH=3.5)	
Pb(II)	1.54(pH=2.5)	1.66(pH=3.4)	0.91(pH=2.9)	
Fe(III)	1.78(pH=0.4)	1.96(pH=0.7)	1.72(pH=0.7)	1.60(pH=1.2)

La siguiente expresión para el coeficiente de distribución en función de la concentración de extractante y pH puede obtenerse a partir de la Ec.5.1:

$$\log D = \log K_{\text{ext}} - \log \alpha_{M(H,C_A)} + \left(\frac{n+m}{2}\right) \log \overline{[(HR)_2]} + npH \quad (5.2)$$

al considerar que:

$$K_{\text{ext}} = \frac{[\overline{MR_n \cdot mHR}] [H^+]^n}{[M^{n+}] \overline{[(HR)_2]}^{\frac{n+m}{2}}} \quad (5.3)$$

$$[M^{n+}]_T = \sum [M^{n+}] = [M^{n+}] + \sum_i [M(OH)_i^{n-i}] + \sum_i [MA_i^{n-i}] \quad (5.4)$$

$$[M^{n+}]_T = [M^{n+}] \left\{ 1 + \sum_i \beta_i^{\text{MOH}_i} [OH^-]^i + \sum_i \beta_i^{\text{MA}_i} \left( \frac{C_A}{\alpha_{A(H)}} \right)^i \right\} = [M^{n+}] \alpha_{M(H,C_A)} \quad (5.5)$$

En las ecuaciones 5.2 a 5.5 la letra A representa el anión del tampón,  $C_A$  es su concentración total,  $[M^{n+}]_T$  es la concentración total o analítica del metal en fase acuosa,  $\alpha_{M(H,C_A)}$  es el coeficiente de reacción colateral del ión metálico (4),  $\beta_i^{MOH}$  y  $\beta_i^{MA}$  son las constantes globales de formación de los complejos hidróxido y los complejos metal-tampón, respectivamente y el coeficiente de reacción colateral del anión del tampón,  $\alpha_{A(H)}$ , está definido a través de su ecuación de balance de materia:

$$[A^-]_T = [A^-] + \sum_i [H_i A^{i-1}] + \sum_j j [MA_j^{n-j}] \quad (5.6)$$

considerando bajas concentraciones de metal respecto a la concentración del tampón:

$$[A^-]_T \approx [A^-] + \sum_i [H_i A^{i-1}] = [A^-] \left( 1 + \sum_i \beta_i^{H_i A} [H^+]^i \right) = [A^-] \alpha_{A(H)} \quad (5.7)$$

donde  $\beta_i^{H_i A}$  son las constantes globales de protonación de dicho anión.

A partir de la ecuación (5.2) se deduce que los valores de  $K_{ext}$  y  $m$  pueden obtenerse graficando  $\log D = f(\log [(HR)_2])$  a  $pH$  constante o  $\log D = f(pH)$  a concentración de HBTMP constante si los valores de coeficientes de reacción colateral son conocidos. En la Tabla 5.2 se reportan los valores de pendiente del primer caso obtenidos a diferentes concentraciones de metal. Los valores de constantes empleados en la evaluación de los coeficientes  $\alpha$  fueron tomados de las referencias 4-7 y se enlistan en la Tabla 5.3.

Los modelos químicos y constantes de equilibrio deducidas de manera gráfica sirvieron de punto de inicio para el análisis numérico de los datos con el programa LETAGROP-DISTR (27, apéndice 1). En los cálculos se consideraron los valores de constantes indicados en la Tabla 5.3 junto con los valores de  $pK_a$ ,  $K_D$  y  $K_{dim}$  de HBTMP señalados en la introducción de este capítulo<sup>1</sup>. Los datos analizados se tabulan en el apéndice 2.

<sup>1</sup> Se desprecia la solubilidad de CYANEX 272 en función del pH dada su similar naturaleza estructural con D2EHPA. Para este último se ha encontrado que su solubilidad es inferior al 3% ( $0 < pH < 5$ ) (28).

Tabla 5.3. Constantes de equilibrio empleadas para el análisis numérico de los datos experimentales (29-32).

equilibrio químico	log K
$\text{Cu}^{2+} + \text{NO}_3^- \rightleftharpoons \text{CuNO}_3^+$	0.49
$\text{In}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{InOH}^{2+} + \text{H}^+$	-3.48
$\text{In}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{In}(\text{OH})_2^+ + 2\text{H}^+$	-7.68
$\text{In}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{In}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$	-12.74
$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{FeOH}^{2+} + \text{H}^+$	-2.13
$\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_2^+ + 2\text{H}^+$	-6.83
$\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$	-11.33
$\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_4^- + 4\text{H}^+$	-19.50
$\text{Fe}^{3+} + \text{NO}_3^- \rightleftharpoons \text{FeNO}_3^{2+}$	1.00
$\text{Pb}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{PbOH}^+ + \text{H}^+$	-8.00
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Pb}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+$	-17.70
$\text{Pb}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Pb}(\text{OH})_3^- + 3\text{H}^+$	-28.70
$\text{Pb}^{2+} + \text{CH}_3\text{COO}^- \rightleftharpoons \text{PbCH}_3\text{COO}^+$	1.90
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{CH}_3\text{COO}^- \rightleftharpoons \text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	3.30
$\text{H}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^- \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH}$	4.74
$\text{Ga}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{GaOH}^{2+} + \text{H}^+$	-2.60
$\text{Ga}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ga}(\text{OH})_2^+ + 2\text{H}^+$	-5.90
$\text{Ga}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ga}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$	-10.30
$\text{Ga}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ga}(\text{OH})_4^- + 4\text{H}^+$	-16.60
$\text{Zn}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{ZnOH}^+ + \text{H}^+$	-7.50
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+$	-19.70
$\text{Zn}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{OH})_3^- + 3\text{H}^+$	-28.30
$\text{Zn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{OH})_4^{2-} + 4\text{H}^+$	-38.00
$\text{Zn}^{2+} + \text{CH}_3\text{COO}^- \rightleftharpoons \text{ZnCH}_3\text{COO}^+$	1.30
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{CH}_3\text{COO}^- \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	2.10
$\text{Cd}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CdOH}^+ + \text{H}^+$	-9.7
$\text{Cd}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cd}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+$	-20.3
$\text{Cd}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cd}(\text{OH})_3^- + 3\text{H}^+$	-31.7
$\text{Cd}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cd}(\text{OH})_4^{2-} + 4\text{H}^+$	-43.8
$\text{Cd}^{2+} + \text{CH}_3\text{COO}^- \rightleftharpoons \text{CdCH}_3\text{COO}^+$	1.0
$\text{Cd}^{2+} + 2\text{CH}_3\text{COO}^- \rightleftharpoons \text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	1.90
$\text{Cd}^{2+} + 3\text{CH}_3\text{COO}^- \rightleftharpoons \text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_3^-$	1.80
$\text{Cd}^{2+} + 4\text{CH}_3\text{COO}^- \rightleftharpoons \text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_4^{2-}$	1.30

Algunos de los resultados de este análisis numérico efectuado para HBTMPP se muestran de manera gráfica en la Figura 5.4. Al considerar un sólo equilibrio de extracción con diferentes grados de solvatación los datos experimentales, en general, se

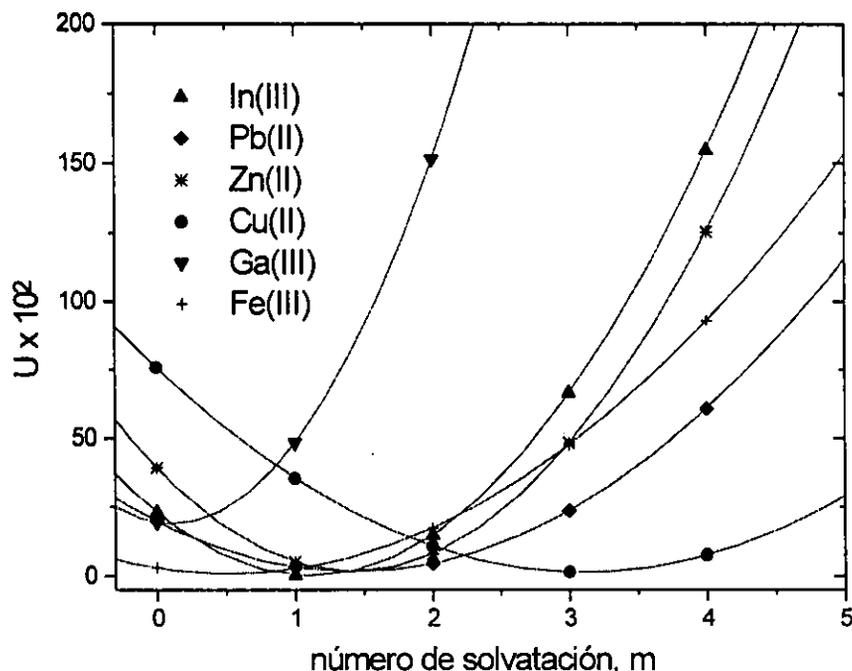


Fig. 5.4. Análisis de la variación de la función suma de errores al cuadrado,  $U$ , con el número de solvatación para el equilibrio químico  $M^{n+} + mH^+ + (n+m)R^- \leftrightarrow \overline{MR_n} \cdot m\overline{HR}$ . Las condiciones experimentales corresponden a las descritas en la Fig. 5.1.

ajustan más a los modelos que presentan bajos valores de  $m$  ( $0 < m < 2$ ). Sólo en el caso de Cu(II) números de solvatación mayores son preferidos. Los valores fraccionales de pendientes reportados en la Tabla 5.2 sugieren la inclusión de modelos de extracción simultánea de dos o más especies. El análisis numérico de algunos de estos modelos se reporta en la Tabla 5.4.

Tabla 5.4. Análisis numérico de algunos modelos de extracción simultánea con HBTMPPE efectuado a partir de los datos mostrados en la Fig. 5.1.

metal	especie	log K	$\sigma$ Ux100	U*10	
In(III)	InR <sub>3</sub> InR <sub>3</sub> HR	rechazada 36.70±0.04	3.05	0.037	
	InR <sub>3</sub> InR <sub>3</sub> 2HR	26.95±0.19 45.77±0.13	4.48	0.080	
	InR <sub>3</sub> InR <sub>3</sub> 3HR	27.10±0.20 54.86±0.25	7.58	0.230	
	InR <sub>3</sub> InR <sub>3</sub> 4HR	27.17±0.22 63.97MAX64.22	10.20	0.415	
	InR <sub>3</sub> InR <sub>3</sub> 5HR	27.21±0.24 73.06MAX73.38	12.24	0.600	
	InR <sub>3</sub> HR InR <sub>3</sub> 2HR	36.65±0.08 45.04MAX45.43	2.12	0.018	
	InR <sub>3</sub> HR InR <sub>3</sub> 3HR	36.68±0.06 53.98MAX54.43	2.35	0.022	
	InR <sub>3</sub> HR InR <sub>3</sub> 4HR	36.69±0.05 62.99MAX65.51	2.55	0.026	
	InR <sub>3</sub> HR InR <sub>3</sub> 5HR	36.69±0.05 72.01MAX72.60	2.70	0.029	
	InR <sub>3</sub> 2HR InR <sub>3</sub> 3HR	46.01±0.24 rechazada	19.28	1.487	
	InR <sub>3</sub> 2HR InR <sub>3</sub> 4HR	46.01±0.26 rechazada	19.39	1.487	
	InR <sub>3</sub> 3HR InR <sub>3</sub> 4HR	55.32MAX55.72 rechazada	40.75	6.635	
	Pb(II)	PbR <sub>2</sub> PbR <sub>2</sub> HR	rechazada 23.17±0.22	12.65	0.324
		PbR <sub>2</sub> PbR <sub>2</sub> 2HR	13.35MAX13.66 32.43MAX32.71	11.01	0.242
PbR <sub>2</sub> PbR <sub>2</sub> 3HR		13.43MAX13.78 41.61MAX41.97	14.45	0.457	
PbR <sub>2</sub> PbR <sub>2</sub> 4HR		13.53MAX13.85 50.79MAX51.22	17.25	0.595	
PbR <sub>2</sub> PbR <sub>2</sub> 5HR		13.58MAX13.89 59.99MAX60.46	19.40	0.753	
PbR <sub>2</sub> HR PbR <sub>2</sub> 2HR		22.93MAX23.39 32.19MAX32.73	9.63	0.185	
PbR <sub>2</sub> HR PbR <sub>2</sub> 3HR		23.08MAX23.34 41.19MAX41.82	10.57	0.223	
PbR <sub>2</sub> HR PbR <sub>2</sub> 4HR		23.12MAX23.34 50.28MAX50.99	11.25	0.253	

	PbR <sub>2</sub> 2HR PbR <sub>2</sub> 3HR	32.56MAX32.77 rechazada	14.91	0.457	
	PbR <sub>2</sub> 2HR PbR <sub>2</sub> 4HR	32.57±0.24 rechazada	15.16	0.456	
Zn(II)	ZnR <sub>2</sub> ZnR <sub>2</sub> HR	rechazada 24.24±0.15	11.23	0.508	
	ZnR <sub>2</sub> ZnR <sub>2</sub> 2HR	14.22MAX14.61 33.41±0.22	9.19	0.338	
	ZnR <sub>2</sub> ZnR <sub>2</sub> 3HR	14.52MAX14.81 42.51MAX42.77	13.18	0.694	
	ZnR <sub>2</sub> ZnR <sub>2</sub> 4HR	14.62MAX14.90 51.61MAX51.93	16.30	1.106	
	ZnR <sub>2</sub> ZnR <sub>2</sub> 5HR	14.68MAX14.95 60.70MAX61.08	18.66	1.395	
	ZnR <sub>2</sub> HR ZnR <sub>2</sub> 2HR	23.98MAX24.28 33.17MAX33.53	7.49	0.224	
	ZnR <sub>2</sub> HR ZnR <sub>2</sub> 3HR	24.12±0.23 42.10MAX42.55	8.55	0.292	
	ZnR <sub>2</sub> HR ZnR <sub>2</sub> 4HR	24.16±0.19 51.12MAX51.63	9.30	0.346	
	ZnR <sub>2</sub> HR ZnR <sub>2</sub> 5HR	24.18±0.18 60.15MAX60.73	9.80	0.384	
	ZnR <sub>2</sub> 2HR ZnR <sub>2</sub> 3HR	33.54±0.19 rechazada	14.22	0.809	
	ZnR <sub>2</sub> 2HR ZnR <sub>2</sub> 4HR	33.54±0.19 rechazada	14.27	0.809	
	ZnR <sub>2</sub> HR ZnR <sub>2</sub> 2HR ZnR <sub>2</sub> 3HR	23.98MAX24.33 33.16MAX33.59 rechazada	8.61	0.224	
	Cu(II)	CuR <sub>2</sub>	13.08MAX13.45	43.56	7.589
		CuR <sub>2</sub> HR	22.33MAX22.61	29.81	3.555
		CuR <sub>2</sub> 2HR	31.57±0.22	16.41	1.077
CuR <sub>2</sub> 3HR		40.82±0.08	6.15	0.151	
CuR <sub>2</sub> 4HR		50.07±0.19	13.82	0.764	
CuR <sub>2</sub> 5HR		59.31MAX59.58	26.93	2.900	
CuR <sub>2</sub> CuR <sub>2</sub> HR		rechazada 22.36MAX22.76	32.37	3.598	
CuR <sub>2</sub> CuR <sub>2</sub> 2HR		rechazada 31.58MAX31.82	18.71	1.082	
CuR <sub>2</sub> CuR <sub>2</sub> 3HR		rechazada 40.82±0.10	5.47	0.151	
CuR <sub>2</sub> CuR <sub>2</sub> 4HR		12.11MAX12.55 49.98±0.21	10.67	0.341	
CuR <sub>2</sub> HR CuR <sub>2</sub> 2HR		rechazada 31.57MAX31.80	18.87	1.078	
CuR <sub>2</sub> HR CuR <sub>2</sub> 3HR		rechazada 40.82±0.10	5.09	0.151	

Ga(III)	CuR <sub>2</sub> HR	21.62MAX22.02	9.64	0.278
	CuR <sub>2</sub> 4HR	49.94±0.25		
	GaR <sub>3</sub>	24.29±0.12	13.30	1.945
	GaR <sub>3</sub> HR	33.60±0.18	20.97	4.835
	GaR <sub>3</sub> 2HR	42.90MAX43.14	37.09	15.129
	GaR <sub>3</sub> 3HR	52.21MAX52.53	54.60	32.793
	GaR <sub>3</sub> 4HR	61.52MAX61.90	72.49	57.802
	GaR <sub>3</sub> 5HR	70.82MAX71.27	90.53	90.144
	GaOHR <sub>2</sub>	14.98±0.21	24.31	6.499
	GaOHR <sub>2</sub> HR	24.29±0.12	13.30	1.945
	GaOHR <sub>2</sub> 2HR	33.60±0.18	20.97	4.835
	GaOHR <sub>2</sub> 3HR	42.89MAX43.10	37.11	15.136
	GaOHR <sub>2</sub> 4HR	52.13MAX52.37	68.97	33.437
	GaNO <sub>3</sub> R <sub>2</sub>	17.69±0.24	27.28	8.185
	GaNO <sub>3</sub> R <sub>2</sub> HR	27.00±0.16	18.15	3.623
	GaNO <sub>3</sub> R <sub>2</sub> 2HR	36.31±0.21	24.27	6.481
	GaNO <sub>3</sub> R <sub>2</sub> 3HR	45.62MAX45.36	38.99	16.723
	GaNO <sub>3</sub> R <sub>2</sub> 4HR	54.92MAX55.24	55.86	34.326
	GaR <sub>3</sub> GaNO <sub>3</sub> R <sub>2</sub>	24.15±0.19 17.04MAX17.38	10.35	1.070
	GaR <sub>3</sub> GaNO <sub>3</sub> R <sub>2</sub> HR	24.04±0.12 26.59±0.17	4.95	0.245
GaR <sub>3</sub> GaNO <sub>3</sub> R <sub>2</sub> 2HR	24.09±0.14 35.78±0.26	6.80	0.462	
GaR <sub>3</sub> GaNO <sub>3</sub> R <sub>2</sub> 3HR	24.17±0.14 44.83MAX45.12	9.37	0.880	
Fe(III)	FeR <sub>3</sub>	27.57±0.12	8.73	0.305
	FeR <sub>3</sub> HR	36.81±0.09	7.89	0.249
	FeR <sub>3</sub> 2HR	46.06MAX46.28	20.85	1.739
	FeR <sub>3</sub> 3HR	55.31MAX55.62	34.49	4.758
	FeR <sub>3</sub> 4HR	64.55MAX64.95	48.19	9.290
	FeR <sub>3</sub> 5HR	73.80MAX74.26	61.89	15.323
	FeNO <sub>3</sub> R <sub>2</sub>	19.12MAX19.34	21.89	1.916
	FeNO <sub>3</sub> R <sub>2</sub> HR	28.37±0.12	8.73	0.305
	FeNO <sub>3</sub> R <sub>2</sub> 2HR	37.61±0.11	7.89	0.249
	FeNO <sub>3</sub> R <sub>2</sub> 3HR	46.86MAX47.07	20.84	1.740
	FeNO <sub>3</sub> R <sub>2</sub> 4HR	56.11MAX56.42	34.48	4.760
	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> R	10.68MAX11.00	35.64	5.082
	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> RHR	19.92MAX20.14	21.88	1.918
	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> R2HR	29.15±0.10	9.46	0.322
	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> R3HR	38.41±0.11	7.87	0.248
	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> R4HR	47.66MAX47.88	20.82	1.734
	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> HR	11.48MAX11.80	35.65	5.083
	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 2HR	20.72MAX20.95	21.91	1.920
	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 3HR	29.97±0.11	8.77	0.307

Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 4HR	39.19±0.09	9.40	0.286
Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 5HR	48.46MAX48.68	20.79	1.727
FeR <sub>3</sub> FeR <sub>3</sub> 3HR Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 3HR	26.83 54.60MAX54.82 29.72	3.58	0.026
FeR <sub>3</sub> Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> R3HR Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 3HR	26.90MAX27.53 38.15MAX38.48 29.33MAX29.76	5.87	0.069
FeR <sub>3</sub> FeR <sub>3</sub> HR	27.21MAX27.54 36.55MAX36.84	4.80	0.069
FeR <sub>3</sub> FeR <sub>3</sub> 2HR	27.39±0.15 45.53MAX45.76	3.85	0.044
FeR <sub>3</sub> FeR <sub>3</sub> 3HR	27.44±0.08 54.60±0.24	2.93	0.026
FeR <sub>3</sub> HR FeR <sub>3</sub> 2HR	36.81±0.14 rechazada	4.72	0.249
FeR <sub>3</sub> HR FeR <sub>3</sub> 3HR	36.81±0.13 rechazada	6.17	0.249
FeR <sub>3</sub> 2HR FeR <sub>3</sub> 3HR	46.06MAX46.35 rechazada	23.29	1.741
FeR <sub>3</sub> Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> HR	27.57±0.14 rechazada	4.63	0.305
FeR <sub>3</sub> Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 3HR	27.55±0.01 28.60±0.11	10.07	0.305

\* $\sigma = (U^{1/2} / (N_p - N_k))$ .  $N_p$ : número de puntos experimentales;  $N_k$ : número de constantes de equilibrio. La incertidumbre en el valor de las constantes está dada por  $\pm 3\sigma \log K_E$ . Cuando la incertidumbre supera este valor se reporta la constante y su valor máximo.

A excepción de Cu(II), la participación de varias especies conlleva una disminución en los valores de U respecto a la intervención de un solo equilibrio. Sólo en los casos de Fe(III) y Ga(III) la incorporación de los aniones nitrato dentro de las especies extraíbles produjo un mejor ajuste. Sin embargo, en el caso de Fe(III) la mejora fue poco significativa por lo que se optó por los modelos que no incorporaban este anión.

En la Tabla 5.5 se presentan las reacciones químicas y valores de constantes de equilibrio determinados para la extracción de los cationes metálicos tras el análisis efectuado.

Tabla 5.5. Equilibrios y constantes de extracción de los cationes metálicos estudiados con HBTMPP a partir de medio de nitratos.

equilibrio químico	log K <sub>E</sub>	σ( log K <sub>E</sub> )*
$\text{Cu}^{2+} + 3\text{H}^+ + 5\text{R}^- \Leftrightarrow \overline{\text{CuR}_2\text{3HR}}$	40.82 ± 0.08	0.06
$\text{Pb}^{2+} + \text{H}^+ + 3\text{R}^- \Leftrightarrow \overline{\text{PbR}_2\text{HR}}$	22.93 MAX 23.39	0.10
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{H}^+ + 4\text{R}^- \Leftrightarrow \overline{\text{PbR}_2\text{2HR}}$	32.19 MAX 32.73	
$\text{Zn}^{2+} + \text{H}^+ + 3\text{R}^- \Leftrightarrow \overline{\text{ZnR}_2\text{HR}}$	23.98 MAX 24.28	0.07
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{H}^+ + 4\text{R}^- \Leftrightarrow \overline{\text{ZnR}_2\text{2HR}}$	33.17 MAX 33.53	
$\text{Ga}^{3+} + 3\text{R}^- \Leftrightarrow \overline{\text{GaR}_3}$	24.04 ± 0.12	0.05
$\text{Ga}^{3+} + \text{H}^+ + \text{NO}_3^- + 3\text{R}^- \Leftrightarrow \overline{\text{GaNO}_3\text{R}_2\text{HR}}$	26.59 ± 0.17	
$\text{In}^{3+} + \text{H}^+ + 4\text{R}^- \Leftrightarrow \overline{\text{InR}_3\text{HR}}$	36.65 ± 0.09	0.02
$\text{In}^{3+} + 2\text{H}^+ + 5\text{R}^- \Leftrightarrow \overline{\text{InR}_3\text{2HR}}$	45.05 MAX 45.43	
$\text{Fe}^{3+} + 3\text{R}^- \Leftrightarrow \overline{\text{FeR}_3}$	27.44 ± 0.08	0.03
$\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}^+ + 6\text{R}^- \Leftrightarrow \overline{\text{FeR}_3\text{3HR}}$	54.60 ± 0.24	

\*σ = (U<sup>1/2</sup>/(N<sub>p</sub>-N<sub>k</sub>)). N<sub>p</sub>: número de puntos experimentales; N<sub>k</sub>: número de constantes de equilibrio. La incertidumbre en el valor de las constantes está dada por ±3σlogK<sub>E</sub>. Cuando la incertidumbre supera este valor se reporta la constante y su valor máximo.

Las líneas continuas que se presentan en la Fig. 5.1 fueron trazadas a partir de las constantes de equilibrio reportadas en la Tabla 5.4 mientras que los puntos representan a los datos experimentales. Se observa una buena correlación entre los modelos propuestos y los resultados obtenidos.

En las Figs. 5.5-5.11 se muestran los diagramas de abundancia relativa de especies en ambas fases obtenidos para la extracción de los diversos cationes metálicos en las condiciones experimentales descritas la Fig. 5.1 junto con sus posibles estructuras químicas. El grado de participación de las distintas especies en el equilibrio global de extracción puede apreciarse a partir de estos gráficos.

ESTO TIENE NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA

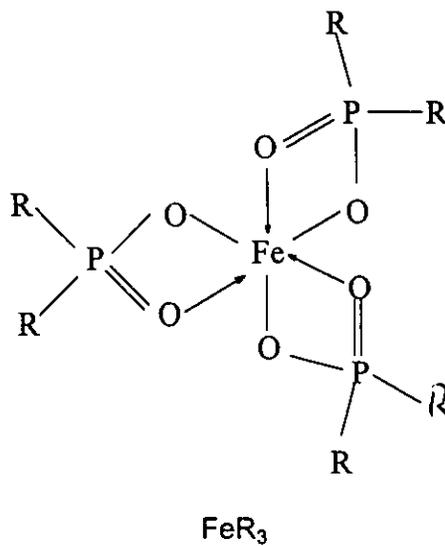
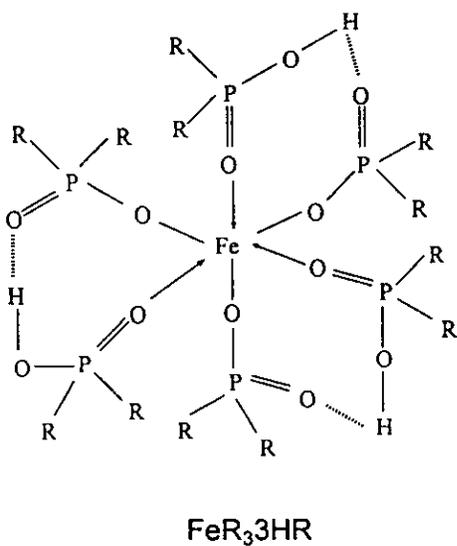
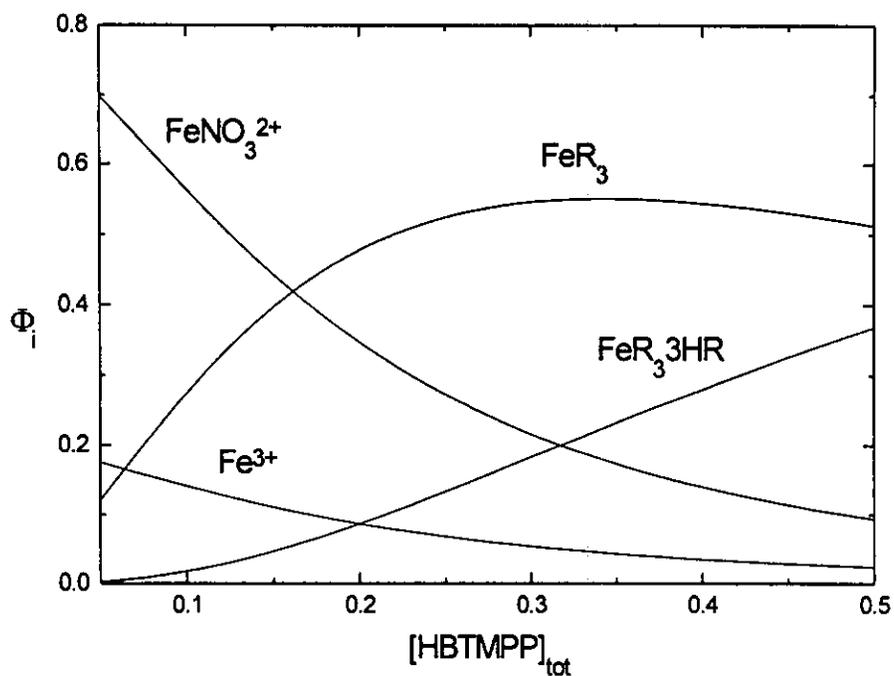


Fig. 5.5. Diagrama de abundancia relativa de especies de Fe(III) en ambas fases en función de la concentración total de extractante y  $\text{pH}=0.4$  trazado a partir de los valores de constantes de equilibrio reportados en la Tabla 5.5 y posible estructura de los complejos en fase orgánica.

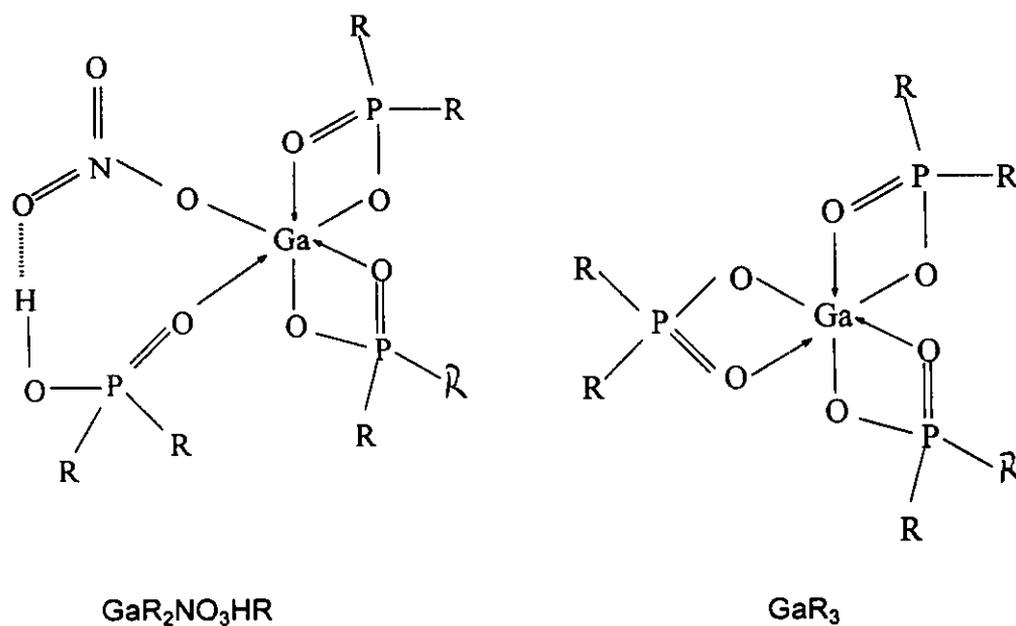
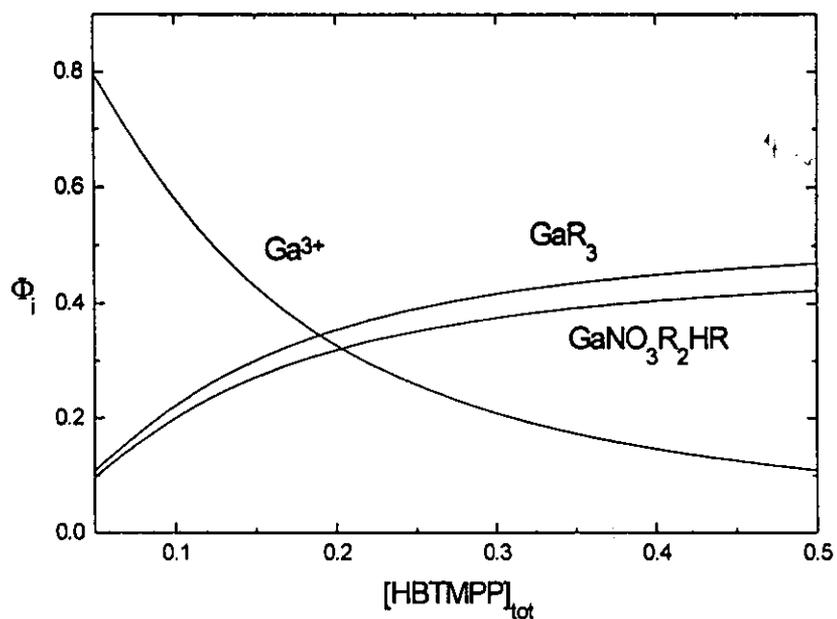
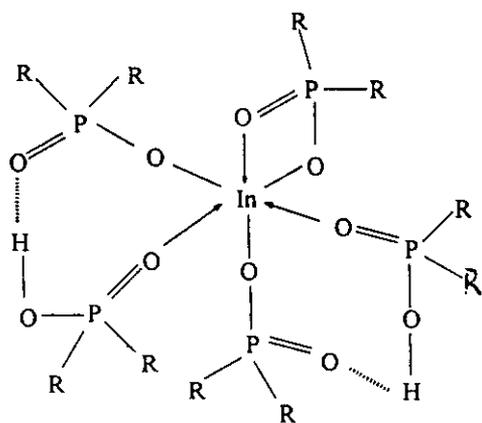
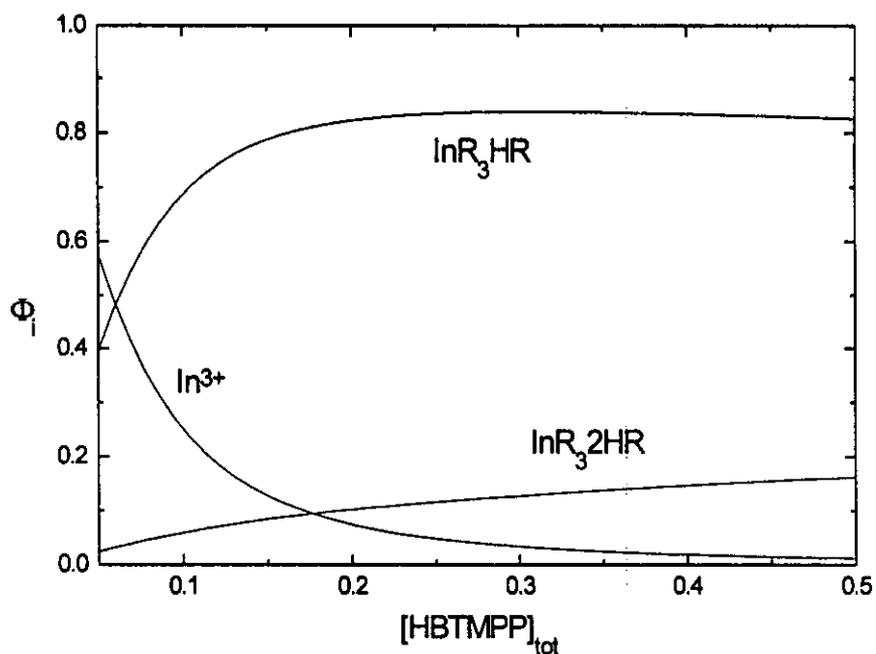
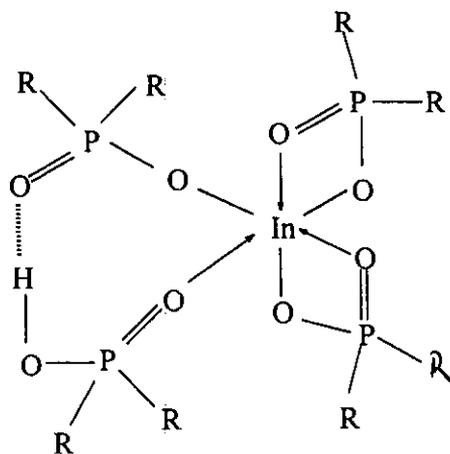


Fig. 5.6. Diagrama de abundancia relativa de especies de Ga(III) en ambas fases en función de la concentración total de extractante, pH=1.5 y  $[\text{NO}_3^-] = 0.05\text{M}$  Valores de constantes de equilibrio reportados en la Tabla 5.5 y posible estructura de los complejos en fase orgánica.



InR<sub>3</sub>2HR



InR<sub>3</sub>HR

Fig. 5.7. Diagrama de abundancia relativa de especies de In(III) en ambas fases en función de la concentración total de extractante y pH=0.53 trazado a partir de los valores de constantes de equilibrio reportados en la Tabla 5.5 y posible estructura de los complejos en fase orgánica.

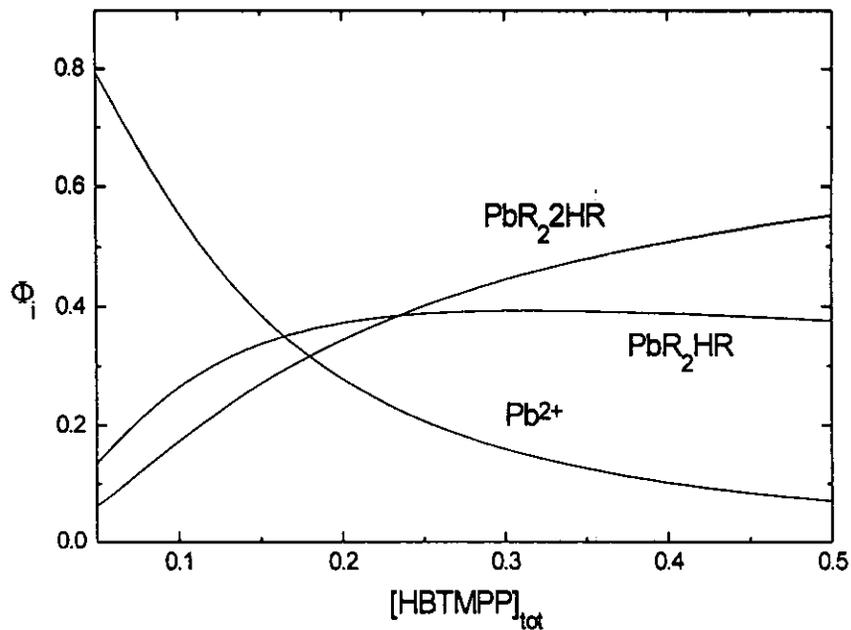


Fig. 5.8. Diagrama de abundancia relativa de especies de Pb(II) en ambas fases en función de la concentración total de extractante y pH=2.5 trazado a partir de los valores de constantes de equilibrio reportados en la Tabla 5.5.

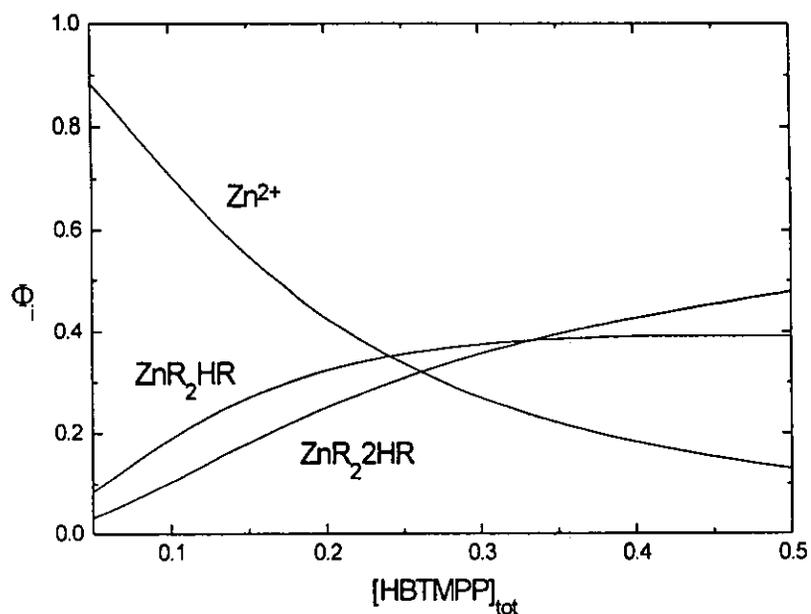


Fig. 5.9. Diagrama de abundancia relativa de especies de Zn(II) en ambas fases en función de la concentración total de extractante y pH=1.9 trazado a partir de los valores de constantes de equilibrio reportados en la Tabla 5.5.

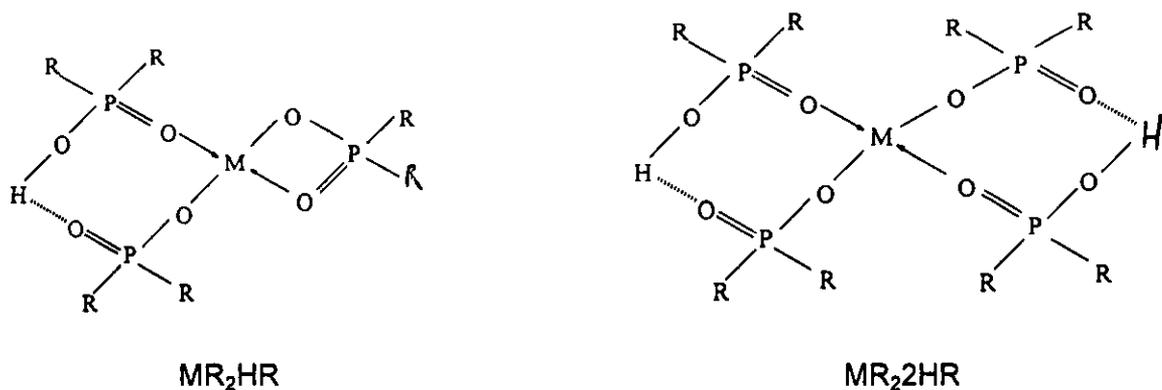


Fig. 5.10 Estructura posible de los compuestos en fase orgánica de  $M(II) = Zn$  y  $Pb$ .

En equilibrios de distribución con HBTMPP a bajos valores de la relación metal:extractante, las especies  $CuR_2(HR)_2$ ,  $CdR_2(HR)_2$ ,  $CdR_2(HR)_5$ ,  $ZnR_2(HR)$  y  $ZnR_2(HR)_2$  han sido reportadas en el disolvente Isopar-H (33). La diferencia encontrada en el caso de la especie de  $Cu(II)$  es atribuible a que, como se observa en la Tabla 5.4, los modelos que contemplan a las especies  $CuR_2(HR)_2$ ,  $CuR_2(HR)_3$ ,  $CuR_2(HR)_4$  son muy equivalentes entre sí. Los análogos con D2EHPA de las especies  $PbR_2(HR)$  y  $PbR_2(HR)_2$  también han sido descritos (34). En el caso de los cationes tricargados las especies de  $Fe(III)$  señaladas en la Tabla 5.4 han sido también sugeridas en el disolvente Isopar-H (35). Inoue y colaboradores (36) reportan que a altos y bajos valores de la relación metal:extractante  $Ga(III)$  es extraído con CYANEX 272 disuelto en tolueno en forma del complejo 1:3. Los valores de constantes de la Tabla 5.4 resultan ser mayores respecto a los reportados en las referencias 33 y 35. Este hecho es atribuible a los diferentes valores de coeficiente de distribución, constante de dimerización y constante de acidez empleados en los cálculos.

En el caso de CYANEX los valores de pendiente de los gráficos son, en general, menores a las del compuesto puro. Este mismo comportamiento ha sido reportado durante la extracción de  $Eu(III)$ ,  $Am(III)$  y  $Cm(III)$  (37) y fue explicado por la presencia de las impurezas del reactivo. Además se observa que los valores de pendientes disminuyen con el aumento de la concentración de metal. Como es de esperarse, para bajos valores de la relación metal:extractante las especies solvatadas predominan, en general, sobre las no solvatadas. A medida que dicha relación decrece la solvatación disminuye dada la cantidad relativa de extractante disponible en relación a la cantidad de metal presente.

Dicho tipo de comportamiento ha sido reportado durante la extracción de Ni(II) con el ácido fosfónico Shell RD577 (38).

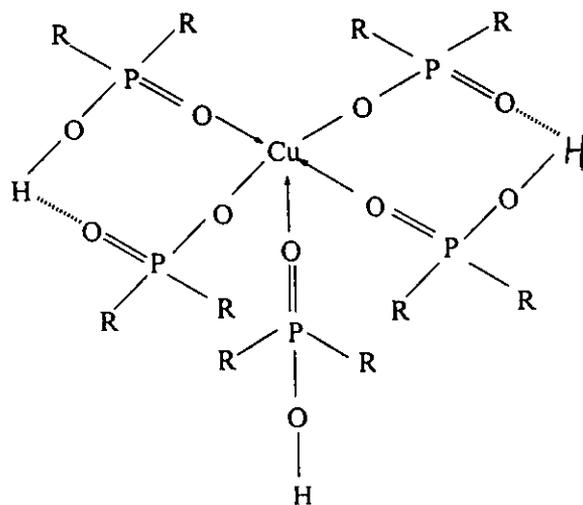
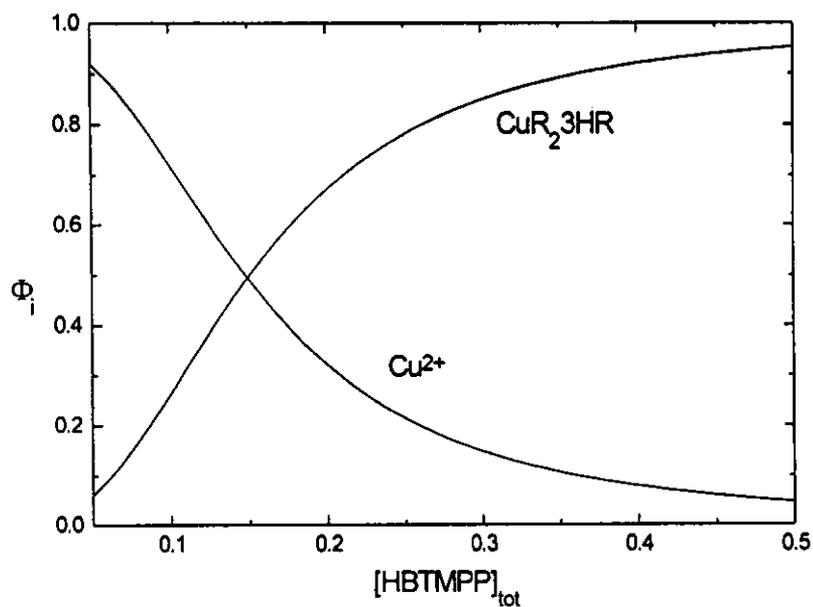


Fig. 5.11. Diagrama de abundancia relativa de especies de Cu(II) en ambas fases en función de la concentración total de extractante y pH=3.0 trazado a partir de los valores de constantes de equilibrio reportados en la Tabla 5.5 y posible estructura del complejo en fase orgánica.

De manera contraria a lo esperado según los reportes en la literatura no se observó algún efecto sinérgico en la extracción de los cationes bajo estudio al emplear CYANEX 272 respecto a HBTMPP. El reactivo comercial se comporta como si los valores de constantes de equilibrio con los diversos cationes, a excepción de In(III) y Zn(II), fueran menores respecto a los del ingrediente activo puro. Sin embargo, Paatero et al. (22) observó que la magnitud de tal efecto es dependiente del pH del medio e incluso el valor de pendiente de gráficos de  $\log D=f(\text{pH})$  para Cu(II) sufre un quiebre apreciable a  $\text{pH} \approx 4.2$ . La dependencia en el pH observada no es explicable con base en la presencia de impurezas fosfónicas neutras (óxido de bis(2,4,4-trimetilpentil) fosfina,  $\text{R}_3\text{P}=\text{O}$ ) y quizás la respuesta debiera buscarse en la contaminación por la materia prima del reactivo: bis(2,4,4-trimetilpentil) fosfina,  $\text{R}_2\text{PH}$ , o su predecesor:  $\text{PH}_3$  (4). De hecho resulta interesante que los valores de  $\Delta\text{pH}_{0.5}$  entre CYANEX y HBTMPP mantienen una relación respecto a su grado de blandura (Y) en la clasificación de Pearson, más aún cuando  $\text{R}_3\text{P}$  es considerada una base "blanda" (Tabla 5.6).

Tabla 5.6. Comparación entre  $\Delta\text{pH}_{0.5}$  y el grado de blandura (Y) para los cationes metálicos objetos del estudio.

ion metálico	In(III)	Zn(II)	Fe(III)	Cu(II)	Pb(II)
Y*	2.24	2.34	2.37	2.89	3.58
$\Delta\text{pH}_{0.5}$	0.1	0.2	0.5	0.8	0.8

\* a medida que Y aumenta así mismo lo hace el carácter de blandura (39).

Las interacciones blando-blando entre fósforo ( $\text{R}_2\text{PH}$ ) y metal podrían así ser responsables por las diferencias observadas. La impureza entra dentro de la esfera de coordinación del catión (disminución en el valor de la pendiente de los gráficos  $\log D=f([\text{H}_2\text{R}_2])$ ) bloqueando la entrada del reactivo extractante (HBTMPP) y desfavoreciendo la extracción (disminución en el valor de la constante de equilibrio). La verificación de estas suposiciones requiere, por supuesto, de futuro análisis a mayor profundidad en los que la naturaleza de las impurezas sea mejor esclarecida. Sin embargo, resultan interesantes las diferencias encontradas en los valores de  $\text{pH}_{0.5}$  para la

extracción de Ga(III), Cu(II), Pb(II) y Fe(III) que pueden imponer restricciones o ventajas en la separación de estos elementos cuando se emplea el ingrediente activo puro o el extractante comercial. Por otra parte, se requieren de estudios adicionales para asegurar la naturaleza de las especies extraídas.

## 5.4 CONCLUSIONES

Se observó un desplazamiento en los valores de  $pH_{0.5}$  hacia medios ácidos en el comportamiento de extracción entre HBTMPP y CYANEX 272 atribuibles a la presencia de las impurezas del reactivo comercial. Los valores de  $\Delta pH_{0.5}$  medidos a una concentración total de extractante de 0.2M mantienen cierta correlación con el grado de blandura de los cationes metálicos. El orden de extracción observado para HBTMPP fue  $In(III) \approx Fe(III) > Ga(III) > Zn(II) > Pb(II) > Cu(II)$  mientras que para CYANEX fue  $In(III) > Fe(III) > Ga(III) \approx Zn(II) > Pb(II) > Cu(II) \approx Cd(II)$ . De esta forma en la separación  $In(III) / Fe(III)$  se recomendaría el uso del reactivo comercial, mientras que en la de  $Ga(III) / Zn(II)$  el ingrediente activo puro. Las especies en fase orgánica propuestas concuerdan, en general, con las reportadas en otros disolventes (Isopar-H). Éstas junto con sus valores de constantes de equilibrio se reportan en la Tabla 5.5.

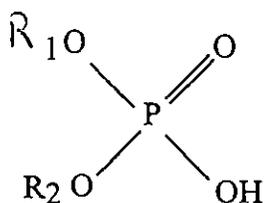
## 5.5 ANEXO 1. EXTRACCION CON COMPUESTOS ORGANO FOSFORADOS ÁCIDOS

Una de las formas de extraer iones metálicos positivos es el uso de extractantes aniónicos y acuafóbicos. Entre los extractantes conocidos que tienen estas características se encuentran los ácidos que forman complejos quelatos, los ésteres de los ácidos de fosfato y los ácidos carboxílicos. En la extracción con agentes quelatantes, la naturaleza polidentada de estos ligantes ofrece ventajas no sólo porque se incrementa la estabilidad del complejo considerablemente, sino porque cada ligante puede remover más de una molécula de agua de la esfera de coordinación del metal a extraer. En la extracción con los otros dos grupos de ácidos, por otra parte, la interacción entre el ion metálico y el extractante es más débil que en el caso de los quelatos. Sin embargo, la polimerización



metálico es un buen aceptor del ligante formador de aductos y el ácido no disociado un buen donador formador de aductos. Las reacciones de formación de aductos de los ácidos alquilfosfóricos con los agentes solvatantes se diferencian de este mismo tipo de reacciones con los agentes quelatantes, en que en el caso de estos últimos los aductos se forman por reacciones de adición del ligante, E, al complejo neutro  $MA_m$ , mientras que el primer caso, los aductos son formados ya sea por reacciones de adición similares o bien reacciones de intercambio de E con la forma no disociada del extractante ácido HA (25).

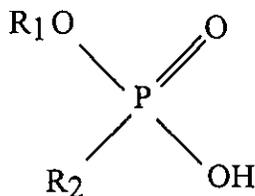
Los agentes extractantes ácidos pueden clasificarse en 3 grupos:



diésteres del ácido fosfórico:

$R_1, R_2 = 2\text{-etilhexil}$

D2EHPA

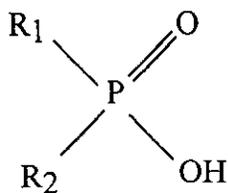


diésteres del ácido fosfónico:

$R_1, R_2 = 2\text{-etilhexil}$

Ionquest 801

PC-88A



diésteres del ácido fosfínico:

$R_1, R_2 = 2,4,4\text{-trimetilpentil}$

CYANEX 272

cuando O es substituído por

S se genera el análogo sulfurado

CYANEX 301

## 5.6 ANEXO 2. PURIFICACIÓN DE CYANEX 272 (22, 23)

Una muestra de CYANEX 272 se diluyó con n-heptano (1:5) y se agitó por 5 min con una solución acuosa de NaOH (en un exceso del 50% en mol). Se observó la aparición de 3 fases, encontrándose el HBTMPP en la región intermedia. La mayor parte

del óxido de alquilfosfina se encuentra en la parte superior (n-heptano) mientras que la sal del ácido 2,4,4-trimetil fosfónico se distribuye en la parte inferior (acuosa). una vez que las fases se separaron el HBTMPP se regeneró mediante lavados sucesivos con una solución de ácido clorhídrico 6 M (3 veces, mismos volúmenes). Tras esto, la fase orgánica se lavó repetidamente hasta que el pH de la fase acuosa fuera de 5.0. Después la fase orgánica se secó con sulfato de sodio anhidro y el exceso de disolvente residual se destiló en un rotavapor.

## 5.7 REFERENCIAS

- 1) Preston, J. S. *Afr. Inst. of Mining and Metallurgy* (1983): 126-132.
- 2) Danesi, P. R., Reicley-Yinger, L., Cianetti, C., and Rickert, P. G. "Separation of cobalt and nickel by liquid-liquid extraction and supported liquid membranes with bis(2,4,4,-trimethylpentyl) phosphinic acid [CYANEX 272]". *Solvent Extr. Ion. Exch.*, 2(6) (1984): 781-814.
- 3) Rickelton, W. A., Flett, D. S., and West, D. W. "Cobalt-nickel separation by solvent extraction with bis(2,4,4,-trimethylpentyl) phosphinic acid". *Solvent Extr. Ion Exch.*, 2(6) (1984): 815-38.
- 4) Rickelton, W. A. and Boyle, R. J. "Solvent extraction with organophosphines - commercial & potential applications-". *Sep. Sci. and Technol.*, 23(12&13) (1988): 1227-1250.
- 5) Witte, M. K. and Frey, C. C., European Patent 0 154 448 (1985).
- 6) Bauer, D., et al, U. S. Patent 4,559,203 (1985)
- 7) Sabot, J. L. and Rollant, A. "Separating rare earths by liquid-liquid extraction". *Eur. Pat. Appl.* 156 735 (1985).
- 8) Li, K. and Freiser, H. *Solvent Extr. Ion Exch.*, 4(4) (1986): 739-55.
- 9) Komatsu, Y. and Freiser, H. "Extraction separation of tervalent lanthanide metals with bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphonic acid". *Anal. Chim. Acta*, 227 (1989): 397-404.
- 10) Nacevski, N., Poposka, F. and Nikov, B. "Extraction of indium from sulfate solutions with D2EHPA solutions using static mixers". *J. Phys. IV*, 5(C7) (1995): 135-42.
- 11) Zhang, Ch., Zhou, J., Zhou, X., Yu, W. and Li, F. "Nonequilibrium extraction separation of In and Fe". *Youse Jinshu*, 47(1) (1995): 78-82.

- 12) Zhou, D. "Separation of In(III) or  $^{111}\text{In(III)}$  from  $\text{HNO}_3$  solution containing large amount of Ag(I) and Cu(II) with HDEHP-heptane solvent extraction method". *Huaxue Tongbao*, 6 (1995): 43-4.
- 13) Son, S. H., Ahn, J. G., Lee, M. S., Ahn, J. W., and Lee, E. C. "Extraction and separation of gallium and indium by D2EHPA-kerosine-Span 80-sulfuric acid liquid membrane process". *Taehan Kumsok Hakhoechi*, 31(1) (1993): 123-31.
- 14) Wang, J., Yang, W., Feng, Y. and Zhang, L. "Extraction of indium with di(2ethylhexyl)phosphoric acid". *Shanxi Daxue Xuebao, Ziran Kexueban*, 14(4) (1992): 385-9.
- 15) Yang, Jiazhen, Liu, Xingzhi, Kang, Yanhong, and Song, Kuiyuan. "Studies on the thermodynamics of the solvent extraction of metals. Part 3. Indium sulfate ( $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ ) + disodium sulfate + ethylhexyl phosphate (D2EHPA) + n-octane + water". *Fluid Phase Equilib.*, 78 (1992): 249-60.
- 16) Pashkov, G. L., Mikhnev, A. D., Kolmakova, L. P. and Kulenova, N. A. "Indium extraction from sulfate solutions by a binary extractant". *Tsvetn. Met.*, 2 (1992): 44-5.
- 17) Xu, Sh. and Zhong, Y. "Extraction of gallium from indium and gallium-containing zinc blende mine treated by goethite method". *Rare Met.*, 10(2) (1991): 129-32.
- 18) XingZhi, Liu, JiaZhen, Yang, and XiangHong, Ding. "Studies on the thermodynamics of the solvent extraction of metals. Part 4. Diindium trisulfate + disodium sulfate + 2-ethylhexyl phosphoric acid mono (2-ethylhexyl)ester + octane + water". *J. Chem. Thermodyn.*, 25 (7) (1993): 861-7.
- 19) Asakawa, Takano, Inoue, Katsutoshi, and Yoshizuka, Kazuharu. "Solvent extraction separation of indium(III) and tin(IV) with an acidic organophosphorus compound". *Proc. Symp. Solvent Extr.* (1991): 95-8.
- 20) Sun, Zhaolin, Liu, Mancang and Hu, Zhide. "Systematic study on extraction of metals ions with mono(2-ethylhexyl)-2-ethylhexyl phosphonate". *Fenxi Huaxue*, 19(5) (1991): 503-8.
- 21) Xun Fu, Zhengshui Hu, Yide Liu, and Golding, J.A. "Extraction of sodium in bis(2-4-4-trimethylpentyl) phosphinic acid CYANEX 272: Basic constants and extraction equilibria". *Solvent Extr. Ion Exch.*, 8(4&5) (1990): 573-595.
- 22) Paatero, E.; Lantto, T and Ernola, P. "The effect of trioctylphosphine oxide on phase and extraction equilibria in systems containing bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinic acid".

Solvent Extr. Ion Exch., 8(3) (1990):371-388.

23) Zhengshui, H.; Ying, P.; Manwu, M.; Xun, F. "Purification of organophosphorus acid extractants". Solvent Extr. Ion Exch. 13(5) (1995): 965-976.

24) Ritcey, G. M. and Ashbrook, A. W. Solvent Extraction. Principles and applications to process metallurgy. Part I. Elsevier, N. Y. 1984. pp 98.

25) Sekine, T. and Hasegawa, Y. Solvent Extraction Chemistry. Fundamentals and Applications. Part One. Marcel Dekker, Inc. N.Y. 1997. Chapter 4. Solvent Extraction systems.

26) Kunzmann, M and Kolarik, Z. "Extraction of Zn(II) with di(2-ethylhexyl)phosphoric acid from perchlorate and sulfate media". Solvent Extr. Ion Exch., 10(1) (1992): 35-49.

27) Liem, D.H. "High-speed Computers as a Supplement to Graphical Methods. 12. Application of LETAGROP to Data for Liquid-liquid Distribution Equilibria". Acta Chem. Scand., 25 (1971):1521-1534.

28) Vargas Razo, C. "Extracción líquido-líquido de diversos iones metálicos (In(III), Fe(III), Zn(II), Pb(II), Cd(II) y Cu(II)) con D2EHPA en medios ácidos (HCl y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)". Tesis de Licenciatura. Facultad de Química, UNAM. México, D.F. 1994.

29) Ringbom, A. Complexation in Analytical Chemistry. A Guide for the Critical Selection of Analytical Methods Based on Complexation Reactions. Interscience Publishers. USA, 1963.

30) Martell, A.E. and Smith, R.M. Critical Stability Constants. Vol 4: Inorganic Complexes. Plenum Press, NY, USA , 1974.

31) Stability Constants of Metal-Ion Complexes. Part A: Inorganic ligands. IUPAC Chemical Data Series 21. Pergamon Press, 1982.

32) Lourié, Y. Aide-Mémoire de Chimie-Analytique. 3e édition. Mir-Moscou, 1972

33) Sastre, A.M., Miralles, N, and Figuerola, E. "Extraction of divalent metals with bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinic acid". Solvent Extr. Ion Exch., 8(4&5) (1990): 597-614.

34) Ruey-Shin Juang and Jiann-Der Jiang. "Lead(II) extraction from nitrate solutions with di(2-ethylhexyl)phosphoric acid". Solvent Extr. Ion Exch. 13(2) (1995): 229-242.

35) Miralles, N., Sastre, A. M., Figuerola, E. and Martinez, M. "Solvent extraction of iron(III) by bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinic acid: experimental equilibrium study". Hydrometallurgy, 31 (1992): 1-12.

- 36) Inoue, K., Baba, Y., and Yoshizuka, K. "Solvent extraction equilibria of gallium(III) with acidic organophosphorus compounds from aqueous nitrate media". *Solvent Extr. Ion Exch.*, 6(3) (1988): 381-392.
- 37) Mishra, S., Chakravorty, V., and Murali, M.S. "Extraction of europium(III), americium(III) and curium(III) with DEHPA and CYANEX 272". *Indian J. of Chem.*, 34A (1995): 843-844.
- 38) Preston, J.S. "Solvent extraction of cobalt and nickel by organophosphorus acids. I Comparison of phosphoric, phosphonic and phosphinic acid systems". *Hydrometallurgy*, 9 (1982): 115-133.
- 39) Huheey, J. E. Inorganic Chemistry: Principles of structure and reactivity. Second edition. Harper & Row Publishers, New York, 1978.
- 40) Paatero, E., and Sjöblom, J. "Phase behaviour in metal extraction systems". *Hydrometallurgy*, 25 (1990): 231-56.
- 41) Sary, J. and Hladsky, E. "Systematic study of the solvent extraction of metal  $\beta$ -diketonates". *Anal. Chim. Acta*, 28 (1963): 227-35.

# 6 EXTRACCIÓN DE Cu(II), Fe(III), Ga(III), Ni(II), In(III), Co(II), Zn(II), Pb(II) y Cd(II) CON LIX<sup>®</sup> 984 DISUELTO EN n-HEPTANO

## RESUMEN

Se estudia la extracción por solventes de algunos iones metálicos con LIX<sup>®</sup> 984 disuelto en n-heptano. El orden de extracción observado conforme se incrementa el pH de la fase acuosa es Cu(II) > Fe(III) > Ga(III) > Ni(II) > In(III) > Co(II) > Zn(II) ≈ Pb(II) > Cd(II). Los datos experimentales se explicaron considerando asociación de la hidroxioxima y solvatación de los complejos metálicos. Mediante el análisis numérico de los datos con el programa LETAGROP-DISTR se sugiere la presencia de las especies CuR<sub>2</sub>, CuR<sub>2</sub>2HR, FeR<sub>3</sub>, GaR<sub>3</sub>, NiR<sub>2</sub>, InR<sub>3</sub>, CoR<sub>2</sub>HR, ZnR<sub>2</sub>, ZnR<sub>2</sub>3HR, PbR<sub>2</sub>HR, CdR<sub>2</sub> y CdNO<sub>3</sub>R en la fase orgánica. En el análisis se considera la formación de complejos de los metales con los buffer empleados. Se reportan los valores de constantes de equilibrio de las reacciones propuestas.

## 6.1 EXPERIMENTAL

### 6.1.1 Reactivos

Todas las sales empleadas en la preparación de las disoluciones de los distintos metales [Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>•9H<sub>2</sub>O, Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] fueron reactivos grado analítico (Fisher, Merck). Las soluciones de indio, galio, níquel y cobalto se prepararon a partir de estándares de absorción atómica de 990, 1010 (Aldrich), 1000 y 1000 (Fisher) ppm respectivamente. Se empleó n-heptano R. A. (Mallinckrodt) como disolvente orgánico de las disoluciones de LIX<sup>®</sup> 984, el cual, es una mezcla al 50% de LIX<sup>®</sup> 84 and LIX<sup>®</sup> 860 (mezclas de 5-dodecilsalicilaldoxima y oxima 2-hidroxi-5-nonil-acetofenona) proporcionada por Henkel y empleada tal cual se recibió. Las soluciones amortiguadoras de fosfato dibásico de sodio/ fosfato monobásico de sodio 0.1M, biftalato de potasio 0.05 M y ácido acético / acetato de sodio 0.005 M se prepararon de las

correspondientes sales y ácidos con reactivos grado R.A. Soluciones de TRIS 0.1 M R.A. y MES 0.1 M R.A (Merck) también fueron empleadas.

### 6.1.2 Equipos

El contenido de metal en las fases acuosas de las extracciones fue determinado mediante F-AAS (Espectrofotómetro Perkin Elmer 3100). El pH de las fases acuosas se midió con un pH-metro Metrohm modelo 620 usando un electrodo combinado Cole-Palmer 62014. En la determinación de la constante de dimerización se empleó un Espectrómetro Perkin Elmer (FTIR 1600).

### 6.1.3 Procedimiento

Se prepararon disoluciones de aproximadamente 100 ppm de cada metal pesando la cantidad apropiada de la sal correspondiente y disolviéndola en agua desionizada, excepto con Ga(III) e In(III) cuyas disoluciones se prepararon por dilución. Las soluciones de LIX<sup>®</sup> 984 de 0.20 a 0.45 M se prepararon por disolución de una cantidad pesada del reactivo en n-heptano. Volúmenes iguales de 25 mL de buffer y disolución del catión se mezclaron con 30 mL de agua desionizada. El pH de la solución se ajustó al valor deseado por adición de gotas de NaOH 3 M o ácido nítrico concentrado. Entonces la solución se aforó a 100 mL con matraz volumétrico y se midió el valor final de pH. En esta forma, se dispuso de diferentes soluciones de los metales de interés a varios valores de pH que se emplearon en los experimentos posteriores. Se agitaron volúmenes iguales de 15 mL de fases acuosa y orgánica durante suficiente tiempo como para asegurar que el equilibrio se había alcanzado ( Cu, Pb, In y Zn 10 min.; Ga, 15 min.; Co, Ni, Cd y Fe 40 min.) Este tiempo de agitación fue previamente determinado midiendo el porcentaje de extracción en función del tiempo de agitación. Una vez que las fases se separaron por completo, el pH de equilibrio fue medido y la concentración de metal se determinó por AAS. La concentración de metal en la fase orgánica se calculó por balance de materia una vez que la concentración de metal inicial en la fase acuosa fue determinada. En algunos experimentos se verificó el balance de materia mediante digestión de la fase orgánica con HNO<sub>3</sub> / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y se encontró buen acuerdo con el valor calculado por diferencia. Los experimentos se efectuaron por triplicado a 25°C. Las condiciones de los

experimentos de análisis de pendientes se seleccionaron de tal forma que el porcentaje de extracción de los metales se encontrara en el rango del 20%-90%.

## 6.2 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 6.1. pH de 50% de extracción para LIX<sup>®</sup> 984 0.3 M y pendientes de los gráficos  $\log D = f(\log[(HR)_2])_{pH}$ .

ion metálico	pH <sub>0.5</sub>	pendiente
Cu(II)	0.1	1.37
Ga(III)	2.8	1.52
In(III)	3.6	1.42
Fe(III)	1.5	1.49
Ni(II)	3.3	0.93
Co(II)	4.0	1.26
Zn(II)	5.8	1.78
Cd(II)	7.5	0.64
Pb(II)	5.9	0.99

En la Fig. 6.1 se presenta el porcentaje de extracción en función del pH de equilibrio de los distintos metales. Se observa que el pH de 50% de extracción de los respectivos metales se encuentra bien diferenciado, a excepción de Zn(II) y Pb(II). Los valores de pH<sub>0.5</sub> se reportan en la Tabla 6.1.

El orden de extracción observado fue Cu(II) > Fe(III) > Ga(III) > Ni(II) > In(III) > Co(II) > Zn(II) ≈ Pb(II) > Cd(II). En la Fig. 6.2 se grafica el logaritmo del coeficiente de

distribución ( $D = \frac{[\overline{Me}]}{\sum [Me]}$ , donde la barra denota especies en la fase orgánica) para

cada metal en función del logaritmo de la concentración total de LIX<sup>®</sup>. En ella se aprecia una relación lineal entre estas variables que se incrementa conforme la concentración de extractante aumenta. Algunas de estas líneas presentan valores fraccionarios de

pendientes, hecho que deberá considerarse para el análisis y propuesta del modelo de extracción.

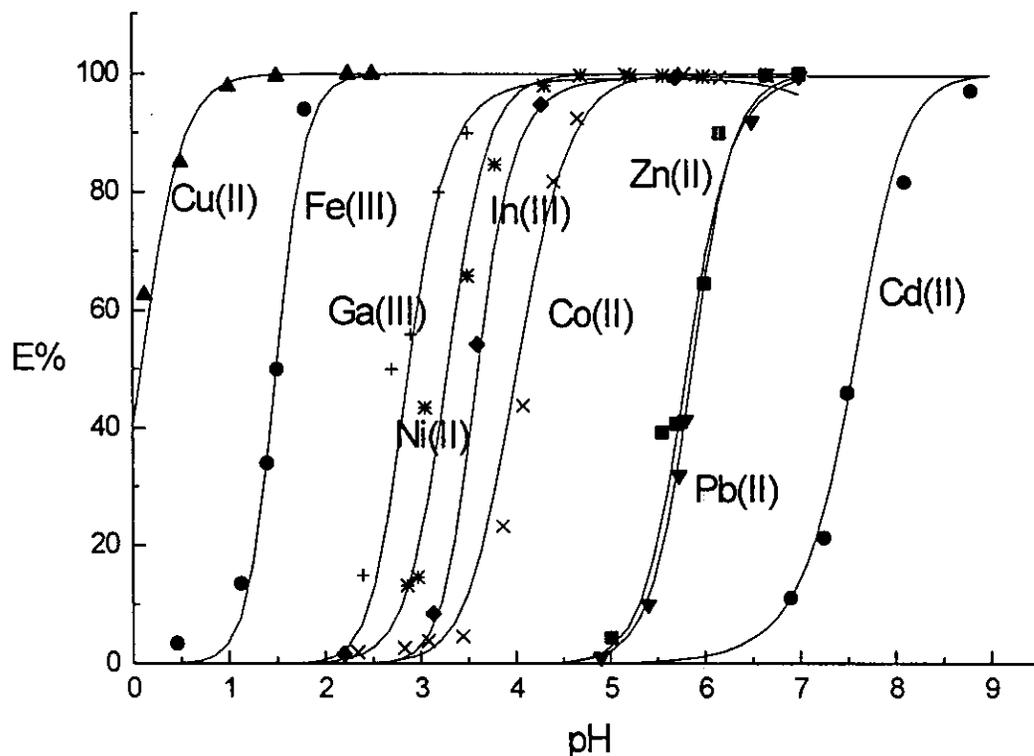


Fig. 6.1. Porcentaje de extracción de 20 ppm de iones metálicos como una función del pH de equilibrio de la fase acuosa. La concentración total de LIX<sup>®</sup> 984 usado fue 0.3 M. . Los puntos representan a los datos experimentales y las curvas al mejor ajuste obtenido al emplear los valores de constantes reportados en la Tabla 6.3. El pH para Cu(II) y Fe(III) fue fijado con HNO<sub>3</sub>, para Ga(III), Ni(II), In(III) y Co(II) con biftalato, para Zn(II) con fosfatos, para Pb(II) con acetato y para Cd(II) con TRIS.

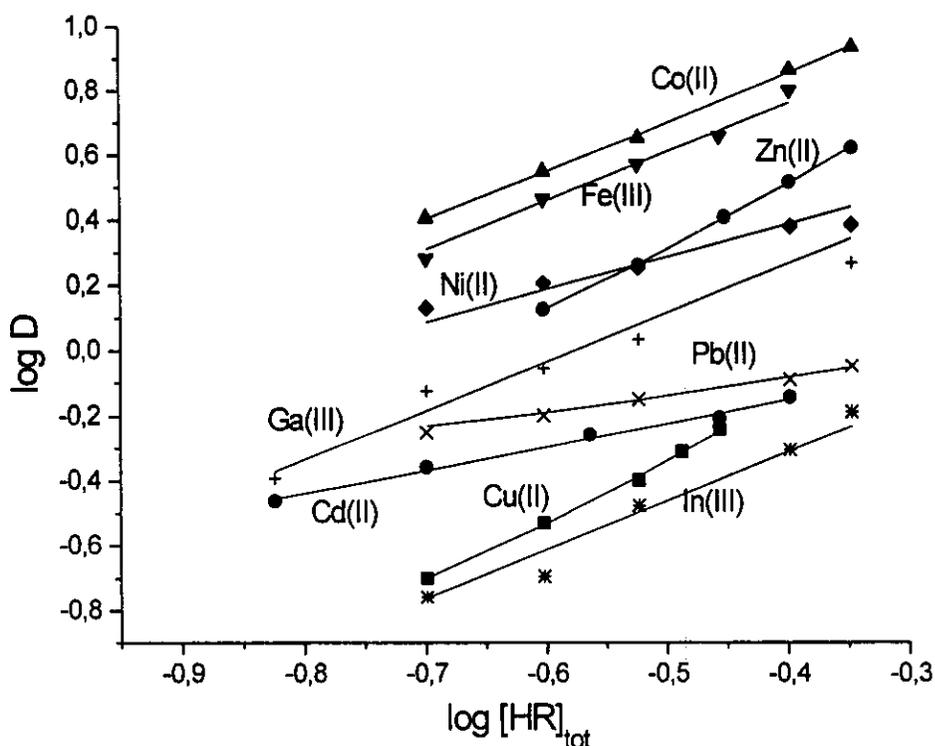


Fig. 6.2. Coeficientes de distribución de los iones metálicos para varias concentraciones totales de LIX<sup>®</sup> 984 . El pH se mantuvo constante para cada metal: Cu, pH=0 (HNO<sub>3</sub>); Zn, pH=6 (fosfatos); Co, pH=4.4 (biftalato), Fe, pH=1.7 (HNO<sub>3</sub>); Ni, pH=3.4 (biftalato); In, pH=3.5 (HNO<sub>3</sub>); Ga, pH=2.9 (HNO<sub>3</sub>); Pb, pH=5.8 (acetato) y Cd, pH=7.4 (TRIS). La concentración inicial de cada metal en fase acuosa fue de 20 ppm. Los puntos representan a los datos experimentales y las líneas continuas al mejor ajuste obtenido asumiendo los equilibrios químicos reportados en la Tabla 6.3.

La constante de dimerización del LIX<sup>®</sup> 984 se determinó por medidas IR usando la banda angosta en 3598 cm<sup>-1</sup> del grupo N-OH monomérico y la banda ancha en 3406 cm<sup>-1</sup> del grupo en especies asociadas según la ref. (17) (Fig. 6.3, en el anexo 6.4 se incluyen los datos analizados).

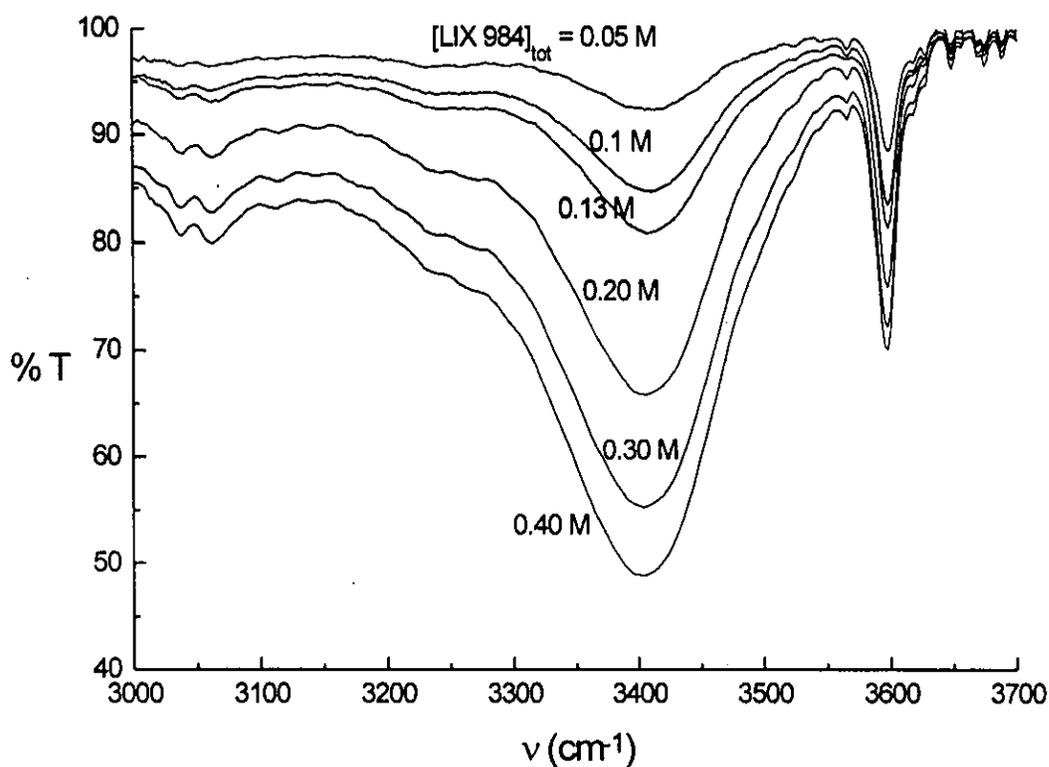


Fig. 6.3. Espectros IR de LIX<sup>®</sup> 984 en n-heptano a diferentes concentraciones totales de extractante (0.05-0.4 M) a partir del cual se calculó la constante de dimerización,  $K_{dim} = 63.6 \pm 5.3$  (Ver anexo 6.4).

El valor que se obtuvo,  $K_{dim} = 63.6 \pm 5.3$ , se encuentra dentro del orden de magnitud reportado para dicha constante con otras hidroxioximas (1). Con este valor de constante se trazó el diagrama de distribución de especies de LIX<sup>®</sup> 984 (Fig 6.4), del cual se observa que, en el intervalo de concentraciones estudiado, tanto las especies monoméricas como diméricas se encuentran presentes. Este hecho sugiere que ambas especies pueden participar activamente en el equilibrio de extracción.

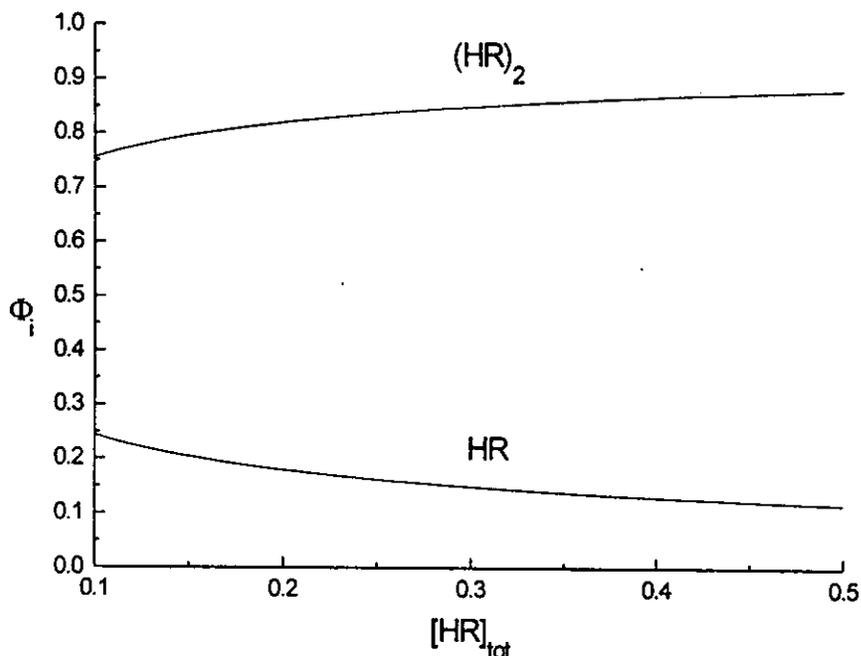
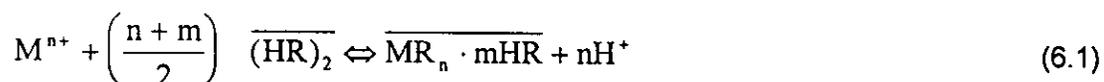


Fig. 6.4. Diagrama de distribución fraccional de especies de LIX® 984 como una función de su concentración total obtenido al usar la constante de dimerización calculada a partir de mediciones IR.

La extracción de metales por hidroxioximas aromáticas puede describirse por la siguiente ecuación si no se considera la polimerización del compuesto extraído en la fase orgánica (2):



donde m representa el número de solvatación de la especie extraída por otras moléculas de hidroxioxima. Esta consideración se hizo tomando en cuenta el hecho de que se emplearon muy bajas concentraciones de metal y ha sido confirmada experimentalmente (2).

De manera análoga con el desarrollo empleado en el capítulo precedente, la siguiente expresión puede obtenerse para el coeficiente de distribución en función de la concentración de extractante y pH :

$$\log D = \log K_{\text{ext}} - \log \alpha_{M(H,C_A)} + \left( \frac{n+m}{2} \right) \log \overline{[(HR)_2]} + npH \quad (6.2)$$

donde:

$$K_{\text{ext}} = \frac{\overline{[MR_n \cdot mHR]} [H^+]^n}{[M^{n+}] \overline{[(HR)_2]}^{\frac{n+m}{2}}} \quad (6.3)$$

donde  $\alpha_{M(H,C_A)}$ , es el coeficiente de reacción colateral del metal (3).

A partir de la ecuación (6.2) se deduce que los valores de  $K_{\text{ext}}$  y  $m$  pueden obtenerse graficando  $\log D = f(\log \overline{[(HR)_2]})$  a pH constante o  $\log D = f(pH)$  a concentración de LIX® constante si los valores de coeficientes de reacción colateral son conocidos. En la Tabla 6.1 se reportan los valores de pendiente del primer caso. Los valores de constantes empleados en la evaluación de los coeficientes  $\alpha$  fueron tomados de la Tabla 3.3 junto con algunos más tomados de las mismas referencias y que se enlistan en la Tabla 6.2.

Los resultados experimentales también se analizaron numéricamente con el programa LETAGROP-DISTR (4, Apéndice 1). Los modelos químicos iniciales y constantes de equilibrio respectivas se tomaron de acuerdo con la información generada por el análisis gráfico. Se consideraron en el cálculo los valores de constantes indicados en las Tablas 5.3 y 6.2.<sup>1</sup> Los datos analizados se recopilan en el Apéndice 2. Algunos de los resultados de este análisis se muestran de manera gráfica en las Figuras 6.5 y 6.6. Al considerar un sólo equilibrio de extracción con diferentes grados de solvatación, los datos experimentales, en general, se ajustan más a los modelos que presentan bajos valores de  $m$  (Fig. 6.5). Sin embargo, si se considera la extracción simultánea de especies solvatadas y no solvatadas en los casos de Cu(II) y Zn(II), la función  $U$  decrece significativamente (Fig. 6.6). Para Ni(II), Ga(III), In(III), Co(II), Pb(II) se obtuvieron valores altos de  $U$  al considerar este esquema de dos reacciones. En el caso de Fe(III) sólo se observó un ligero mejoramiento en los valores de  $U$ , de tal forma que se consideró una sola reacción química, aunque es posible que grados de solvatación mayor estén presentes.

<sup>1</sup> No se hizo ningún intento por determinar la constante de acidez de LIX 984 en fase acuosa e involucrarla en los cálculos dada la muy baja solubilidad de este tipo de compuestos en agua (2).

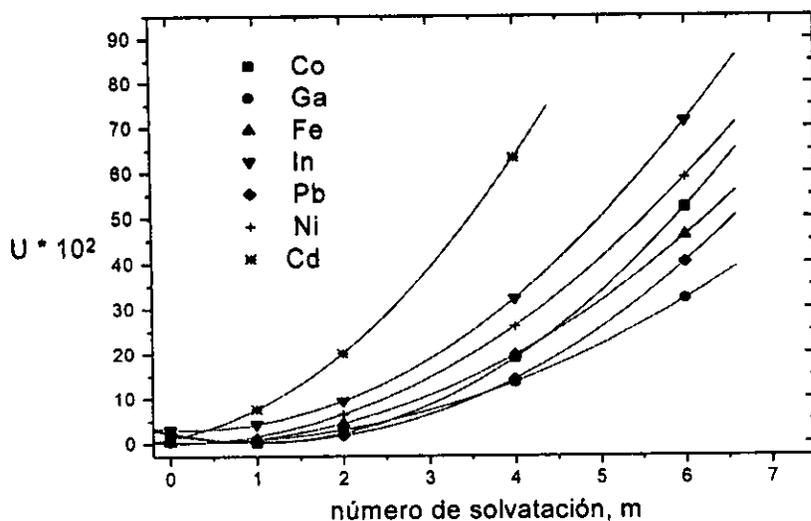


Fig. 6.5. Análisis de la variación de la función suma de errores al cuadrado,  $U$ , con el número de solvatación para el equilibrio químico  $M^{m+} + (n+m)\overline{HR} \Leftrightarrow \overline{MR}_n \cdot m\overline{HR} + nH^+$ . Las condiciones experimentales corresponden a las descritas en la Fig. 6.2.

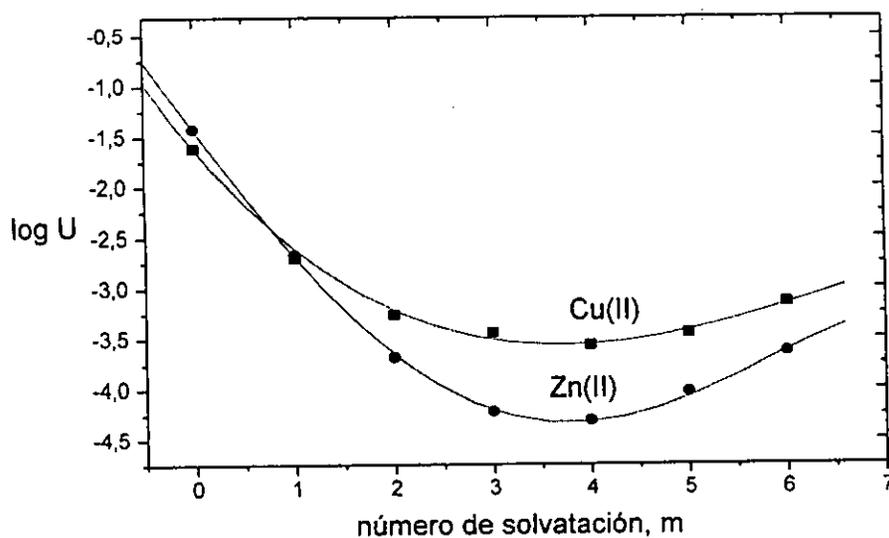


Fig. 6.6. Análisis de la variación del logaritmo de la función suma de errores al cuadrado,  $U$ , con el número de solvatación cuando se consideran las dos reacciones químicas  $M^{2+} + 2\overline{HR} \Leftrightarrow \overline{MR}_2 + 2H^+$  y  $M^{2+} + (2+m)\overline{HR} \Leftrightarrow \overline{MR}_2 \cdot m\overline{HR} + 2H^+$  para 20 ppm de  $Cu(II)$  y  $Zn(II)$ . Las condiciones experimentales se describen en la Fig. 6.2.

Tabla 6.2. Constantes de equilibrio empleadas para el análisis numérico de los datos experimentales (29-31).

equilibrio químico	log K
$\text{Ni}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NiOH}^+ + \text{H}^+$	-9.40
$\text{Ni}^{2+} + \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{NiC}_8\text{H}_4\text{O}_4$	1.63
$\text{H}^+ + \text{Zn}^{2+} + \text{PO}_4^{3-} \rightleftharpoons \text{ZnHPO}_4$	14.75
$\text{Co}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CoOH}^+ + \text{H}^+$	-8.90
$\text{Co}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Co}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$	-31.80
$\text{Co}^{2+} + \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{CoC}_8\text{H}_4\text{O}_4$	2.83
$\text{H}^+ + \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4^-$	4.87
$2\text{H}^+ + \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$	7.86
$2 \text{HR}_{\text{org}} \rightleftharpoons (\text{HR})_2 \text{org}$	1.80
$\text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-} \rightleftharpoons \text{HPO}_4^{2-}$	12.35
$2\text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{PO}_4^-$	19.55
$3\text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{PO}_4$	21.70

En relación a Cd(II), el bajo valor de pendiente del gráfico  $\log D = f(\log[(\text{HR})_2])_{\text{pH}}$  sugiere la presencia de un contranión inorgánico en la especie extraída. Para verificar este hecho, se analizó la dependencia de  $\log D = f(\text{pH})_{[\text{HR}]}$  para  $[\text{HR}]_{\text{tot}} = 0.3 \text{ M}$ . Dicha relación se muestra en la Figura 6.7. De acuerdo con la ecuación (6.2), el valor de  $n$  se obtiene a partir de la pendiente de esta recta. El valor de 1.1 obtenido para este parámetro, justifica la aseveración anterior.

El análisis numérico posterior por LETAGROP-DISTR permitió postular un modelo de dos reacciones químicas simultáneas como la mejor opción para explicar los resultados experimentales. Los resultados se muestran en la Tabla 6.3. Como se aprecia, la adición de especies solvatadas no consigue variaciones significativas en el valor de  $U$  por lo que el modelo más simple fue seleccionado.

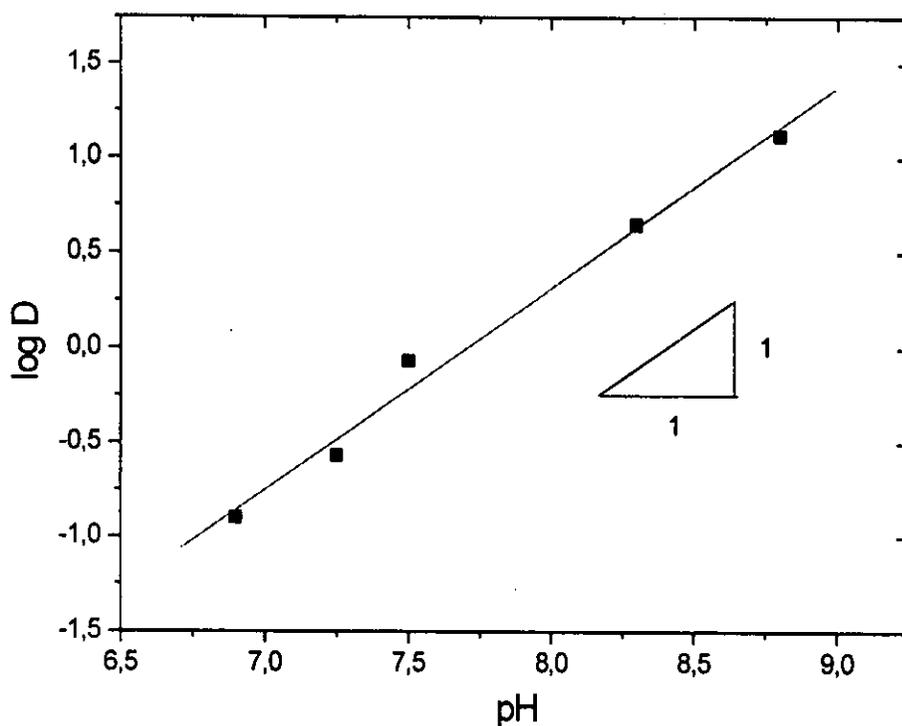


Fig. 6.7. Variación del logaritmo del coeficiente de distribución de Cd(II) con el pH para  $[HR]_{tot} = 0.3 M$ . El pH fue fijado con MES y TRIS  $0.025 M$ , manteniendo la fuerza iónica constante en  $0.1$  con  $KNO_3$ .

En la Tabla 6.4 se reportan los equilibrios químicos y constantes de equilibrio finales. En general, las especies propuestas concuerdan bien con los datos reportados para la extracción de metales con otras hidroxioximas. Las especies  $MR_2$  con cationes divalentes han sido caracterizadas ( $M(II) = Mn, Fe, Ni, Co, Zn, y Cu$  (5, 6);  $Ni$  (7)) mientras que las especies  $MR_3$ , formadas con cationes trivalentes, han sido también enfatizadas ( $M(III) = Ga$  (8);  $La, Ce$  (9)). En el caso de  $Co(II)$ , no se emplearon tiempos de extracción tan grandes como para observar la oxidación del quelato metálico en la fase orgánica (10). El decremento en los valores de  $pH_{0.5}$  con el incremento en la concentración de hidroxioxima se ha explicado con esquemas que consideran asociación de la oxima y solvatación de los complejos durante la extracción de cobre (11). Los valores del número de solvatación de cobre con la oxima del 2-hidroxi-5-alquilbenzaldehído se reportan no

mayores a cuatro (12). La especie  $ZnR_2$  HR fue reportada durante la extracción del catión con LIX<sup>®</sup> 34 (13).

Tabla 6.3. Análisis de la variación de U para la extracción de Cd(II) de acuerdo con los resultados reportados en la Fig. 6.2.

equilibrio químico	log K <sub>E</sub>	σ	U x 10 <sup>3</sup>
$Cd^{2+} + 2\overline{HR} \Leftrightarrow \overline{CdR_2} + 2H^+$	-12.39 ± 0.09	0.058	10.1
$Cd^{2+} + NO_3^- + \overline{HR} \Leftrightarrow \overline{CdNO_3R} + H^+$	-5.34 ± 0.07	0.045	6.02
$Cd^{2+} + 2\overline{HR} \Leftrightarrow \overline{CdR_2} + 2H^+$ $Cd^{2+} + NO_3^- + \overline{HR} \Leftrightarrow \overline{CdNO_3R} + H^+$	-12.75 ± 0.24 -5.59 ± 0.18	0.014	0.37
$Cd^{2+} + 3\overline{HR} \Leftrightarrow \overline{CdR_2HR} + 2H^+$ $Cd^{2+} + NO_3^- + \overline{HR} \Leftrightarrow \overline{CdNO_3R} + H^+$	-11.71 ± 0.26 -5.45 ± 0.07	0.014	0.42
$Cd^{2+} + 4\overline{HR} \Leftrightarrow \overline{CdR_22HR} + 2H^+$ $Cd^{2+} + NO_3^- + \overline{HR} \Leftrightarrow \overline{CdNO_3R} + H^+$	-10.55MAX -10.34 -5.41 ± 0.05	0.015	0.47
$Cd^{2+} + 6\overline{HR} \Leftrightarrow \overline{CdR_24HR} + 2H^+$ $Cd^{2+} + NO_3^- + \overline{HR} \Leftrightarrow \overline{CdNO_3R} + H^+$	-8.13MAX -7.89 -5.59 ± 0.18	0.017	0.58

Las líneas continuas en las Figuras 6.1 y 6.2 se calcularon con los valores de constantes reportados en la Tabla 6.4, mientras que los símbolos representan los datos experimentales. Se observa que se obtuvo un buen ajuste entre ellos. La contribución de las especies solvatadas de Cu(II) y Zn(II) durante la extracción de estos metales se muestra en la Fig. 6.8 en forma de un gráfico de abundancia relativa de especies en ambas fases. Se observa que su contribución es tan importante como la de las especies no solvatadas. Ya que el trabajo experimental se efectuó en condiciones de muy alto exceso de extractante, su inclusión en el análisis de la extracción debe considerarse. De acuerdo con Zapatero y coautores (14), la formación de los diferentes complejos de los metales con hidroxioximas, incluyendo los solvatos, depende de la acidez de la fase

acuosa y la relación molar entre el metal y la hidroxioxima. En esta forma, la presencia de especies no solvatadas de Cu(II) y Zn(II) puede esperarse a concentraciones bajas de LIX<sup>®</sup> 984. En la Fig 6.8 se aprecian también los complejos del metales con los aniones de los amortiguadores. En las condiciones utilizadas (baja concentración de amortiguador), estos complejos no interfieren significativamente con el equilibrio de extracción. Aunque por supuesto, el porcentaje de extracción disminuirá conforme se incremente la concentración de buffer, como se deduce de las ecuaciones 6.2-6.5. Finalmente, la Fig. 6.9 muestra la contribución de las especies CdR<sub>2</sub> y CdNO<sub>3</sub>R en el proceso de extracción de Cd(II). Como se aprecia, su predominancia es dependiente del pH de la disolución como lo será también de la concentración de extractante utilizado.

### 6.3 CONCLUSIONES

La extracción por solventes de los cationes Cu(II), Fe(III), Ga(III), Ni(II), In(III), Co(II), Zn(II), Pb(II) y Cd(II) con LIX<sup>®</sup> 984 disuelto en n-heptano se explicó considerando la formación de diferentes solvatos de las especies MR<sub>n</sub> con moléculas de LIX<sup>®</sup> 984. Se encontraron bajos valores del número de solvatación. En las condiciones empleadas, se encontró que para la extracción de Cu(II) y Zn(II) el modelo que asume la existencia de dos especies en la fase orgánica ajusta mejor a los datos experimentales, mientras que para Fe(III), Ga(III), In(III), Co(II) y Pb(II) la extracción ocurre mediante una sola reacción química. En el caso del Cd(II), la presencia de dos especies en fase orgánica, una de las cuales presenta un contranión inorgánico, fue sugerida. El orden de extracción observado para Cu(II), Fe(III), Ni(II) y Zn(II) es muy similar al del LIX<sup>®</sup> 84 (15). Sin embargo, experimentos previos con Cu(II) mostraron que el equilibrio de extracción se alcanza en menor tiempo. Esta observación concuerda con lo reportado (16).

El orden de extracción observado conforme se incrementa el pH de la fase acuosa es Cu(II) > Fe(III) > Ga(III) > Ni(II) > In(III) > Co(II) > Zn(II) ≈ Pb(II) > Cd(II). De esta forma, el orden en las constantes de estabilidad de Zn, Cu, Ni y Co se encuentra de acuerdo con el orden de estabilidad "natural" de Irving-Williams (Zn(II) < Cu(II) > Ni(II) > Co(II) (27,28)), esto es, se mantiene una correlación entre los valores de constantes y el recíproco del radio iónico y el segundo potencial de ionización del metal en cuestión.

Tabla 6.4. Reacciones de extracción y constantes de equilibrio para la extracción de algunos metales con LIX® 984 en n-heptano.

equilibrio químico	log K <sub>E</sub>	σ (log K <sub>E</sub> ) <sup>*</sup>
$Cu^{2+} + 2\overline{HR} \Leftrightarrow \overline{CuR_2} + 2H^+$	2.64 ± 0.07	0.016
$Cu^{2+} + 4\overline{HR} \Leftrightarrow \overline{CuR_2} \cdot 2\overline{HR} + 2H^+$	5.57 ± 0.14	
$Ni^{2+} + 2\overline{HR} \Leftrightarrow \overline{NiR_2} + 2H^+$	-3.92 ± 0.01	0.004
$Co^{2+} + 3\overline{HR} \Leftrightarrow \overline{CoR_2} \cdot \overline{HR} + 2H^+$	-3.83 ± 0.01	0.003
$Pb^{2+} + 3\overline{HR} \Leftrightarrow \overline{PbR_2} \cdot \overline{HR} + 2H^+$	-7.59 ± 0.05	0.032
$Zn^{2+} + 2\overline{HR} \Leftrightarrow \overline{ZnR_2} + 2H^+$	-9.24 ± 0.07	0.006
$Zn^{2+} + 5\overline{HR} \Leftrightarrow \overline{ZnR_2} \cdot 3\overline{HR} + 2H^+$	-5.01 ± 0.04	
$Fe^{3+} + 3\overline{HR} \Leftrightarrow \overline{FeR_3} + 3H^+$	-0.36 ± 0.04	0.029
$In^{3+} + 3\overline{HR} \Leftrightarrow \overline{InR_3} + 3H^+$	-6.58 ± 0.12	0.087
$Cd^{2+} + 2\overline{HR} \Leftrightarrow \overline{CdR_2} + 2H^+$	-12.75 ± 0.24	0.014
$Cd^{2+} + NO_3^- + \overline{HR} \Leftrightarrow \overline{CdNO_3R} + H^+$	-5.59 ± 0.18	
$Ga^{3+} + 3\overline{HR} \Leftrightarrow \overline{GaR_3} + 3H^+$	-4.17 ± 0.05	0.034

\*σ = (U<sup>1/2</sup>/(N<sub>p</sub>-N<sub>k</sub>)). N<sub>p</sub>: número de puntos experimentales; N<sub>k</sub>: número de constantes de equilibrio. La incertidumbre en el valor de las constantes está dada por ±3σlogK<sub>E</sub>.

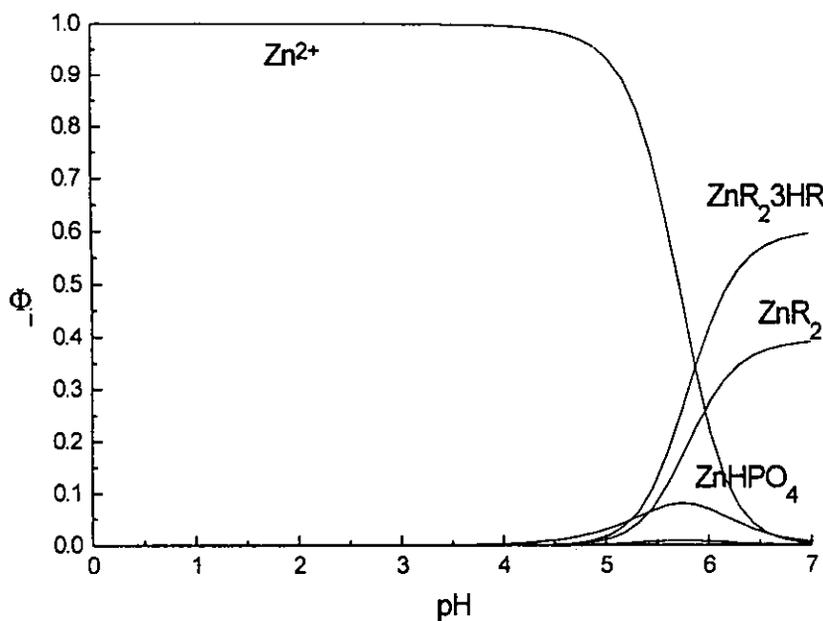
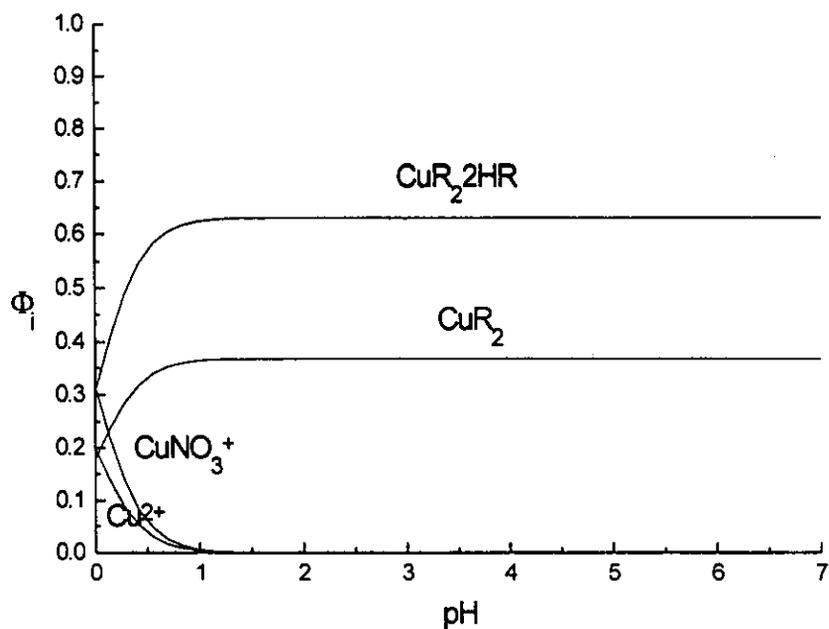


Fig. 6.8. Diagramas teóricos de abundancia relativa de especies en ambas fases para la extracción de Cu(II) y Zn(II) en las mismas condiciones experimentales descritas en la Fig. 6.1 como una función del pH en donde se muestra la contribución de los diferentes complejos en las fases acuosa y orgánica al equilibrio total de extracción.

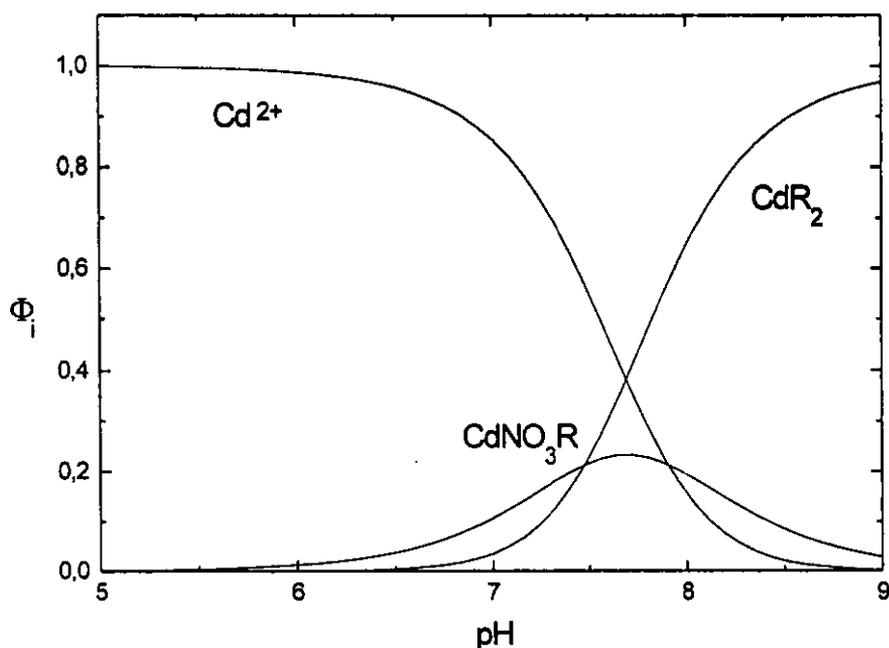


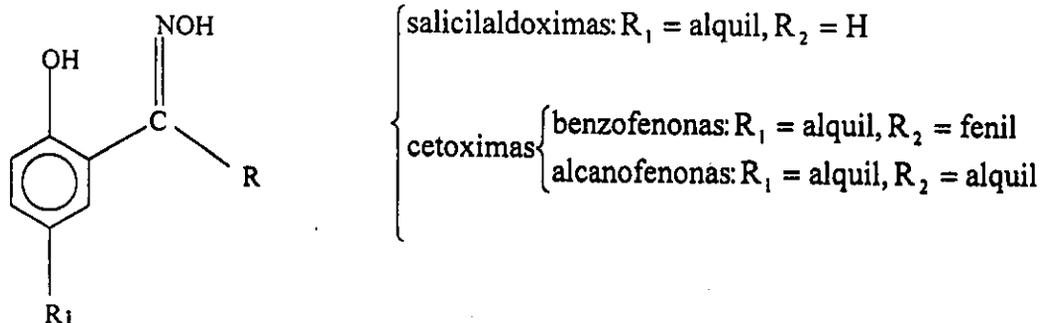
Fig. 6.9. Diagrama teórico de abundancia relativa de especies en ambas fases para la extracción de Cd(II) en las mismas condiciones experimentales descritas en la Fig. 6.1 como una función del pH en donde se muestra la contribución de los diferentes complejos en las fases acuosa y orgánica al equilibrio total de extracción.

Empleando la constante de dimerización determinada para LIX<sup>®</sup> 984, se mostró que la asociación es muy importante cuando se emplean altas concentraciones de extractante. Monómeros y dímeros de LIX<sup>®</sup> 984 juegan un papel importante en el equilibrio de extracción.

## 6.4 ANEXO. DIMERIZACIÓN , CONSTANTES DE ACIDEZ Y COMPLEJOS METÁLICOS DE HIDROXIOXIMAS

Las  $\beta$ -hidroxioximas aromáticas empleadas como agentes de extracción pueden dividirse en dos clases: salicilaldoximas y cetoximas. Las últimas pueden subdividirse en

oximas del tipo benzofenona y oximas del tipo alcanofenona según se muestra en la siguiente Figura:



Como se indicó en la parte experimental, LIX 984 es una mezcla de la salicilaldoxima y alcanofenona siguientes:

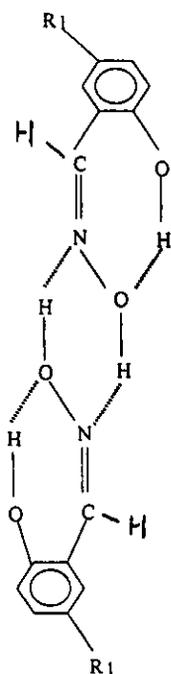
$R_1 = C_{12}H_{25}$ ;  $R_2 = H$  : 5-dodecilsalicilaldoxima

$R_1 = C_9H_{19}$ ;  $R_2 = CH_3$  : oxima 2-hidroxi-5-nonilacetofenona

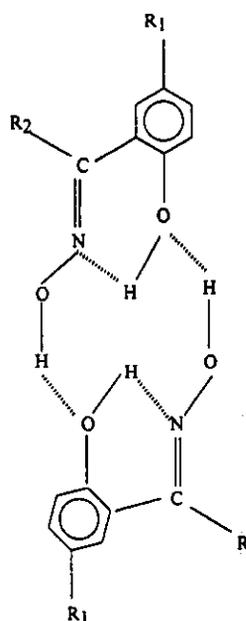
Las oximas derivadas de la 2-hidroxibenzofenona (LIX65N) pueden existir en forma de dos isómeros conformacionales, E y Z. Sin embargo, las oximas derivadas de la 2-hidroxiacetofenona (SME529, LIX 84) así como los derivados salicil de las aldoximas (extractantes de la serie Acorga y LIX 860) existen en la práctica exclusivamente en forma del isómero E, aún si tienen la posibilidad de formar ambos isómeros (17). estas hidroxioximas aromáticas forman dímeros:



Dependiendo de la configuración del grupo oximino los dímeros pueden exhibir diferentes estructuras (18), observándose una asociación mayor para el isómero Z en comparación al isómero E. Esto se ha atribuido al hecho de que el par de electrones libres del átomo de nitrógeno en las Z-oximas es más básico para la formación de puentes de hidrógeno que el del oxígeno en el grupo oximino de las E-oximas. La formación de asociados mayores ha sido propuesta por autores que modelan equilibrios de extracción (19) y también con base en el análisis de medidas de tensión interfacial (20), estimándose grados de asociación de 2 a 4 y 1.5 a 3 para LIX65N.



dímero del isómero Z



dímero del isómero E

El grado de dimerización de las hidroxioximas depende fuertemente de su concentración en la fase orgánica. La dimerización de la hidroxioxima puede ignorarse en soluciones de hidrocarburos alifáticos o aromáticos hasta una concentración de 0.01M y 0.1M, respectivamente. Los valores de constantes de dimerización son de unas pocas unidades en hidrocarburos aromáticos y varían entre 20 a 200  $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1}$  en los hidrocarburos alifáticos (17).

Para el cálculo de la constante de dimerización de LIX 984 se emplearon los datos de áreas obtenidos de la Figura 6.3:

Concentración (M)	$A_m$ (línea base) $3598 \text{ cm}^{-1}$	$A_D$ (línea base) $3406 \text{ cm}^{-1}$
0.05	1.424 (1.071)	8.610 (4.667)
0.10	2.021 (1.558)	16.282 (10.574)
0.13	2.350 (1.710)	18.240 (10.799)
0.20	3.078 (2.277)	52.955 (33.223)
0.30	4.064 (2.466)	56.904 (39.058)
0.40	4.630 (2.643)	69.081 (47.474)

y las relaciones:

$$A_D = f_D \overline{[(HR)_2]}$$

$$A_M = f_M \overline{[HR]}$$

$$K_{dim} = \frac{\overline{[(HR)_2]}}{\overline{[HR]}^2}$$

pues es posible resolver numéricamente el sistema de ecuaciones y encontrar los valores de concentraciones,  $f_D$ ,  $f_M$  y  $K_{dim}$  para diferentes concentraciones totales de extractante que minimicen la expresión:

$$\text{Min} = \sum \left[ \left( \frac{A_D}{A_M} \right)_{\text{calc}} - \left( \frac{A_D}{A_M} \right)_{\text{exp}} \right]^2$$

en donde:

$$\left( \frac{A_D}{A_M} \right)_{\text{calc}} = \frac{f_D K_{dim}}{f_M} \overline{[HR]}_{\text{calc}}$$

El valor obtenido de  $K_{dim}$  fue de  $63.6 \pm 5.3$  ( $\alpha = 0.9$ ). La resolución gráfica se muestra en las Figs. 6.9 y 6.10.

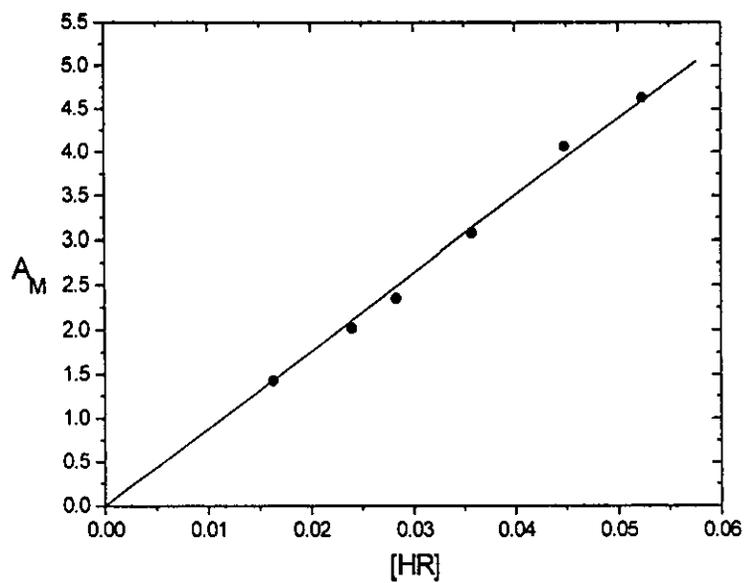


Fig. 6.9 Área de la banda de la especie monomérica ( $\nu = 3598 \text{ cm}^{-1}$ ) en función de su concentración al asumir  $K_{\text{dim}} = 63.6 \pm 5.3$ .

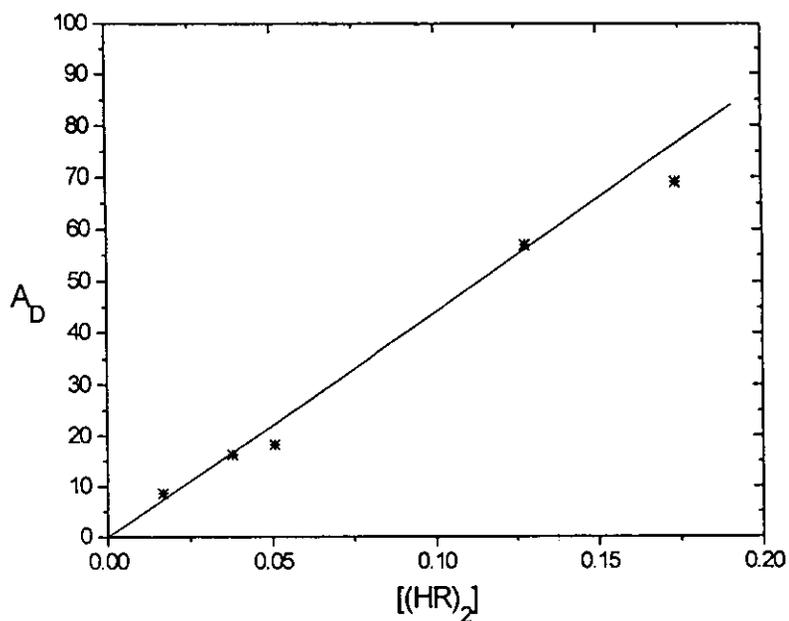
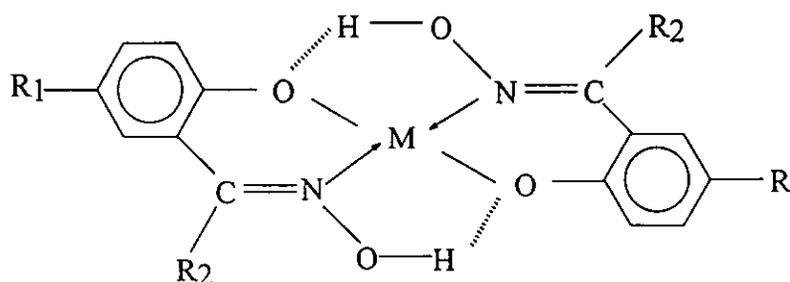


Fig. 6.10. Área de la banda de la especie dimérica ( $\nu = 3406 \text{ cm}^{-1}$ ) en función de su concentración al asumir  $K_{\text{dim}} = 63.6 \pm 5.3$ .

La comparación de las constantes de estabilidad entre diferentes hidroxioximas para sus complejos con protones es difícil dado que las determinaciones de ellas han sido efectuadas en mezclas de solventes de varias polaridades y a diferentes temperaturas, debido a la muy baja solubilidad de las hidroxioximas en agua. Los valores de constantes de acidez que se encuentran en la literatura son, en su mayoría, datos extrapolados. Los pKa en agua de algunas hidroxioximas de la serie LIX son (2):

Z-LIX 64	8.72
E-LIX 64	9.75
Z-LIX 65N	8.60
E-LIX 65N	9.65
Z-LIX 70	7.60
E-LIX 70	8.80

Una gran variedad de métodos espectrofotométricos (por ej. el método de Vosburgh-Cooper, el método de Job de las variaciones continuas, el método de razones de pendientes de Harvey y Manning, el método de las relaciones molares y el método logarítmico de Bent y French), titulaciones potenciométricas, conductimétricas, amperométricas y oscilométricas, gravimetría y otros más han sido empleados para determinar la composición estequiométrica de los complejos de las hidroxioximas con los metales. Los resultados de estos análisis indican que las oximas derivadas del 2-hidroxibenzaldehído forman complejos con los metales divalentes que presentan una relación molar ligante a metal de 2:1 con la siguiente estructura (21, 2 y referencias en ellas incluidas):



Las oximas benzofenonas y alcanofenonas forman estructuras análogas que han sido confirmadas por datos espectroscópicos. En el caso del catión trivalente Fe(III), dependiendo de las condiciones de acidez de la fase acuosa, se pueden formar complejos con estequiometrías 1:1 y 3:1 (22, 23).

En estudios de complejos de cobre con SME 529 por resonancia de spin electrónico se ha probado que la adición de piridina a la disolución orgánica origina la extracción de especies penta-coordinadas con configuración de pirámide cuadrada, en donde la piridina ocupa la posición trans-axial (24). También se han aislado aductos de la oxima de níquel(II) bis-(2-hidroxibenzaldehído) con dos moléculas de piridina en las posiciones trans-axiales (25). Para este mismo metal se han observado bis-salicilaldoximatos con aductos análogos en el estado sólido y en solución con piridinas, picolinas y ciclometileneiminas (26). La solvatación de las especies de cobre en fase orgánica por moléculas del extractante ha sido señalada en la literatura relacionada con extracción líquido-líquido (12). Se indica que el número de solvatación depende de la relación molar entre la hidroxioxima y el ión metálico y el tipo de diluyente, y se incrementa conforme la concentración de hidroxioxima aumenta. Altos números de solvatación fueron deducidos al emplear dicloro etileno y xileno como disolventes en comparación con los obtenidos para los hidrocarburos alifáticos. También se encontró que la solvatación era mayor para los derivados de la oxima 2-hidroxi-5-alkuilbenzaldehído que contenían grupos alquilo más ramificados. En cualquier caso, el número de moléculas solvantando a la especie fue siempre menor a 4 monómeros.

El orden en las constantes de estabilidad de las salicilaldoximas se encuentra de acuerdo con el orden de estabilidad de Irving-Williams de Zn(II)<Cu(II)>Ni(II)>Co(II)>Mn(II) (27, 28). Sólo la posición de Fe(II) difiere. Sin embargo, esto no se cumple para las oximas alcanofenonas y varios órdenes de constantes de estabilidad han sido propuestos. Al parecer, parece ser que con este tipo de compuestos el orden de estabilidad es totalmente aleatorio, debido muy probablemente a las pequeñas diferencias en las constantes de estabilidad (con la excepción de los compuestos de cobre) y la presencia de impurezas en estas  $\beta$ -hidroxioximas (2).

## 6.5 REFERENCIAS

- 1) Szymanowski, J. Hydroxyoximes and Copper Hydrometallurgy. CRC Press, Boca Raton, Florida, USA (1993) pp. 136-137.
- 2) Szymanowski, J. and Boriwiak-Resterna, A. "Chemistry and analytical characterization of the effect of hydroxyoxime structure upon metal-complexing and extraction properties". *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 22 (1991): 65-112.
- 3) Ringbom, A. Complexation in Analytical Chemistry. A Guide for the Critical Selection of Analytical Methods Based on Complexation Reactions. Interscience Publishers. USA, 1963.
- 4) Liem, D.H. "High speed computers as a supplement to graphical methods. 12. Application of LETAGROP to data for liquid-liquid distribution equilibria". *Act. Chem. Scand.*, 25 (1971): 1521-1534.
- 5) Burger, K. and Egyed, I. "Some theoretical and practical problems in the use of organic reagents in chemical analysis - V." *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 27 (1965): 2361-2370.
- 6) Pazos, C., Curieses, J.P.S. and Coca, J. "Solvent extraction equilibrium of nickel from ammoniacal solutions by LIX64N". *Solvent Extr. Ion Exch.*, 9(4) (1991) :569-591.
- 7) Patel, B.H., Shah, J.R. and Patel, R.D. J. "Stability constants of complexes of 2-hydroxy-5-nitro-propiofenoneoxime with Ni(II), Co(II), Zn(II) and Mn(II)". *Ind. Chem. Soc.*, 52 (1975): 998-999.
- 8) Gutierrez, B., Pazos, C. and Coca, J. "Extraction equilibria of Gallium(III) with LIX54 from hydrochloric acid solutions". *Solvent Extr. Ion Exch.*, 11(5) (1993): 769-782.
- 9) Abbruzzese, C., Fornari, P., Massidda, R. and Urbanski, T.S. "Solvent extraction of lanthanum(III) and cerium(III) from aqueous chloride solutions by LIX 70". *Hydrometallurgy*, 28 (1992): 179-190.
- 10) Guesnet, P. and Bauer, D. "Extraction liquide-liquide du cobalt par le LIX65N: oxydation des chélates de cobalt(II) en phase organique". *Analisis*, 9(4) (1981): 129-134.
- 11) Szymanowski, J. and Atamanczuk, B. "A modified Couchy distribution model for the extraction of copper by hydroxyoximes from very dilute sulphate solutions". *Hydrometallurgy*, 9 (1982): 29-36.

- 12) Stepniak-Biniakiewicz, D. and Szymanowski, J. "The influence of the structure of oxime derivatives of 2-hydroxy-5-alkylbenzaldehyde on copper extraction from dilute acidic sulphate solutions". *Hydrometallurgy*, 7 (1981): 299-313.
- 13) Dukov, I.L. and Guy, S. *Hydrometallurgy*, 8 (1982): 77-82.
- 14) Zapatero, M. J., Elizalde, M.P. and Castresana, J. M. "Copper distribution equilibria with 5,8-diethyl-7-hydroxydodecan-6-oxime dissolved in toluene". In: *Proc. Solv. Extr. Ion Exch.*, 5 (1987): 83-90.
- 15) Szymanowski, J. Hydroxyoximes and Copper Hydrometallurgy. CRC Press, Boca Raton, Florida, USA (1993) p. 77.
- 16) Anon, Information on LIX<sup>®</sup> 984. Henkel Technical bulletin, May (1992).
- 17) Szymanowski, J. Hydroxyoximes and Copper Hydrometallurgy. CRC Press, Boca Raton, Florida, USA (1993). Chapter III. Part B.
- 18) Rusinska-Roszak, D. and Lozynski, M. "Hydrogen bonding in orthohydroxyoximes and their derivatives". *Zesz. Nauk. Politech. Pozn. Chemia Inz. Chem.*, 16 (1986): 193.
- 19) Whewell, R. J. and Hughes, M. A. "The modelling of equilibrium data for the liquid-liquid extraction of metals. Part III. An improved chemical model for the copper LIX64N system". *Hydrometallurgy*, 4 (1979): 109.
- 20) Szymanowski, J., Prochaska, K., and Alejski, K. "Interfacial behaviour of LIX65N and kinetics and mechanism of copper extraction". *Hydrometallurgy*, 25 (1990): 329.
- 21) Keeney, M. E., Osseo-Asare, K., and Woode, K. A. "Transition metal hydroxyoxime complexes". *Coord. Chem. Rev.*, 59 (1984): 141.
- 22) Kasprzak, K., Gorski, Z., and Magas, S. "Radiochemical studies of iron(III) extraction with 2-hydroxy-5-nonylbenzophenone oxime". *Zesz. Nauk. Polit. Slaskiej Chemia*, 88 (1979): 87.
- 23) Prakash, S., Dutt, Y., and Singh, R.P. "Spectrometry of iron chelates with 2-hydroxy-5-methylpropiophenone oxime". *Microchem. J.*, 18 (1973): 412.
- 24) O' Brien, P and Thornback, J. R. "Equilibria and speciation of metal complexes important in hydrometallurgy. II. Adducts of bis anti-5-t-nonyl-2-hydroxyacetophenone oxime copper(II) with pyridine and ammonia in non-aqueous solvent studied by electron spin resonance. *Hydrometallurgy*, 8 (1982): 331.
- 25) Basolo, F. and Matoush, W. R. "Changes in configuration of some nickel(II) complexes". *J. Am. Chem. Soc.*, 75 (1953): 5663.

- 26) Romano, V., Maggio, F. and Pizzino, T. "Adduct formation by sub-coordinated metal complexes - IV. Studies on the coordination of cyclic nitrogen bases with bis-(salicylaldoximate)-nickel (II). J. Inorg. Nucl. Chem., 33 (1971): 2611-2616.
- 27) Irving, H. and Williams, R. J. P. "Order of stability of metal complexes". Nature, 162 (1948): 746.
- 28) Irving, H. and Williams, R. J. P. "The stability of transition-metal complexes". J. Chem. Soc. (1953): 3192-3210.
- 29) Ringbom, A. Complexation in Analytical Chemistry. A Guide for the Critical Selection of Analytical Methods Based on Complexation Reactions. Interscience Publishers. USA, 1963.
- 30) Martell, A.E. and Smith, R.M. Critical Stability Constants. Vol 4: Inorganic Complexes. Plenum Press, NY, USA , 1974.
- 31) Stability Constants of Metal-Ion Complexes. Part A: Inorganic ligands. IUPAC Chemical Data Series 21. Pergamon Press, 1982.

# 7 APLICACIÓN. EVALUACIÓN DE LA EXTRACCIÓN LÍQUIDO-LÍQUIDO PARA LA RECUPERACIÓN SELECTIVA DE In(III) Y Ga (III) DE MATRICES QUE CONTIENEN Zn(II), Fe(III), Pb(II), Cd(II) Y Cu(II) EN MEDIO HCl 3 M

## RESUMEN

Se propone un método de separación de In(III) y Ga(III) de matrices que emulan los medios de lixiviación de esfalerita en HCl 3M mediante extracción líquido-líquido usando los reactivos comerciales ADOGEN 364, LIX 984 y CYANEX 272. Tras optimización de las condiciones experimentales, es posible la separación de los analitos con rendimientos del 82 y 80 %, respectivamente. Se discute sobre la viabilidad del método ateniendo a las posibles interferencias e inconvenientes hallados.

## 7.1 INTRODUCCIÓN

Una vez que los sistemas de extracción líquido-líquido de In(III), Ga(III), Zn(II), Fe(III), Pb(II), Cd(II) y Cu(II) con los extractantes ADOGEN 364, CYANEX 272 y LIX 984 han sido caracterizados en los capítulos precedentes, se procederá a proponer un proceso de recuperación selectivo de In(III) y Ga(III) con base en esta técnica de separación. La muestra problema tiene tal composición que emula las características del licor de lixiviación de esfalerita de medio HCl 3 M según lo señalado en la sección 1.3. Debido a que ahora las diferentes etapas se encontrarán interconectadas entre sí, el estudio se aborda paso a paso, tratando de optimizar cada una de ellas. Dado que todos los equilibrios de distribución asociados han sido caracterizados en los capítulos anteriores, es posible efectuar simulaciones numéricas con el fin de encontrar condiciones propicias de separación en cada una de las etapas del proceso.

## 7.2 PARTE EXPERIMENTAL

### 7.2.1 Reactivos

- ADOGEN 364 (ADG). Proporcionado por Witco, es una mezcla de aminas terciarias alifáticas (50%  $(C_8H_{17})_3N$  y 50%  $(C_{10}H_{21})_3N$ ) con un peso molecular promedio de 390 y una densidad específica de 0.802.

- LIX 984 es una mezcla al 50% de LIX 84 y LIX 860 (mezclas de 5-dodecilsalicilaldoxima y oxima 2-hidroxi-5-nonil-acetofenona) proporcionada por Henkel.

-CYANEX 272 tiene por componente activo al ácido bis-(2,4,4-trimetilpentil)fosfínico (85%) y fue proporcionado por CYTEC Industries.

- Las sales empleadas para preparar las disoluciones  $InCl_3$ ,  $GaCl_3$ ,  $CdCl_2$ ,  $FeCl_3$ ,  $ZnCl_2$ ,  $CuCl_2$  y  $PbCl_2$  fueron de calidad R.A (Merck o equivalente). Se prepararon por pesada disoluciones patrón de los diferentes metales en el medio ácido de interés. Las disoluciones de concentraciones menores se prepararon por dilución de las concentradas con el mismo medio ácido.

- HCl Baker R.A. se usó como se recibe sin ningún tipo de purificación.

- n-Heptano Aldrich R.A.

- Alcohol sec-octílico (Merck).

### 7.2.2 Aparatos

La agitación se realizó mecánicamente con un agitador mecánico Burrell modelo 75. Las mediciones de pH se realizaron con un pH-metro Metrohm modelo 620 con un electrodo combinado Cole-Palmer 62014. Para la cuantificación de los cationes metálicos se empleó F-AAS (Espectrofotómetro Perkin-Elmer 3100). Las condiciones empleadas fueron las recomendadas por el fabricante.

### 7.2.3 Procedimiento experimental

Volúmenes iguales (30 ml) de extractante orgánico y una disolución acuosa del catión o los cationes de interés se agitaron durante tiempos variables que se indican a lo largo del capítulo. En general, siempre se emplearon tiempos suficientemente largos como para asegurar el estado de equilibrio en todos los ensayos, los cuales fueron repetidos por triplicado.

Se usaron diversas concentraciones de extractante con vistas a la optimización de la extracción de los analitos de interés previa simulación de los resultados dado el conocimiento de los equilibrios involucrados.

Para el proceso completo de recuperación de In(III) y Ga(III) se empleó una disolución de partida con un contenido (en ppm) de Cu 91.9, In 9.23, Fe 248.6, Cd 22.5, Ga 17.4, Zn 3951 y Pb 10.4 en HCl 3M.

El contenido de metal en las fases orgánicas se determinó por diferencia tras medición de la concentración en las fases acuosas respectivas.

## **7.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

### **7.3.1 EXTRACCIÓN LÍQUIDO-LÍQUIDO DE In(III) Y Ga(III) CON ADOGEN 364 EN MEDIO DE HCl 3 M**

De acuerdo con los resultados obtenidos en el capítulo 2, los altos valores del coeficiente de distribución y constantes de extracción de Ga(III), Cd(II), Fe(III) y Zn(II) con ADOGEN 364 en medio de HCl 3 M hacen esperar que todos estos metales sean altamente extraídos de la muestra problema. Así mismo, aunque Cu(II) y Pb(II) no muestran valores tan grandes de estos parámetros es posible preveer que su extracción sea también importante. In(III) no es la excepción, y se encuentra entre los dos grupos anteriores con constantes de extracción de valor intermedio por lo que ha sido necesario optimizar las condiciones para evitar la saturación del extractante con los metales mayoritarios disminuyendo así la extracción de los analitos de interés.

Con el fin de simplificar el tratamiento, primeramente se estudió la recuperación de In(III) de una matriz con alto contenido en Zn(II). Así mismo, pese a que los equilibrios de distribución se alcanzan en tiempos extremadamente cortos (unos 3 min) el tiempo de agitación se mantuvo constante en 20 min.

La Fig. 7.1 muestra el porcentaje de extracción de In(III), en función de la concentración de Zn(II) presente en la muestra para ADG 0.15 M. Se observa como para valores de Zn >45 mM la extracción de In(III) es drástica-

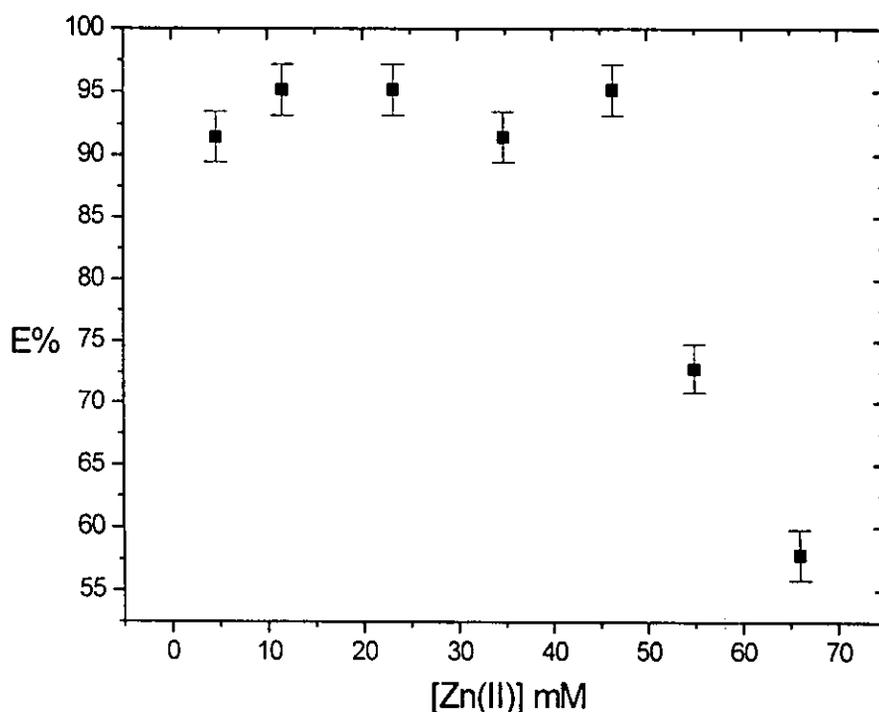


Fig. 7.1 Porcentajes de extracción de In (III) 0.07 mM en función de la concentración inicial de Zn(II) para ADOGEN 364 0.15 M en keroseno en medio HCl 3 M.

mente afectada, por lo que un aumento en la concentración de extractante es necesario para recuperar cuantitativamente a dicho metal de la solución problema. Cabe señalar también que para Zn(II) = 65 mM una tercera fase aparece en el sistema. Experimentos previos mostraron que esta fase aparece como una función de la relación metal: extractante para el medio de estudio.

Con el fin de evitar la formación de terceras fases se empleó como modificador alcohol sec-octílico dadas sus características anfífilas. Puesto que ensayos previos pusieron también de manifiesto que la extracción de In(III) se veía influenciada por la presencia del modificador, se llevó a cabo un estudio de esta variable. En la Figura 7.2 se muestra el porcentaje de extracción de In(III) 0.07 mM en presencia de Zn(II) 0.05 M. Experimentalmente

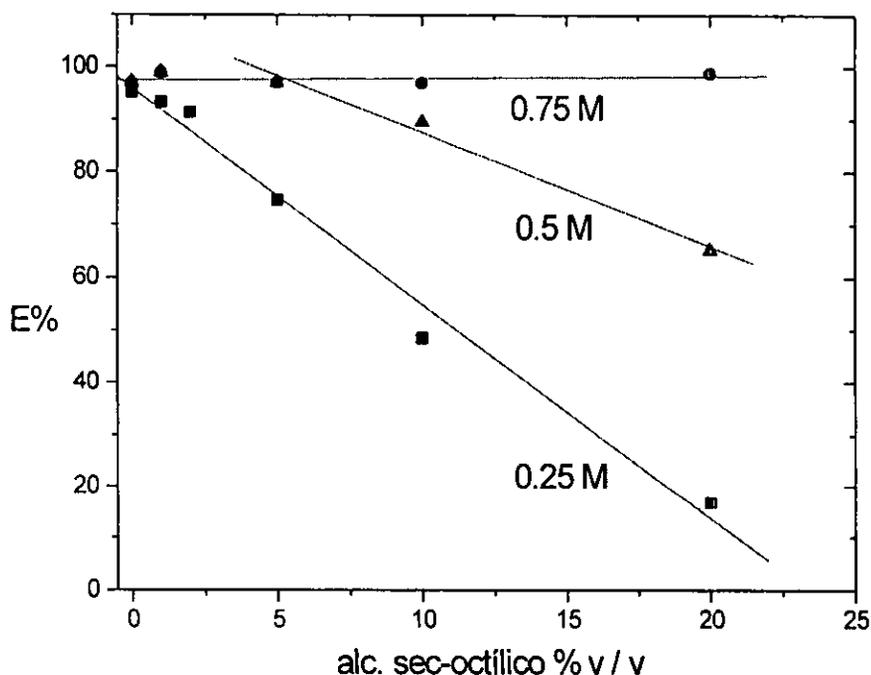


Fig. 7.2. Porcentaje de extracción de In(III) 0.07 mM en presencia de Zn(II) 0.05 M en función de cantidades variables de modificador de fases para diferentes concentraciones de ADOGEN 364 en n-heptano.\*

se observa que es necesario al menos un 5% v/v de modificador para evitar la formación de la tercera fase. De acuerdo con el gráfico, para concentraciones de extractante de 0.75 M el incremento en la concentración de modificador (hasta un 20% v/v) no influye en el porcentaje de extracción de In(III).

\* Los motivos del empleo de n-heptano en lugar de keroseno no serán claros sino hasta el final de la segunda parte de la Tesis. Sin embargo, los experimentos demostraron que no existen cambios significativos entre ambos disolventes para la extracción de los cationes metálicos .

La Fig. 7.3 muestra los porcentajes de extracción de In(III) y Zn(II), en función de la concentración de Zn(II) inicial para ADOGEN 0.5 M en presencia de 5 % v/v de modificador. Cual se esperaba, se observa una extracción muy cuantitativa de ambos cationes en todo el intervalo de concentraciones estudiado. Experimentalmente se observó la aparición de una tercera fase para  $Zn > \text{aprox. } 55 \text{ mM}$ .

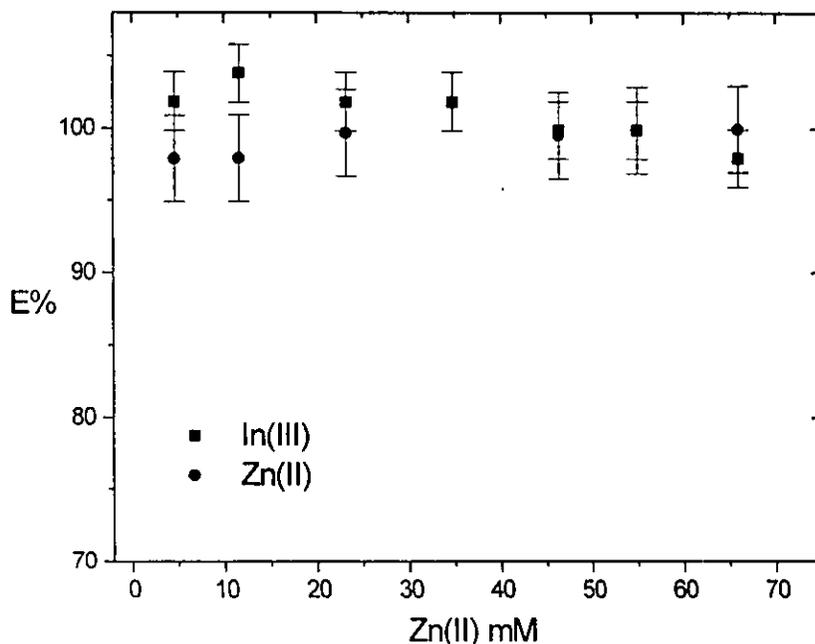


Fig 7.3. Porcentajes de extracción de In (III) 0.07 mM y de Zn(II) en función de la concentración inicial de este último para ADOGEN 0.5 M y 5% v/v alcohol sec-octílico en n-heptano en medio HCl 3 M.

De acuerdo con los resultados anteriores se decidió efectuar los siguientes experimentos utilizando al extractante en concentración de 0.75 M en presencia de 10% de modificador con el fin de evitar cualquier eventualidad en el tratado de la muestra problema por posibles variaciones en la concentración de las especies presentes. Cabe mencionarse que la extracción de Ga(III) en las condiciones experimentales propuestas resultó, cual se esperaba, altamente efectiva con rendimientos de extracción superiores al

99%. Finalmente se realizaron experimentos de extracción multicomponente (por triplicado) determinándose la composición de la disolución acuosa reportada en el diagrama 7.8. No se observó formación de terceras fases y la separación de fases fue extremadamente rápida. El tiempo de agitación se mantuvo en 20 min.

### **7.3.2 RE-EXTRACCIÓN DE In(III) Y Ga(III) DE DISOLUCIONES ORGÁNICAS DE ADOGEN 364**

Establecidas las condiciones de extracción se ensayaron diferentes soluciones de re-extracción en busca de medios altamente eficientes que no perturbaran en demasía los experimentos de extracción selectiva posteriores. Tras diferentes ensayos, se encontró que el medio más simple es la reextracción en agua pura donde es posible alcanzar recuperaciones del 80% de In(III) y casi el 90% de Ga(III) en una sola etapa (tiempo de agitación = 30 min). Además se observa que Cd(II) no es re-extraído y que aproximadamente el 30% del zinc inicial permanece en la fase orgánica. En el diagrama 7.8 se muestra la composición de la disolución tras efectuadas dos reextracciones sucesivas de la disolución orgánica de ADOGEN 364 producto de los ensayos referidos en la etapa anterior. Como se observa, en este medio es posible alcanzar recuperaciones cuantitativas para los dos analitos de interés. Dado que se esperaba también la re-extracción de ácido clorhídrico, se midió el pH de estas disoluciones, adquiriendo éste un valor entre 1 y 1.5. Este dato a su vez evidencía la cantidad de cloruros presentes en la muestra. Por último se señalará que la presencia del modificador de fases impidió la formación de emulsiones y/o terceras fases, aunque es posible observar tras la segunda re-extracción la formación de velos entre las fases. Además el tiempo requerido para la separación de fases se incrementa notablemente respecto al tiempo necesario durante la extracción. En general, las disoluciones orgánicas y acuosas no se separaron sino hasta después de un período aproximado de 12-18 horas.

### 7.3.3 EXTRACCIÓN LÍQUIDO-LÍQUIDO DE Fe(III) POR LIX 984 EN MEDIO DE HCl 0.1 M

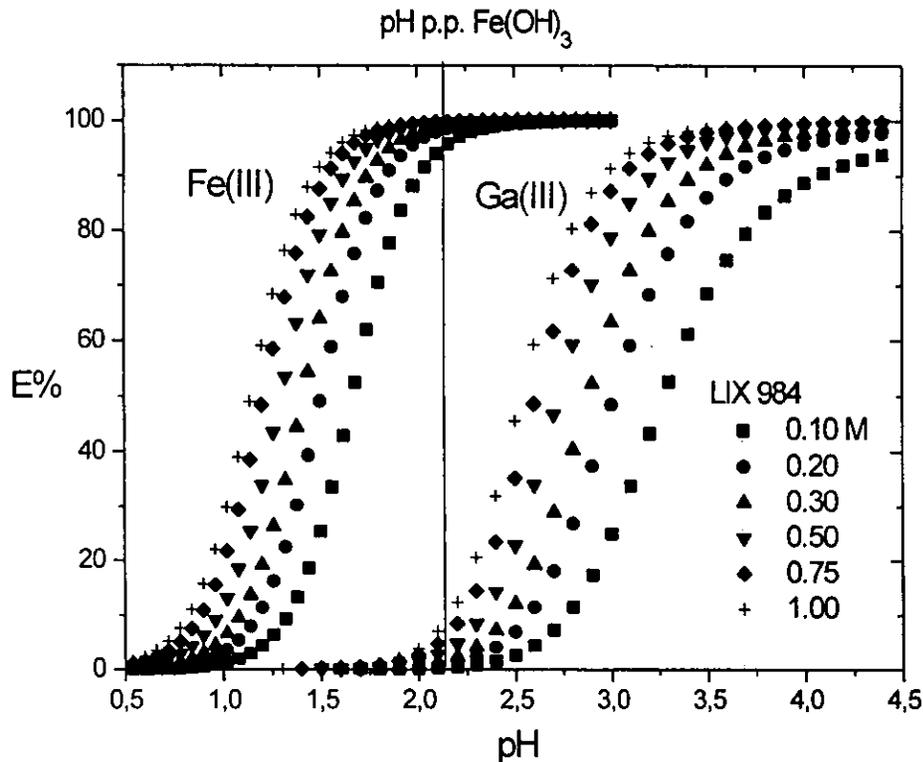


Fig. 7.4. Porcentajes de extracción de Fe(III) 1 mM y Ga(III) 0.1 mM en función del pH a varias concentraciones de LIX 984 en n-heptano. La línea indica el pH de inicio de precipitación del hidróxido férrico.  $[\text{NO}_3^-] = 0.05 \text{ M}$  y  $[\text{Cl}^-] = 0.1 \text{ M}$

La separación selectiva de In(III) de la matriz problema podría efectuarse por CYANEX 272 (Tabla 5.1) de no encontrarse presente el interferente Fe(III). De aquí que su remoción preliminar sea necesaria. La separación de este elemento por la técnica de precipitación selectiva en función del pH presenta el inconveniente de que los analitos de interés, presentes en muy bajas concentraciones, corren el riesgo de quedar ocluidos dentro del precipitado de hidróxido férrico. Dado que ha sido reportado que en la separación de In(III) de Fe(III) por D2EHPA en medio de sulfatos puede obtenerse selectividad cinética dadas las distintas velocidades de reextracción

de estos elementos<sup>†</sup> se llevó a cabo un estudio para verificar si nuestro sistema posee dicho comportamiento. Se observó que en el intervalo de tiempo de 20 s a aprox. 2 min, Fe(III) es reextraído en un 70% y alcanza un 80% en un período de 15 min (50 ppm iniciales). De esta forma, tal selectividad cinética no es tan favorable con CYANEX 272.

Sin embargo, como se aprecia en la Fig. 6.1 el uso de LIX 984 parece apropiado para la remoción de Fe(III) pues existe un intervalo de pH en donde In(III) no es extraído y, con el control apropiado, podría evitarse la extracción de Ga(III).

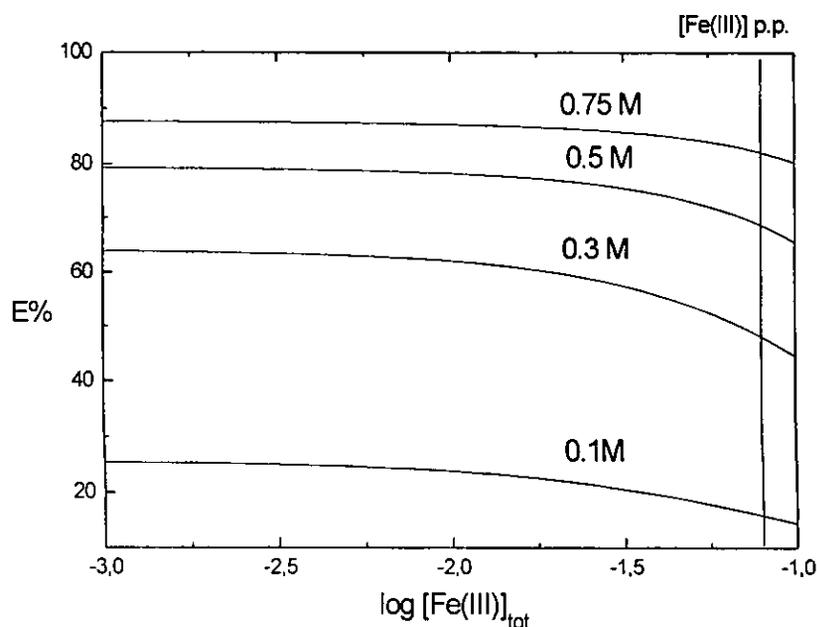


Fig. 7.5. Porcentajes de extracción de Fe(III) en función de su concentración total en fase acuosa a pH= 1.5 y diferentes concentraciones de LIX 984 en n-heptano. La línea indica la concentración de hierro de inicio de precipitación de su hidróxido.

<sup>†</sup> Shuqi Yu and Jiayong Chen. Hydrometallurgy, 22 (1989):267-72. También consultar: Ballinas Casarrubias, M.L. Tesis de Maestría. Facultad de Química, UNAM. México, D. F. 1998. pp.32.

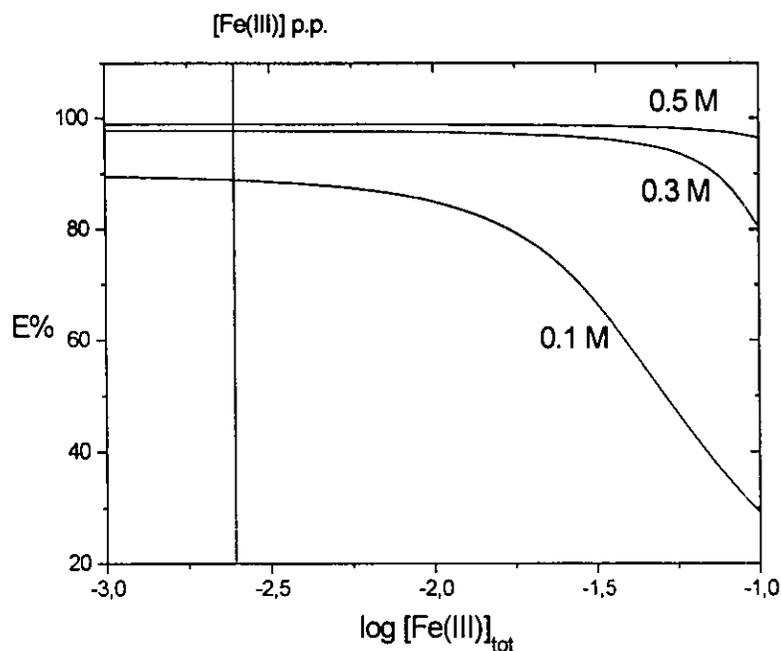


Fig. 7.6. Porcentajes de extracción de Fe(III) en función de su concentración total en fase acuosa a pH= 2.0 y diferentes concentraciones de LIX 984 en n-heptano. La línea indica la concentración de hierro de inicio de precipitación de su hidróxido.

Dado que la matriz de donde se piensa extraer al Fe(III) puede contener cantidades variables de este elemento, el pH de inicio de precipitación del hidróxido correspondiente puede verse modificado al indicado en la Fig 7.4 ( $pK_s = 38.6$ ). Con el fin de apreciar más este hecho se presentan en las Figs 7.5 y 7.6 los rendimientos de extracción en función de la concentración de Fe(III) a dos diferentes valores de pH y se indica la concentración de metal necesaria para la precipitación del hidróxido. Se observa que a pH= 2.0 el intervalo de concentraciones de metal en disolución es inferior respecto a pH =1.5, aunque a este último valor los rendimientos de extracción para una concentración fija de extractante son menores respecto al primero. De esta forma, con el fin de evitar la precipitación del hidróxido y mantener un buen margen de seguridad se considera recomendable realizar la separación a pH= 1.5 aunque sea necesario realizar dos extracciones sucesivas para la remoción cuantitativa del interferente. En esta forma, realizando los experimentos de extracción en la disolución del apartado anterior en este valor de pH y

empleando una concentración de LIX de 0.75 M con un tiempo de agitación de 50 min, se obtuvieron los resultados mostrados en el diagrama 5.8. Cabe señalarse que al momento de ajustar el pH para estos experimentos apenas hizo falta la adición de pequeñas cantidades de ácido nítrico, pues el pH de las disoluciones de re-extracción de ADOGEN estaba muy cerca del valor deseado.

Como se observa en el diagrama 7.8, la remoción de Fe(III) y Cu(II) es altamente efectiva y las cantidades presentes de Ga(III) e In(III) permanecen sin alteración.

#### **7.3.4 EXTRACCIÓN LÍQUIDO-LÍQUIDO DE In(III) POR CYANEX 272**

Una vez desprovista de Fe(III) la matriz, se procedió al empleo de CYANEX 272 para la separación de In(III). Con el fin de evitar el arrastre de Ga(III) y Zn(II) se eligió un valor de pH de 1.1 para una concentración de CYANEX de 0.1 M (ver Tabla 5.1). En el diagrama 7.8 se muestra la composición de la disolución tras esta extracción. Como se aprecia, y tal cual se esperaba, In(III) es por completo removido, mientras que Ga(III) no es extraído y alrededor del 18% del Zn(II) presente sí lo es. En este punto hay que hacer hincapié en que las predicciones de extracción están basadas en experimentos en los que la proporción relativa de los diferentes metales es la misma (Cap. 5). Esta discrepancia en el comportamiento de zinc entre el rendimiento de extracción encontrado y el esperado quizás pudiera explicarse si se caracterizaran los fenómenos de extracción de Zn(II) cuando su concentración es alta. Una vez así separado el analito, se procedió a su recuperación final mediante tratamiento de la fase orgánica con HCl 1.0 M. La re-extracción en estas condiciones tuvo una cuantitatividad del 82%.

#### **7.3.5 EXTRACCIÓN LÍQUIDO-LÍQUIDO DE Ga(III) POR LIX 984**

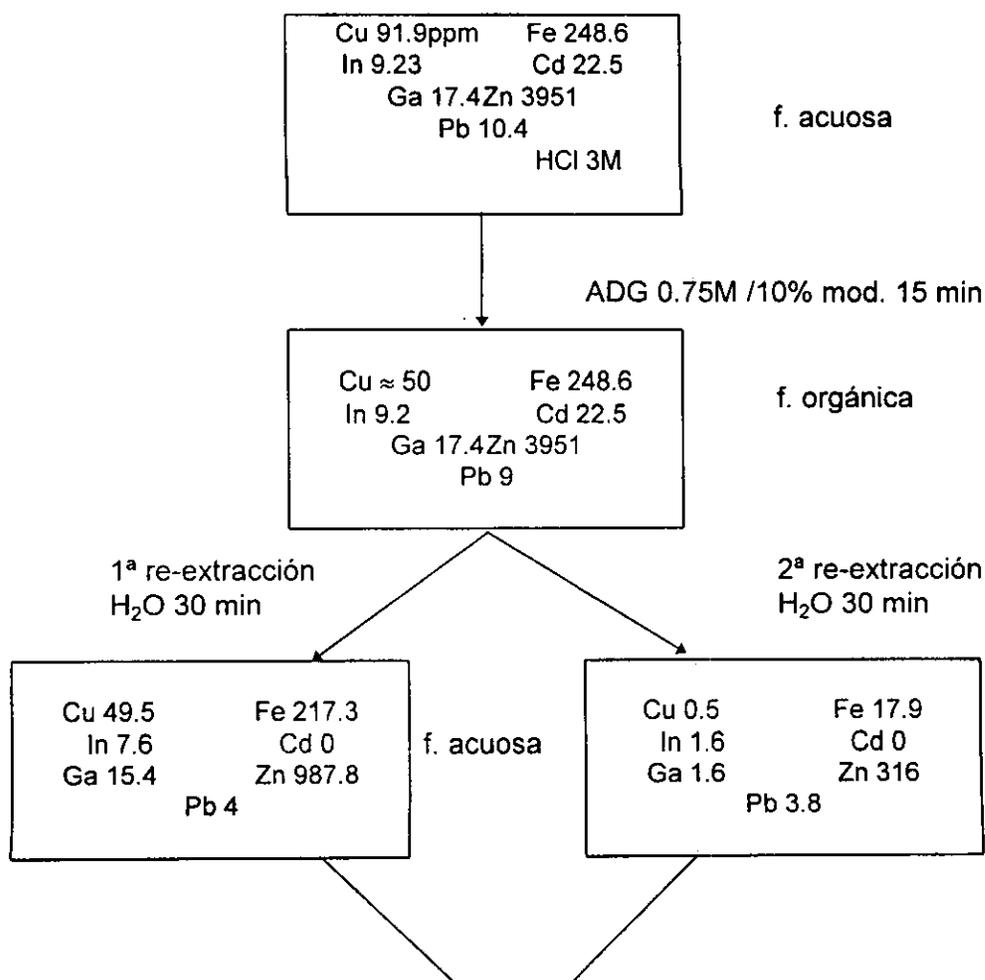
La separación de Ga(III) de Zn(II) es posible con el empleo de LIX 984 a un valor propicio de pH dado el amplio intervalo de separación disponible que

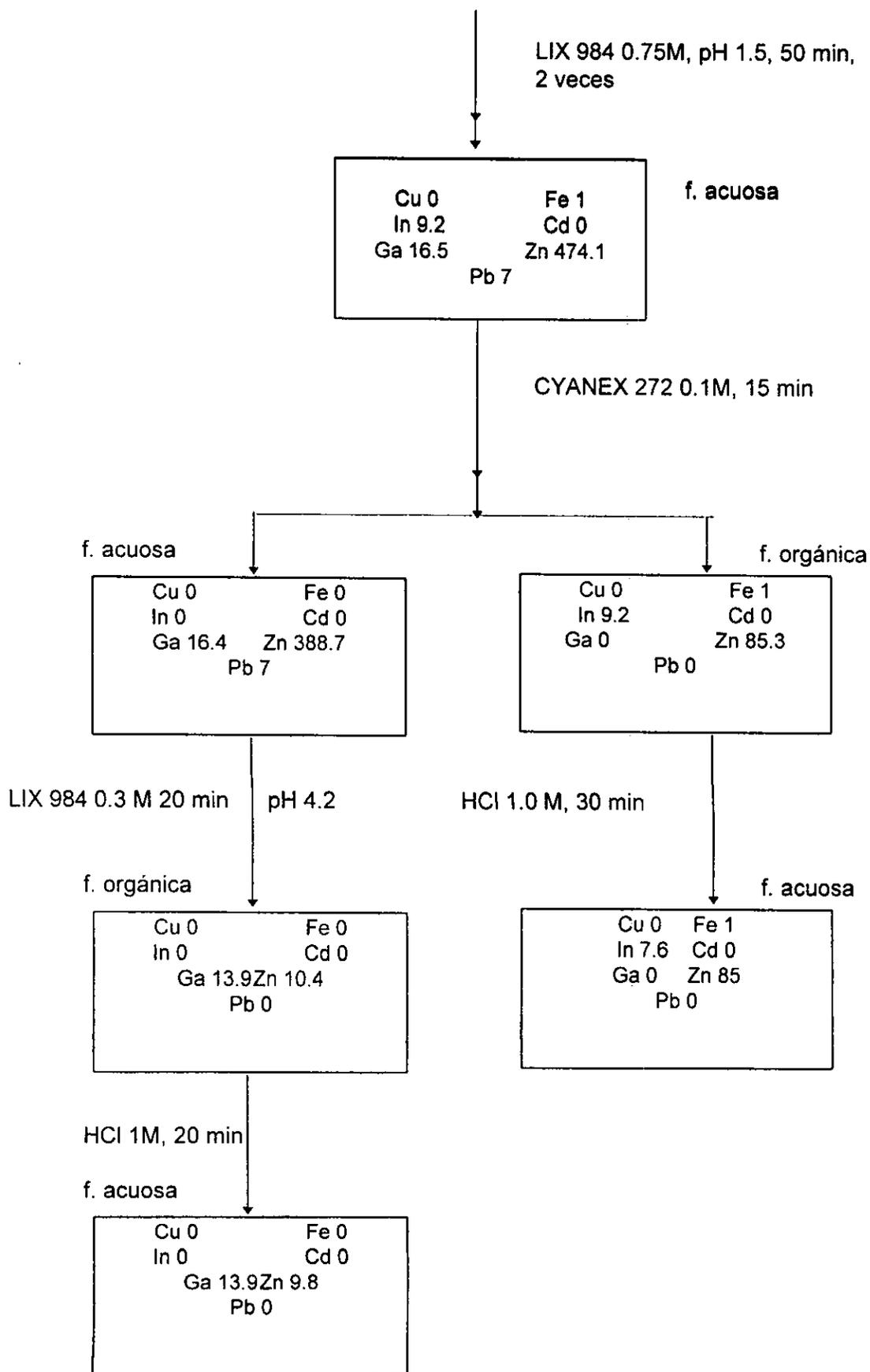
ofrece esta variable (ver Fig. 6.1). Se realizaron experimentos previos en los que la conc. de Zn(II) fue de 0.07 M y la de Ga de 17 ppm, y mediante ajuste del pH a 3.4 con adición de sulfato de amonio hasta concentración de 0.05M, y una concentración de extractante de 0.3 M, se obtuvo la extracción de Ga(III) en el orden del 80% sin extraer más allá del 3 % de Zn(II) en tan sólo 20 min de agitación.

Así, como paso final, a la disolución acuosa de la cual se recuperó al In(III), se le ajustó el pH a 4.2 como anteriormente fue descrito y la fase orgánica resultante se trató con HCl 1M para reextraer al Ga(III) con un rendimiento del 80%.

En la siguiente figura se muestra el diagrama completo de la separación.

Fig. 7.8 Diagrama de flujo para la separación por extracción líquido-líquido de In(III) y Ga(III) de matrices que contienen Zn(II), Fe(III), Pb(II), Cd(II) y Cu(II) en medio de HCl 3M .





## 7.4 CONCLUSIONES

La recuperación de In(III) y Ga(III) a nivel de trazas de una matriz con alto contenido en Zn(II) y Fe(III), con Pb(II), Cd(II) y Cu(II) presentes en una muestra de composición que emula los licores de lixiviación de esfalerita en medio de HCl 3 M, pudo efectuarse satisfactoriamente mediante el empleo sucesivo de los extractantes comerciales ADOGEN 364, LIX 984 y CYANEX 272. Los porcentajes de recuperación alcanzados según el proceso descrito en el diagrama 7.8 son próximos al 80%. Estos rendimientos aún pueden mejorarse empleando otras condiciones de reextracción en las últimas etapas del proceso de recuperación. Hace falta, sin embargo, mejorar las condiciones para eliminar las impurezas de zinc en las muestras de In(III) y Ga(III) finales. A lo largo del proceso de separación propuesto, el acondicionamiento de las disoluciones necesario para efectuar las extracciones fue mínimo. Sólo la adición de ácido nítrico, sosa y sulfato de amonio es necesaria. Uno de los mayores inconvenientes encontrado es la remoción previa de Fe(III) antes de la separación de In(III) por CYANEX, pues según la cantidad de esta Fe(III) presente habrían de efectuarse el número de extracciones necesarias para su separación.

El tiempo requerido para la separación de fases, los problemas de emulsificación y uso de modificadores, la dificultad en el escalamiento del proceso y los problemas de contaminación aunados, hacen necesario el uso de otras técnicas de extracción por disolventes que no presenten tales inconvenientes. En estos términos, la extracción con el empleo de membranas merece especial atención.

En la segunda parte de la tesis (capítulos 8-10) se realiza esta evaluación sobre algunas de las etapas descritas en esta primera parte y al final se concluye sobre la posibilidad, ventajas, desventajas y condiciones de su empleo.

## 7.5 ANEXO. DIAGRAMAS DE SOLUBILIDAD CONDICIONAL DE LOS PRECIPITADOS DE SULFUROS Y DIAGRAMAS DE ABUNDANCIA RELATIVA DE ESPECIES EN FUNCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE SULFATOS, EN MEDIO DE HCl 3M

Dado que la disolución problema inicial fue elaborada a partir de las sales de cloruro de los respectivos cationes metálicos, en la muestra real se esperarían como principales aniones interferentes sulfuro y sulfato. El primero es capaz de formar precipitados con algunos de los metales bajo estudio, pero según los diagramas de solubilidad en estos medios, mostrados en la Fig. 7.9, el único problema es causado por la precipitación del sulfuro de cobre a bajas concentraciones del anión y la del sulfuro de zinc a concentraciones muy altas. La presencia de sulfatos no debe ser tampoco importante en la extracción de los metales pues este ligante no forma complejos importantes con la mayoría de ellos. Como se evidencia en las Figs. 7.10-7.15, los complejos cloruro siempre son más importantes en el medio bajo estudio.

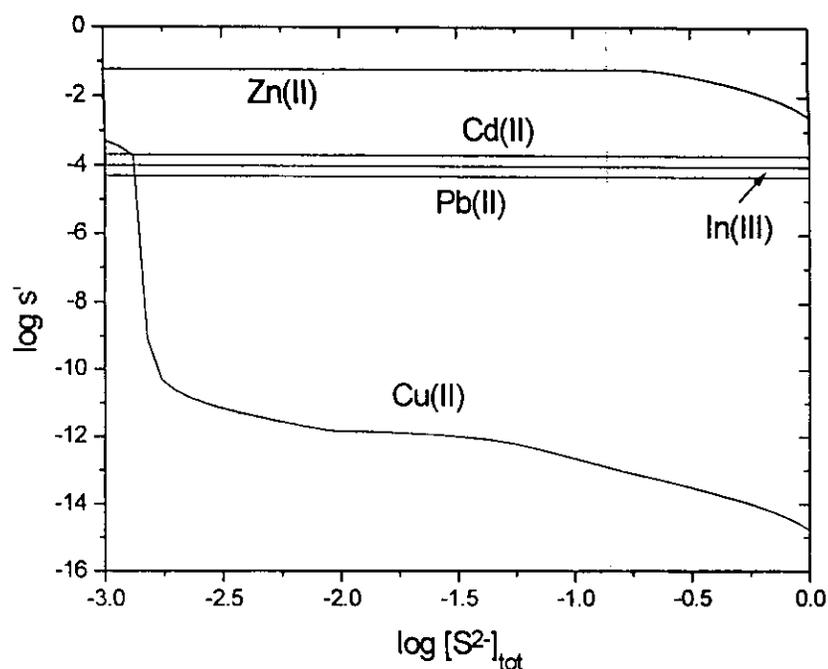


Fig. 7.9 Diagrama de solubilidad condicional de los precipitados sulfuro en medio de HCl 3M para  $[Zn(II)]_{tot}=60$  mM,  $[Cd(II)]_{tot}=0.2$  mM,  $[In(III)]_{tot}=0.1$  mM,  $[Pb(II)]_{tot}=50$   $\mu$ M y  $[Cu(II)]_{tot}=1.5$  mM. Los valores de constantes empleados se reportan en la Tabla 7.1.

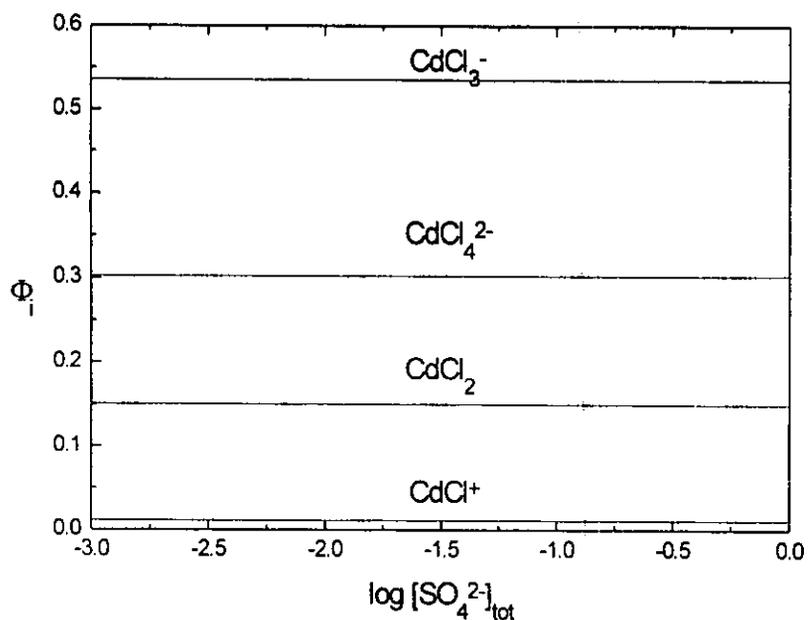


Fig. 7.10. Diagrama de abundancia relativa de especies en función de la concentración total de sulfatos en medio de HCl 3M para  $[Cd(II)]_{tot}=0.2$  mM. Los valores de constantes empleados se reportan en la Tabla 7.1.

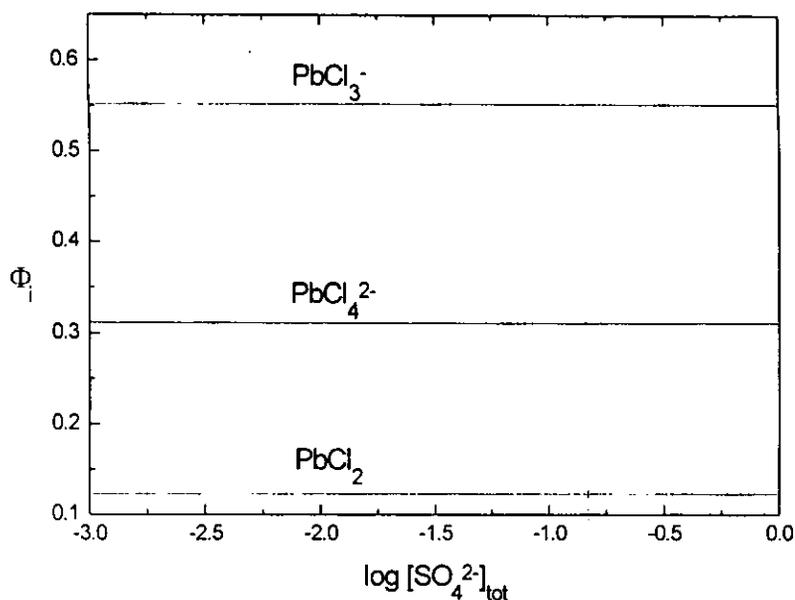


Fig. 7.11. Diagrama de abundancia relativa de especies en función de la concentración total de sulfatos en medio de HCl 3M para  $[Pb(II)]_{tot}=50$   $\mu$ M. Los valores de constantes empleados se reportan en la Tabla 7.1.

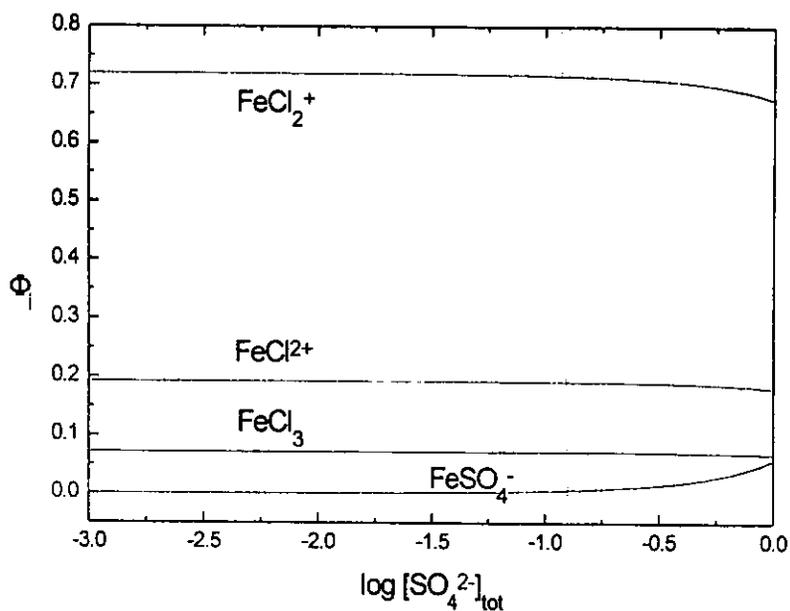


Fig. 7.12. Diagrama de abundancia relativa de especies en función de la concentración total de sulfatos en medio de HCl 3M para  $[\text{Fe(III)}]_{\text{tot}}=4.5$  mM. Los valores de constantes empleados se reportan en la Tabla 7.1.

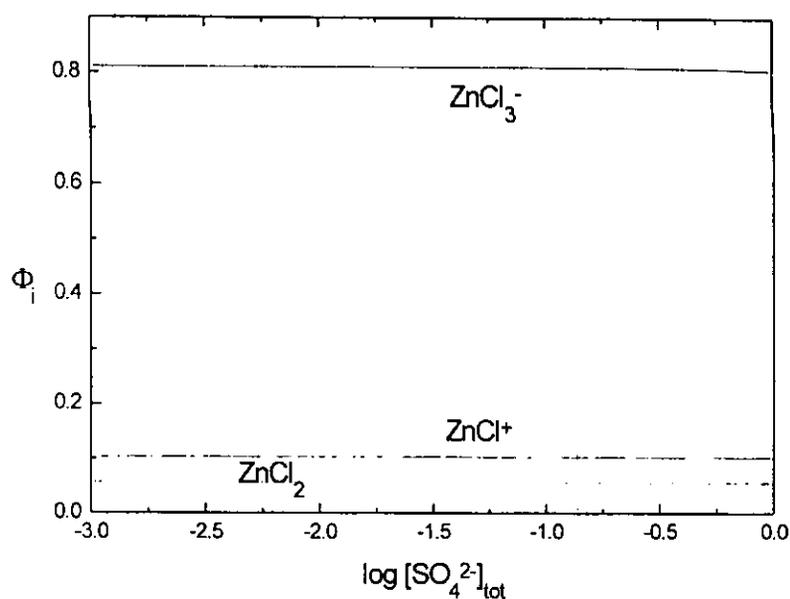


Fig. 7.13. Diagrama de abundancia relativa de especies en función de la concentración total de sulfatos en medio de HCl 3M para  $[\text{Zn(II)}]_{\text{tot}}=60$  mM. Los valores de constantes empleados se reportan en la Tabla 7.1.

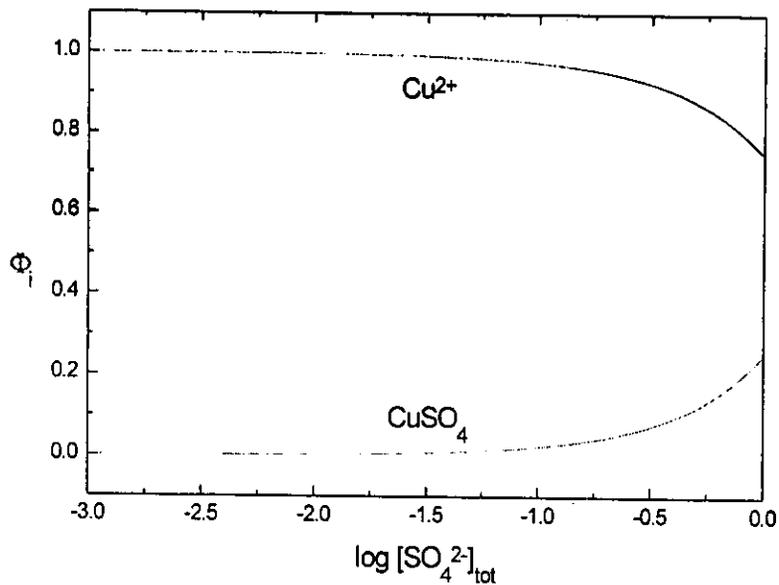


Fig. 7.14. Diagrama de abundancia relativa de especies en función de la concentración total de sulfatos en medio de HCl 3M para  $[Cu(II)]_{tot}=1.5$  mM. Los valores de constantes empleados se reportan en la Tabla 7.1.

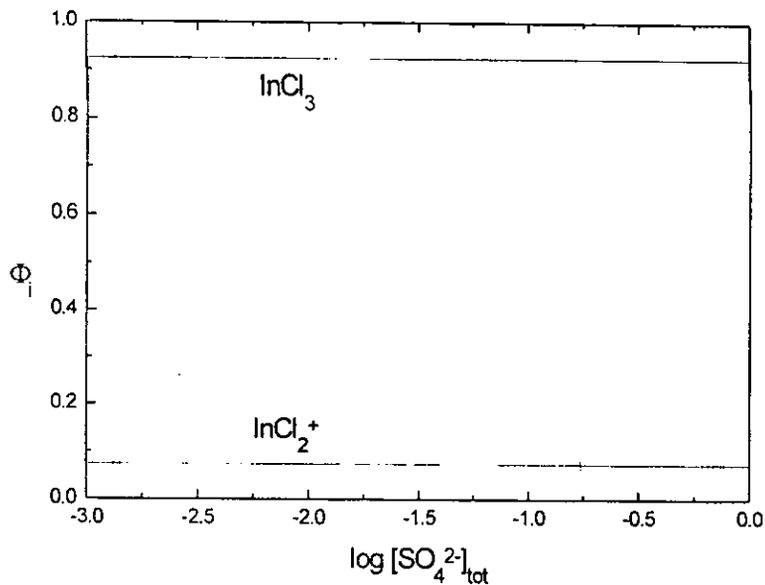


Fig. 7.15. Diagrama de abundancia relativa de especies en función de la concentración total de sulfatos en medio de HCl 3M para  $[In(III)]_{tot}=0.1$  mM. Los valores de constantes empleados se reportan en la Tabla 7.1.

Tabla 7.1. Valores de constantes empleados para la elaboración de las Figs. 7-9 a 7.15.

especie	log $\beta$	$\mu$	ref	especie	log $\beta$	$\mu$	ref
$\text{HSO}_4^-$	1.1000	1	A	$\text{CdCl}_2$	2.2000	3	B
$\text{CdSO}_4$	0.9500	1	A	$\text{CdCl}_3^-$	2.3000	3	B
$\text{Cd}(\text{SO}_4)_2^{2-}$	1.6000	1	A	$\text{CdCl}_4^{2-}$	1.6000	3	B
$\text{Cd}(\text{SO}_4)_3^{4-}$	1.8000	1	A	$\text{PbCl}^+$	1.1700	3	B
$\text{Cd}(\text{SO}_4)_4^{6-}$	1.0000	1	A	$\text{PbCl}_2$	1.7000	3	B
$\text{PbSO}_4$	0.7400	1	A	$\text{PbCl}_3^-$	1.9000	3	B
$\text{Pb}(\text{SO}_4)_2^{2-}$	1.9900	1	A	$\text{PbCl}_4^{2-}$	1.2000	3	B
$\text{FeSO}_4^+$	2.0200	1	A	$\text{InCl}^{2+}$	2.5800	3	B
$\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$	2.1100	1	A	$\text{InCl}_2^+$	3.8400	3	B
$\text{ZnSO}_4$	0.8900	1	A	$\text{InCl}_3$	4.2000	3	B
$\text{Zn}(\text{SO}_4)_2^{2-}$	1.2000	1	A	$\text{FeCl}^{2+}$	0.6300	1	A
$\text{Zn}(\text{SO}_4)_3^{4-}$	1.7000	1	A	$\text{FeCl}_2^+$	0.7500	1	A
$\text{CuSO}_4$	0.9500	1	A	$\text{FeCl}_3$	-0.7000	1	A
$\text{InSO}_4^+$	1.8500	1	A	$\text{HS}$	12.6000	0.1	A
$\text{In}(\text{SO}_4)_2^-$	2.6000	1	A	$\text{H}_2\text{S}$	19.5000	0.1	A
$\text{In}(\text{SO}_4)_3^{3-}$	3.0000	1	A	$\text{CdS (s)}$	25.3000	0.1	A
$\text{ZnCl}^+$	0.1100	1	A	$\text{CuS (s)}$	34.4000	0.1	A
$\text{ZnCl}_2$	-0.6000	1	A	$\text{PbS (s)}$	25.8000	0.1	A
$\text{ZnCl}_3^-$	0.1000	1	A	$\text{ZnS (s) esfalerita}$	23.8000	0	A
$\text{CdCl}^+$	1.5400	3	B	$\text{In}_2\text{S}_3 \text{ (s)}$	69.4000	0	A

A) Martell, A.E. and Smith, R.M. Critical Stability Constants. Vol. 4: Inorganic Complexes. Plenum Press, New York, USA, 1974.

B) Kotrlý, S. and Sucha, L. Handbook of Chemical Equilibria in Analytical Chemistry. Ellis Horwood Limited, New York, USA, 1985.

**MEMBRANAS LÍQUIDAS**

**SOPORTADAS**

## **8 PERMEACIÓN MULTICATIÓNICA COMPETITIVA A TRAVÉS DE UNA MLS CON EL ACARREADOR ADOGEN 364 DISUELTO EN KEROSENO A PARTIR DE MEDIO HCl 3 M**

### **RESUMEN**

El fenómeno de emigración de  $\text{In(III)}$  en presencia de cationes interferentes es analizado con base en un modelo teórico propuesto. El modelo, del tipo al reportado por Danesi, tiene su base en el transporte por acarreadores específicos de ADOGEN 364 que compiten por los diferentes substratos de acuerdo a su concentración y constantes de formación de los respectivos complejos. Así mismo se contempla en la descripción la influencia del transporte facilitado de HCl - fuerza directriz- en el transporte de los iones. Las diferencias de comportamiento observadas entre las disoluciones mono y multicomponente son atribuidas a los distintos valores de los coeficientes de difusión de las especies metálicas en la disolución de alimentación y fenómenos de saturación interfacial. Se reportan valores de parámetros químico-difusionales asociados al flujo de los cationes metálicos.

### **8.1 INTRODUCCIÓN**

En la literatura han sido reportadas evaluaciones del transporte competitivo en experimentos de emigración de cationes a través de membranas basados en diferentes aproximaciones: a partir de datos de propiedades termodinámicas para la interacción metal-acarreador (1), relaciones de constantes aparentes deducidas de modelos de inhibición tipo Michaelis-Menten (2), ecuaciones de transporte que no asumen ningún acoplamiento entre los flujos de cationes (3, 4) y ecuaciones que asumen acoplamiento entre ellos (5,

6). Diversas descripciones matemáticas del transporte acoplado han sido verificadas experimentalmente en los campos de la biología (7, 8), la ingeniería (9, 10) y la química (5, 6, 11-13). Por su parte, el fenómeno de emigración de In(III) de medios concentrados en HCl (2.2-4 M) usando como acarreador la triaquilamina comercial ADOGEN 364 disuelta en keroseno sobre una MLS fué estudiado con anterioridad con base en dos de estos modelos teóricos(14) sin abordar la problemática de separación del catión en mezclas multicomponentes. El estudio de los procesos de competencia entre diferentes sustratos en concentraciones diferentes se estableció así como uno de los objetivos específicos señalados como futuro tema de estudio (15). A su vez el desarrollo teórico de un modelo de transporte que permita la comprensión de estos fenómenos de competencia resulta de capital importancia si se desea poder prever comportamientos experimentales. Por otra parte en ningún momento del estudio efectuado con anterioridad se consideró la influencia de la fuerza directriz del proceso de emigración- el transporte facilitado de HCl a través de la membrana-. Es objetivo del presente capítulo analizar estas influencias en términos de modelos químicos sencillos que involucren el conocimiento que se tiene de los equilibrios de extracción envueltos y la evaluación de ciertos parámetros químico-difusionales asociados.

## 8.2 EXPERIMENTAL

### 8.2.1 Reactivos

ADOGEN 364 (ADG). Proporcionado por Witco, es una mezcla al 50% de aminas terciarias alifáticas de cadenas  $C_8$  y  $C_{10}$  con un peso molecular promedio de 390 y una densidad específica de 0.802.

$InCl_3$ ,  $FeCl_3$ ,  $GaCl_3$ ,  $CdCl_2$ ,  $CuCl_2$ ,  $ZnCl_2$  y  $PbCl_2$  (Merck, Fisher, Fluka ) R.A. Se prepararon disoluciones patrón de concentración  $0.01 \text{ mol/dm}^3$  por dilución de la cantidad apropiada del respectivo compuesto en el medio ácido de

interés. A partir de estas disoluciones se prepararon las de menor concentración en el medio ácido de estudio.

HCl Baker R.A. se usó como se recibe sin ningún tipo de purificación.

Keroseno. Producto industrial (PEMEX), se usó sin ningún tipo de purificación particular.

Las disoluciones de alimentación se prepararon llevando a volúmenes apropiados alícuotas de la disolución patrón de metal en el medio HCl de interés.

Las disoluciones de ADG en keroseno se prepararon por pesada empleando matraces volumétricos.

Como disolución de recuperación se empleó acetato de sodio (Baker, R.A.) en la misma concentración que el HCl de la disolución de alimentación.

Como soporte de las membranas líquidas se utilizaron membranas planas Millipore GVHP 04500 de 125 $\mu$ m de espesor y 75% de porosidad. El material que forma estas membranas es poli(difluoruro de vinilideno). El área de membrana que se utilizó en los cálculos corresponde al área efectiva, esto es, el producto del área de membrana en contacto con las disoluciones por la porosidad de la misma.

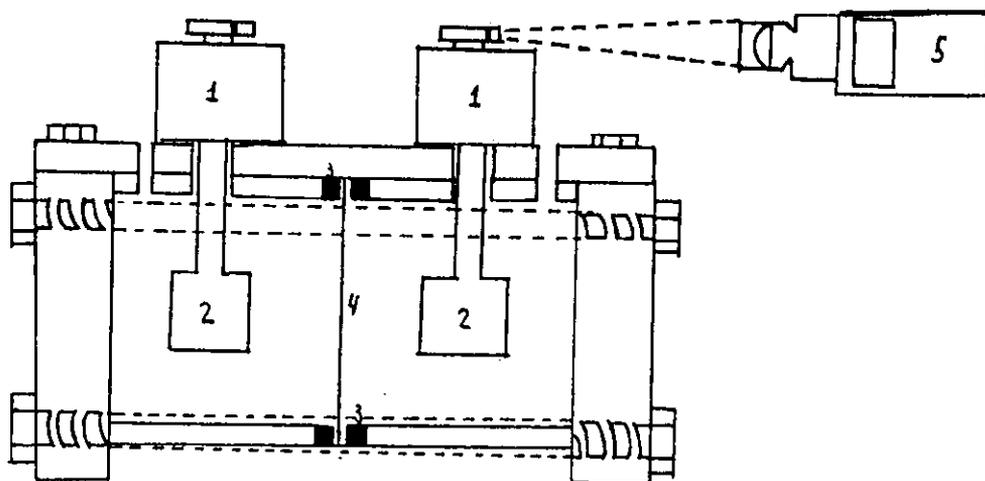
Las membranas líquidas se prepararon por impregnación de la película porosa con la disolución correspondiente de ADG.

La detección de los diferentes metales se llevó a cabo principalmente por F-AAS (Perkin Elmer 3100) aunque en algunos experimentos se utilizó ICP-AES (Jobin Yvon 24) utilizando las condiciones recomendadas por los fabricantes.

### 8.2.2 Procedimiento experimental

Los experimentos se realizaron con una celda (ver esquema) provista de una ventana circular donde se soporta la membrana que se encuentra separando los compartimentos que contienen a las disoluciones de alimentación y recuperación. La agitación se realiza en forma mecánica mediante un par de

motores situados en la parte superior de la celda. Los experimentos se realizaron empleando volúmenes iguales a 210 mL. La velocidad de agitación de las disoluciones se controló con el empleo de un tacómetro óptico Labcraft.



Esquema de la celda empleada para los experimentos de MLS. 1) motores eléctricos, 2) agitadores, 3) anillos para soporte de la membrana, 4) membrana, 5) tacómetro óptico

Primeramente se realizaron experimentos con el fin de determinar los parámetros químico-difusionales para caracterizar el transporte de  $\text{In(III)}$  de acuerdo con las ecuaciones que se desarrollan en la sección 8.3. Una vez hecho esto, se estudió la influencia de la presencia de otros cationes metálicos. Para ello se determinaron los parámetros característicos en disoluciones unicomponente tras lo cual se estudiaron mezclas multicomponente en concentraciones iguales de cada ion metálico y en exceso de alguno de ellos. El transporte de  $\text{HCl}$  y  $\text{NaCl}$  a lo largo de algunos experimentos también fue seguido. Algunos experimentos aislados se repitieron con el fin de determinar la reproducibilidad del experimento hallándose desviaciones inferiores al 5%.

### 8.3. TEORÍA

#### 8.3.1 TRANSPORTE DE In(III)

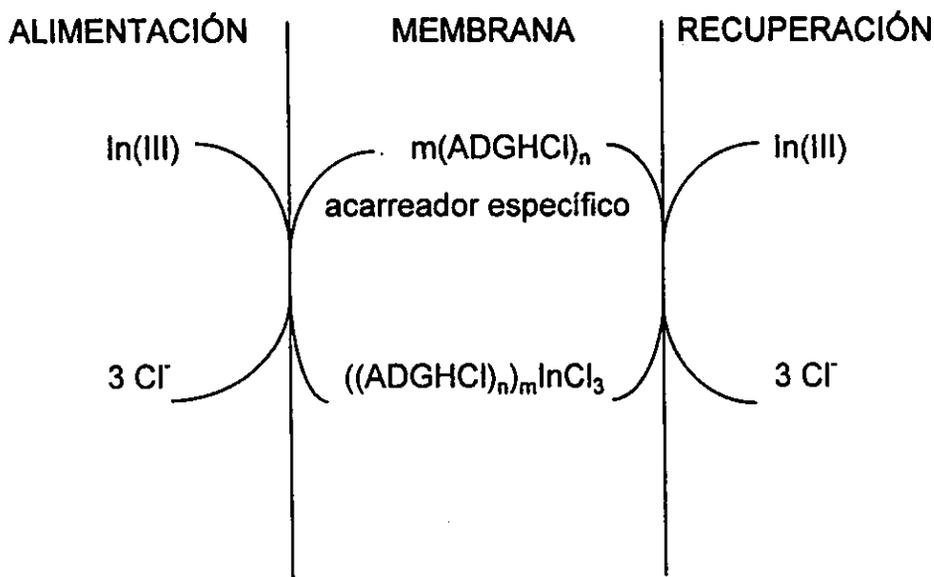
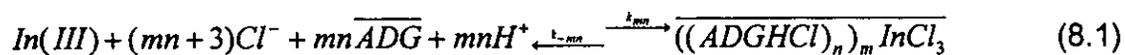
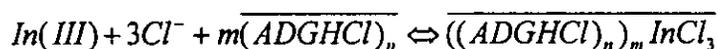


Figura 8.1. Transporte específico de In(III) por cada agregado de ADG en la membrana.

El equilibrio de extracción de In(III) a partir de medios concentrados en HCl (2.2-4 mol dm<sup>-3</sup>) cuando se emplea la trialquilamina comercial ADOGEN 364 (ADG) disuelta en keroseno como extractante, puede describirse por las siguientes ecuaciones:



+



en donde (m,n)=(1,1), (1,2) y (2,2) dependiendo de la concentración de ADG y el medio de HCl (16).

La respectiva constante global de equilibrio es igual a:

$$\beta_{mn} = \frac{\overline{[(ADGHCl)_n]_m InCl_3}_{if}}{[In(III)]_{if} [Cl^-]_{if}^{m+3} [ADG]_{if}^m [H^+]_{if}^m} = \frac{k_{mn}}{k_{-mn}} \quad (8.2)^1$$

La descripción cuantitativa del mecanismo de transporte facilitado requiere del conocimiento de los factores termodinámicos y cinéticos que describen el equilibrio de partición de In(III) entre una fase acuosa y una orgánica así como de los parámetros difusionales de las especies migrantes.

Entre las diversas descripciones matemáticas del transporte acoplado, el modelo fisicoquímico propuesto por Danesi y colaboradores (17) ha probado ser efectivo para la descripción cuantitativa del fenómeno de permeación de iones metálicos a través de MLS en condiciones en que la resistencia a la transferencia de masa se asume principalmente debido a la difusión de especies en la disolución de alimentación y reacción química y difusión de especies en la membrana.

Las siguientes ecuaciones describen el flujo en la disolución de alimentación ( $J_a$ ), el flujo interfacial de reacción ( $J_b$ ) y el flujo de especies a través de la membrana ( $J_o$ ) al asumir las siguientes consideraciones:

- el transporte de In(III) ocurre en condiciones de estado estacionario
- la cinética de reacción química sobre la membrana durante la extracción es de tipo elemental (ver simbología al inicio de la tesis):

$$J_a = \frac{D_a}{d_a} ([In(III)] - [In(III)]_{if}) \quad (8.3)$$

$$J_b = \sum_{mn} k_{mn} [In(III)]_{if} \overline{[ADG]_{if}^m [H^+]_{if}^m [Cl^-]_{if}^{m+3}} - \sum_{mn} k_{-mn} \overline{[(ADGHCl)_n]_m InCl_3}_{if} \quad (8.4)$$

<sup>1</sup> En esta ecuación y las sucesivas los subíndices "if" e "is" especifican la interfase de alimentación (feed) y la interfase de recuperación (strip), respectivamente.

$$J_o = \sum_{mn} \frac{D_{o,mn} \varepsilon}{d_o} \left( \overline{[(ADGHCl)_n]_m InCl_3}_{if} - \overline{[(ADGHCl)_n]_m InCl_3}_{is} \right) \quad (8.5)$$

La solución de este sistema de ecuaciones para obtener el flujo total es compleja a menos que se realicen algunas aproximaciones. En el caso de la extracción de ácidos con aminas se ha asumido que el proceso de transferencia es debido exclusivamente a la participación de las especies monoméricas. Usualmente la contribución de las especies polimerizadas no es tomada en cuenta (18, 19)<sup>2</sup>. En lo sucesivo se considera que una especie única cualquiera que contiene In(III) participa en el proceso de transporte de dicho metal. Con esta aproximación las ecs (8.4) y (8.5) se reducen a:

$$J_b = k_{mn} \overline{ADG}^{mn}_{if} [H^+]^{mn}_{if} [Cl^-]^{mn+3}_{if} [In(III)]_{if} - k_{-mn} \overline{[(ADGHCl)_n]_m InCl_3}_{if} \quad (8.6)$$

$$J_o = \frac{D_{o,mn} \varepsilon}{d_o} \left( \overline{[(ADGHCl)_n]_m InCl_3}_{if} - \overline{[(ADGHCl)_n]_m InCl_3}_{is} \right) \quad (8.7)$$

En condiciones de estado estacionario ( $J_a = J_b = J_o = J_{mn}$ ) y al usar las ecs (8.3), (8.6), (8.7) y asumir que el equilibrio de reextracción en la disolución de recuperación (8.1) se encuentra desplazado a la izquierda debido al muy bajo valor del coeficiente de distribución en dicho lado de la membrana impuesto por el valor de pH de la disolución de acetato de sodio (esto es,  $\overline{[(ADGHCl)_n]_m InCl_3}_{is} \approx 0$ ), se obtiene la siguiente expresión:

---

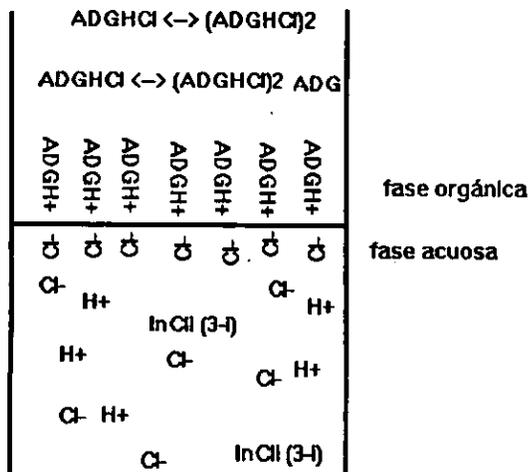
<sup>2</sup> En presencia de agua, los extractantes comerciales empleados en experimentos de extracción líquido-líquido pueden asociarse en una gran variedad de estructuras como micelas, micelas inversas, bicapas y microemulsiones. Las fuerzas intermoleculares que mantienen juntos a los agregados son del tipo de fuerzas de Van der Waals, interacciones hidrofóbicas, interacciones electrostáticas y enlaces de hidrógeno

que proporcionan a estos agregados propiedades fisicoquímicas de tipo fluido. En disolventes no polares la asociación del extractante se limita a la formación de complejos oligoméricos. En estos disolventes los extractantes en su forma no disociada se auto-asocian a través de enlaces de hidrógeno intermoleculares dando lugar a una suave transición entre monómeros  $\leftrightarrow$  dímeros  $\leftrightarrow$  trímeros, etc. Los compuestos ácidos organofosforados y los ácidos carboxílicos forman dímeros en alcanos, disolventes aromáticos simples y cloroalcanos. Las sales de las trialquilaminas y los cloruros cuaternarios de amonio forman dímeros y trímeros en disolventes secos. El nivel de asociación sin embargo puede incrementarse cuando agua, incluso en pequeñas cantidades, se añade a la fase orgánica. En estas disoluciones resulta así típica la formación de micelas inversas con un corazón acuoso (27).

En el caso de los haluros de amonio existen en general muy pocos datos en relación a sus diagramas de fases para sus mezclas con agua y disolvente orgánico que permitan visualizar las transiciones entre las diferentes estructuras que puedan formarse. Nuestro conocimiento de estos sistemas está más bien integrado a través de la descripción que se ha hecho de estos sistemas con base en sus capacidades de surfactantes catiónicos.

Dentro del período de 1973-1975 fueron publicados una gran cantidad de valores de concentración micelar crítica (CMC) para soluciones de surfactantes catiónicos en disolventes apolares determinados por diversos métodos. Sin embargo el uso del concepto de CMC cayó bajo intenso criticismo en vista de los bajos valores de números de agregación encontrados para estos surfactantes y la pobreza en el ajuste de los datos experimentales obtenidos al emplear equilibrios que contemplaban especies monómero-micelas. La mayoría de los investigadores en el campo se volvieron así al uso de modelos que involucraban una asociación progresiva del surfactante. Estos sistemas son ahora vistos como consistentes de monómeros y oligómeros (dímeros, trímeros, tetrámeros, etc.) todos presentes en niveles medibles. El concepto de CMC de la manera en que se emplea en las disoluciones acuosas de surfactantes no se aplica a los surfactantes catiónicos en disolventes apolares y ha sido substituido por la expresión "CMC operacional" que se refiere a aquella concentración en la cual existe un cambio en la pendiente de la propiedad que se mide. Estudios teóricos así mismo han confirmado este hecho. Se observa que la ausencia de interacciones hidrofóbicas conduce a una curva de distribución de tamaño tal que bajo todas las condiciones una gran cantidad de surfactante se encuentra presente en la forma de pequeños agregados en lugar de agregados mayores. Como resultado, el número de agregación es pequeño y cambia gradualmente con la concentración y la disolución no exhibe una CMC (28). En el caso de los carboxilatos de alquilamonio el cambio en las propiedades se explicó satisfactoriamente bien empleando ya sea un sólo modelo de equilibrio en donde el tamaño de la micela es un parámetro disponible o a través de un modelo de equilibrio múltiple donde se asume la formación de dímeros y especies mayores. Este segundo modelo fue preferido debido a que los datos por éste reportados eran consistentes con la presencia de micelas con alto número de agregación en las disoluciones más concentradas (29). La presencia de agua disuelta en el disolvente orgánico incrementa considerablemente el grado de asociación de los surfactantes catiónicos. Los resultados experimentales muestran que dicha solubilización de agua se encuentra determinada por el empaquetado del surfactante en el interfase agua-aceite, la polaridad del disolvente y el grado de penetración entre las cadenas alquilo del surfactante y la fuerza de las interacciones del grupo "cabeza" del surfactante y el contraion presente.

En relación a la adsorción interfacial entre disoluciones acuosas y disolventes orgánicos de las trialquilaminas y sus haluros y nitratos de trialquilamonio, Pizzinini y colaboradores (30) han mostrado cómo estas sales muestran una mayor actividad interfacial respecto a las aminas y que sólo la adsorción de especies monoméricas del extractante es responsable de dicha actividad. En el bulto de la disolución orgánica existe equilibrio entre monómeros y los agregados mayores de las sales de la amina. En esta forma, la reacción de extracción ocurre según la distribución de especies que se muestra a continuación:



Como se aprecia, los monómeros de haluro de la amina formados en la interfase membrana-disolución de alimentación tendrán consecuencias directas en el mecanismo de transporte de las especies metálicas a través de la disolución orgánica. Dado que las aminas sirven también de transportadores de ácido clorhídrico, éste puede emigrar a través de la membrana y dar lugar a la presencia de los equilibrios de dimerización en el bulto de esta fase. Sin embargo, Cianetti y Danesi (18) han mostrado cómo el transporte de ácido es bien explicado con la participación única de las especies monoméricas y la poca participación de las especies superiores fue explicada con base en las bajas difusividades de los agregados mayores. De manera análoga, en el transporte de In(III) la reacción interfacial de intercambio aniónico puede dar lugar a la formación de únicamente especies monoméricas las cuales podrían emigrar a través de la membrana en forma de un par de ión que en su trayecto podría estar solvatada por moléculas de aminas neutras unidas por interacciones moleculares débiles causadas por polarización instantánea. Por supuesto, la disolución de agua en el disolvente orgánico podría traer cambios importantes en este modelo. Sin embargo, el modelo de transporte que se presenta no se compromete con la naturaleza de las especies emigrantes y en esta forma sólo modificaciones ligeras en las escritura de las fórmulas son necesarias para reajustar el modelo.

$$J_{mn} = \frac{k_{mn} [In(III)] [\overline{ADG}]_{if}^{mn} [H^+]_{if}^{mn} [Cl^-]_{if}^{mn+3}}{1 + \frac{d_a}{D_a} k_{mn} [\overline{ADG}]_{if}^{mn} [H^+]_{if}^{mn} [Cl^-]_{if}^{mn+3} + k_{-mn} \frac{d_o}{D_{o,mn}} \epsilon} \quad (8.8)$$

Al dividir el numerador y denominador de la ec (8.8) por  $k_{mn}$  e introduciendo la ec (8.2):

$$J_{mn} = \frac{\beta_{mn} [In(III)] [\overline{ADG}]_{if}^{mn} [H^+]_{if}^{mn} [Cl^-]_{if}^{mn+3}}{1 / k_{-mn} + \frac{d_a}{D_a} \beta_{mn} [\overline{ADG}]_{if}^{mn} [H^+]_{if}^{mn} [Cl^-]_{if}^{mn+3} + \frac{d_o}{D_{o,mn}} \epsilon} \quad (8.9)$$

A partir de la ec (8.2) es posible definir el coeficiente de distribución asociado con el reparto de una sola especie de In(III) en la fase orgánica:

$$\mathcal{D}_{mn} = \frac{[(\overline{ADGHCl})_n]_{if}}{[In(III)]_{if}} = \beta_{mn} [\overline{ADG}]_{if}^{mn} [H^+]_{if}^{mn} [Cl^-]_{if}^{mn+3} \quad (8.10)$$

Si se definen los coeficientes de transferencia de masa en fase acuosa y orgánica por:

$$\Delta_a = \frac{d_a}{D_a} \quad \text{y} \quad \Delta_{o,mn} = \frac{d_o}{D_{o,mn}} \epsilon \quad (8.11)$$

se obtiene la ecuación (8.12),

$$J_{mn} = \frac{[In(III)] \mathcal{D}_{mn}}{1/k_{-mn} + \Delta_a \mathcal{D}_{mn} + \Delta_{o,mn}} \quad (8.12)$$

Dado que en el medio de HCl de estudio (2.2-4 mol dm<sup>-3</sup>) el acarreador ADG se encuentra presente en las formas ADGHCl y (ADGHCl)<sub>2</sub> (10) es posible escribir la expresión de balance de materia para cada agregado (acarreador específico) que participa en la extracción de In(III):

$$[\overline{ADGHCl}]_T = [\overline{ADGHCl}] + [\overline{(ADGHCl)InCl_3}] \quad (8.13)$$

$$[\overline{(ADGHCl)_2}]_T = [\overline{(ADGHCl)_2}] + [\overline{(ADGHCl)_2 InCl_3}] + 2[\overline{((ADGHCl)_2)_2 InCl_3}] \quad (8.14)$$

Estas ecuaciones pueden reescribirse como:

$$\frac{[\overline{ADGHCl}]_T}{[\overline{ADGHCl}]_T} = \Phi_1 = \frac{1}{1 + K'_{11} [In(III)]} \quad (8.15)$$

$$\frac{[\overline{(ADGHCl)_2}]_T}{[\overline{(ADGHCl)_2}]_T} = \Phi_2 = \frac{1}{1 + [In(III)](K'_{12} + 2K'_{22} [\overline{(ADGHCl)_2}])} \quad (8.16)$$

en donde

$$K'_{mn} = K_{mn} [Cl^-]^3 = \frac{[\overline{((ADGHCl)_n)_m InCl_3}]}{[\overline{(ADGHCl)_n}]^m [In(III)]} \quad (8.17)$$

En las ecs (8.15) y (8.16)  $\Phi_n$  (n=1, 2) representa la fracción de concentración libre de acarreador en relación a su concentración total para los diferentes agregados de ADG y HCl.

Al usar las ecs (8.15), (8.16) y (8.17), el coeficiente de distribución  $D_{mn}$  es igual a:

$$\mathcal{D}_{mn} = K'_{mn} [\overline{(ADGHCl)_n}]^m = K'_{mn} [\overline{(ADGHCl)_n}]_T^m \Phi_n^m \quad (8.18)$$

Si se introduce este resultado en la ec (8.12) se obtiene la siguiente expresión:

$$J_{mn} = \frac{[In(III)] K'_{mn} \overline{[(ADGHCl)]_n}^m \Phi_n^m}{1/k_{-mn} + \Delta_a K'_{mn} \overline{[(ADGHCl)]_n}^m \Phi_n^m + \Delta_{o,mn}} \quad (8.19)$$

La ecuación (8.19) relaciona el flujo debido a la migración de una especie de In(III) con la concentración del acarreador específico responsable del transporte en la membrana (Fig 8.1).

Sin embargo, si el proceso de transporte está determinado por la difusión de la especie más simple ( $m, n = 1, 1$  en la ecuación 8.1) en la membrana, pero la extracción interfacial de cualquiera de ellas:

$$J = J_{11} = \frac{[In(III)] \mathcal{D}}{1/k_{-11} + \Delta_a \mathcal{D} + \Delta_{o,11}} = P [In(III)] \quad (8.20)$$

en donde se ha sustituido el coeficiente de distribución global,  $\mathcal{D} = \sum \mathcal{D}_{mn}$ , y  $P$  es el coeficiente de permeabilidad definido por:

$$P = \frac{J}{[In(III)]} = \frac{\sum_{mn} K'_{mn} \overline{[(ADGHCl)]_n}^m \Phi_1}{1/k_{-11} + \Delta_a \sum_{mn} K'_{mn} \overline{[(ADGHCl)]_n}^m \Phi_1 + \Delta_{o,11}} \quad (8.21)$$

La ecuación (8.21) muestra cómo dependiendo del valor de  $\Phi_1$  el coeficiente de permeabilidad puede ser o no una función de la concentración de In(III) en la disolución de alimentación:

a) Si la concentración de In(III) es suficientemente baja  $\Phi_1 \approx 1$ , y la ec (8.21) puede ser integrada para dar:

$$\ln \frac{[In(III)]}{[In(III)]_0} = -\frac{Q}{V} Pt \quad (8.22)$$

En este caso un gráfico del  $\log \frac{[In(III)]}{[In(III)]_0}$  vs. tiempo es una línea recta con pendiente igual a  $-\frac{QP}{\ln 10 V}$ .

b) Por otra parte si la concentración de In(III) es suficientemente alta, de tal forma que el acarreador se encuentra principalmente en la forma del complejo metal-acarreador,  $\Phi_1 = f([In(III)])$  y la integración de la ec (8.21) dependerá de la forma explícita de  $\Phi_1$ . En condiciones en que el factor que determina el flujo es principalmente la difusión de la especie monomérica a través de la membrana, la ec (8.21) se reduce a:

$$P = \frac{D_{o,11}}{d_o} K'_{11} \overline{[(ADGHCl)]_T} \Phi_1 \quad (8.23)$$

Hay que notar cómo esta ecuación es el equivalente a la ecuación de Michealis-Menten pero en procesos de transporte sobre MLS y denota un fenómeno de saturación del flujo con respecto a la concentración de sustrato (14, 20).

Si se considera la extracción de diferentes especies en la fase orgánica de acuerdo con la ecuación (8.1) (i.e.  $\mathcal{D} = \sum \mathcal{D}_{mm}$ ) pero que sólo una especie difunde predominantemente a través de ella, la ec (8.20) puede expresarse como:

$$\frac{\mathcal{D}}{P} - \Delta_{o,11} = \frac{1}{k_{-11}} + \Delta_a \mathcal{D} \quad (8.24)$$

en donde  $P \approx P_{11}$ .

La evaluación de  $\Delta_a$  y  $k_{-11}$  a partir de la ec (8.24) puede realizarse si el valor de  $\Delta_{0,11}$  se conoce ya que un gráfico de  $D/P - \Delta_{0,11}$  vs.  $D$  debe ser una línea recta con pendiente igual a  $\Delta_a$  y ordenada de  $1/k_{-11}$ .

### 8.3.2 EQUILIBRIOS SIMULTÁNEOS DE EMIGRACIÓN COMPETITIVA

El análisis del efecto de la presencia de equilibrios de competencia de otros cationes por el acarreador ADG puede efectuarse fácilmente colocando términos adicionales a las ecs (8.13) y (8.14):

$$\overline{[ADGHCl]}_T = \overline{[ADGHCl]} + \overline{[(ADGHCl)InCl_3]} + \sum_i \overline{[(ADGHCl)Me_iCl_3]} \quad (8.25)$$

$$\begin{aligned} \overline{[(ADGHCl)_2]}_T &= \overline{[(ADGHCl)_2]} + \overline{[(ADGHCl)_2InCl_3]} + 2\overline{[(ADGHCl)_2)_2InCl_3]} \\ &+ \sum_i \overline{[(ADGHCl)_2Me_iCl_3]} + \dots \end{aligned} \quad (8.26)$$

en donde Me representa a cualquier otro catión metálico que pueda ser extraído por ADG formando especies análogas a las de In(III).

Al considerar sólo la especie monomérica de ADG la ec (8.15) se transforma en:

$$\Phi_1 = \frac{1}{1 + K_{11}^{In} [In(III)] + K_{11}^{Me1} [Me_1] + K_{11}^{Me2} [Me_2]} \quad (8.27)$$

que es el nuevo valor de  $\Phi_1$  para emplearse en la ec (8.21) o bien a altas concentraciones de In(III) en la ec (8.23) dando origen a una expresión reportada en la literatura (5).

### 8.3.3 EFECTO DE LA FUERZA DIRECTRIZ EN EL PROCESO DE EMIGRACIÓN DE CATIONES

La influencia del proceso de transporte de HCl a través de la membrana puede estudiarse de manera sencilla si se asume que dicho proceso también se encuentra gobernado por una ecuación de flujo que sigue el modelo de Danesi.(18, 19). De ser así, el flujo de protones a través de la membrana queda definido por cualesquiera de las siguientes relaciones:

$$J_{H^+} = \frac{\beta_1^{HCl} \overline{[ADG]} [H^+]}{1/k_{-11}^{HCl} + \beta_1^{HCl} \overline{[ADG]} \Delta_{a,H^+} + \Delta_{o,H^+}} \quad (8.28)$$

$$J_{H^+} = \frac{\overline{[ADGHCl]} [H^+]}{[H^+] / k_{-11}^{HCl} + \overline{[ADGHCl]} \Delta_{a,H^+} + \Delta_{o,H^+} [H^+]} \quad (8.29)$$

en donde

$$\beta_1^{HCl} = \beta_1 [Cl^-] = \frac{\overline{[ADGHCl]}}{\overline{[ADG]} [H^+]} \quad (8.30)$$

y se ha asumido la difusión preponderante del monómero ADGHCl. A partir de la ec (8.29):

$$\overline{[ADGHCl]} = \frac{J_{H^+} [H^+] (1/k_{-11}^{HCl} + \Delta_{o,H^+})}{[H^+] - J_{H^+} \Delta_{a,H^+}} \quad (8.31)$$

Este nuevo valor de concentración de monómero es el que debe ahora emplearse como  $\overline{[ADGHCl]}$  en las ecs (8.19), (8.21) o (8.23). Obsérvese cómo cuando  $J_{H^+} = 0$  entonces  $J_{in} = 0$ .

Además en condiciones en que  $J_{H^+}$  es pequeño:

$$\overline{[ADGHCl]} = \left(1/k_{-11}^{HCl} + \Delta_{o,H^+}\right) J_{H^+} \quad (8.32)$$

es decir, la concentración del acarreador específico - monómero de ADG- es directamente proporcional al flujo de protones.

Finalmente se concluye que el modelo de transporte de cationes empleado en el fenómeno de emigración de un sólo catión (ecs (8.12) y (8.21)) puede extenderse para la emigración competitiva de varios cationes efectuando modificaciones en el valor de  $\Phi_1$ , mientras que la influencia de la fuerza directriz del proceso de emigración puede evaluarse a partir de modificaciones en el valor de la concentración de acarreador específico del sustrato, esto es,  $[\overline{\text{ADGHCl}}]$ .

## 8.4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 8.4.1 EVALUACIÓN DE PARÁMETROS CINÉTICOS

En la Tabla 8.1 se reportan los valores de  $\Delta_a$ ,  $\Delta_{o,11}$ , y  $k_{,11}$  determinados a partir de la Fig 8.2 de acuerdo con la ec (8.24). Los valores de  $\Delta_{o,11}$  fueron obtenidos realizando experimentos a alta concentración de sustrato y aplicando la ec (8.23) tras obtener la pendiente del gráfico  $[\ln(\text{III})]$  vs. tiempo. Se observa cómo los valores de  $k_{,11}$  decrecen conforme al aumento en la concentración de HCl mientras que  $\Delta_a$  alcanza un valor máximo a concentración de 2.2 M. El aumento en el valor de  $\Delta_{o,11}$  podría deberse a cambios en la viscosidad del medio debido a la presencia de agregados mayores de ADG al aumentar la concentración del medio ácido (16).

**Tabla 8.1. Parámetros cinético-difusionales obtenidos para diferentes concentraciones de HCl**

HCl mol dm <sup>-3</sup>	$\Delta_a$ s m <sup>-1</sup>	$\Delta_{o,11}$ s m <sup>-1</sup> *	$k_{,11}$ s <sup>-1</sup> m
2.2	$(3.68 \pm 0.08) \times 10^4$	$(2.24 \pm 0.18) \times 10^2$	$(1.72 \pm 0.08) \times 10^{-5}$
3.0	$(3.19 \pm 0.06) \times 10^4$	$(10.10 \pm 1.41) \times 10^2$	$(0.92 \pm 0.06) \times 10^{-5}$
4.0	$(3.25 \pm 0.02) \times 10^4$	$(14.48 \pm 1.60) \times 10^2$	$(0.50 \pm 0.08) \times 10^{-5}$

\*ADG 0.150 mol dm<sup>-3</sup>

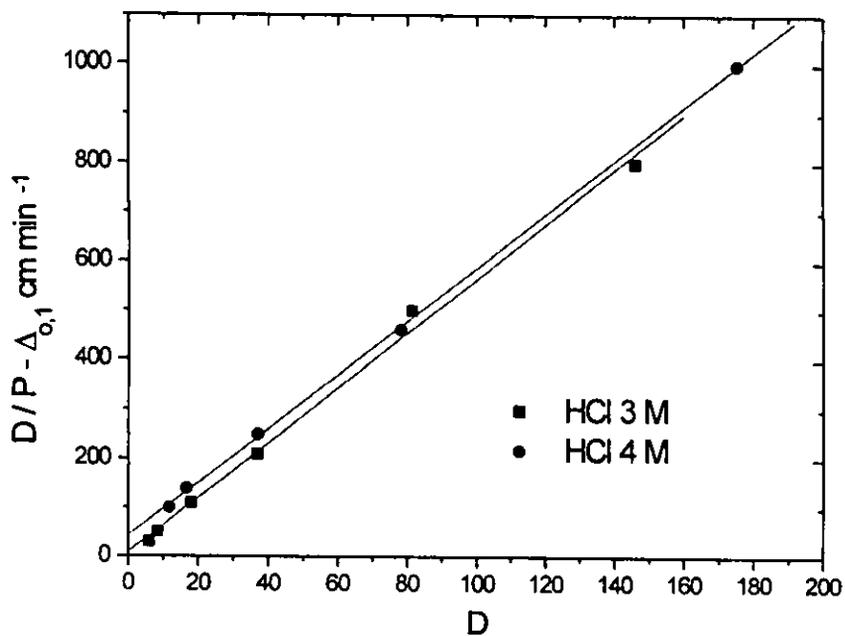
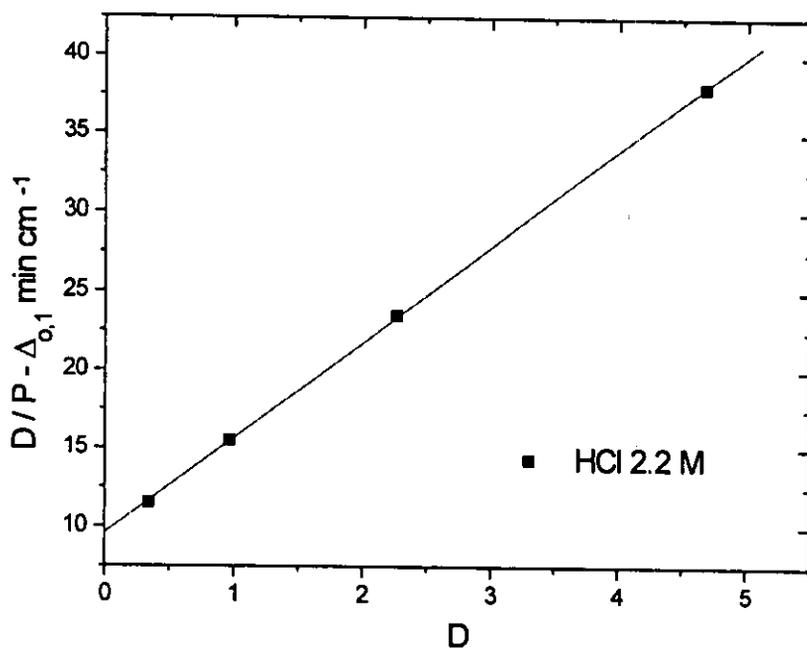


Fig. 8.2 Evaluación de los parámetros cinético-difusionales del proceso de transporte de In(III) con ADOGEN 364 en diferentes medios de HCl.

En la Fig 8.3 se muestran con líneas de trazo continuo los valores teóricos obtenidos para P al emplear la ec (8.24) con los parámetros determinados y el valor de D calculado a partir de las constantes de equilibrio del sistema ADG-In-HCl.

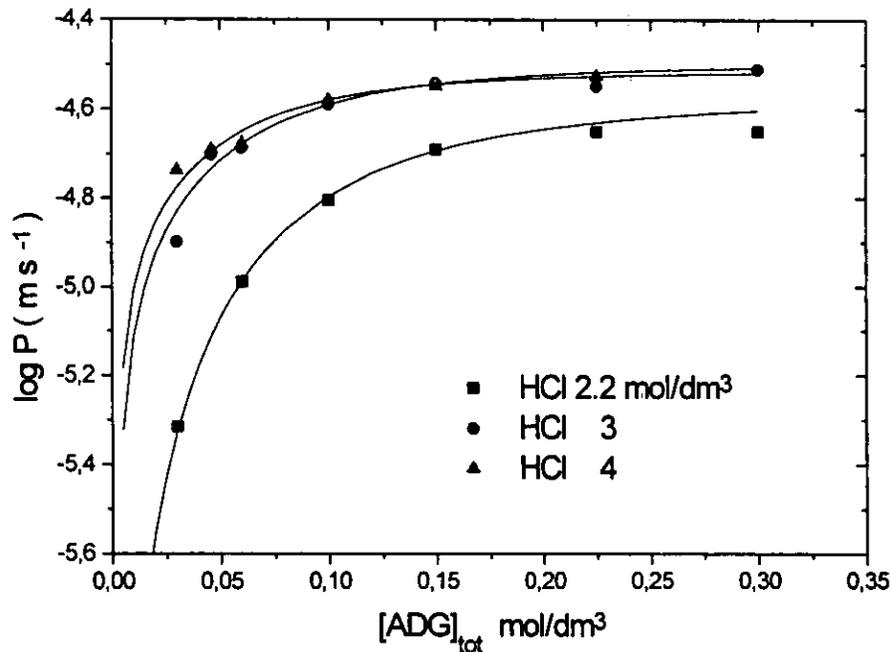


Fig. 8.3 Variación de la permeabilidad de In(III) 0.0001M con la concentración total de acarreador a diferentes concentraciones de HCl. Los puntos representan a los datos experimentales mientras que las líneas continuas los valores de permeabilidad calculados a partir de los datos reportados en la Tabla 8.1.

#### 8.4.2 SIMULACIÓN DEL PROCESO DE TRANSPORTE DE In(III)

Una vez determinados los valores de los parámetros  $\Delta_a$ ,  $\Delta_{0,11}$  y  $k_{-11}$  es posible realizar esta simulación con diferentes concentraciones iniciales de indio de manera no simplificada si se resuelve numéricamente la ecuación de flujo (8.21) expresada en la forma:

$$t = -\frac{V}{Q\varepsilon} \int_{[In(III)]_0}^{[In(III)]} \frac{1/k_{-11} + \Delta_a K'_{11} \overline{[ADGHCl]}_T \Phi_i + \Delta_{o,11}}{[In(III)](K'_{11} \overline{[ADGHCl]}_T \Phi_i)} d[In(III)] \quad (8.33)$$

De acuerdo con la ecuación (8.32) la concentración total de acarreador puede relacionarse con el flujo de protones a partir de la ecuación (8.29) si los valores de los coeficientes de resistencia a la transferencia de masa son conocidos. Con el fin de poder efectuar esta simulación se emplearon los valores del sistema análogo tri-n-laurilamina en cumeno en medio de NaCl 3M reportados en la referencia 19:

$d_o$ cm	$\Delta_a$ s $cm^{-1}$	$D_{o,11}$ $cm^2 s^{-1}$	$k_{-11}$ $s^{-1}$ cm
$125 \times 10^{-4}$	$8.3 \pm 0.5$	$(1.67 \pm 0.33) \times 10^{-5}$	$(2.0 \pm 2.1) \times 10^{-1}$

La evaluación de la ecuación (8.33) así como el cálculo de la permeabilidad y la variación de la concentración de In(III) en la disolución de alimentación con el tiempo se realizó utilizando el programa MATHCAD 6.0 (Anexo 1) a diferentes concentraciones iniciales de sustrato:

a)  $[In(III)]_0 = 0.0001 M$

La variación de la concentración del catión en la disolución de alimentación se grafica en la Fig. 8.4. Como se observa, existe buena correlación entre los resultados predichos y los obtenidos. En la Fig 8.5 se observa la relación lineal característica entre  $[In(III)]$  y  $t$  en regiones donde  $1 \ll K'_{11} [In(III)]$  (ec (8.15)).

A partir de la integración de la ec (8.23):

$$[In(III)] = [In(III)]_0 - \frac{Q\varepsilon}{V\Delta_{o,11}} \overline{[ADGHCl]}_T t \quad (8.34)$$

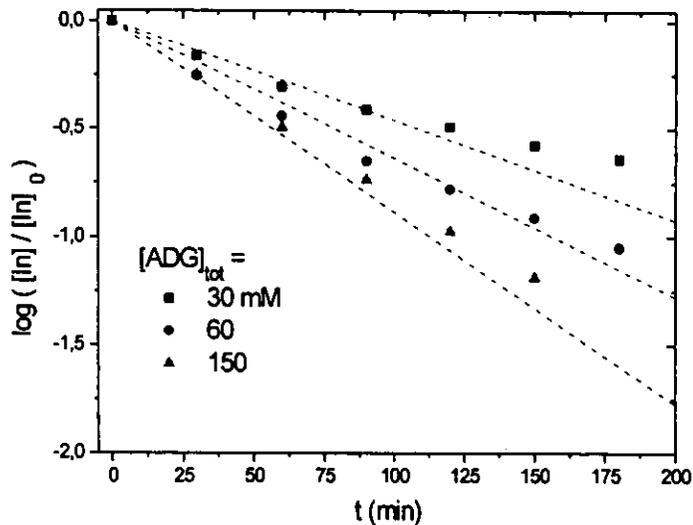


Fig. 8.4 Comparación entre los resultados teóricos y experimentales para la simulación del proceso de transporte de  $\text{In(III)}$  en  $\text{HCl}$  3M. Las líneas representan a los valores teóricos mientras que los símbolos a los valores experimentales.

b)  $[\text{In(III)}]_0 = 0.008 \text{ M}$

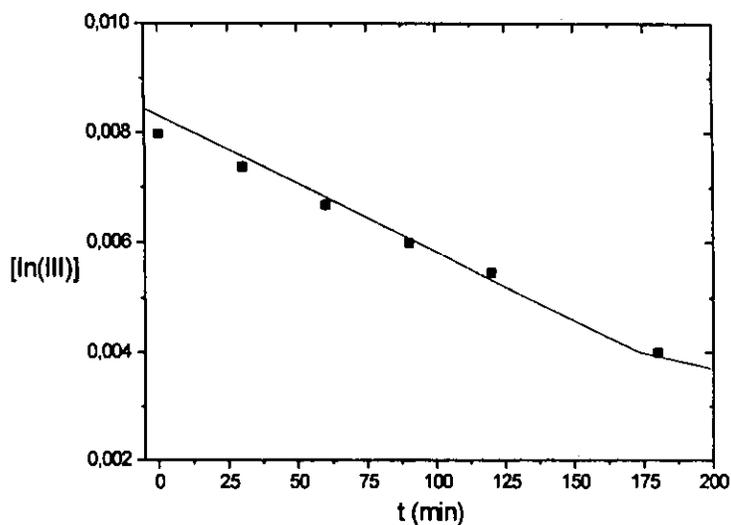


Fig. 8.5 Comparación entre los valores teóricos y experimentales en el transporte de  $[\text{In(III)}]_0 = 0.007 \text{ M}$ ,  $[\text{ADG}]_T = 0.15 \text{ M}$  y  $\text{HCl}$  3M. La línea representa a los valores teóricos mientras que los símbolos a los puntos experimentales.

se observa que en condiciones de saturación del sustrato la pendiente de los gráficos concentración de  $\text{In(III)}$  vs. tiempo debería depender aparentemente de la concentración total de ADG. Sin embargo, experimentalmente no se encontró dicha dependencia en el intervalo de concentraciones de ADG comprendido entre 30mM y 250mM en los tres diferentes medios de HCl. El valor constante de  $[\overline{\text{ADGHCl}}]$  en estas condiciones puede explicarse al considerar la ec (8.34) pues en condiciones de estado estacionario para el flujo de  $\text{H}^+$ ,  $J_{\text{H}^+} = \text{cte}$ . En la Fig. 8.6 se aprecian resultados de la simulación de la variación de la concentración de  $\text{H}^+$  con el tiempo. Como se observa, el valor del flujo inicial es constante. Dado que siempre se reportan valores iniciales de permeabilidad (a lo más 300 min) se justifica la aplicabilidad de la ec (8.34).

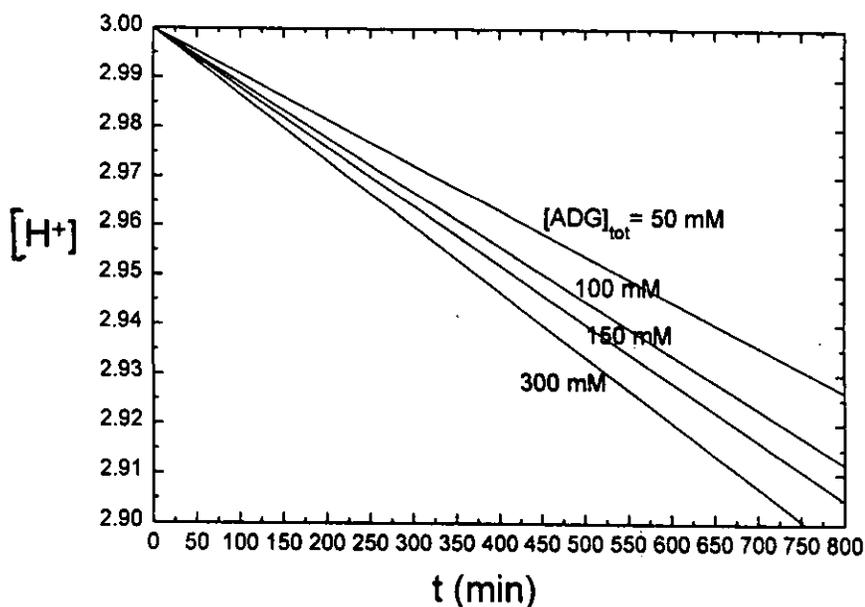


Fig. 8.6 Simulación del proceso de emigración de  $\text{H}^+$  a diferentes concentraciones de extractante en medio HCl 3M.

c)  $[In(III)]_0 = 0.01 \text{ M}$

En la Fig. 8.7 se muestran los resultados de esta simulación para  $[ADG]_T = 0.03, 0.06, 0.09, 0.15$  y  $0.3 \text{ M}$ . Se observan resultados similares a los reportados para la emigración de otros iones (18). A concentraciones altas de metal la variación en la concentración de éste en función del tiempo es pequeña.

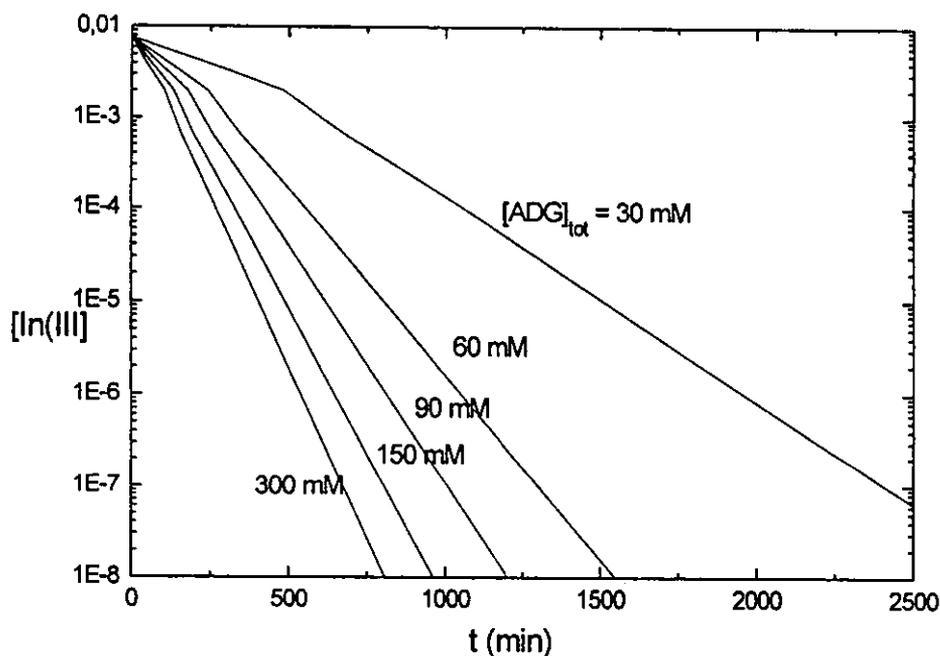


Fig. 8.7 Simulación del proceso de emigración de In(III) a diferentes concentraciones de extractante en medio HCl 3M.

### 8.4.3 ESTUDIO DE EQUILIBRIOS DE COMPETENCIA

#### 8.4.3.1. DISOLUCIONES INDIVIDUALES VS. DISOLUCIONES MULTICOMPONENTE

La presencia de diversos cationes interferentes en el transporte de In(III) fué analizada tanto estudiando la permeación de los cationes de manera aislada como en mezclas multicomponente. En la Fig. 8.8 se muestran los resultados

obtenidos para el transporte individual de los iones en las mismas condiciones experimentales. Conforme a los datos obtenidos a partir de los estudios de extracción líquido-líquido (Capítulo 4), era de esperar una relación entre el coeficiente de distribución de los cationes y la permeabilidad que presentan en el sistema de MLS. De manera general, altos valores del coeficiente de distribución generan altas permeabilidades (casos de Cd(II), Zn(II) y Fe(III)), sucediendo lo contrario en inversas condiciones (casos de Pb(II) y Cu(II)). Sin embargo, de acuerdo con este criterio se observan ciertas anomalías en el comportamiento de In(III) y Ga(III), pues el primero presenta coeficientes de distribución menores a Fe(III) y su permeabilidad es semejante a la de este último, mientras que Ga(III) tiene altos valores de coeficiente de distribución y presenta una permeabilidad muy por debajo de lo esperado.

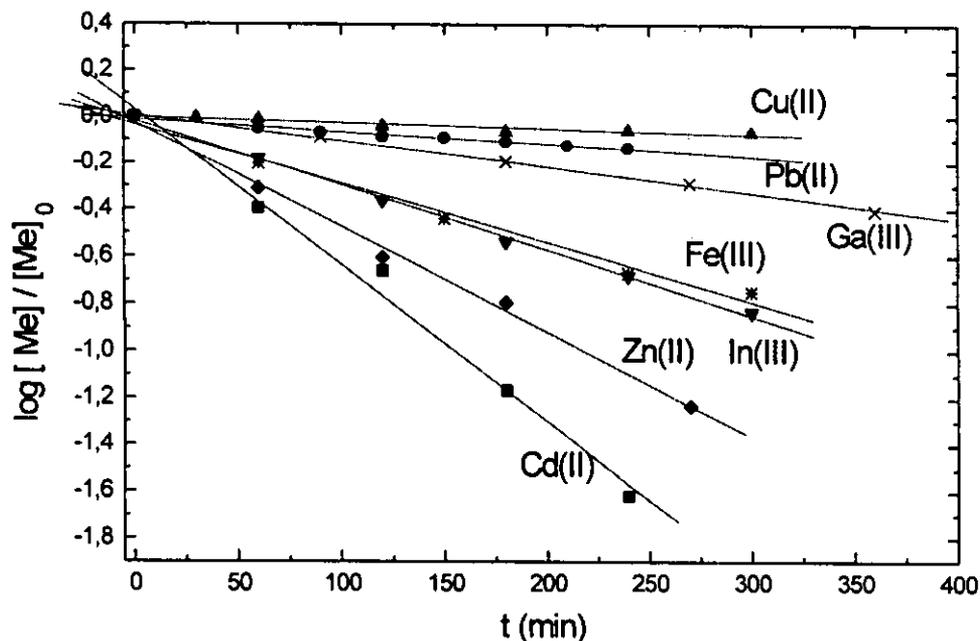


Fig. 8.8. Variación de la concentración de ión metálico respecto a su valor inicial en sistemas unicomponente.  $[ADOGEN\ 364]_{tot} = 0.15\ M$ . La concentración de cada catión es de  $0.1\ mM$ .

En la Fig. 8.9 se muestra el mismo sistema químico en mezclas multicomponente a igualdad de relaciones molares entre todas las especies. En este experimento, la membrana fué reemplazada cada 360 min por una nueva de tal forma que no se manifestaran problemas relacionados con la estabilidad a largo plazo de la membrana. Es de notar la similitud existente entre el comportamiento observado en los sistemas unicomponente y la mezcla de ellos: en general, el orden apreciado se conserva pero los tiempos de emigración aumentan de manera notoria.

Con el fin de dar explicación al comportamiento arriba señalado se midió la permeabilidad individual de los diferentes cationes en función de la concentración total de acarreador. Los resultados se muestran en la Fig. 8.10. A partir de estos gráficos es posible observar que en las condiciones en que se efectuaron los experimentos de las Figs. 8.8 y 8.9, el fenómeno de difusión en la fase acuosa es el factor determinante en el proceso de emigración de los cationes a través de la membrana (meseta en la gráfica  $\log P=f(\text{ADOGEN})$  (21)). A partir de estos valores es posible estimar los valores de coeficientes de difusión de los diferentes metales en la disolución de alimentación. De manera análoga al caso de In(III), los valores de los parámetros reportados en la Tabla 8.2 se obtuvieron haciendo uso de la ecuación (8.24) y los gráficos mostrados en las Figs. 8.11-8.14. En la Tabla 8.2 se reportan los valores de  $\Delta_a^{\text{Ga}}/\Delta_a^{\text{Me}}$ , coeficientes de difusión relativos, al asignar como referencia al metal con coeficiente menor, es decir, Ga(III), y así evitar la imprecisión sobre la determinación de  $d_a$  (ecuación (8.11)).

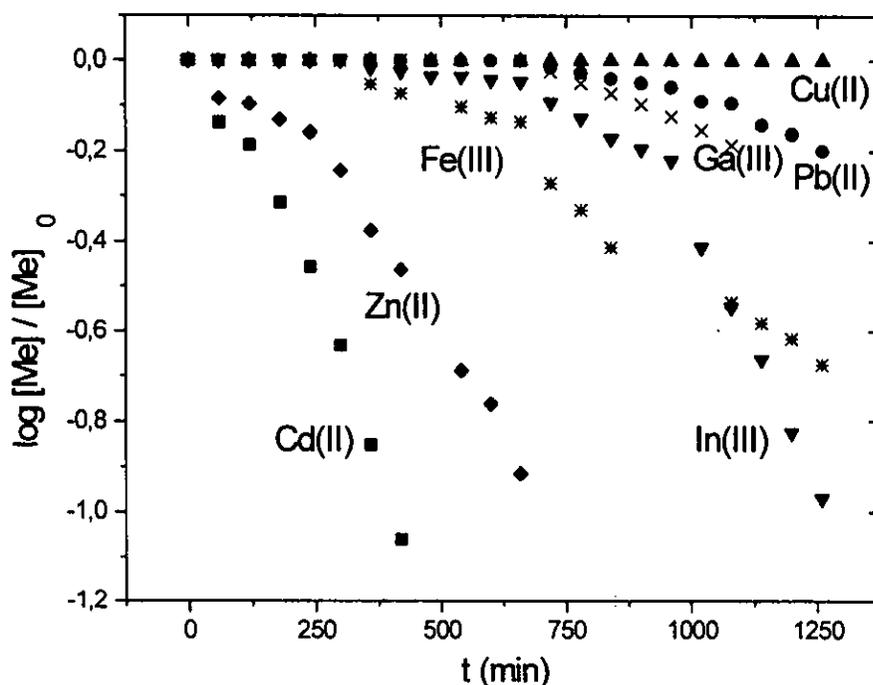


Fig. 8.9. Variación de la concentración de ión metálico respecto a su valor inicial en sistemas multicomponente.  $[\text{ADOGEN } 364]_{\text{tot}} = 0.15 \text{ M}$ . La concentración de cada catión es de  $0.1 \text{ mM}$ .

Tabla 8.2. Parámetros cinético-difusionales obtenidos para diferentes cationes en  $\text{HCl } 3 \text{ M}$ .

catión	$\Delta_a \text{ s m}^{-1}$	$\Delta_{0,11} \text{ s m}^{-1} *$	$k_{,11} \text{ s}^{-1} \text{ m}$	$\Delta_a^{\text{Ga}} / \Delta_a^{\text{M}}$
Ga(III)	$(16.83 \pm 0.20) \times 10^4$	$(2.24 \pm 0.68) \times 10^7$	$(1.83 \pm 0.02) \times 10^{-14}$	1.0
Zn(II)	$(2.34 \pm 0.01) \times 10^4$	$(1.40 \pm 0.72) \times 10^7$	$(4.52 \pm 3.40) \times 10^{-18}$	7.2
Cd(II)	$(1.73 \pm 0.05) \times 10^4$	$(2.40 \pm 0.83) \times 10^6$	$(2.22 \pm 0.80) \times 10^{-12}$	9.7
Fe(III)	$(2.72 \pm 0.12) \times 10^4$	$(3.18 \pm 0.60) \times 10^7$	$(1.76 \pm 0.60) \times 10^{-17}$	6.2
In(III)	$(3.19 \pm 0.06) \times 10^4$	$(10.10 \pm 1.41) \times 10^2$	$(0.92 \pm 0.06) \times 10^{-5}$	5.3

\*ADG  $0.075 \text{ mol dm}^{-3}$  a excepción de In(III) en donde se utilizó  $0.15 \text{ mol dm}^{-3}$ . La enorme diferencia encontrada en el valor de  $\Delta_{0,11}$  de In(III) puede atribuirse a esta diferencia de concentración de extractante en que el parámetro fue evaluado, que en condiciones de exceso de metal, podría orillar a la emigración de una o varias especies diferentes en la membrana respecto a cuando la solución del metal es diluida. De hecho, contrariamente a los demás cationes, los gráficos de In(III) de  $\mathcal{D}_{11}/P = f(\mathcal{D}_{11})$  no mostraron relaciones lineales. Dado que el valor de  $\Delta_{0,11}$  se utiliza en la evaluación de  $k_{,11}$  se explica así también la diferencia en el valor de este parámetro.

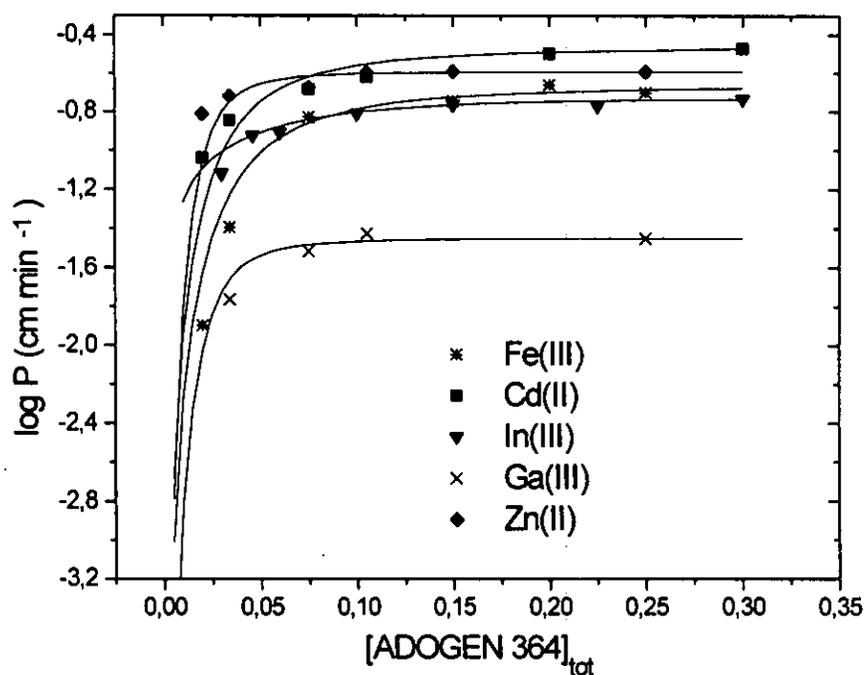


Fig. 8.10 Variación de la permeabilidad de los diferentes metales con la concentración total de acarreador. Los puntos representan a los datos experimentales mientras que las líneas continuas los valores de permeabilidad calculados a partir de los datos reportados en la Tabla 8.2.

Se observa que el orden de los valores de coeficientes de difusión relativos corresponde con el comportamiento observado en las Figs. 8.8 y 8.9, de tal forma que en estos experimentos los valores de este parámetro son el factor determinante durante la emigración. Más aún, en las experiencias multicomponente tal parece ser que tan pronto los diferentes cationes alcanzan la interface disolución de alimentación-membrana según sus velocidades de difusión, se crea un frente de iones extraíbles que compiten por el consumo interfacial de acarreador lo que causa el período de aletargamiento del

transporte en relación a cuando los iones se encuentran solos.

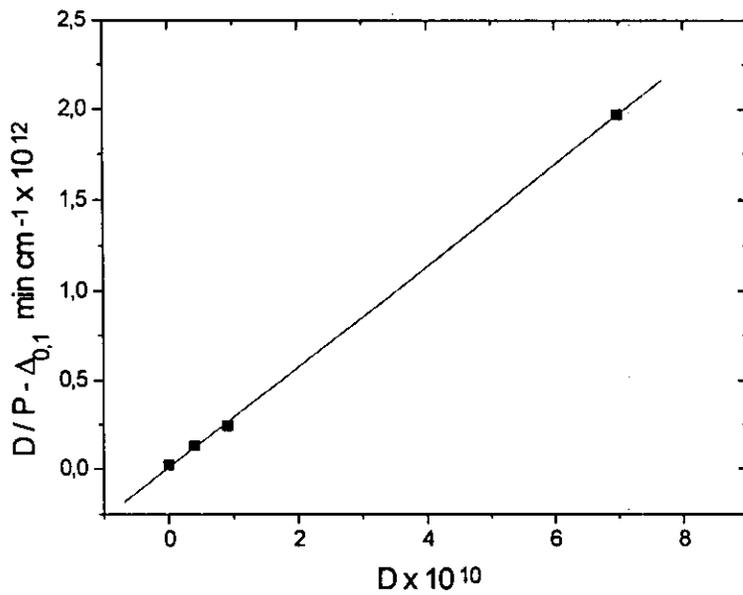


Fig. 8.11 Evaluación de los parámetros cinético-difusionales del proceso de transporte de Ga(III) con ADOGEN 364.

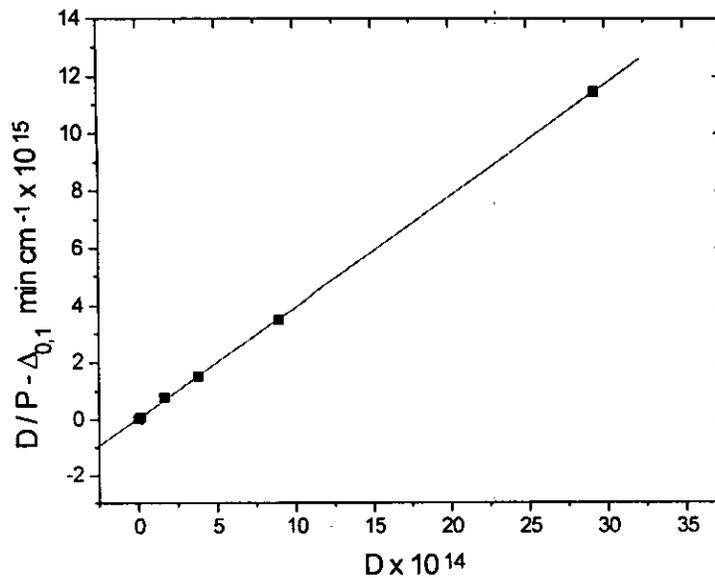


Fig. 8.12 Evaluación de los parámetros cinético-difusionales del proceso de transporte de Zn(II) con ADOGEN 364.

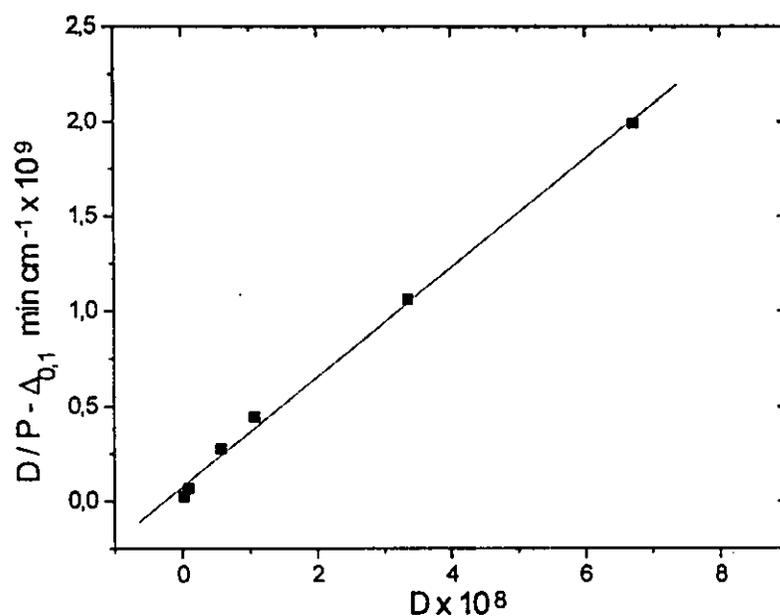


Fig. 8.13 Evaluación de los parámetros cinético-difusionales del proceso de transporte de Cd(II) con ADOGEN 364.

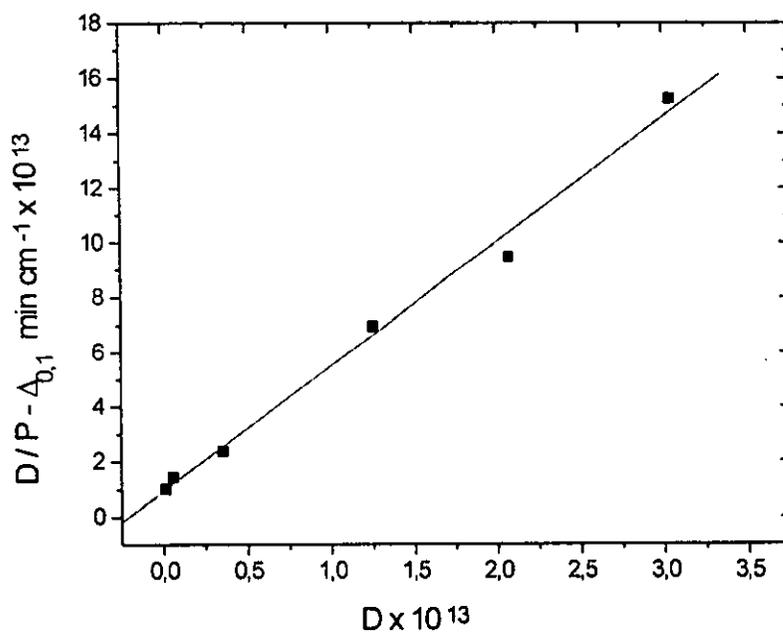


Fig. 8.14 Evaluación de los parámetros cinético-difusionales del proceso de transporte de Fe(III) con ADOGEN 364.

Este fenómeno es análogo al fenómeno de sobrepoblación iónica interfacial (crowding effect) observado en extracción líquido-líquido y su aparición no es de extrañar dada la naturaleza misma del proceso de extracción sobre membranas (22). De hecho, este efecto ya ha sido señalado para la extracción líquido-líquido de cationes metálicos con ALAMINE 336 y dió cuenta por las diferencias observadas en los rendimientos de extracción entre disoluciones unicomponente y mezclas multicationicas (23). Por otra parte, ha sido señalado que el tiempo de espera en MLS aumenta en presencia de resistencia en la capa frontera y reacciones interfaciales lentas en comparación con el caso límite de rápida cinética en la interfase y ausencia de efectos frontera (24).

Con el fin de verificar que el efecto observado era consecuencia de fenómenos de polarización interfacial en la disolución de alimentación se efectuaron experiencias en las que una cantidad conocida de complejo de Cd(II)-ADG, previamente formado por extracción líquido-líquido, se impregnó en la membrana y se observó el transporte de In(III). Los resultados mostraron que el flujo de In(III) se veía inalterado en el intervalo de concentraciones de cadmio hasta 1 mM.

#### **8.4.3.2. TRANSPORTE DE In(III) EN PRESENCIA DE EXCESO DE ALGÚN IÓN METÁLICO.**

##### **8.4.3.2.1. In(III) vs. Cu(II)**

Se escogió este sistema dado que de acuerdo con los resultados del proceso de extracción líquido-líquido (Cap. 4), In(III) es preferencialmente extraído sobre Cu(II) dado el valor de sus constantes de equilibrio con ADOGEN 364 en medio de HCl 3M. Sin embargo, son de prever efectos importantes en el flujo de In(III) (ecs. (8.23) y (8.27)) a medida que la concentración del ion interferente se incrementa.

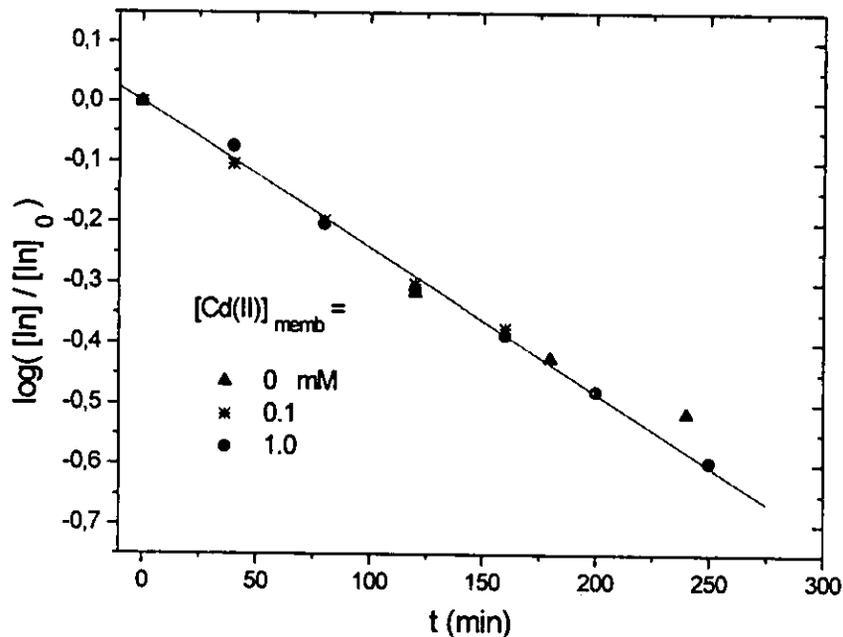


Fig. 8.15. Variación de la concentración de 0.1 mM de In(III) respecto a su valor inicial en sistemas bicomponente cuando la membrana es dopada con cantidades variables del ion interferente.  $[\text{ADOGEN } 364]_{\text{tot}} = 0.15 \text{ M}$ .

En las Figs. 8.16 y 8.17 se observan los flujos simultáneos de In(III) y Cu(II) para dos proporciones diferentes de concentración de cationes. Se observa que ambas especies son transportados por el acarreador y que la concentración de In(III) decae más rápidamente que la de Cu(II).

El decremento en el flujo de In(III) debido a la presencia del otro catión puede apreciarse en la Fig 8.18. Es posible aplicar la ec. (8.23) para estudiar el proceso de emigración desde el punto de vista de inhibición del modelo de Michealis- Menten y realizar así estimaciones sobre los valores de la constante de formación del complejo acarreador-Cu(II) a partir del abatimiento en el flujo de In(III) en presencia de Cu(II) y la constante de formación del complejo acarreador-In(III) a partir del flujo de In(III) en ausencia de Cu(II). Dicho proceso de emigración puede quedar regido por cualesquiera de las sigs. ecuaciones:

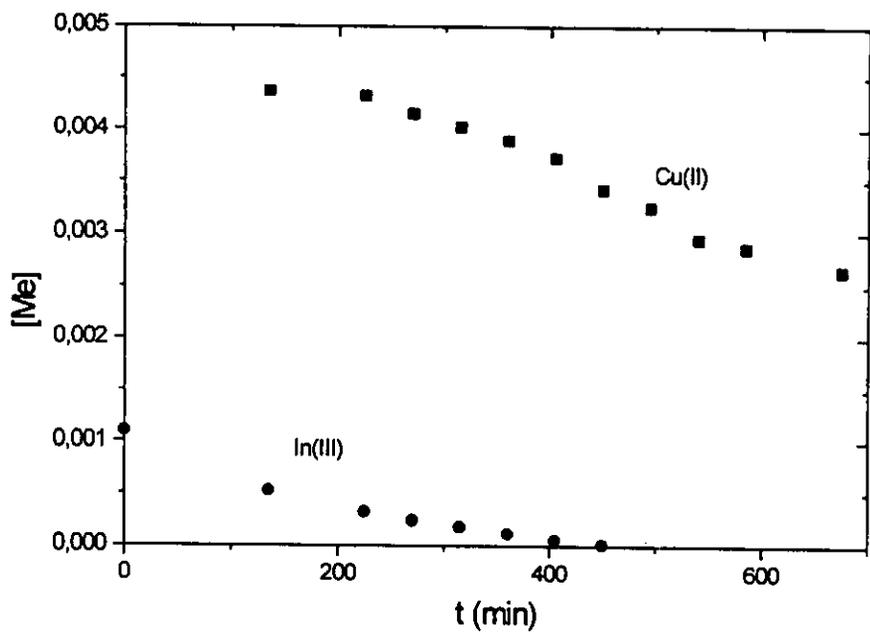


Fig. 8.16 Flujos de Cu(II) e In(III) cuando la proporción entre ellos es de aprox. 5:1  $C_{ADG} = 0.15 M$

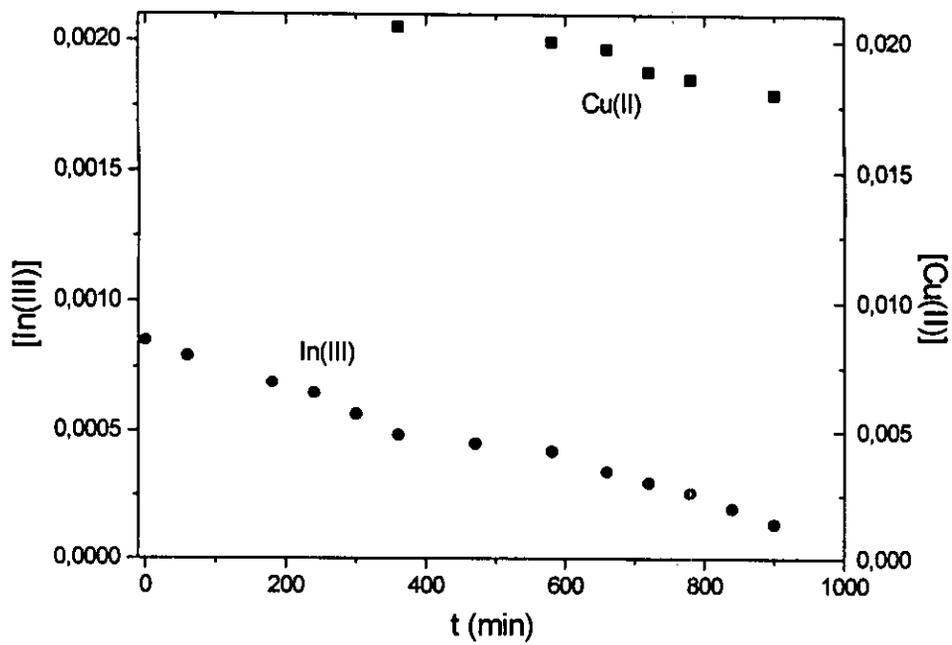


Fig. 8.17 Flujos de Cu(II) e In(III) cuando la proporción entre ellos es de aprox. 20:1  $C_{ADG} = 0.15 M$

$$\frac{1}{J_{In}} = \left[ \frac{K_d^{In}}{J_{max}^{In}} \left( 1 + \frac{[Cu(II)]}{K_d^{Cu}} \right) \right] \frac{1}{[In(III)]} + \frac{1}{J_{max}^{In}} \quad (8.35)$$

$$\frac{1}{J_{In}} = \left[ \frac{K_d^{In}}{J_{max}^{In}} \left( 1 + \frac{[Cu(II)]}{K_d^{Cu}} \right) \right] \frac{1}{[In(III)]} + \left( 1 + \frac{[Cu(II)]}{K_d^{Cu}} \right) \frac{1}{J_{max}^{In}} \quad (8.36)$$

dependiendo si el tipo de inhibición es competitiva o no competitiva<sup>3</sup>. En estas ecuaciones  $J_{m\acute{a}x}^{In}$  representa el flujo máximo de In(III) obtenido a altos valores de concentración de sustrato y las  $K_d$  son las constantes de disociación de los complejos acarreador-metal.

El gráfico que se utilizó para realizar esta determinación se presenta en la Fig. 8.19. Se observa que en presencia de Cu(II) el gráfico modifica el valor de pendiente respecto a cuando el In(III) se encuentra solo, así como el valor de ordenada al origen. De acuerdo con la ec (8.36) el proceso puede catalogarse como inhibición no competitiva. Esto representa que ambos cationes no se unen en un mismo punto del acarreador (centro activo) sino que la forma como actúa el inhibidor es disminuyendo la concentración total de acarreador libre. El valor de constante deducida es de  $\log K_f^{Cu} = 2.34$ . Este valor es inferior al del complejo con Indio ( $\log K_f^{In} = 3.58$ ) tal cual se esperaba.

Al comparar los valores obtenidos con los valores de constantes calculados del proceso de extracción líquido-líquido (Cap. 2) se observa que éstos son superiores a los de las especies  $ADGHInCl_4$ , y  $ADGHCuCl_3$  (Anexo 2) lo cual, dentro de los límites que permita el error experimental, podría ser indicativo de una posible participación de diversas especies emigrantes por cada catión metálico presente.

<sup>3</sup> Se entiende por inhibición competitiva quella en la que dos sustratos compiten por el mismo centro activo, mientras que en la no competitiva la incorporación de un sustrato a otro sitio provoca el mecanismo de inhibición.

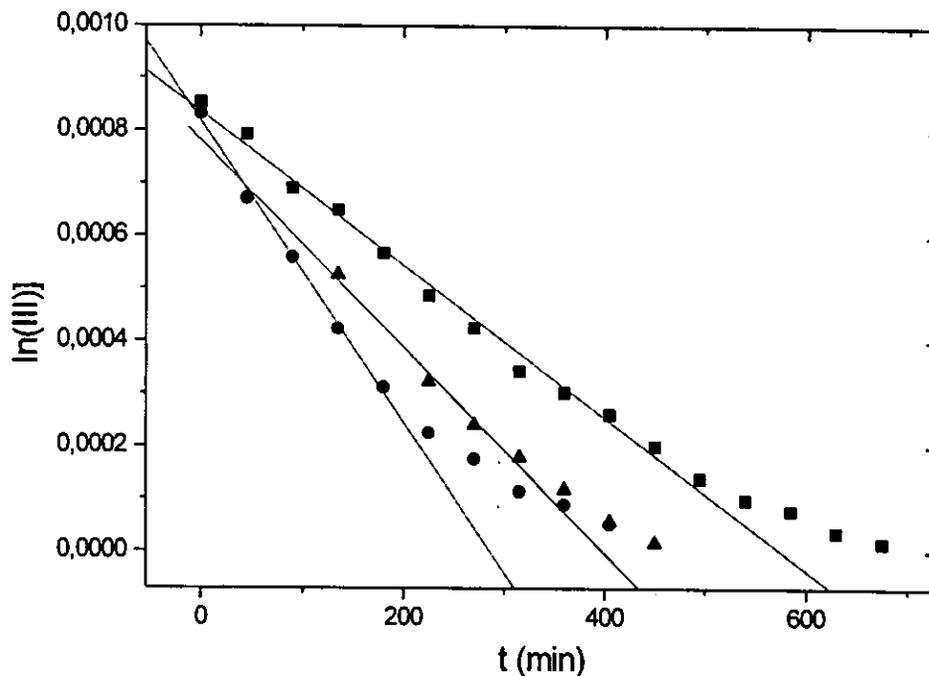


Fig. 8.18 Abatimiento del flujo de In(III) por la presencia de Cu(II) en diferentes proporciones. La gráfica muestra, de izquierda a derecha, el flujo de In(III) solo y cuando se encuentra con Cu(II) 5 y 20 veces más concentrado respectivamente.

#### 8.4.3.2.2. In(III) vs. Cd(II)

Contrariamente al caso anterior, las experiencias de extracción líquido-líquido mostraron que Cd(II) es preferencialmente extraído sobre In(III) en el medio de estudio. Son de esperar así abatimientos importantes en el flujo de In(III) aún en presencia de bajas concentraciones de interferente.

En las Figs. 8.20 y 8.21 se muestra el flujo de Cd(II) para cuatro diferentes concentraciones iniciales de este catión en presencia de In(III) 0.001 M y diferentes concentraciones de extractante.

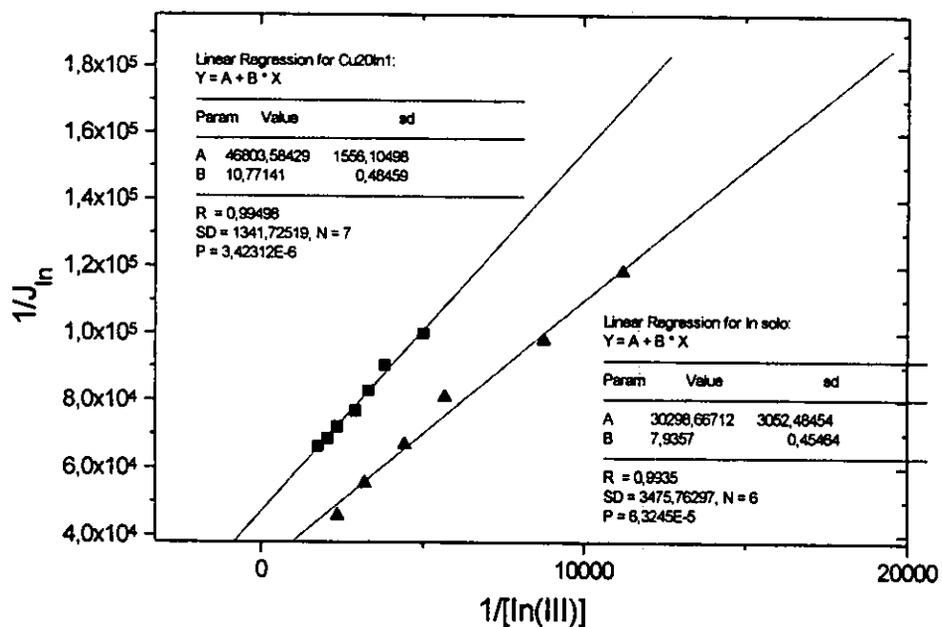


Fig. 8.19 Evaluación de la constante de formación del complejo acarreador-Cu(II) a partir del estudio de la disminución en el flujo de In(III) cuando éste se encuentra sólo y acompañado con Cu(II) 20 veces más concentrado.

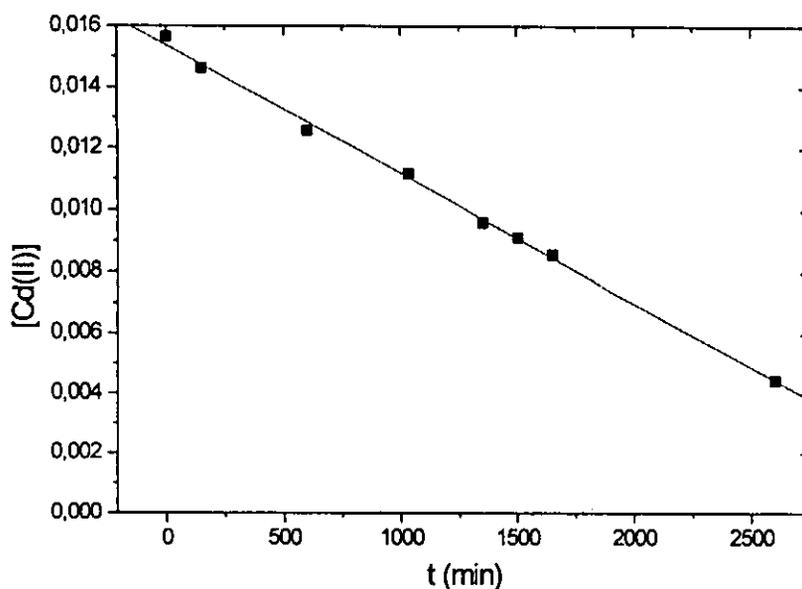


Fig. 8.20 Flujo de Cd(II) en presencia de In(III) cuando al primero se le encuentra aprox. 15 veces más concentrado con respecto al otro catión.  $C_{ADG} = 0.25M$

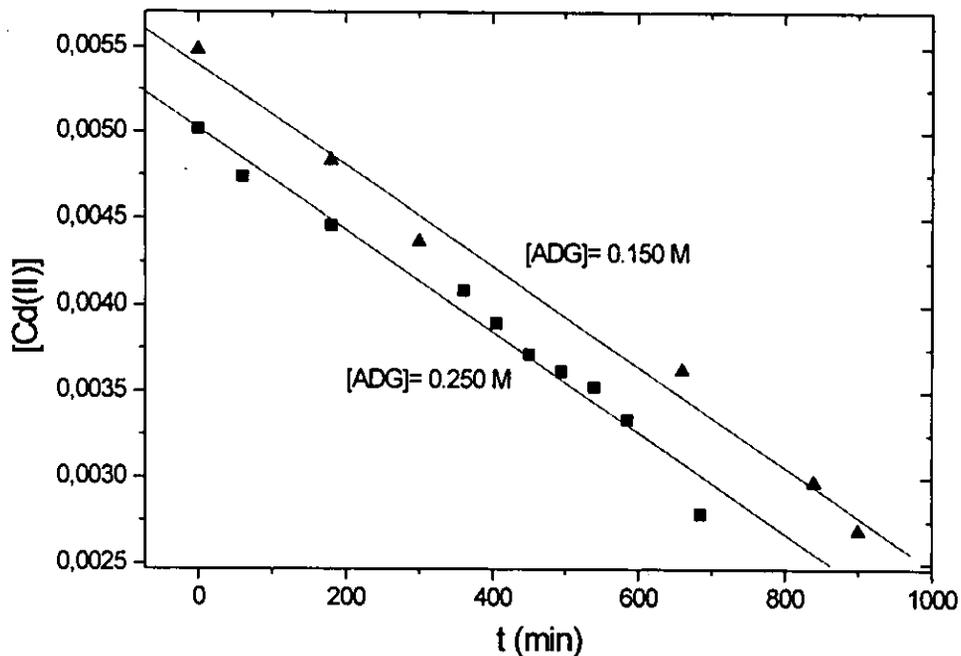


Fig. 8.21 Flujo de Cd(II) en presencia de In(III) cuando al primero se le encuentra aprox. 5 veces más concentrado con respecto al otro catión.

En la Fig 8.21 se aprecia que el flujo es constante para dos diferentes concentraciones de acarreador, resultado que va de acuerdo con el fenómeno de saturación con respecto a la concentración de extractante reportado con anterioridad. La relación lineal entre la concentración de Cd(II) y el tiempo que se muestra en las Figs. 8.20 y 8.21 muestra que en intervalos de concentración superiores o iguales a 0.0005 M en la disolución de alimentación, el fenómeno de difusión de cadmio a través de la membrana es el proceso que determina la velocidad del transporte. Hay que señalar que en dichos experimentos no se observó flujo apreciable de In(III), esto es, la presencia de Cd(II) inhibió por completo la emigración de In(III). Este hecho, como se ha mencionado, puede explicarse a partir de los altos valores de constantes de extracción de los complejos de Cd(II), que en las condiciones del experimento, orillan a manifestar

importantes interferencias de Cd(II) en el flujo de In(III) aún a bajas concentraciones del interferente.

#### 8.4.4 TRANSPORTE DE H<sup>+</sup>

Se ha señalado ya antes que la fuerza directriz del proceso de emigración de cationes en el sistema Me/HCl//ADG/ker//AcONa es el fenómeno de difusión facilitada de HCl a través de la membrana orillada por el gradiente de potencial químico de esta especie. Así mismo en el caso de que este fenómeno pueda ser descrito por ecuaciones análogas a las deducidas, esto es, del tipo de Danesi y colaboradores, se ha propuesto que el valor en el flujo constante de HCl origina que la concentración de acarreador alcance un estado estacionario cuando los fenómenos de difusión en la membrana son preponderantes respecto a la difusión en la disolución de alimentación y reacción química sobre la membrana. En la Fig 8.22 se muestra cómo el flujo de H<sup>+</sup> tiene un valor constante y muy bajo durante un proceso de emigración de cationes típico.

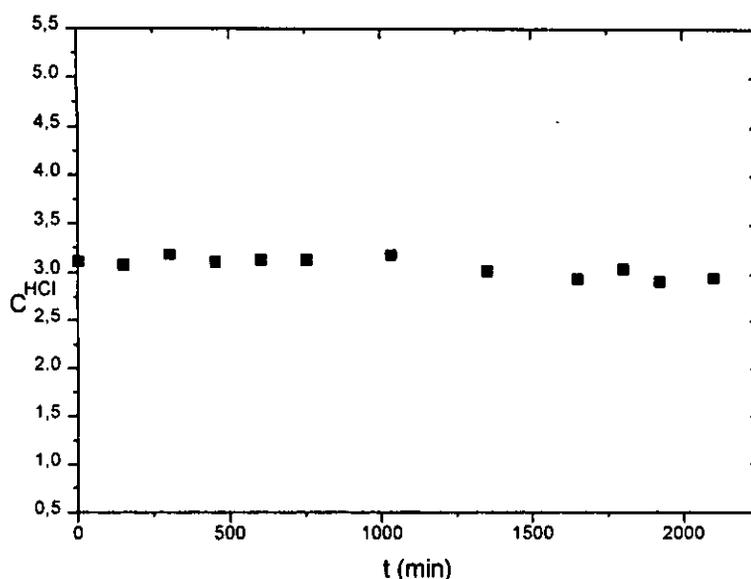


Fig. 8.22 Flujo de HCl en presencia de  $[Cd(II)]_0 = 0.015 M$  e  $[In(III)]_0 = 0.001M$  para  $C_{ADG} = 0.25 M$ .

#### 8.4.5 TRANSPORTE DE NaCl

Se observó que existe un flujo del ion  $\text{Na}^+$  en el sentido contrario a la emigración de HCl y de los diversos cationes. Experimentalmente se comprobó que este flujo tiene su origen en la diferencia de potenciales químicos de este ion a través de la membrana. Se trata exclusivamente de un flujo tipo difusión pasiva (no mediado por el acarreador), que se demostró experimentalmente impregnando el soporte laminar con keroseno. A pesar de numerosos modelos y estudios, los mecanismos por los cuales especies iónicas cruzan la interface entre dos líquidos inmiscibles no es del todo bien entendido. Esto debido a la falta de conocimiento de la estructura de la interfase y la dificultad experimental para hacerlo. Recientemente se ha mostrado que las fuerzas superficiales y la distorsión capilar juegan un papel muy importante en el proceso de transferencia. Estos capilares actúan constantemente como "dedos o canales" de agua a través de la fase orgánica, que facilitan el paso de iones a través de la interfase (25).

Un fenómeno análogo fue encontrado durante la permeación de lactato con Aliquat 336 (tri-n-octilamina) disuelta en Shellsol A en una MLS. Además del transporte facilitado se halló paso de cloruro y sodio, que se explicó con base en la diferencia de presión hidrostática que resulta de la diferencia de presión osmótica, y es el componente radial de la tensión superficial tangencial que actúa sobre la membrana y le produce deformaciones. Estas deformaciones producen "bolsos" que pueden migrar de un lado a otro de la membrana y permiten el paso de los iones (26).

Sin embargo, la existencia de estos bolsos no significa que la membrana sea inestable o que se haya colapsado ya que la concentración de sodio no se iguala en las fases de alimentación y recuperación. Implica simplemente que existen mecanismos alternos de transporte que deben ser considerados. Aún así, es de interés la realización de estudios de estabilidad en este sistema en futuras investigaciones.

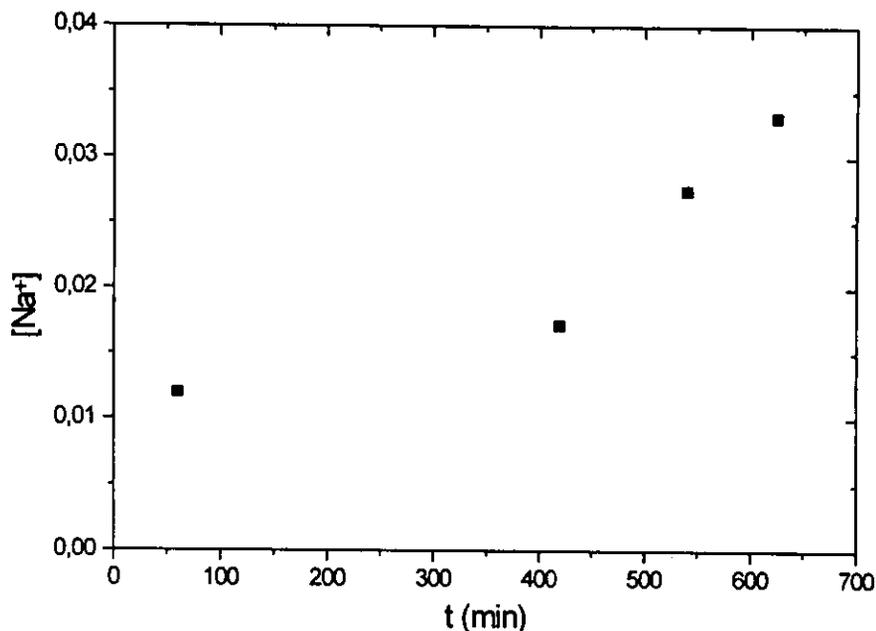


Fig. 8.23 Flujo difusivo de  $\text{Na}^+$  en sentido opuesto al flujo de emigración de metales.  $\text{CADG} = 0.15\text{M}$

## 8.5 CONCLUSIONES

El análisis de la emigración de  $\text{In(III)}$  en mezclas multicomponente con el acarreador no selectivo ADOGEN 364 disuelto en keroseno en un sistema de MLS mostró que dicho fenómeno es gobernado por gran variedad de factores que afectan de diversa forma al flujo del catión. Cuando el fenómeno de difusión en la fase membrana es el elemento limitante del proceso de transporte, la competencia de los diversos substratos por el acarreador causa obstrucción en el flujo de  $\text{In(III)}$  de acuerdo con los valores de constantes de formación de los complejos transportables y la concentración relativa de los distintos interferentes. Por otra parte, en el caso de que los fenómenos de difusión a través de la correspondiente capa difusiva en la disolución de alimentación sean

el paso limitante del proceso de transporte, se observó la aparición de un fenómeno de polarización en la interfase disolución de alimentación-membrana debidos a las diferencias en los coeficientes de difusión de las especies emigrantes en dicha capa. Dicho fenómeno causa el aletargamiento en el tiempo de transporte de las especies en comparación al transporte unicomponente respectivo. El estudio de la posible variación de los coeficientes de transferencia de masa de un ion en presencia de otros representaría una aproximación interesante para evaluar el fenómeno descrito.

Dado la alta concentración de HCl presente en la disolución de alimentación no se observó el acoplamiento del transporte de éste con el de los distintos metales dentro de los tiempo de estudio. Sin embargo, son de esperar efectos importantes a medida que la concentración disminuya, tanto por efecto de la fuerza directriz como en el mismo sistema de extracción cuyas constantes son dependientes del medio y así mismo sus rendimientos.

## 8.6 REFERENCIAS

- 1) Izatt, R.M., Bruening, R.L., Geng, W., Cho, M.H. and Christensen, J.J. "Separation of bivalent Cadmium, Mercury and Zinc in a neutral macrocycle-mediated emulsion liquid membrane system". *Anal. Chem.*, 59 (1987): 2405-2409.
- 2) Fyles, T.M. "Artificial membrane transport of ions by synthetic ionophores". In: Inclusion Aspects of Membrane Chemistry. T. Osa and J.L. Atwood Eds. Kluwer Academic Publishers. Netherlands 1991.
- 3) Kojima, T., Nakayama, C. and Uemiya, S. "Analysis of the mechanism of rare earth metal permeation through a liquid membrane with a chelating agent in the feed phase". *Can. J. Chem. Engineering*, 72 (1994): 72-77.
- 4) Marchese, J., Campderros, M.E. and Acosta, A. "Mechanistic study of Cobalt, Nickel and Copper transfer across a supported liquid membrane". *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 57 (1993): 37-42.

- 5) Izatt, R.M., Bruening, R.L., Bruening, M.L., LindH, G.C. and Christensen, J.J. "Modelling diffusion-limited, neutral-macrocycle-mediated cation transport in supported liquid membranes". *Anal. Chem.*, 61 (1989): 1140-1148.
- 6) Behr, J.P., Kirch, M. and Lehn, J.M. "Carrier-Mediated Transport through Bulk Liquid Membranes: Dependence of Transport rates and Selectivity on Carrier properties in a Diffusion-Limited Process". *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985): 241-246.
- 7) Shean, G.M. and Sollner, K. "Carrier mechanisms in the movement of ions across porous and liquid ion exchanger membranes". *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, 137 (1966): 759-762.
- 8) Fox, M.A. and Landahl, H.D. "Theory of Hemoglobin facilitated oxygen transport". *Bull. Math. Biophys.* 27 (1965): 183-189.
- 9) Cussler, E.L. "Membranes which pump". *A.I.Ch.E. Journal*, 17 (1970): 1300-1303.
- 10) Reusch, C.F. and Cussler, E.L. "Selective membrane transport". *A.I.Ch.E. Journal*, 19 (1973): 736-741.
- 11) Choy, E.M., Evans, D.F. and Cussler, E.L. "A selective membrane for transporting sodium ion against its concentration gradient". *J. Am. Chem. Soc.*, 96 (1979): 7085-7090.
- 12) Lamb, J.D., Christensen, J.J., Izatt, S.R., Bedke, K., Astin, M.S. and Izatt, R.M. "Effects of salt concentration and anion on the rate of carrier-facilitated transport of metal cations through bulk liquid membranes". *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980): 3399-3403.
- 13) Stolwijk, T.B., Sudholter, E.J.R. and Reinhoudt, D.N. "Effect of crown ether lipophilicity on the facilitated transport of guanidinium thiocyanate through an immobilized liquid membrane". *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989): 6321-6329.
- 14) Rodríguez de San Miguel, E. Tesis de Maestría: "Estudio del Equilibrio de Extracción de In(III) de Medios Concentrados en HCl con ADOGEN 364 sobre Membranas Líquidas de Soporte Sólido". Facultad de Química, U.N.A.M. México, D.F., 1994.

- 15) Rodríguez de San Miguel, E. Anteproyecto de Doctorado: "Extracción de cationes metálicos de medios concentrados en ácido con membranas líquidas soportadas". Facultad de Química, U.N.A.M. México, D.F., 1994.
- 16) Rodríguez de San Miguel, E., de Gyves, J., Muñoz, M. and Valiente, M. "Solvent extraction of In(III) from concentrated HCl media with ADOGEN 364". *Solvent Extr. Ion Exch.* 13(1) (1995): 109-126.
- 17) Danesi, P.R. "Separation of Metal Species by Supported Liquid Membranes". *Sep. Sci. Tech.* 19 (1984-85). (11&12): 857.
- 18) Cianetti, C. and Danesi, P.R. "Facilitated transport of HNO<sub>3</sub> through a supported liquid membrane containing a tertiary amine as carrier". *Solvent Extr. Ion Exch.*, 1(3) (1983): 565-583.
- 19) Muñoz, M., Fernández, A. and Valiente, M. "Influence of the ionic chloride medium on the transport of HCl throughout a supported liquid membrane containing tri-n-laurylamine in cumene as carrier". *Chem.Scripta*, 29 (1989): 191-195.
- 20) Rodríguez de San Miguel, E. y de Gyves, J. "Membranas líquidas soportadas (MLS). Aplicación al proceso de extracción de In(III) de medio HCl 3M". *Rev. Soc. Quím. Méx.*, 40(6) (1996): 239-244.
- 21) Danesi, P.R., Horwitz, E.P., Vandegrift, G.F., and Chiarizia, R. "Mass transfer rate through liquid membranes: Interfacial chemical reactions and diffusion as simultaneous permeability controlling factors". *Sep. Sci. and Technol.*, 16(2) (1981): 201-211.
- 22) Baker, R. and Blume, I. "Coupled Transport Membranes". In: Handbook of Industrial Membrane Technology, Porter, M.C. (Ed.). New Jersey, USA, 1990. p.526.
- 23) Bernal Uruchurtu, J.P. Tesis de Licenciatura: "Estudio de los sistemas de extracción líquido-líquido de diversos cationes (In(III), Fe(III), Pb(II), Zn(II), Cu(II) y Cd(II)) en medios ácidos concentrados con ALAMINA 336". Facultad de Química, U.N.A.M. México, D.F., 1995.

- 24) Yi, J.H. "Effects of the boundary layer and interfacial reactions on the time lag in supported liquid membranes". Korean Journal of Chemical Engineering, 12(3) (1995): 391-395.
- 25) Benjamin, I.. "Mechanism and dynamics of ion transfer across a liquid-liquid interface". Science, 261 (1993): 1558.
- 26) Coelho, I.M., Moura, T.F., Crespo, J.P.S.G., Carrondo, M.J.T. "Transport mechanism in liquid membranes with ion exchange carriers". J. Membr. Sci., 108 (1995): 231-244.
- 27) Paatero, E. and Sjöblom, J. "Phase behaviour in metal extraction systems". Hydrometallurgy, 25 (1990): 231-256.
- 28) Zana, R. "Micellization of cationic surfactants" In: Cationic Surfactants, Physical Chemistry. Rubingh, D. N. and Holland, P. M. (Eds.). Surfactant Science Series Vol 37. Marcel Dekker, NY 1991. p.70.
- 29) Muller, N. "A multiple-equilibrium model for the micellization of ionic surfactants in non-aqueous solvents". J. Phys. Chem., 79 (1975): 287-291.
- 30) Pizzichini, M., Chiarizia, R. and Danesi, P. R. "Interfacial behaviour of trilaurylamine and its chloride and nitrate salts at a water-organic diluent interface". J. Inorg. Nucl. Chem., 40 (1978): 669-671.

$$C_{ADG} = 0.15 \quad H := 3$$

$$ADG := 10^{-5} \quad ADGHCl := 0.7 \cdot C_{ADG}$$

$$ADGHCl2 := 0.1 \cdot C_{ADG}$$

Given

### 8.6 ANEXO 1. PROGRAMA EMPLEADO PARA EL CÁLCULO DE LA PERMEABILIDAD (MATHCAD 6.0)

$$H > 0 \quad ADG > 0 \quad ADGHCl > 0 \quad ADGHCl2 > 0$$

$$ADGHCl = 10^{3.2955} \cdot ADG \cdot H \quad ADGHCl2 = 10^{7.9854} \cdot ADG^2 \cdot H^2$$

$$C_{ADG} = ADG + ADGHCl + 2 \cdot ADGHCl2$$

$$fct(C_{ADG}) := \text{Find}(ADG, ADGHCl, ADGHCl2)$$

$$i := 1..100$$

$$C_{ADG}_i := \frac{i}{100}$$

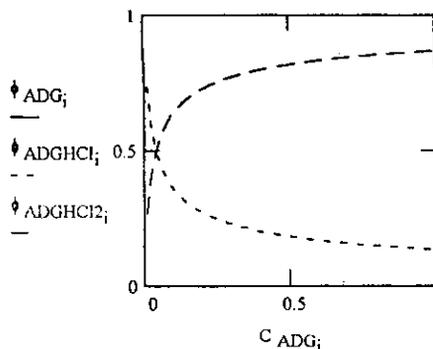
$$\begin{bmatrix} ADG_{s_i} \\ ADGHCl_{s_i} \\ ADGHCl2_{s_i} \end{bmatrix} = fct(C_{ADG}_i)$$

$$\phi_{ADG}_i = \frac{ADG_{s_i}}{C_{ADG}_i}$$

$$\phi_{ADGHCl}_i = \frac{ADGHCl_{s_i}}{C_{ADG}_i}$$

$$\phi_{ADGHCl2}_i = \frac{(2 \cdot ADGHCl2_{s_i})}{C_{ADG}_i}$$

Diagrama de fraccion de especies de ADOGEN



Ecuación de flujo para protones:

$$\frac{V}{Q \cdot 6000} \int_a^b \frac{1 + \frac{\Delta H_a \cdot K_H \cdot ADGHCl}{x} + \Delta HO}{ADGHCl \cdot k_{HINV}} dx$$

Evaluación analítica de la integral:

$$\frac{1}{6000} \frac{V}{Q} \left[ \frac{(b + \Delta H_a \cdot K_H \cdot \ln(b) \cdot ADGHCl \cdot k_{HINV} + \Delta HO \cdot k_{HINV} \cdot b)}{(ADGHCl \cdot k_{HINV})} - \frac{(a + \Delta H_a \cdot K_H \cdot \ln(a) \cdot ADGHCl \cdot k_{HINV} + \Delta HO \cdot k_{HINV} \cdot a)}{(ADGHCl \cdot k_{HINV})} \right]$$

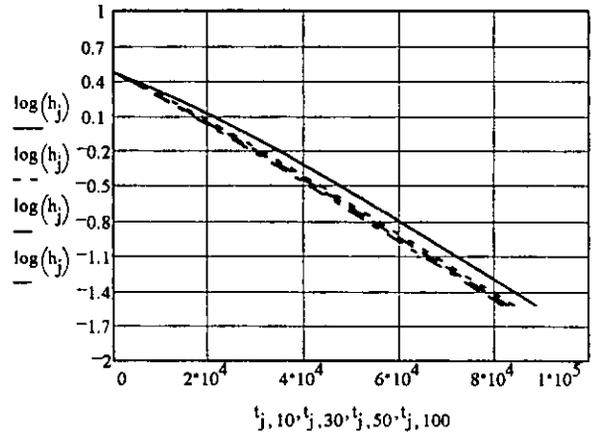
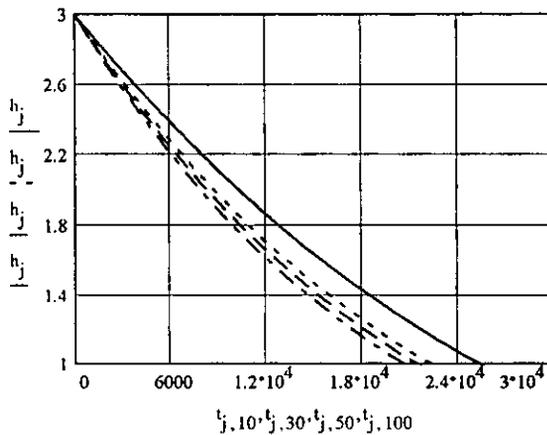
$$j = 10, 20..1000 \quad a := 3 \quad k := 1..100 \quad V = 80 \quad Q := 8.5 \quad k_{HINV} := 2.1 \cdot 10^{-3} \quad \Delta HO := 7.48 \cdot 10^4 \quad \Delta H_a := 8.3 \cdot 10^2$$

$$h_j = \frac{j \cdot 3}{1000}$$

$$K_H = 10^{4.12}$$

Iteracion numerica para la evaluacion de la variacion del pH con el tiempo:

$$t_{j,k} = \frac{-1}{6000} \frac{V}{Q} \left[ \frac{(h_j + \Delta H_a \cdot K_H \cdot \ln(h_j) \cdot ADGHCl_{s_k} \cdot k_{HINV} + \Delta HO \cdot k_{HINV} \cdot h_j)}{(ADGHCl_{s_k} \cdot k_{HINV})} - \frac{(a + \Delta H_a \cdot K_H \cdot \ln(a) \cdot ADGHCl_{s_k} \cdot k_{HINV} + \Delta HO \cdot k_{HINV} \cdot a)}{(ADGHCl_{s_k} \cdot k_{HINV})} \right]$$

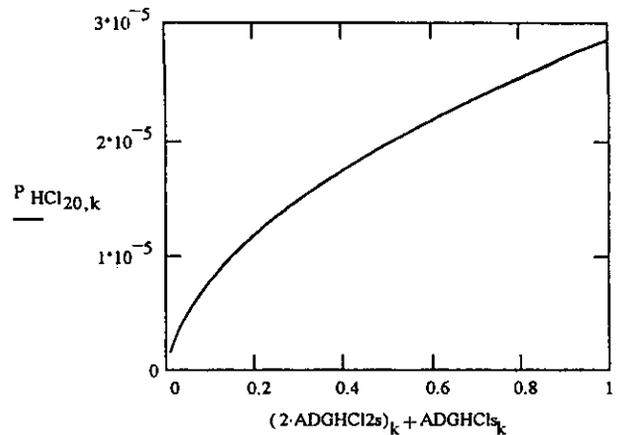
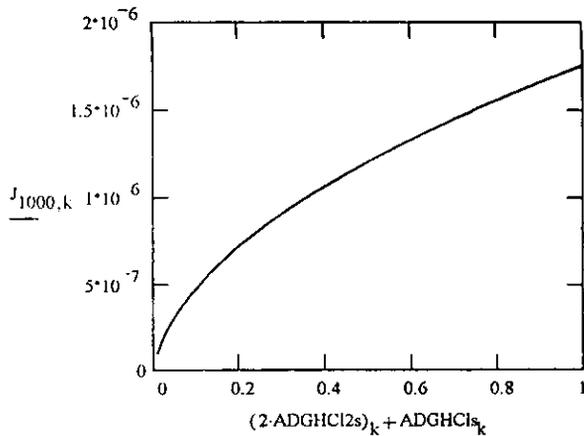


Evaluacion del flujo de HCl:

$$J_{j,k} = \frac{ADGHCl_{s_k}}{\left(\frac{1}{k_{HINV}}\right) + \frac{\Delta H_a \cdot ADGHCl_{s_k}}{h_j} + \Delta HO}$$

$$P_{HCl_{j,k}} := \frac{J_{j,k}}{h_j}$$

Evaluacion de la permeabilidad de HCl:



Evaluacion analitica de la ecuacion de flujo para ln(III):

$$m = 40, 44, 80 \quad \Delta_o = 10.10 \cdot 10^2 \quad k_{inv} = 9.20 \cdot 10^{-6}$$

$$\Delta_a = 3.19 \cdot 10^{3.8} \quad a = 0.0001$$

$$\frac{-V}{Q \cdot 6000} \int_a^b \frac{\frac{1}{k_{inv}} + \Delta_a \cdot 10^{2.2464} \cdot ADGHCl_{s_k} \cdot \frac{1}{1 + 10^{2.2464} \cdot x} + \Delta_o}{\left(\frac{10^{2.2464} \cdot ADGHCl_{s_k}}{1 + 10^{2.2464} \cdot x}\right) \cdot x} dx$$

$$V := 80 \quad Q := 8.50 \quad ACA_k := (\Delta HO + k_{HINV}) \cdot J_{1000,k} \quad WRITEPRN(acarr) := ACA_k$$

$$in_m := 10 \cdot \left(\frac{m}{10}\right)$$

Iteración numerica para la evaluacion de la concentracion de indio con el tiempo (bajas concentraciones)

$$t_{m,k} := \frac{-1}{6000} \frac{V}{Q} \left[ \frac{2.2680884726421732825 \cdot 10^{-19} \cdot \left( 25000000000000000 \cdot \ln(in_m) + 4408999084744988107 \cdot \Delta_o \cdot k_{inv} \cdot in_m + 44089 \right)}{9084744988107 \cdot \ln(in_m) \cdot \Delta_a \cdot ACA_k \cdot k_{inv} + 4408999084744988107 \cdot in_m + 25000000000000000 \cdot \ln(in_m) \cdot \Delta_o \cdot k_{inv}} - 2.268088472642173282 \right.$$

$$\left. \frac{\left( ACA_k \cdot k_{inv} \right)}{10^{-19} \cdot \left( 25000000000000000 \cdot \ln(a) + 4408999084744988107 \cdot \Delta_o \cdot k_{inv} \cdot a + 4408999084744988107 \cdot \ln(a) \cdot \Delta_a \cdot ACA_k \cdot k_{inv} + 4408999084744 \right)} \right]$$

$$988107 \cdot \ln(a) \Delta_a ACA_k k_{inv} + 4408999084744988107 \cdot \frac{1}{a} + 25 \cdot 10^{15} \cdot \ln(a) \Delta_o k_{inv}$$

$$f_m = \log\left(\frac{in_m}{a}\right)$$

Ecuacion de flujo de ln(III):

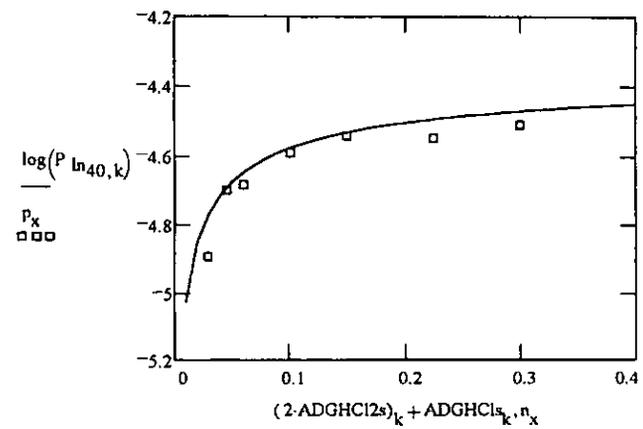
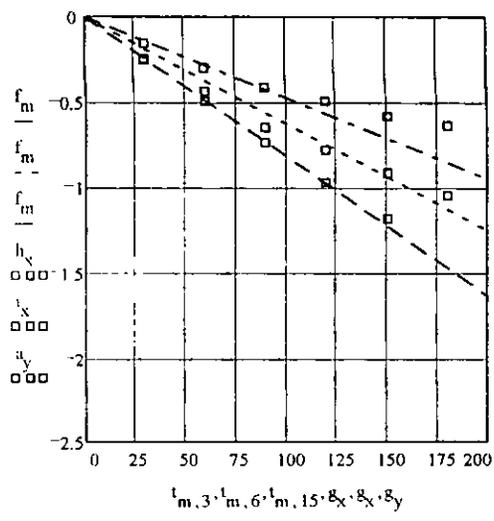
$$J_{In_{m,k}} := \frac{10^{2.2464} \cdot ACA_k \cdot \frac{1}{1 + 10^{2.2464} \cdot in_m} \cdot in_m}{\left(\frac{1}{k_{inv}}\right) + \Delta_a \cdot ACA_k \cdot 10^{2.2464} \cdot \frac{1}{1 + 10^{2.2464} \cdot in_m} + \Delta_o}$$

$g_x :=$	$h_x :=$	$i_x :=$	$g_y :=$	$a_y :=$	$b_y :=$
0	0	0	0	0	0
30	0.15864	-0.25337	30	-0.25026	-0.317
60	-0.30627	-0.44009	60	-0.49621	-0.5258
90	-0.41117	-0.6517	90	-0.73755	-0.8041
120	-0.4908	-0.77728	120	-0.97469	-1.0645
150	-0.57675	-0.91009	150	-1.18642	-1.2865
180	-0.64016	-1.04866			

Evaluacion permeabilidad:

$$P_{In_{m,k}} := \frac{J_{In_{m,k}}}{in_m}$$

$n_x :=$	$p_x :=$
0.03	-4.8981
0.046	-4.7018
0.060	-4.6855
0.1	-4.5891
0.15	-4.5418
0.225	-4.5484
0.3	-4.5113



Iteración numerica para la evaluacion de la concentracion de indio con el tiempo (altas concentraciones)

$$n = 20, 24, 80 \quad b = 0.008$$

$$\Delta_o = 10.10 \cdot 10^4 \quad k_{inv} = 9.20 \cdot 10^{-6}$$

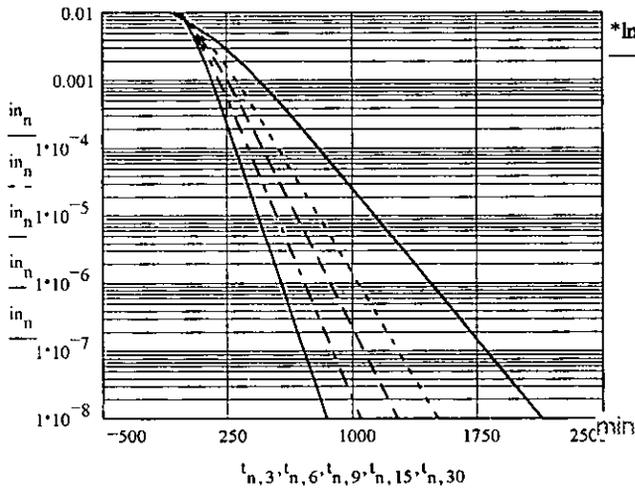
$$in_n = 10 \cdot \left(\frac{n}{10}\right)$$

$$\Delta_a = 3.19 \cdot 10^{3.8} \quad a = 0.0001$$

$$t_{n,k} := \frac{-1}{6000} \cdot \frac{V}{Q} \left[ \frac{2.2680884726421732825 \cdot 10^{-19} \cdot (2500000000000000 \cdot \ln(in_n) + 4408999084744988107 \cdot \Delta_o \cdot k_{inv} \cdot in_n + 4408999084744988107 \cdot \ln(in_n) \cdot \Delta_o \cdot k_{inv})}{(ACA_k \cdot k_{inv})} - 2.2680884726421732825 \cdot 10^{-19} \right]$$

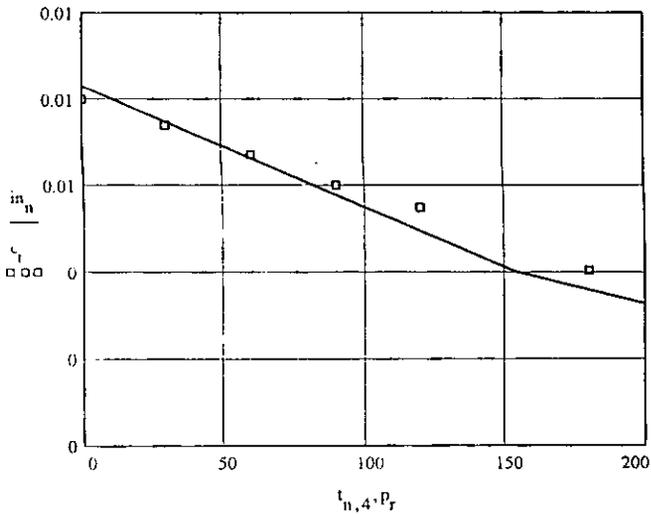
$$\frac{744988107 \cdot \ln(in_n) \cdot \Delta_a \cdot ACA_k \cdot k_{inv} + 4408999084744988107 \cdot in_n + 2500000000000000 \cdot \ln(in_n) \cdot \Delta_o \cdot k_{inv}}{(ACA_k \cdot k_{inv})} - 2.2680884726421732825 \cdot 10^{-19}$$

$$\frac{2500000000000000 \cdot \ln(b) + 4408999084744988107 \cdot \Delta_o \cdot k_{inv} \cdot b + 4408999084744988107 \cdot \ln(b) \cdot \Delta_a \cdot ACA_k \cdot k_{inv} + 4408999084744988107 \cdot \ln(b) \cdot \Delta_o \cdot k_{mv}}{(ACA_k \cdot k_{inv})}$$



r := 1.6

$p_r$	$c_r$
0	0.00798
30	0.00737
60	0.00668
90	0.00599
120	0.00546
180	0.004



## 8.7 ANEXO 2. CONSTANTES DE EQUILIBRIO DE LOS COMPLEJOS DE ADOGEN 364 CON In(III) Y Cu(II)

A partir de los valores de constantes reportados en la Tabla 2.3 es posible deducir las constantes de los siguientes equilibrios químicos:

	log K
$\text{In}^{3+} + \overline{\text{ADGHCl}} + 3\text{Cl}^- \Leftrightarrow [\overline{\text{ADGH}}][\text{InCl}_4]$	0.57 - 1.42
$\text{In}^{3+} + 2\overline{\text{ADGHCl}} + 3\text{Cl}^- \Leftrightarrow \{\overline{\text{ADGH}(\text{ADGHCl})}\}[\text{InCl}_4]$	1.73 - 3.25
$\text{In}^{3+} + 4\overline{\text{ADGHCl}} + 3\text{Cl}^- \Leftrightarrow \{\overline{\text{ADGH}(\text{ADGHCl})}\}[\text{InCl}_4][\overline{\text{ADGHCl}}]_2$	5.33 - 7.06
$\text{Cu}^{2+} + \overline{\text{ADGHCl}} + 2\text{Cl}^- \Leftrightarrow [\overline{\text{ADGH}}][\text{CuCl}_3]$	-0.15 - 0.55
$\text{Cu}^{2+} + 2\overline{\text{ADGHCl}} + 2\text{Cl}^- \Leftrightarrow \{\overline{\text{ADGH}}\}_2[\text{CuCl}_4]$	1.65 - 2.63

que, con el objeto de ser comparadas con las deducidas en la sección 6.4.3.2.1, deben ser reescritas en los siguientes términos (dado que la concentración de cloruros permanece constante):

	log K
$\text{In}^{3+} + \overline{\text{ADGHCl}} \Leftrightarrow [\overline{\text{ADGH}}][\text{InCl}_4]$	2.00 - 2.85
$\text{In}^{3+} + 2\overline{\text{ADGHCl}} \Leftrightarrow \{\overline{\text{ADGH}(\text{ADGHCl})}\}[\text{InCl}_4]$	3.16 - 4.68
$\text{In}^{3+} + 4\overline{\text{ADGHCl}} \Leftrightarrow \{\overline{\text{ADGH}(\text{ADGHCl})}\}[\text{InCl}_4][\overline{\text{ADGHCl}}]_2$	6.76 - 8.49
$\text{Cu}^{2+} + \overline{\text{ADGHCl}} \Leftrightarrow [\overline{\text{ADGH}}][\text{CuCl}_3]$	0.80 - 1.50
$\text{Cu}^{2+} + 2\overline{\text{ADGHCl}} \Leftrightarrow \{\overline{\text{ADGH}}\}_2[\text{CuCl}_4]$	2.60 - 3.58

# 9 EFECTOS DE POLARIZACIÓN POR CONCENTRACIÓN E INFLUENCIA DE LA PRESENCIA DE Fe(III) DURANTE LA PERMEACIÓN DE In(III) A TRAVÉS DE UN SISTEMA DE SLM QUE UTILIZA CYANEX 272 COMO ACARREADOR

## RESUMEN

En el trabajo se evalúan condiciones óptimas para la permeación de In(III) a través de una membrana, seleccionadas de acuerdo con experimentos de extracción líquido-líquido usando CYANEX 272 disuelto en n-heptano como acarreador. Se encontró que la acumulación del ión metálico en la membrana es una función de la concentración de acarreador y el pH de la disolución de alimentación. Se definió el grado de obstrucción con base en las diferencias entre la permeabilidad medida al analizar el decremento de la concentración del ión en la disolución de alimentación y la permeabilidad medida a partir del incremento en la concentración del ión en la disolución de recuperación. El valor de 100 % de obstrucción a pH=5.0 se explicó considerando un efecto de formación de microemulsión que bloquea completamente la re-extracción del metal.

La influencia de la presencia de Fe(III) en la emigración de In(III) en las condiciones óptimas seleccionadas fue también evaluada. El objetivo de este estudio fue encaminado al establecimiento de relaciones funcionales entre el flujo de In(III) y la concentración de Fe(III) y el diseño de un posible método de separación de estos cationes en un montaje de SLM.

## 9.1 INTRODUCCIÓN

Diversos esfuerzos para la recuperación de metales usando la tecnología de membranas líquidas en procesos hidrometalúrgicos han sido reportados en la literatura. Hidroxioximas, aminas y compuestos organofosforados han probado ser eficientes acarreadores para la permeación de metales a partir de diferentes tipos de matrices (1,2). Extractantes disponibles comercialmente y otros de nueva síntesis han sido

seleccionados de acuerdo con su estabilidad y selectividad en configuraciones de SLM. Dentro del grupo de organofosforados, el D2EHPA ha sido ampliamente utilizado en configuraciones de SLM: para la separación y concentración de zinc por módulos de tipo espiral (3), durante el proceso de permeación de trazas de cobalto (4), para el transporte de cobre y neodimio (5), en el transporte de cobalto, níquel y cobre (6), y durante la permeación de elementos de las tierras raras (7). Otros agentes organofosforados usados en conjunción con SLM son el ácido 2-etilhexil fosfónico mono-2-etilhexil ester (PC-88 A) (8), y CYANEX 272 (9). El primero ha sido reportado en el transporte de Eu(III) (10) y el segundo en el transporte de Co(II) y Ni(II) (11, 12) y de Co, Ni, Zn y U (13). Módulos tubulares de fibras huecas han sido también empleados con ambos reactivos: PC-88A en esta configuración se ha utilizado con Zn (14), Mo (15) y Cu (16), mientras que CYANEX 272 con Mo(VI) (17). En relación a la separación de los cationes Ga(III), In(III) y Zn(II) empleando SLM, el uso de CYANEX 272 selectivo para indio y el ácido 2-bromodecanóico, selectivo para galio, ha recibido atención (18). En estas experiencias la selectividad y los altos factores de separación hallados fueron explicados con base en las diferencias entre los coeficientes de distribución de los iones metálicos, aunque los valores obtenidos en los factores de separación fueron menores a los esperados.

En un capítulo previo la extracción líquido-líquido de In(III), Ga(III), Cu(II), Cd(II), Pb(II), Zn(II) y Fe(III) con CYANEX 272 fue estudiada. Con base en esta información fundamental condiciones apropiadas para la permeación de In(III) en un sistema de SLM fueron seleccionadas en este capítulo. El objetivo de este estudio es extrapolar la información de sistemas de extracción líquido-líquido a configuraciones de SLM. Así mismo se considera muy importante evaluar la influencia de la presencia del ión interferente Fe(III) en el proceso de emigración de In(III) y establecer condiciones propicias para su posible separación.

## 9.2 EXPERIMENTAL

### 9.2.1 Reactivos

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  R.A. (Merck). fue utilizado en la preparación de las soluciones. Las soluciones de indio se prepararon a partir de una solución estándar de 990 ppm para absorción atómica Aldrich. Se empleó n-heptano R. A.(Mallinckrodt) como disolvente

orgánico para las disoluciones de CYANEX®. CYANEX® 272, usado como se recibe, tiene por ingrediente activo al ácido bis(2,4,4-trimetilpentil)fosfínico (85%) y fue proporcionado por CYTEC Industries. Las soluciones orgánicas fueron preparadas pesando una determinada cantidad del compuesto y diluyéndolo en n-heptano. Como amortiguadores de pH se emplearon disoluciones de acetato de sodio / ácido acético y biftalato de potasio.

Para los experimentos en los cuales CYANEX 272 purificado fue requerido, se empleó un procedimiento de purificación similar al convencional para el ácido di-(2etilhexil) fosfórico (D2EHPA) / Cu (19, 20, 9.5 Anexo 1).

Se utilizaron como soporte de las fases orgánicas filtros planos de membrana Millipore GVHP 04700 (poli(difluoruro de vinilideno)) de 125  $\mu\text{m}$  de espesor, 75% de porosidad y un tamaño de poro efectivo de 0.22  $\mu\text{m}$ .

### 9.2.2. Aparatos

La concentración de los iones metálicos en las disoluciones de alimentación y recuperación se cuantificó empleando un espectrómetro de absorción atómica 3100 Perkin Elmer. La misma celda utilizada en experiencias previas fue empleada (21). Esta celda muestra una región de independencia de la permeabilidad con la velocidad de agitación a valores superiores de 420 rpm, de tal forma que en los experimentos las fases de alimentación y recuperación se agitaron a 650 y 600 r.p.m., respectivamente. La velocidad de agitación se controló usando un tacómetro óptico. Los volúmenes de los compartimentos de la celda son de 210 mL. El área efectiva de la membrana es de  $8.5 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ . El pH de la disolución de alimentación se midió con un pH-metro Metrohm modelo 620 equipado con un electrodo combinado de vidrio Cole-Palmer 62014.

La cuantificación de los diferentes metales se llevó a cabo por F-AAS (Perkin Elmer 3100) empleando las condiciones recomendadas por el fabricante.

### 9.2.3 Procedimiento

Se prepararon disoluciones 0.01M de los cationes, las de menor concentración se prepararon diluyendo estas soluciones con agua deionizada y se adicionó  $\text{HNO}_3$  o  $\text{NaOH}$  para ajustar el pH. Las membranas líquidas se prepararon impregnando los soportes porosos con las soluciones de CYANEX. En los experimentos en los que se varió el pH,

se añadió una cantidad apropiada de disolución buffer de tal forma que su concentración en la disolución final fuera de 0.025 M y el pH fue ajustado. En la mayoría de los experimentos, excepto en los que se indica, se utilizó HCl 1M como disolución de recuperación. No se observó transferencia de los cationes cuando el agente extractante no estaba presente en la membrana. La temperatura fue de  $20 \pm 1^\circ\text{C}$ .

### 9.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La permeabilidad se calculó de acuerdo con la Eq. (9.1):

$$P = \frac{J}{[M]} \quad (9.1)$$

en donde

$$J = -\frac{d[M] V}{dt Q} \quad (9.2)$$

y V es el volumen de cada compartimento de la celda empleada y Q el área efectiva de la membrana.

La ecuación (9.1) puede ser integrada considerando el hecho de que P es constante cuando se utilizan bajas concentraciones de metal respecto a la concentración de extractante para dar:

$$\log \frac{[M]}{[M]_{0,f}} = -P \frac{Q}{\ln 10 V} t \quad (9.3)$$

Dos tipos diferentes de permeabilidades fueron gráficamente determinadas, la medida basada en la concentración de la disolución de alimentación ( $P_f$ ) y la determinada a partir de la concentración de la disolución de recuperación ( $P_s$ ).  $P_f$  fue calculada de la pendiente

del gráfico  $\log \frac{[M]_f}{[M]_{0,f}}$  vs. tiempo, y  $P_s$  a partir del gráfico  $\log \frac{[M]_{0,f} - [M]_s}{[M]_{0,f}}$  vs. tiempo.

El hecho de que se determinen valores diferentes de  $P_f$  y  $P_s$  en el mismo sistema químico, es indicativo de que una parte de la concentración total del ión se encuentra dentro de la membrana. Si el fenómeno de acumulación del ión metálico en la fase membrana no ocurre, es de esperar que  $P_f = P_s$ .

### 9.3.1 Efecto de la concentración de acarreador

En las Figs. 9.1a y 9.1b se muestran los gráficos a partir de los cuales  $P_f$  y  $P_s$  fueron evaluados. Se observa que el proceso de transferencia de masa se verifica más rápidamente en la interfase de alimentación que en la de recuperación a una concentración constante de acarreador, lo que motiva la acumulación. Este comportamiento se explica dado el hecho de que el coeficiente de distribución se incrementa con el aumento en la concentración de extractante. Con el fin de intentar incrementar la velocidad de transferencia de masa durante la re-extracción se realizaron experimentos en los que se modificó la composición de la disolución de recuperación. Sin embargo, como se muestra en la Fig. 9.2, incrementar la concentración de ácido en la fase de recuperación resulta contraproducente pues la permeabilidad disminuye. La posible protonación del acarreador en la interfase membrana-disolución de recuperación en medios muy ácidos con el subsecuente transporte facilitado de HCl podría ser la causa de este fenómeno. Otra posibilidad la constituye la disminución en la velocidad de reacción a consecuencia del transporte de protones en sentido contrario a la emigración del metal. Dichos fenómenos han sido señalados en la literatura como una causa posible para el decremento en el flujo de Co(II) con el aumento en la concentración del medio ácido de la disolución de recuperación al emplear D2EHPA como acarreador (22).

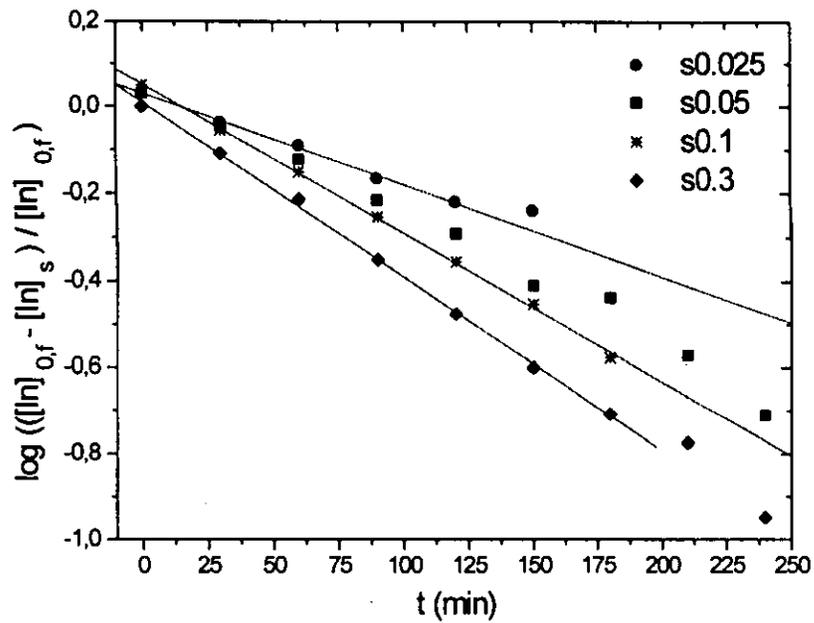
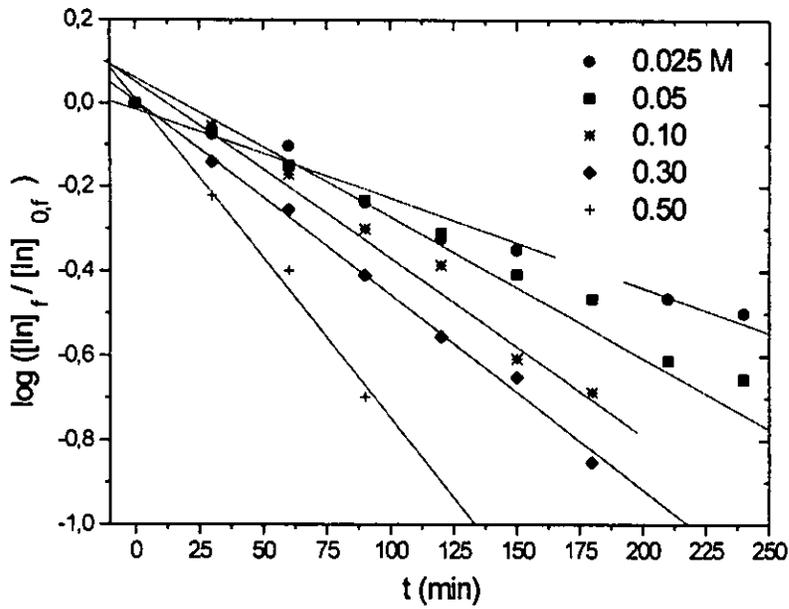


Fig. 9.1. Evaluación de  $P_f$  y  $P_s$  para diversas concentraciones de acarreador en la membrana. El pH de la solución de alimentación es de 2.0.  $[In(III)]_0 = 1E-04$  M

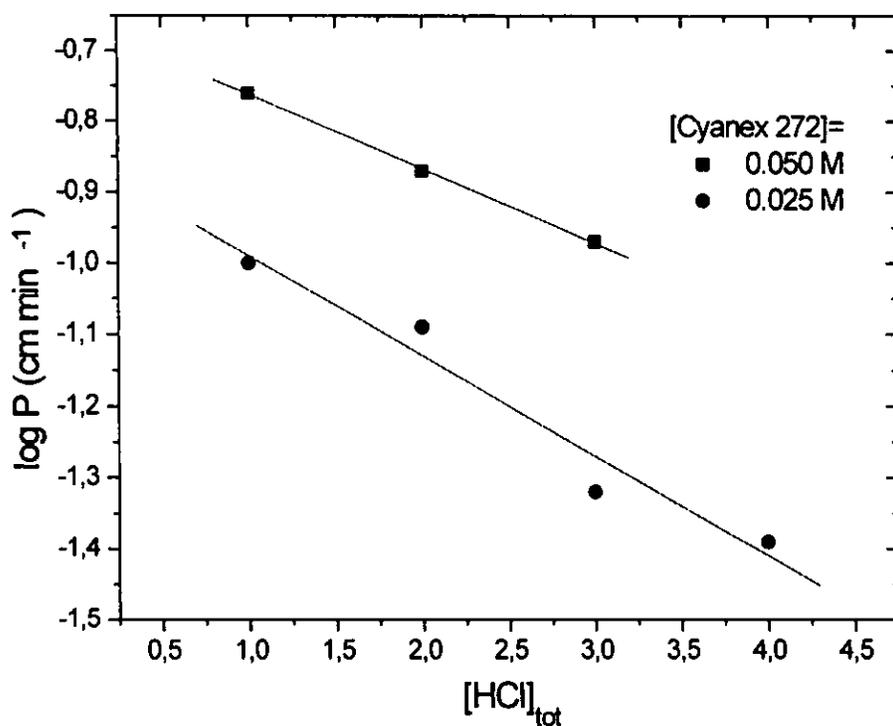


Fig. 9.2. Influencia de la concentración del medio ácido en la disolución de recuperación en la permeabilidad de In(III) 0.1 mM a diferentes concentraciones de acarreador. El pH de la disolución de alimentación es de 1.8 (HNO<sub>3</sub>).

En la Fig. 9.3 se muestra la acumulación (AK) evaluada como la diferencia entre  $P_f$  y  $P_s$  como una función de la concentración de acarreador. Se observa que sólo a concentraciones muy bajas de éste la acumulación es mínima aumentando con el incremento en la concentración hasta alcanzar un valor máximo dentro del intervalo de concentraciones estudiado.

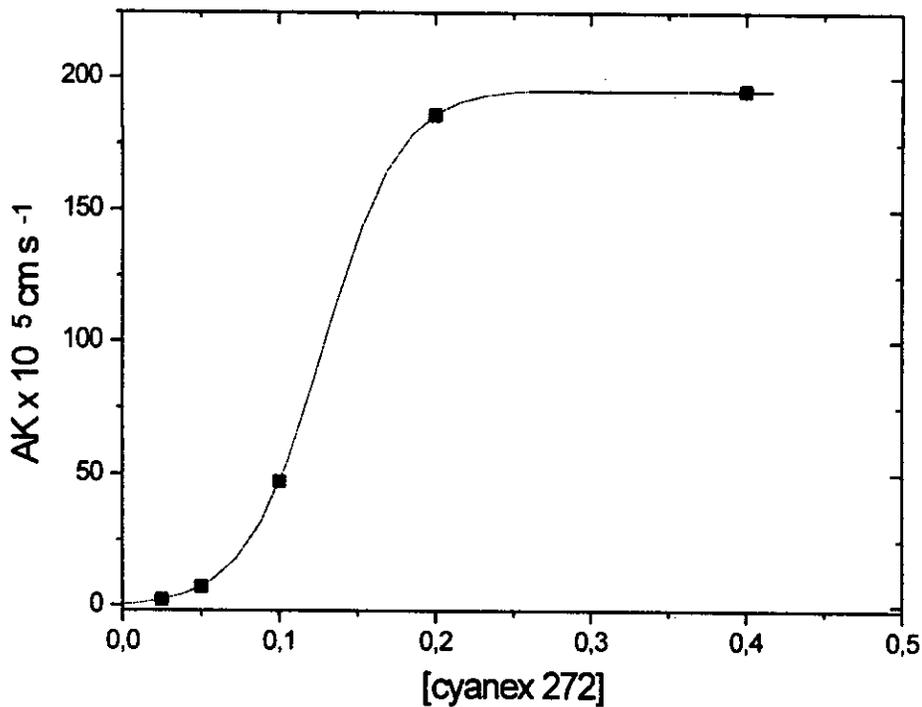


Fig. 9.3. Acumulación de In(III) dentro de la membrana como una función de la concentración de extractante. La acumulación es evaluada con base en las diferencias entre  $P_f$  y  $P_s$  a una concentración constante de CYANEX 272. Las condiciones experimentales son las mismas que en la Fig. 9.1.

Un gráfico de  $P_s$  vs. la concentración de CYANEX se muestra en la Fig. 9.4.  $P_s$  se incrementa con el aumento en la concentración hasta alcanzar un valor máximo. Este comportamiento ha sido reportado para otros acarreadores y explicado con base en el cambio de régimen de permeabilidad controlada por reacción química y/o difusión de especies a través de la membrana a control a través de difusión en la fase acuosa de extracción (23).

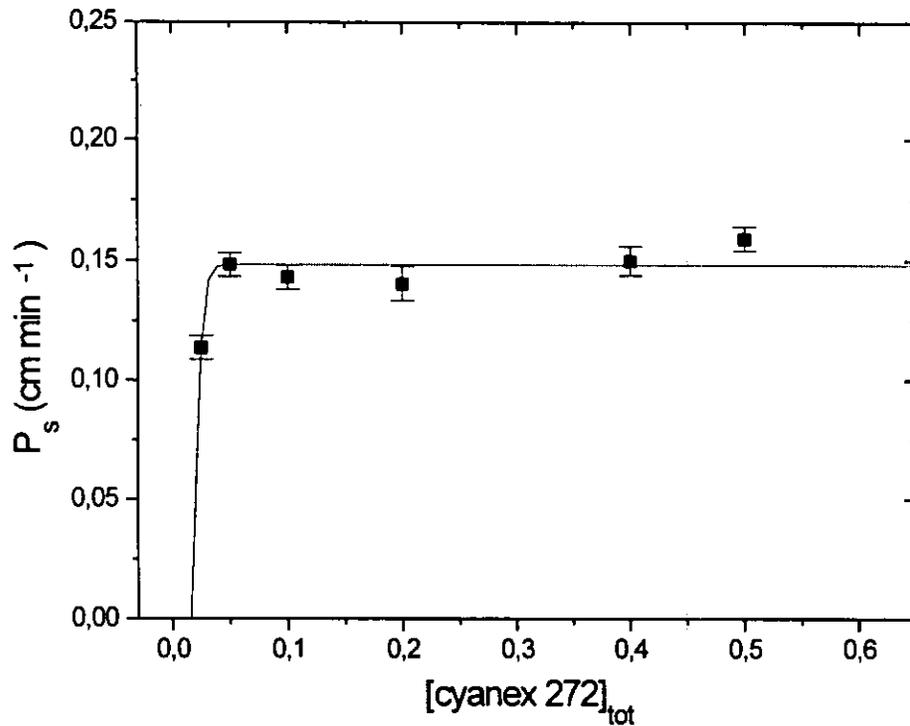


Fig 9.4. Permeabilidad de In(III) en función de la concentración de acarreador.

### 9.3.2 Influencia del pH

Una vez seleccionada una concentración de acarreador que presenta acumulación mínima, el efecto de la variación de pH en la disolución de alimentación fue investigado. Se encontró  $P_f$  y  $P_s$  son aproximadamente iguales a pH=2.0, pero se diferencian al incrementarse el pH. Una expresión para evaluar el grado de obstrucción se propone a continuación:

$$\text{OBSTR}\% = \frac{P_f - P_s}{P_f} * 100 \quad (9.4)$$

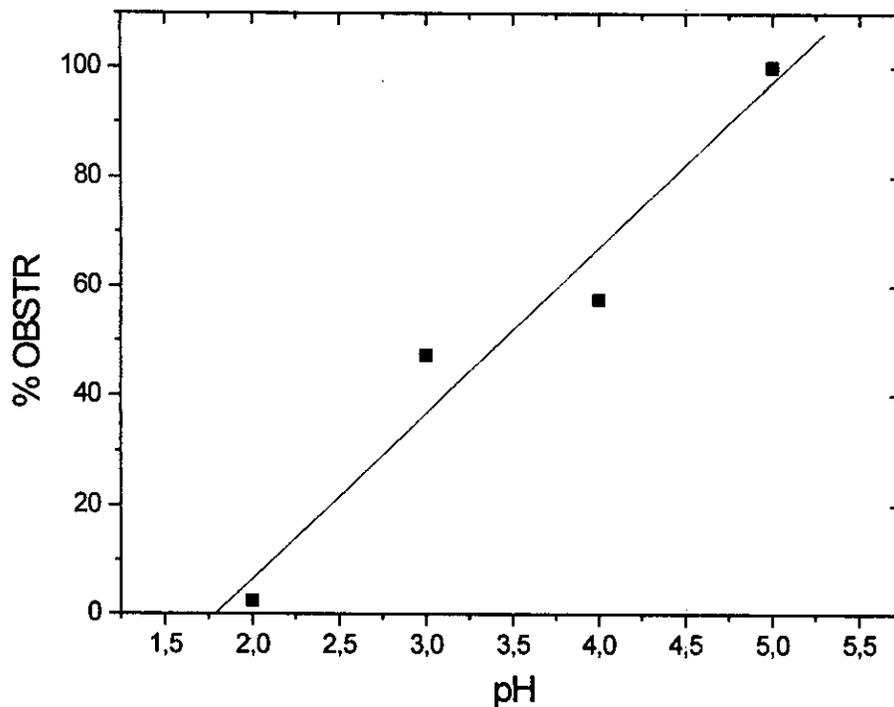


Fig 9.5. Dependencia del grado de obstrucción en la permeabilidad con el pH de la disolución de alimentación.  $[\text{CYANEX 272}]_{\text{tot}} = 0.05$ .

En la Fig. 9.5 se presenta un gráfico de OBSTR% en función del pH de la disolución de alimentación. Dado que el coeficiente de distribución aumenta con el incremento en el pH, la velocidad de transferencia de masa en la fase de extracción varía, mientras que el proceso de re-extracción ocurre a pH constante, i.e. a velocidad constante, lo que resulta en efectos de polarización por concentración y la subsecuente acumulación. (Fig 9.6) Sin embargo, el grado de obstrucción alcanza el 100% a pH=5.0 dado que  $P_s$  se vuelve cero. Esto significa que el ión metálico ya no es más re-extraído en la fase de recuperación. Una posible explicación para este hecho experimental se deduce a partir de la observación del comportamiento de separación de fases en los experimentos de extracción líquido-líquido. Al incrementarse el pH el tiempo requerido para la completa separación de las fases orgánica y acuosa es mayor debido a la formación de emulsiones.

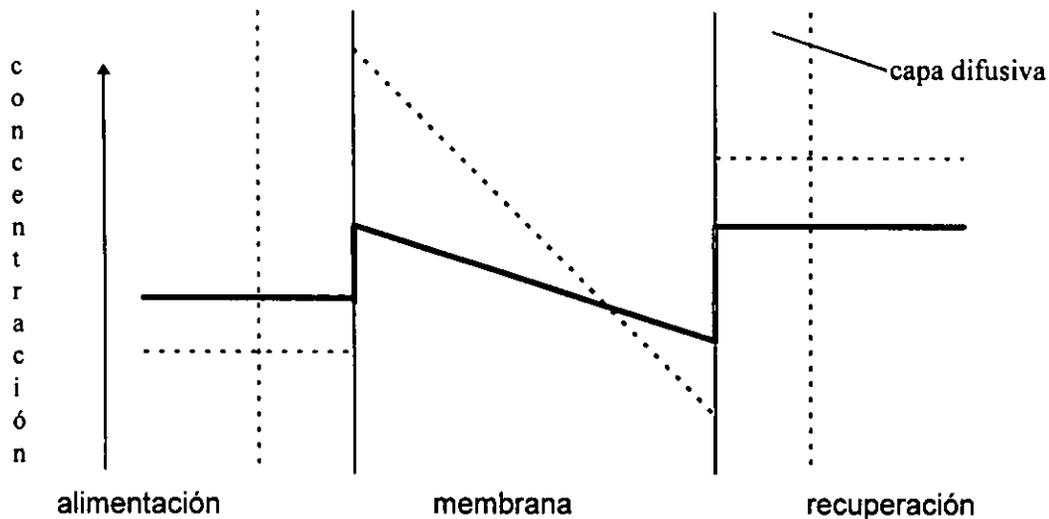


Fig. 9.6 Esquemización del efecto de polarización por concentración en un sistema de transporte facilitado. El efecto, mostrado en líneas en negritas, es atribuido a las diferencias de velocidades de transferencia de masa durante la adsorción y desorción del catión metálico (control por reacción química). El perfil de concentraciones en la membrana en ausencia de efectos de capa difusiva (boundary layer effects) se muestra en líneas punteadas por comparación.

Con el fin de verificar si la presencia de impurezas podría ser la causante de este efecto, se emplearon disoluciones de CYANEX 272 purificadas de acuerdo con el procedimiento ya descrito. En la Fig. 9.7 se presenta el efecto del cambio de amortiguador en la variación de la concentración de In(III) en la disolución de alimentación a  $\text{pH} \geq 5.0$  al emplear las disoluciones de acarreador purificado y no purificado. Se observa que la extracción procede al principio del experimento y alcanza una región en la que el flujo se bloquea indistintamente del amortiguador empleado. En ninguno de los experimentos se observó la re-extracción del catión metálico en la disolución de recuperación. De acuerdo con Paatero y Sjöblom (24) la formación de microemulsiones en la fase orgánica en el sistema 2.4 M NaOH / CYANEX 272 / n-hexano puede verse como un traspaso de agua a la fase orgánica acompañado de pequeños incrementos en la viscosidad y un incremento en la conductividad eléctrica del disolvente puro. En esta misma referencia se reporta como dicha disolución de agua en la fase orgánica es una función del pH y la concentración de extractante, alcanzando un valor máximo al 35% w/w

y pH = 8.2, después del cual se forma una tercera fase (fuerza iónica 1 M fijada con  $\text{NaNO}_3$ ).

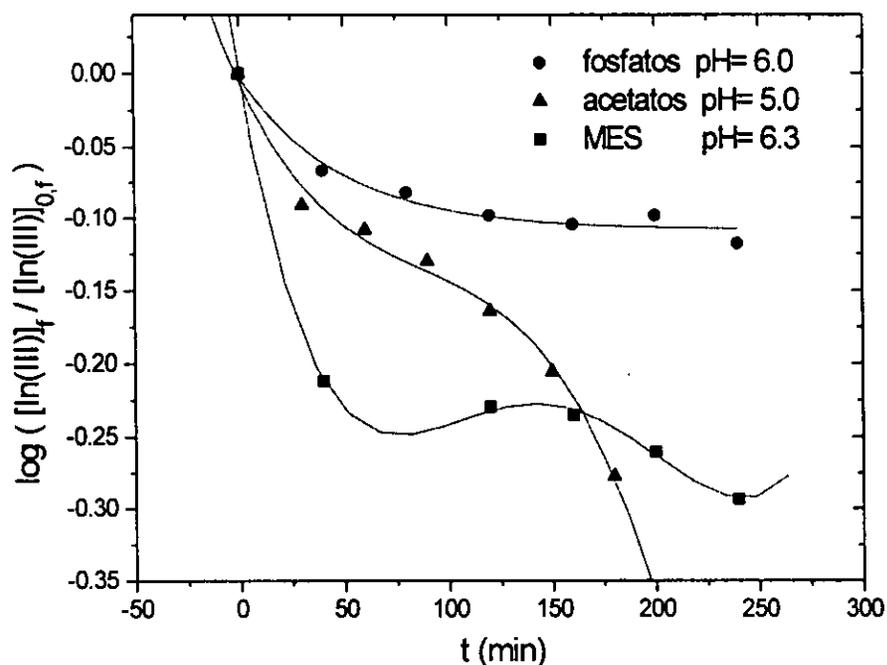


Fig. 9.7 Influencia de la disolución tampón en la fase de alimentación. [amortiguador] = 0.025 M. Se utilizó CYANEX 272 purificado en los experimentos con MES y fosfatos, mientras que con acetatos se empleó el reactivo comercial.

De esta forma, los cambios de viscosidad de la fase orgánica, la disolución de agua dentro de ella y la subsecuente formación de microemulsiones puede ser el factor responsable del comportamiento observado con relación al pH en el montaje de SLM. Una similitud de este tipo en la que un fenómeno de bloqueo en función del pH fue detectado ha sido reportada durante la emigración de neodimio y praseodimio al emplear D2EHPA como acarreador (25).

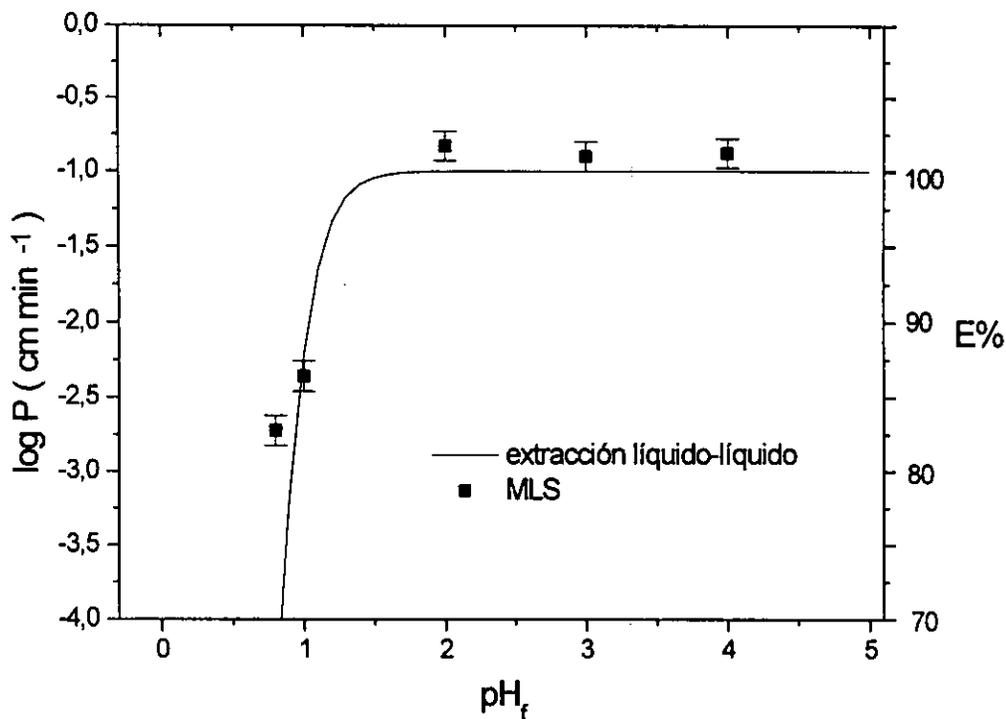


Fig. 9.8 Comparación entre la extracción líquido-líquido y los sistemas SLM. Ambos experimentos, hechos bajo condiciones equiparables, evidencian la similitud existente. In(III) 0.1 mM. Medio de extracción HNO<sub>3</sub>, CYANEX 0.05 M.

Como se observa en la Fig. 9.8 la dependencia de la permeabilidad con el pH guarda un estrecho paralelismo con la relación entre el porcentaje de extracción y el pH en experimentos de extracción líquido-líquido. Este hecho, esperado de acuerdo con la naturaleza misma del proceso de SLM, evidencia la utilidad de conocer de antemano los valores óptimos de pH para efectuar los experimentos sobre SLM pese a estarse comparando sistemas al equilibrio y al no equilibrio simultáneamente.

### 9.3.3 Influencia de la presencia de Fe(III) en el transporte de In(III)

Diversos experimentos en los cuales la concentración de Fe(III) en la disolución de alimentación fue variada ( $1 \times 10^{-4}$ ... $2.4 \times 10^{-3}$  M) manteniendo constante la concentración de In(III) ( $10^{-4}$  M) fueron efectuados a fin de observar la influencia de este interferente. De acuerdo con los experimentos previos de extracción líquido-líquido (capítulo 5) este catión

es un interferente en la permeación de  $\text{In(III)}$  dados sus muy similares valores de  $\text{pH}_{0.5}$ . Los valores de  $P_f^{\text{In}}$  y  $P_s^{\text{In}}$  fueron medidos (Figs. 9.9a y 9.9b) con el fin de evaluar si la acumulación de  $\text{In(III)}$  mantenía dependencia con la concentración de  $\text{Fe(III)}$ . A partir de la Fig.9.10 se observa que dicha relación no fue hallada en el intervalo de concentraciones estudiado. Sin embargo, la permeabilidad de  $\text{In(III)}$  sí depende de la concentración de  $\text{Fe(III)}$  presente en la disolución de alimentación como se aprecia en la Fig.9.11. A bajas concentraciones, el abatimiento en  $P_s^{\text{In}}$  es más pronunciado respecto a altas concentraciones de  $\text{Fe(III)}$ . Se observa que una concentración de  $\text{Fe(III)}$  20 veces mayor respecto a la de  $\text{In(III)}$  provoca ya un abatimiento de la permeabilidad de aproximadamente el 80%. Al ser medida la permeabilidad de  $\text{Fe(III)}$  en estos experimentos, se encontró que ésta era totalmente nula: el catión no presenta emigración apreciable en los tiempos de trabajo y las condiciones experimentales empleadas.

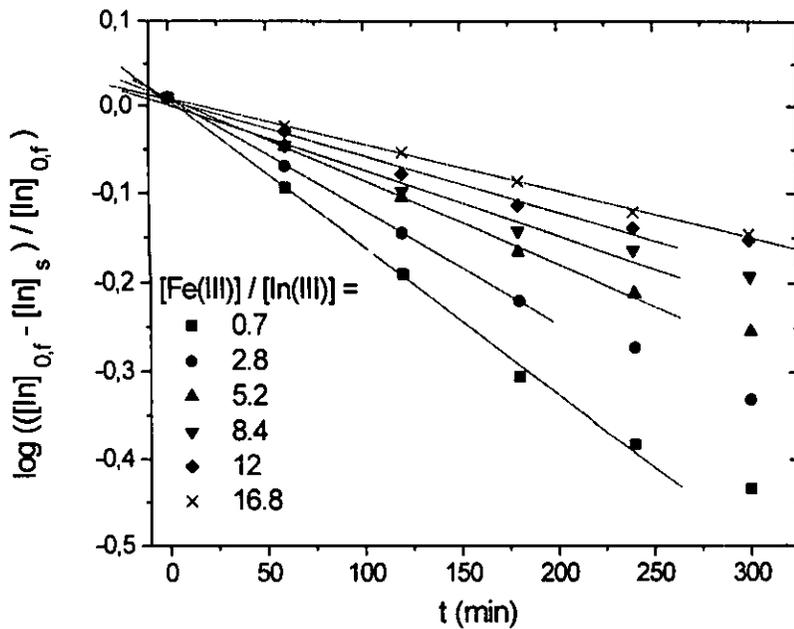
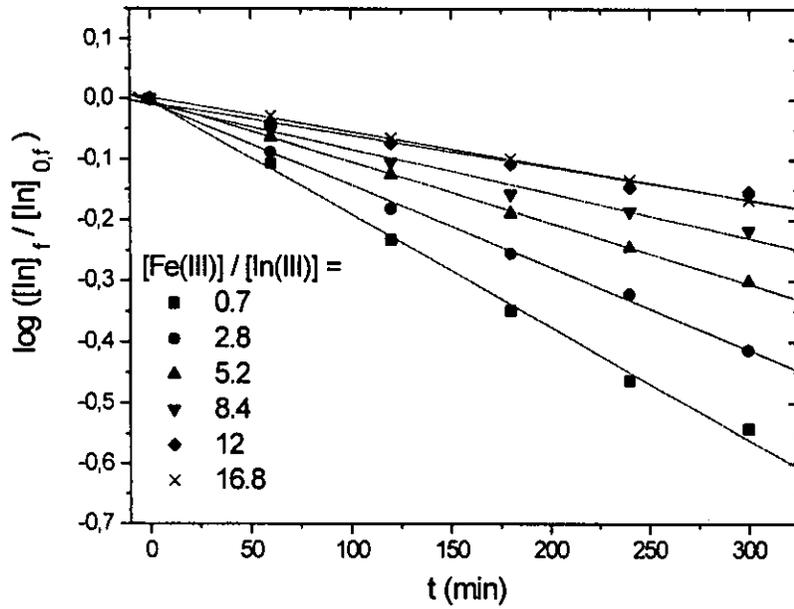


Fig 9.9 Determinación de  $P_f$  y  $P_s$  para  $\text{In(III)} 1.4 \times 10^{-4} \text{ M}$  en presencia de concentración variable de  $\text{Fe(III)}$  ( $1 \times 10^{-4} \dots 2.4 \times 10^{-3} \text{ M}$ ). Disolución de alimentación  $\text{pH}=2.0$ .  $[\text{CYANEX } 272]_{\text{tot}} = 0.05 \text{ M}$

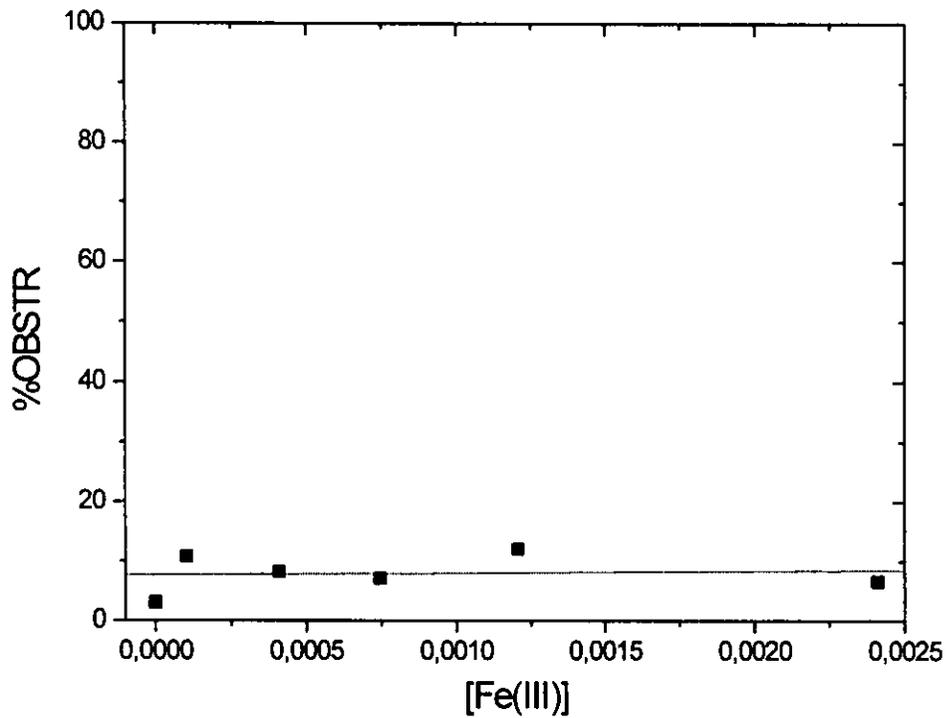


Fig 9.10 Influencia de la concentración de Fe(III) en el grado de obstrucción de In(III). Mismas condiciones experimentales que en la Fig 9.9.

De esta forma, en los experimentos de competitividad, dado que la acumulación de In(III) dentro de la membrana es constante y únicamente dependiente de la concentración de acarreador empleada y que Fe(III) no emigra a través del sistema, el abatimiento observado en  $P_s^{In}$  con la concentración de Fe(III) se explica con base a un fenómeno de obstrucción presente en la interfase disolución de alimentación-membrana. Dicho efecto es originado por el Fe(III) que se encuentra en la fase de alimentación, de tal forma que el estudio de la emigración de este ion merece especial atención.

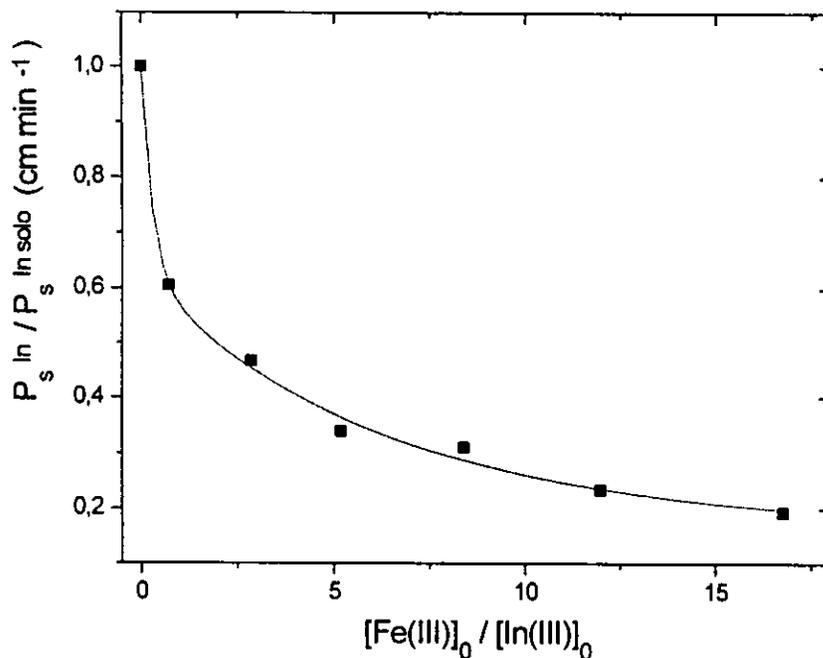


Fig 9.11 Abatimiento en la permeabilidad de In(III) debido a cantidades variables de Fe(III) ( $1 \times 10^{-4}$ ... $2.4 \times 10^{-3}$ M) en la disolución de alimentación. La permeabilidad reportada en presencia de Fe(III) es referida a la permeabilidad en su ausencia para diversas relaciones interferente:analito. Mismas condiciones experimentales que en la Fig 9.9.

#### 9.3.4 Transporte de Fe(III)

Primeramente se estudió la influencia de la concentración del medio iónico en el transporte de Fe(III). Se halló que éste era dependiente de la concentración de nitratos en el medio, lo cual podría ser consecuencia de la participación de especies que contuvieran dicho anión en la especie transportada (Cap. 3). Sin embargo, como se aprecia en las Figs. 9.12a y 9.12b, el incrementar la concentración de nitratos por encima de un valor determinado desfavorece al flujo de Fe(III). Dentro de las condiciones estudiadas, la

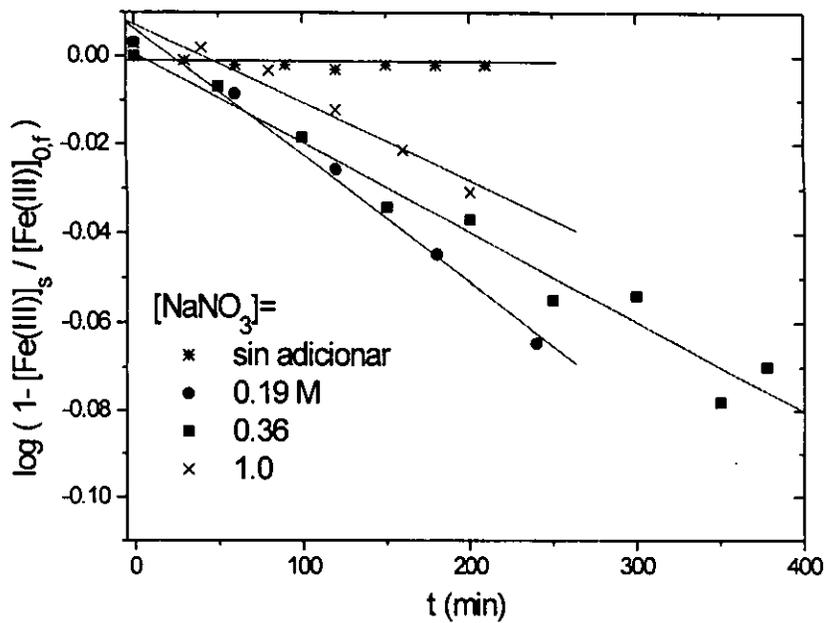
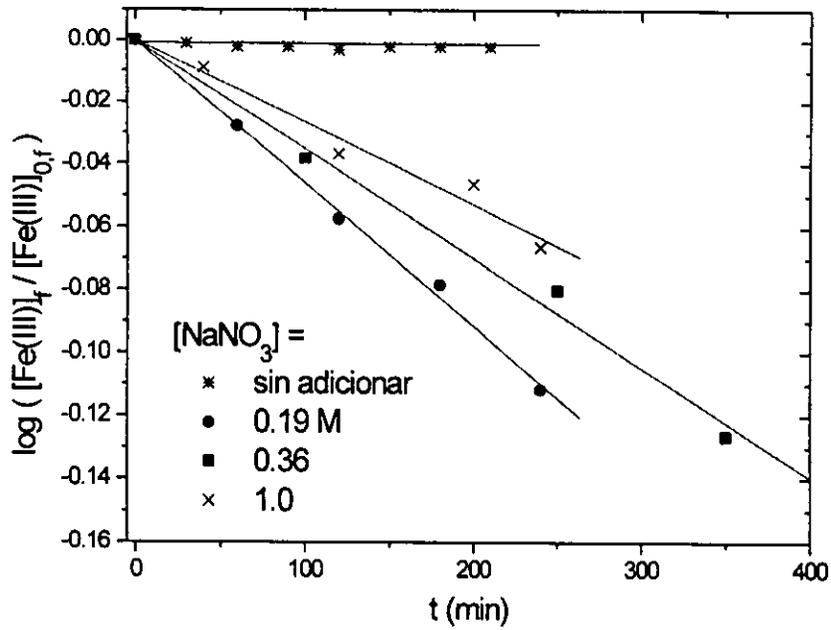


Fig 9.12 Influencia de la concentración de nitratos en el transporte de Fe(III). Disolución de alimentación pH=2.2.  $[\text{CYANEX 272}]_{\text{tot}} = 0.05\text{M}$

concentración de Fe(III) en la disolución de recuperación al emplear  $\text{NaNO}_3$  0.19 M tras 240 min fue del 13% de su valor inicial ( $10^{-4}$  M ).

La ausencia del transporte de Fe(III) podría ser debida a una lenta cinética de extracción por el agente organofosforado. De hecho, los experimentos de extracción líquido-líquido (Cap. 3) mostraron que Fe(III) presenta una cinética de extracción más lenta respecto a los demás cationes ahí estudiados. Con el fin de confirmar si la formación de la especie extraíble era el paso limitante del transporte, se realizó una serie de experimentos en los que el soporte laminar fue impregnado con la fase orgánica previamente

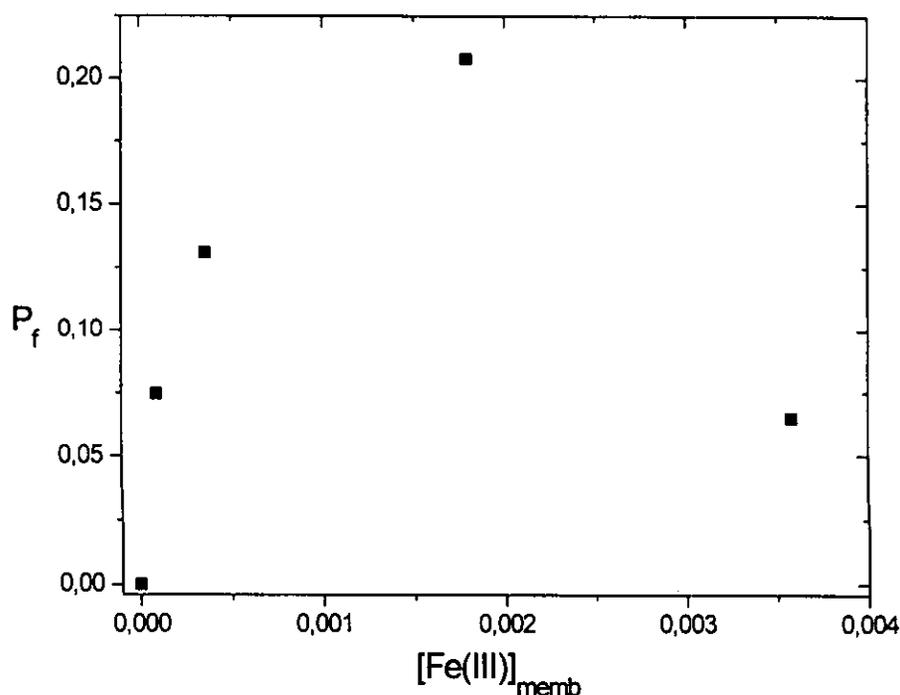


Fig. 9.13 Permeabilidad de Fe(III) como una función de su concentración en la membrana. Fe(III) se hallaba en la membrana previo a los experimentos de emigración a través de la SLM.  $[\text{Fe(III)}]_0 = 0.1\text{mM}$

equilibrada (25 min) con cantidades variables de Fe(III) (0.0001-0.0036 M) por extracción líquido-líquido ( $V_{\text{ac}}=V_{\text{org}}=10$  mL; pH f.ac. =2.0). La Fig. 9.13 muestra como  $P_f^{\text{Fe}}$  aumenta

con el incremento en la concentración de Fe(III) complejo en la membrana hasta alcanzar un valor máximo después del cual decae. El comportamiento puede explicarse satisfactoriamente a través de un mecanismo de control de la permeabilidad por reacción química y/o difusión de especies a través de la membrana en la región en la que la permeabilidad aumenta con la concentración de Fe(III) en la membrana, control de la permeabilidad por difusión de las especies en la disolución de alimentación en la región del máximo y aumento en la viscosidad del medio con la subsecuente disminución en la permeabilidad en la región en la que la permeabilidad decae (23).

Un comportamiento similar se halló en  $P_s^{Fe}$  observándose ya permeación importante de Fe(III) a lo largo del sistema. De esta forma, la formación de la(s) especie(s) emigrante(s) en la interfase disolución de alimentación-membrana es factor limitante en el transporte de Fe(III).

En este punto podría pensarse que la interferencia de Fe(III) en el transporte de In(III) es debida al consumo interfacial de extractante por parte del hierro. Sin embargo, en los experimentos de competitividad no se halló extracción de Fe(III) en los tiempos y las condiciones de estudio.

Nuevos experimentos fueron realizados utilizando una celda de tres compartimentos (210 mL c/u) agitados cada uno de forma independiente. Dos filtros planos de membrana hidrofóbicos de las mismas características separaban cada célula. Se emplearon las mismas disoluciones de alimentación, recuperación y fase orgánica que en los experimentos anteriores, pero esta vez la fase orgánica se encontraba confinada dentro de los dos filtros. Las distintas fases se agitaron a velocidad constante (alimentación 700 /orgánica 600/ recuperación 600 rpm). Las características geométricas y mecánicas de esta triple celda eran equiparables a la de la celda doble en cuanto a lo que a las disoluciones de alimentación y recuperación se refiere, por lo que eran de esperarse mesetas de la permeabilidad con la velocidad de agitación en los intervalos usuales de los experimentos anteriores. Con dicha configuración de SLM se estudió el transporte de aprox. 15 ppm de Fe(III). Se observó la disminución del 50% de su concentración en la disolución de alimentación tras 180 min sin haber re-extracción en la disolución de recuperación. Así mismo, con el transcurrir del tiempo se observó la dispersión de la fase orgánica dentro de la disolución de alimentación y la formación de una emulsión apreciable a simple vista.

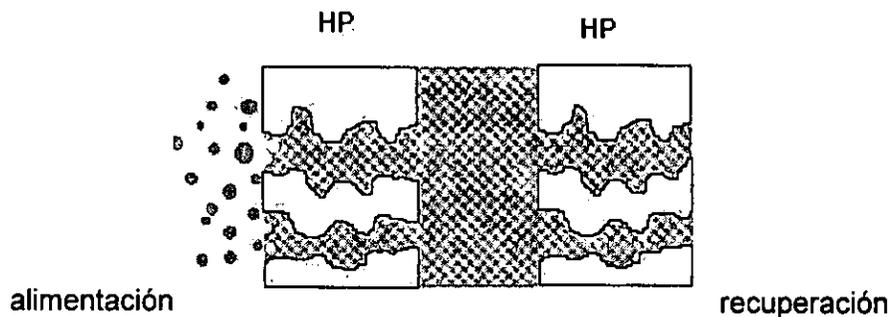
En un segundo experimento, el filtro plano hidrofóbico que separaba la disolución de alimentación de la disolución orgánica se sustituyó con un filtro análogo pero esta vez de características hidrofílicas. Se observó que la concentración del catión en la fase de alimentación disminuyó en aprox. el 25% tras 250 min. sin observarse su re-extracción. Esta vez, la disolución orgánica se dispersó dentro de la disolución de recuperación.

Un tercer experimento, en el que se montaron dos membranas hidrofílicas, produjo como resultado el 25% de extracción en 200 min sin haber re-extracción. Ahora, se observó la dispersión de fase acuosa dentro de la orgánica.

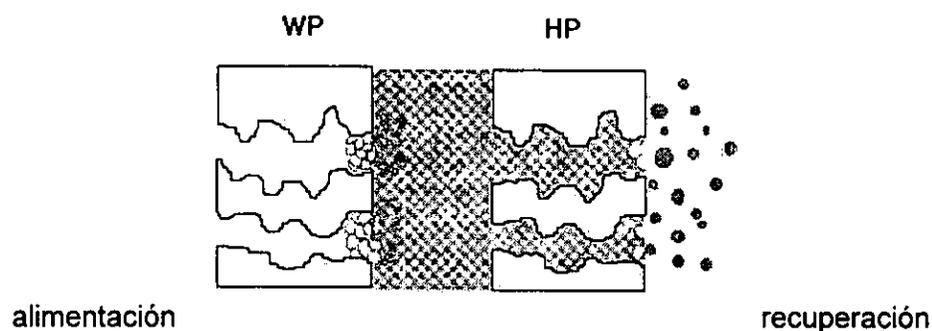
De acuerdo con los resultados aportados por las experiencias en la triple celda, existe cierto compromiso entre los mecanismos de extracción interfaciales y las características del soporte polimérico de la membrana líquida.

La actividad interfacial de los ácidos organofosforados empleados como agentes extractantes y su implicación en los mecanismos de extracción de iones metálicos ha sido ampliamente descrita en la literatura (26-30). Recientemente, la influencia de gradientes de tensión interfacial en la estabilidad de SLM fue reportada (31). Los sistemas de extracción son clasificados en tres grupos atendiendo al tipo de alteración que crea el agente extractante o el complejo metal-extractante en la tensión interfacial disolución acuosa-disolvente orgánico: en los sistemas  $\sigma^-$  disminuye, en los  $\sigma^+$  aumenta, y en los  $\sigma^0$  permanece sin alteración. F.F. Zha y colaboradores (31) encontraron que el sistema Zn(II)/DEHPA en n-dodecano es del tipo  $\sigma^-$  de tal forma que se espera que el sistema con Fe(III) sea similar. Por consideraciones de dirección de transferencia de masa en los sistemas de SLM, si en la interfase de extracción se tiene un sistema  $\sigma^-$  en la interfase de re-extracción hay un sistema  $\sigma^+$ .

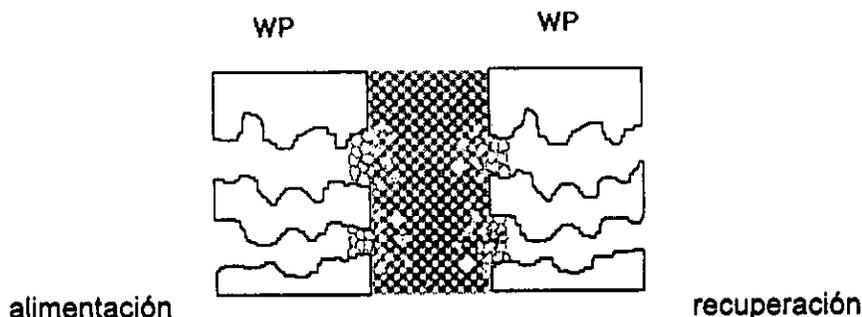
De acuerdo con estos resultados, se propone el siguiente esquema de sucesos para explicar el comportamiento observado en los experimentos con triple celda:



1. Contenida entre dos membranas hidrofóbicas (HP), la fase orgánica recubre los poros. Al ser Fe(III) extraído en la interfase disolución de alimentación-membrana se produce la disminución de la tensión interfacial ( $\sigma$ ). Este hecho provoca formación de una microemulsión en la interfase y la fase orgánica se dispersa dentro de la disolución de alimentación.



2. En la combinación membrana hidrofílica (WP) - membrana hidrofóbica, la fase orgánica ocupa los poros de la membrana hidrofóbica. Fe(III) es extraído provocando la disminución de la tensión interfacial. Sin embargo, al dispersarse la fase orgánica en la disolución de alimentación, la microemulsión queda atrapada dentro del soporte hidrofílico. Dado que el Fe(III) no es re-extraído, la disminución en la tensión en la interfase disolución orgánica-disolución de recuperación provoca la dispersión de la fase orgánica.



3. Entre dos membranas hidrofílicas, la microemulsión formada por la extracción de Fe(III) es atrapada entre los soportes. La disminución de la tensión interfacial provoca la dispersión de las fases acuosas hacia la fase orgánica.

A partir del análisis de la extracción de Fe(III), en los experimentos con celda de dos compartimentos empleando soporte hidrofóbico, el bloqueo del transporte de In(III) podría ser originado por la desestabilización de la interfase disolución de alimentación-membrana por la presencia de Fe(III). Al principio del experimento, una pequeña cantidad de Fe(III), proporcional a la concentración de hierro en la disolución, es extraída en la interfase. Sin embargo, al no removerse rápidamente, la tensión interfacial disminuye lo que provoca la formación de la microemulsión. El complejo y extractante se dispersan a la disolución acuosa y la concentración de Fe(III) en ella permanece así sin alteración. In(III) ya no puede ser más extraído dada la barrera formada en la interfase y su transporte cesa. Al ser este efecto proporcional a la cantidad de Fe(III) presente, la permeabilidad de In(III) es función de la concentración de hierro.

Un estudio muy completo encaminado a elucidar el mecanismo de la lenta extracción de Fe(III) a partir de disoluciones de perclorato con D2EHPA en n-octano ha sido reportado en la literatura (32). En él se señala que la velocidad de extracción de este ión se encuentra controlada por reacciones en serie y en paralelo durante la introducción de los primero y segundo ligantes aniónicos, verificándose todas estas reacciones en la interfase (9.6 Anexo 2). Dado que el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio fue notoriamente más grande para Fe(III) respecto a los demás cationes estudiados en el capítulo 5 y debido a las semejanzas estructurales entre D2EHPA y CYANEX 272 y el similar comportamiento de ambos reactivos en la extracción de diferentes metales (33, 34), cabría de esperar que el mecanismo de extracción de Fe(III) por CYANEX 272

presentara un grado de complejidad parecido al anteriormente descrito. Tal mecanismo daría cuenta por la ausencia de permeación de Fe(III) en los sistemas de membrana estudiados al emplear el acarreador CYANEX 272. Como punto interesante se indica en la literatura que la velocidad de extracción de Fe(III) por D2EHPA se incrementa por la presencia de complejantes (sulfato, cloruro, nitrato, fosfato, acetato) de tal forma que cabría esperar que la presencia de estos aditivos modificara la permeabilidad de Fe(III) por CYANEX 272. Un comportamiento similar en el que un factor de selectividad de 40 entre U(VI) y Fe(III) en un sistema SLM fue obtenido a consecuencia de la selectividad cinética ha sido anteriormente reportado (35). Recientemente, en estudios de transporte de Y(III) sobre SLM empleando el agente organofosforado EHPA se reportó la interferencia en Fe(III) debida al posible aumento de la viscosidad de la membrana al incrementarse la concentración del complejo de Fe(III) que no es rápidamente re-extraído (36).

#### 9.3.5. Transporte de In(III) en presencia de Fe(III) cuando la SLM se encuentra dopada con hierro.

De acuerdo con la sección precedente, la emigración de Fe(III) es posible si la SLM se encuentra previamente cargada con este metal. Además, al parecer esta transferencia estabiliza la interfase disolución orgánica-disolución acuosa en un soporte hidrofóbico. Resulta así interesante observar el comportamiento en el transporte de In(III) cuando la SLM se encuentra en estas condiciones y comparar los resultados con los mostrados en la Fig. 9.11. Para estos experimentos se eligió una concentración de Fe(III) en la membrana de  $5E-4$  M, dado que a esta concentración (Fig. 9.13) la permeabilidad de Fe(III) se incrementa con la concentración de Fe(III) en la membrana sin llegar a la región de saturación. Los resultados obtenidos se muestran en las Figs. 9.15 y 9.16.

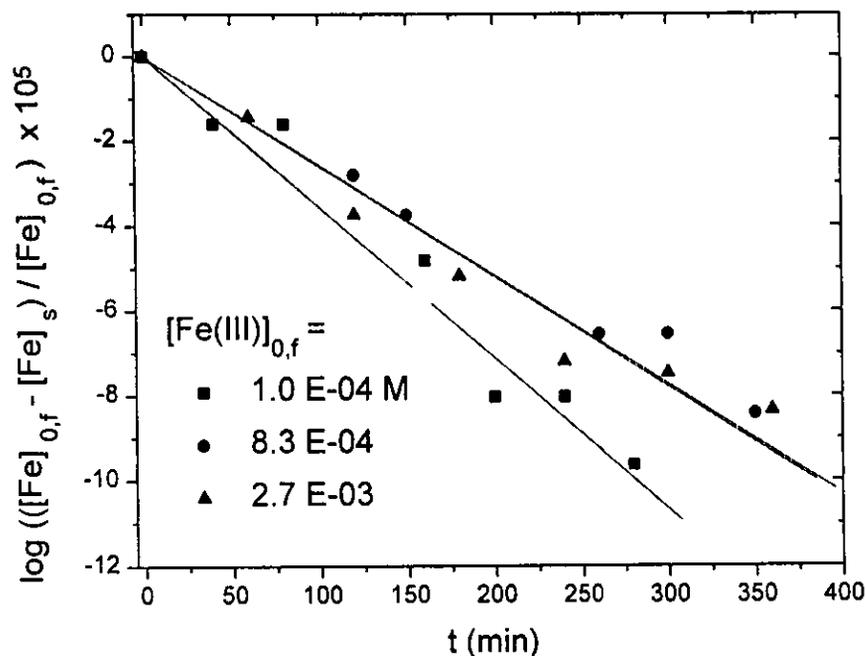


Fig 9.15 Determinación de  $P_s$  para Fe(III) a diversas concentraciones iniciales del analito. Disolución de alimentación pH=1.8.  $[\text{CYANEX 272}]_{\text{tot}} = 0.05$ .

Se observa que a partir de un determinado valor de concentración de Fe(III) en la disolución de alimentación su permeabilidad permanece constante. Esto sugiere que el transporte se encuentra limitado por la difusión de la(s) especie(s) emigrantes en la membrana. El hecho de observar transporte del cation sugiere que la interfase se encuentra mejor estabilizada respecto a los experimentos reportados en la sección 9.3.3. Por otra parte, la permeabilidad de In(III) muestra nuevamente un abatimiento (Fig. 9.16) como el observado en la Fig. 9.11. Sin embargo, esta vez el grado de abatimiento en la permeabilidad es menor para cada determinada cantidad de Fe(III) presente. Es posible que esta vez fenómenos interfaciales y emigración competitiva al interior de la membrana sean los responsables del comportamiento observado.

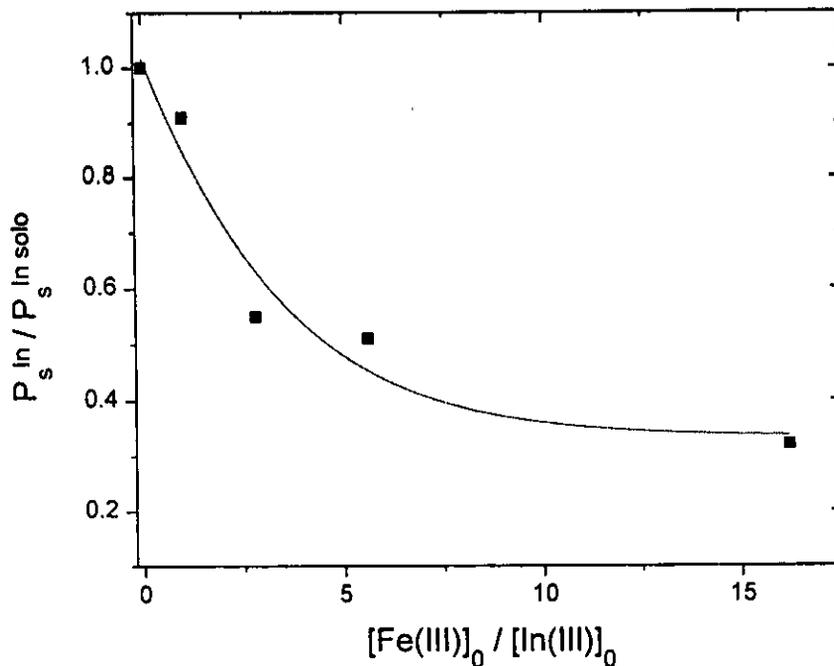


Fig 9.16 Abatimiento en la permeabilidad de  $In(III) 1 \times 10^{-4} M$  debido a cantidades variables de  $Fe(III) (1 \times 10^{-4} \dots 2.7 \times 10^{-3} M)$  en la disolución de alimentación cuando la membrana se encuentra previamente dopada con  $5E-4M$  de  $Fe(III)$ . La permeabilidad reportada en presencia de  $Fe(III)$  es referida a la permeabilidad en su ausencia para diversas relaciones interferente:analito. Mismas condiciones experimentales que en la Fig 9.15.

## 9.4 CONCLUSIONES

La acumulación de  $In(III)$  observada dentro de la membrana en relación a la concentración de acarreador podría explicarse con base en la variación de viscosidad de la fase membrana que influye sobre los coeficientes de difusión de las especies emigrantes, como ha sido indicado por diversos autores. Contrariamente a esto, la acumulación observada con respecto al pH de la disolución de alimentación es atribuida a efectos de polarización por concentración debidos a diferencias entre las velocidades de transferencia de masa entre las disoluciones de alimentación-membrana y membrana-disolución de recuperación. Tan pronto como el pH de la disolución de alimentación se incrementa, un posible efecto de formación de microemulsión bloquea el transporte de

In(III). Basados en este hecho, parece ser que los intervalos óptimos de pH en sistemas de SLM difieren de los de extracción líquido-líquido en cuanto a maximización del flujo se refieren. Sin embargo, el conocimiento a priori de los intervalos de pH de extracción máxima en régimen de equilibrio permite el diseño de separaciones sobre SLM en las mejores condiciones. El empleo de medios suficientemente ácidos es así recomendable para asegurar la minimización del grado de obstrucción y aumento en la eficiencia del sistema. Las características de separación de los acarreadores deberán así seleccionarse considerando estos fenómenos.

En condiciones de competencia, la presencia de Fe(III) obstruye el transporte de In(III) en función de la concentración del interferente. El mecanismo de la obstrucción puede ser debido a la desestabilización de la interfase disolución de alimentación-membrana a través de la formación de una microemulsión a causa de la lenta extracción de Fe(III) y las características  $\sigma$ - del sistema. El estudio de la influencia de la presencia de diferentes aniones en la disolución de alimentación en el proceso de transporte de Fe(III), así como la presencia de modificadores de fase queda como punto interesante para ser abordado en futuras investigaciones.

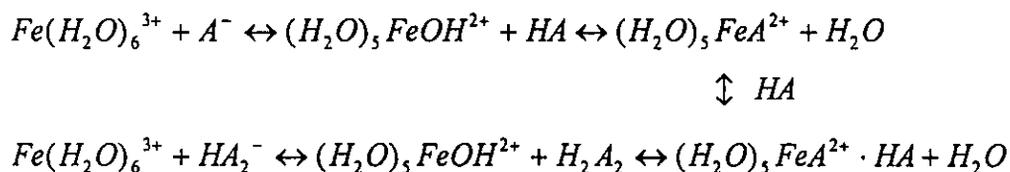
## 9.5 ANEXO 1. PURIFICACIÓN DE CYANEX 272

50 mL de una disolución aproximadamente 0.5 M de CYANEX en n-heptano fueron agitados vigorosamente durante 10 min con la mitad de su volumen de una disolución saturada de sulfato de sodio que contenía una cantidad de NaOH equivalente a la de CYANEX más un 20% de exceso. Tras que las fases se separaron, la acuosa fue removida y la orgánica tratada con 30 mL de solución de sulfato de cobre 0.5 M (cantidad suficiente para proveer de un equivalente de cobre más un 10% de exceso). Las dos fases se mezclaron vigorosamente durante 15 min, después de los cuales el volumen de la fase orgánica ya separada se redujo a la mitad destilando el disolvente. La solución así preparada se virtió sobre un baño de hielo/acetona lentamente mientras que el baño se agitaba vigorosamente. El precipitado formado de  $\text{Cu}(\text{CYANEX})_2$  y el líquido sobrenadante fueron decantados. Tras lavarse, filtrarse y desecarse, el precipitado fue reconvertido al ácido correspondiente por contacto con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4M (100 mL) y dietiléter (50 mL) simultáneamente mediante agitación vigorosa. La solución de CYANEX fue

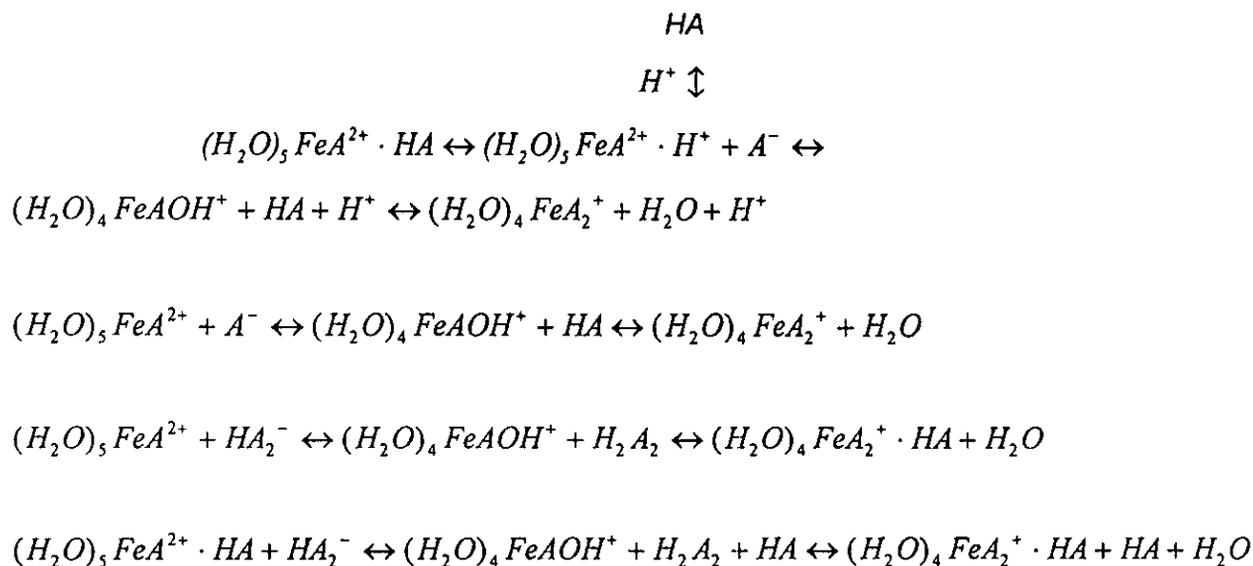
finalmente lavada hasta remoción completa del excedente de ácido sulfúrico y finalmente el dietiléter remanente evaporado y el agua removida con el empleo de sulfato de sodio anhidro.

## 9.6 ANEXO 2. MECANISMO DE LA EXTRACCIÓN DE Fe(III) POR D2EHPA A PARTIR DE MEDIOS DE PERCLORATO (32)

El primer grupo de reacciones concernientes a la formación del complejo interfacial 1:1 a través de reacciones de los iones  $Fe^{3+}$  hidratados con los monómeros y dímeros de D2EHPA ionizado es:



El segundo grupo, en serie con el primero, consiste en la formación del complejo interfacial 1:2 a través de las siguientes reacciones en paralelo:



que son seguidas por la rápida desorción del complejo dianiónico hacia el bulto de la fase orgánica para dar el producto final  $FeA_3 \cdot 3HA$ .

## 9.7 REFERENCIAS

- 1) Loiacono, O.; Drioli, E. and Molinari, R. Metal ion separation and concentration with supported liquid membranes. *J. Membr. Sci.*, 28(2) (1986): 123-138.
- 2) Loiacono, O.; Fedele, U.; De Muncio, G. and Drioli, E. Separation and concentration of copper and zinc ions with a supported liquid membrane. *Chim. Ind. (Milan)*, 66(10) (1984): 597-603.
- 3) Teramoto, M.; Matsuyama, H.; Takaya, H. and Asano, S. Development of spiral-type supported liquid-membrane module for separation and concentration of metal ions. *Sep. Sci. Technol.*, 22(11) (1987): 2175-2201.
- 4) Juang, Ruey-Shin and Jiang, Jiann-Der. Rate-controlling mechanism of cobalt transport through supported liquid membranes containing di(2-ethylhexyl) phosphoric acid. *Sep. Sci. Technol.*, 29(2) (1994): 223-237.
- 5) Takigawa, D.Y. The effect of porous support composition and operating parameters on the performance of supported liquid membranes. *Sep. Sci. Technol.*, 27(3) (1992): 325-339.
- 6) Marchese, J.; Campderros, M.E. and Acosta, A. Mechanistic Study of Cobalt, Nickel and Copper Transfer Across a Supported Liquid Membrane. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 57 (1993): 37-42.
- 7) Kopunec, R. and Manh Thang Ngo. Carrier-mediated transport of rare earth elements through liquid membranes. III. Transport of scandium, yttrium, cerium, europium, gadolinium, thulium, and ytterbium through supported liquid membrane containing DEHPA. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 170(1) (1993): 51-66.
- 8) Kojima, T.; Nakayama, C. and Uemiya, S. Analysis of the mechanism of rare earth metal permeation through a liquid membrane with a chelating agent in the feed phase. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 27(1) (1994): 72-77.
- 9) Mohapatra, R.; Kanungo, S.B. and Sarma, P.V.R.B. Separation of cobalt(II)-zinc(II), cobalt(II)-manganese(II) and zinc(II)-manganese(II) systems from their binary solutions through supported liquid membrane containing organophosphorus acid as extractant. *Indian J. Chem., Sect. A: Inorg, Bio-inorg, Phys., Theor., Anal. Chem.*, 31A(6) (1992): 389-90.

- 10) Chau-Jen, Lee and Bao-Ru, Yang. Extraction of trivalent europium via a supported liquid membrane containing PC-88A as carrier. *Chem. Eng. J. (Lausanne)*, 57(3) (1995): 253-60.
- 11) Danesi, P.R, Reichley-Yinger, L., Cianetti, C. and Rickert, P.G. Separation of cobalt and nickel by liquid-liquid extraction and supported liquid membranes with bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinic acid (CYANEX 272). *Solvent Extr. Ion Exch.*, 2(6) (1984): 781-814.
- 12) Reichley-Yinger, L and Danesi, P.R. Glycine enhanced separation of cobalt(II) and nickel (II) with bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinic acid (CYANEX 272) by liquid-liquid extraction and supported liquid membranes. *Solvent Extr. Ion Exch.*, 3(1-2) (1985): 49-60.
- 13) Zhang, Ruihua and Chen, Guohua. Application of a new extractant Cyanex 272 to the liquid membrane separation technology. *Mo Kexue Yu Jishu*, 15(1), (1995:) 8-13.
- 14) Sato, Y.; Kondo, K and Nakashio, F. Extraction kinetics of zinc with 2-ethylhexylphosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester using a hollow fiber membrane extractor. *J. Chem. Eng. Jpn.*, 22(6) (1989): 686-9.
- 15) Sato, Y.; Kondo, K and Nakashio, F. Extraction kinetics of molybdenum with 2-ethylhexylphosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester in membrane extractor using a hollow fiber. *J. Chem. Eng. Jpn.*, 22(2) (1989): 200-4.
- 16) Sato, Y.; Akiyoshi, Y, Kondo, K and Nakashio, F. Extraction kinetics of copper with 2-ethylhexylphosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester. *J. Chem. Eng. Jpn.*, 22(2) (1989): 182-9.
- 17) Cao, Y., and Nakashio, F. Mechanism of membrane extraction of molybdenum(VI) with Cyanex 272. *Huaxue Fanying Gongcheng Yu Gongyi*, 6(3) (1990): 67-73.
- 18) Yonehara, T.; Yamamoto, A.; Matsuyama, H. and Teramoto, M. Separation of gallium, indium, and zinc by supported liquid membranes. *Proc. Symp. Solvent Extr.* (1988): 151-6. Publisher: Jpn. Assoc. Solvent Extr., Hamamatsu, Japan.
- 19) Preston, J.S. and Whewell, R.J., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 39 (1977): 1675-1678.
- 20) Mc. Dowell, W.J. and Coleman, C.J., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 38 (1976): 2127-2129.
- 21) Rodriguez de San Miguel, E.; Aguilar, J.C. and de Gyves, J. An SLM System for the Extraction of In(III) from Concentrated HCl Media Using ADOGEN 364 as Carrier. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 66 (1996): 56-64.

- 22) Ashraf Chaudry, M., Tayyib Malik, M. and Azmat Ali. Transport of Co(II) ions through Di(2-ethylhexyl)phosphoric acid-CCl<sub>4</sub> Supported Liquid Membranes, *Sep. Sci. Technol.*, 25 (11&12) (1990): 1161-1174
- 23) Danesi, P. R., Horwitz, E. P., Vandegrift, G. F., and Chiarizia, R. Mass transfer rate through liquid membranes: Interfacial chemical reactions and diffusion as simultaneous permeability controlling factors. *Sep. Sci. Technol.* 16(No.2) (1981): 201.
- 24) Paatero, E. and Sjöblom, J. Phase behaviour in metal extraction systems. *Hydrometallurgy*, 25 (1990): 231-256.
- 25) Moreno, C. Hrdlicka, A. and Valiente, M. Permeation of neodymium and praseodymium through supported liquid membranes containing di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid as carrier. *J. Membr. Sci.*, 81 (1993): 121-126.
- 26) Vandegrift, G.F. and Horwitz, E.P. Interfacial activity of liquid-liquid extraction reagents. I. Di-alkylphosphorous based acids. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 42 (1980): 119-125.
- 27) Yu, Q., Teng, T. and Yu, J.-F. Kinetics and interfacial characteristics of DEHPA extraction systems. In: N.N. Li and J.D. Navratil (Editors). Recent Developments in Separation Science, Vol. 8. CRC Press, Boca Raton, Florida (1986) pp 233-249.
- 28) Cote, G. and Szymanowski, J. Processing of interfacial tension data in solvent extraction studies. Interfacial properties of various acid organophosphorous extractants. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 54 (1992): 319-329.
- 29) Szymanowski, J. and Cierpiszewski, R. Interfacial activity of acidic organophosphorous extractants and interfacial mechanism of metal extraction. *Prog. Colloid Polym. Sci.*, 89 (1992): 186-189.
- 30) Szymanowski, J., Cote, G., Blondet, I., Bouvier, C., Bauer, D., and Sabot, J.L. Interfacial activity of bis(2-ethylhexyl)phosphoric acid in model liquid-liquid extraction systems. *Hydrometallurgy*, 44 (1997): 163-178.
- 31) Zha, F.F., Fane, A.G., and Fell, C.J.D. Effect of surface tension gradients on stability of supported liquid membranes. *J. Membr. Sci.*, 107 (1995): 75-86.
- 32) Roddy, J.W., Coleman, C.F. and Sumio Arai. Mechanism of the slow extraction of iron(III) from acid perchlorate solutions by di(2-ethylhexyl)phosphoric acid in n-octane. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 33 (1971): 1099-1118.

- 33) Vargas Razo, C. Extracción líquido-líquido de diversos iones metálicos (In(III), Fe(III), Zn(II), Pb(II), Cu(II) y Cd(II)) con D2EHPA en medios ácidos (HCl y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Tesis de Licenciatura. Facultad de Química. U.N.A.M. México, D.F. (1994).
- 34) Sastre, A.M., Miralles, N., and Figuerola, E. Extraction of divalent metals with bis(2,4,4-trimethylpentyl) phosphinic acid. *Solv. Extr. Ion Exch.*, 8(4&5) (1990): 597-614.
- 35) Chiarizia, R. and Horwitz, E.P., Study of Uranium removal from groundwater by supported liquid membranes. *Solv. Extr. Ion Exch.*, 8(1) (1990): 65-98.
- 36) Akiba, K, Ito, M, and Nakamura, S. Selective transport of yttrium(III) in the presence of iron(III) through liquid-membrane impregnating acidic organophosphorous mobile carrier. *J. Membr. Sci.*, 129 (1997): 9-17.

# 10 APLICACIÓN DE LA EXTRACCIÓN NO DISPERSIVA CON SOPORTE DE MEMBRANA PARA LA SEPARACIÓN DE CATIONES METÁLICOS

## RESUMEN

Los procesos de extracción no dispersiva con soporte de membrana de In(III) y Fe(III) con CYANEX 272 y de Cu(II) y Ga(III) con LIX 984 en el solvente n-heptano son estudiados con el fin de evaluar la influencia que sobre éstos presentan diversas variables químicas e hidrodinámicas. Se observa que la separación de In(III) de Fe(III) en disoluciones equimoleculares es posible atendiendo a la velocidad del gasto volumétrico en la disolución acuosa. A su vez se propone un modelo de transporte para dar explicación a los fenómenos observados en este sistema. El efecto de la diferencia de presión ejercida para la adecuada inmovilización de las fases en el soporte según las características interfaciales del sistema ( $\sigma^-$  ó  $\sigma^+$ ) queda también evidenciado al comparar los extractantes seleccionados.

## 10.1 INTRODUCCIÓN

En los últimos años se ha puesto gran atención a las técnicas de separación que utilizan membranas líquidas. Desde el punto de vista práctico, las dos configuraciones que se han empleado son las membranas de emulsión y las soportadas. Las segundas pueden operarse en las modalidades de láminas planas o fibras tubulares huecas. Los procesos de extracción que utilizan módulos de fibras huecas (HF) han sido usados para la remoción de diferentes elementos metálicos, aniones y compuestos orgánicos (1-4). La técnica de extracción no dispersiva soluciona la mayoría de los problemas que presenta la extracción convencional líquido-líquido: remezclado, generación de emulsiones, limitaciones

por inundación en variaciones de la velocidad de flujo de las fases independientes y requerimientos de diferencias de densidad entre las fases. Además de esto, los equipos de contacto no dispersivo presentan varias ventajas, como lo son: a) no requieren de partes mecánicas móviles, b) poseen una gran área interfacial sin necesidad de mezclar las fases, c) tienen gran versatilidad ya que pueden conectarse en serie o en paralelo y además el largo, número y diámetro de las fibras pueden variarse para proveer del área interfacial requerida, d) los flujos pueden variarse en un intervalo amplio sin derrame o carga siempre y cuando se mantengan condiciones de presión adecuadas, e) la capacidad de tratar disoluciones diluídas, f) la reducción de pérdidas del disolvente, g) la reducción en el volumen de equipo y espacio y g) su escalamiento es más sencillo dado el valor conocido de área interfacial (1, 3, 5).

La separación con membranas de Ga(III) e In(III) con éter isopropílico (IPE), TBP y ácido 2-bromododecanoico (2BDA) como acarreadores fue investigada por Hozawa y colaboradores (6, 7). En estos estudios se encontró que IPE y TBP son extractantes apropiados para estos elementos en medios concentrados en HCl, pero que son agentes inadecuados para membranas líquidas debido a su hidrofiliidad (7). El 2BDA mostró una baja selectividad por Ga(III) e In(III) en comparación a compuestos alquilados con cadenas largas derivados del cupferrón (8). En la separación de Ga(III) de Al(III) con membranas se ha aplicado con éxito n-octadecanoil-n-fenilhidroxilamina (ODPHA) obteniéndose factores de separación superiores a 300 a pH 2.4 frente a un exceso de Al(III) de 388 veces la cantidad de Ga(III) (9).

Sin embargo, pese a la información disponible, pocos trabajos en la literatura se han abocado a la separación de In(III) y Ga(III) en sistemas en continuo. De nuestro conocimiento sólo la separación de estos elementos empleando módulos de membranas planas en circulación continua se ha reportado (10).

En el campo de la separación de cationes metálicos con fibras huecas y compuestos organofosforados, entre los trabajos reportados se encuentra la

extracción de molibdeno(VI) con CYANEX 272 (11), Cu(II) y Zn(II) con HEHEHP (12), Zn(II) (13), Mo(VI) (14) y Cu(II) (15) con PC88A, Cu(II) (16) y Cd(II), Ni(II) y Zn(II) con D2EHPA (17).

Dentro del grupo de hidroxilaminas, quizás la recuperación más estudiada empleando SLM ha sido la de Cu(II). En el caso especial de las fibras huecas, se ha reportado la extracción de este catión con LIX 84 (18) y SME529 (19).

Es objetivo del presente capítulo el estudio de la extracción no dispersiva de In(III) frente a la interferencia Fe(III) usando CYANEX 272 y de Ga(III) con LIX 984 como agentes extractantes, empleando una configuración de fibras huecas de membrana.

## 10.2 EXPERIMENTAL

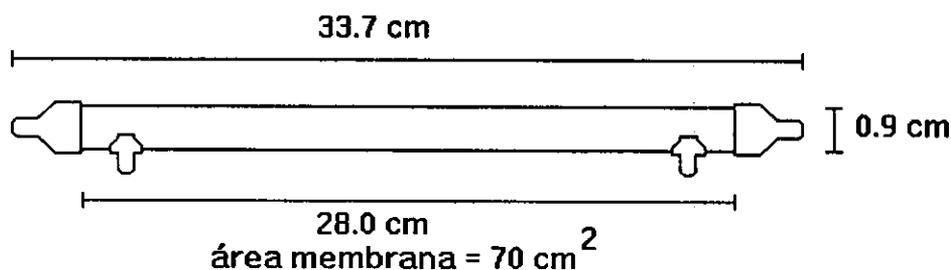
### 10.2.1 Reactivos

Las sales  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  empleadas fueron reactivos grado analítico (Merck). Las soluciones de indio y galio se prepararon a partir de estándares de absorción atómica 990 y 1010 ppm Aldrich, respectivamente. Se empleó n-heptano R. A. (Mallinckrodt) como disolvente orgánico de las disoluciones de CYANEX<sup>®</sup> 272 y LIX 984, los cuales se utilizaron tal cual se recibieron. CYANEX<sup>®</sup> 272 tiene por ingrediente activo al ácido bis(2,4,4-trimetilpentil)fosfínico (85%) y fue proporcionado por CYTEC Industries. LIX<sup>®</sup> 984, es una mezcla al 50% de LIX<sup>®</sup> 84 y LIX<sup>®</sup> 860 (mezclas de 5-dodecilsalicilaldoxima y oxima 2-hidroxi-5-nonil-acetofenona) que fue proporcionada por Henkel. Las soluciones orgánicas fueron preparadas pesando una determinada cantidad del compuesto y diluyéndolo en n-heptano. Como amortiguador de pH en los experimentos con LIX se empleó sulfato de amonio en una concentración de 0.1 M. El ajuste de pH se realizó con adiciones de  $\text{HNO}_3$  o  $\text{NaOH}$  R.A. (Merck).

### 10.2.2 Equipos y materiales

El contenido de metal en las fases acuosas de las extracciones fue determinado mediante F-AAS (Espectrofotómetro Perkin Elmer 3100). El pH de las fases acuosas se midió con un pH-metro Metrohm modelo 620 con un electrodo combinado de vidrio Cole-Palmer 62014.

Se utilizó un cartucho de fibras huecas XAMPLER™ UFP-5-E-3A de 5000 NMWC de A/G Technology Corporation (polisulfona, D.I. membrana= 1 mm) como el esquematizado a continuación:



La presión de aire fue ejercida a través de una bomba de diafragma GAST y las disoluciones se bombearon con bombas peristálticas MASTERFLEX 7520-10 empleando tubos de VITON (1/4" D.I., 5/16" D.E., 1/32" de espesor) de Cole-Palmer Instruments Company.

### 10.2.3 Procedimiento

A partir de disoluciones patrón de Zn(II) y Fe(II) de concentración 0.01M se prepararon las de menor concentración: aproximadamente 11 ppm de In(III) con cantidades variables de Fe(III) a pH = 1.6 y aproximadamente 20 ppm de Ga(III) con cantidades variables de Zn(II) a pH = 3.6 - 4.2 ajustado con sulfato de amonio 0.1M. Las soluciones de CYANEX® y LIX tuvieron concentraciones entre 0.1 y 0.3 M. Volúmenes iguales de 200 mL de fases acuosa y orgánica fueron bombeados en modo de contracorriente a distintas velocidades (4 -100 mL min<sup>-1</sup>) a través de

las fibras huecas ejerciendo una presión de aire en la fase acuosa comprendida entre 0 - 4.5 psi. El montaje experimental se muestra en la Figura 10.1. Se tomaron alícuotas de 4 mL de la fase acuosa a intervalos regulares de tiempo mediante una válvula colocada en el extremo de salida en la HF. El contenido de

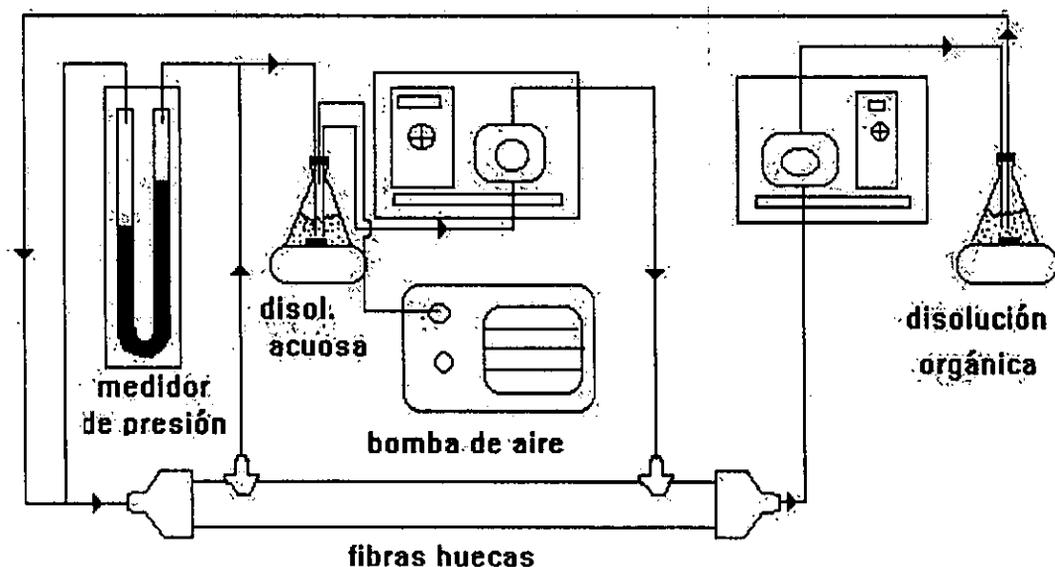


Fig. 10.1 Montaje experimental empleado para los experimentos de extracción no dispersiva con soporte de membrana.

metal en la fase orgánica se determinó por diferencia una vez la concentración en la fase acuosa se midió por F-AAS teniendo el cuidado de determinar la concentración inicial de analito. El tiempo cero fué tomado justo al momento en que ambas fases entraron en contacto en la HF.

### 10.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 10.3.1 SISTEMA In(III) / Fe(III) / CYANEX 272

##### 10.3.1.1 Influencia de la presión

En la Figs. 10.2 y 10.3 se muestra el efecto de la variación de la presión en el flujo de In(III) y Fe(III) manteniendo constantes los gastos volumétricos de las

disoluciones y la concentración total de extractante. Se observa que en ambos casos el flujo disminuye de manera directamente proporcional al aumento en la presión. Visualmente se observa que en ausencia de presión, con el transcurrir del tiempo, la fase orgánica se dispersa dentro de la acuosa. Este hecho es de preverse dado el comportamiento interfacial del extractante previamente analizado en el capítulo 7: se trata de un sistema que produce la disminución de la tensión interfacial n-heptano / disolución acuosa. El aumento en la presión da lugar al abatimiento de este fenómeno y se traduce en el decremento de la turbidez de las fases acuosas. Como se aprecia en la Fig. 10.4, en la cual se muestra la turbidez de las disoluciones acuosas de la Figs. 10.2 y 10.3 en función de la presión aplicada, para una presión de aprox. 2 psi la fase orgánica se inmoviliza adecuadamente dentro del soporte polimérico. De esta forma, la disminución en el flujo de In(III) y Fe(III) con el aumento en la presión se explica con base en la resistencia a la transferencia de masa que presenta la membrana.

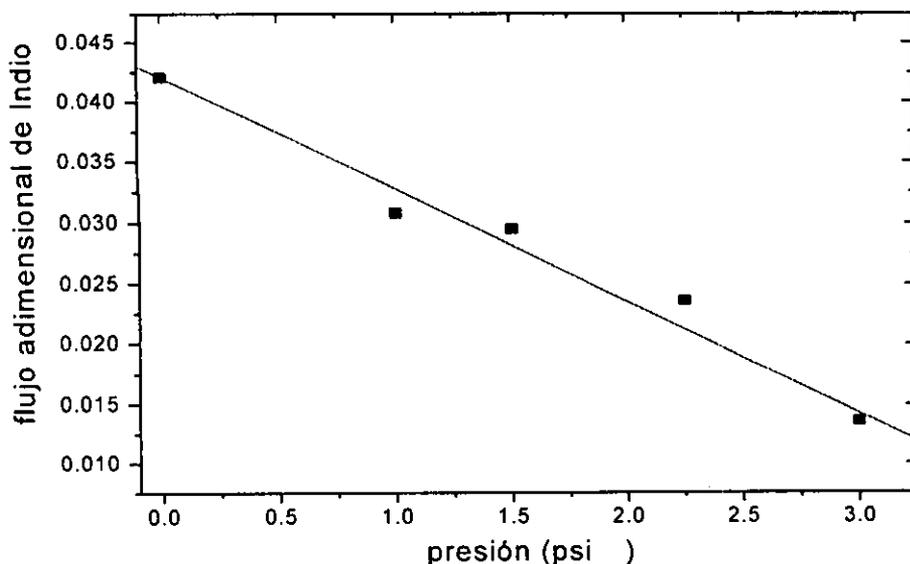


Fig. 10.2 Efecto de la variación de la presión en el flujo adimensional inicial de In(III).  $Q_{org} = 4 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $Q_{ac} = 60 \text{ mL min}^{-1}$ .  $[\text{CYANEX 272}]_{tot} = 0.2 \text{ M}$ .

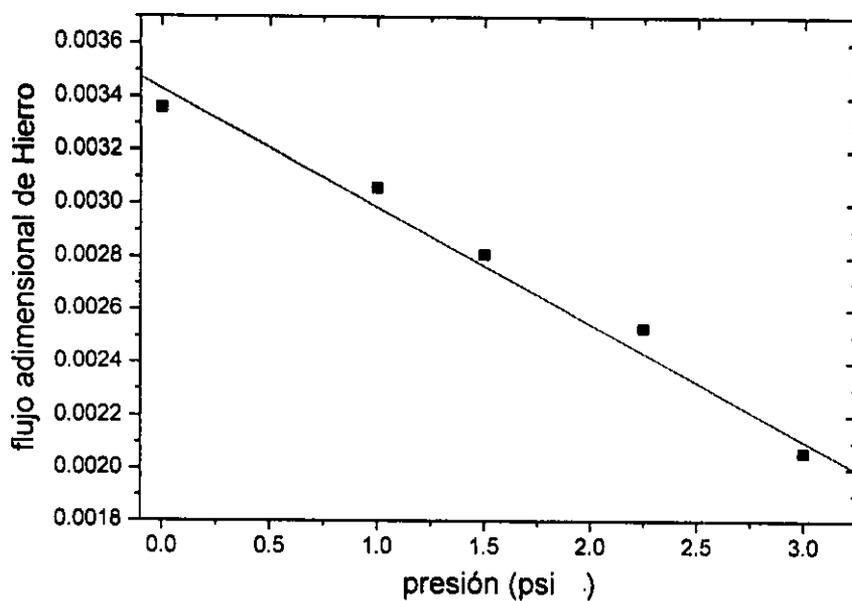


Fig. 10.3 Efecto de la variación de la presión en el flujo adimensional inicial de Fe(III).  $Q_{org} = 4 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $Q_{ac} = 60 \text{ mL min}^{-1}$ .  $[\text{CYANEX 272}]_{tot} = 0.2 \text{ M}$ .

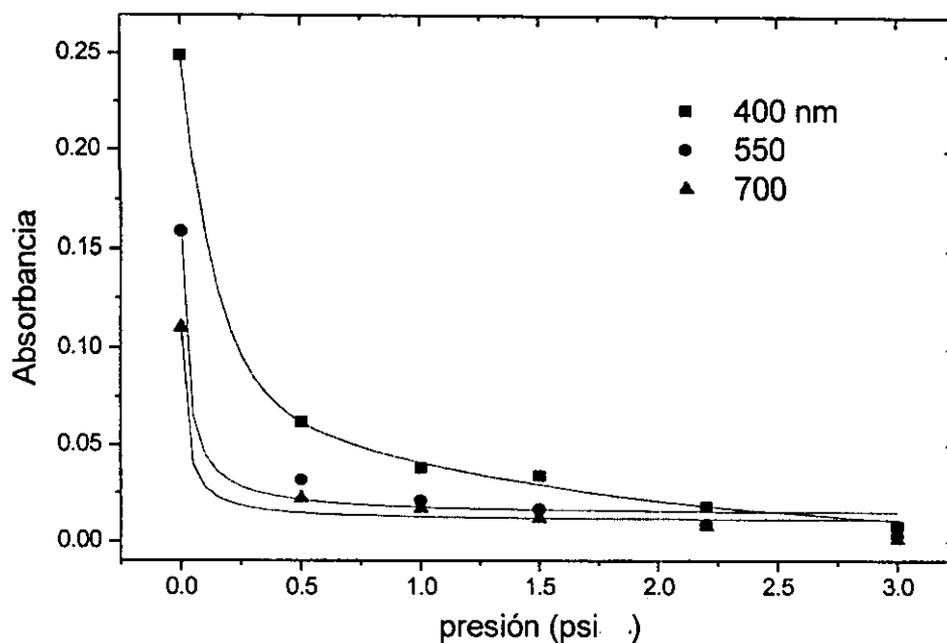


Fig. 10.4 Absorbancia de las fases acuosas de las Figs. 10.2 y 10.3 en función de la presión aplicada.

### 10.3.1.2. Influencia de la concentración de extractante

Una vez seleccionado el valor de presión adecuado para la inmovilización de la interfase, se estudió la influencia de la concentración de extractante durante el transporte de In(III) manteniendo constantes los gastos volumétricos. En la Fig. 10.5 se muestran los resultados obtenidos. Se observa cómo conforme aumenta la concentración de extractante más cantidad de metal es extraída a un determinado tiempo.

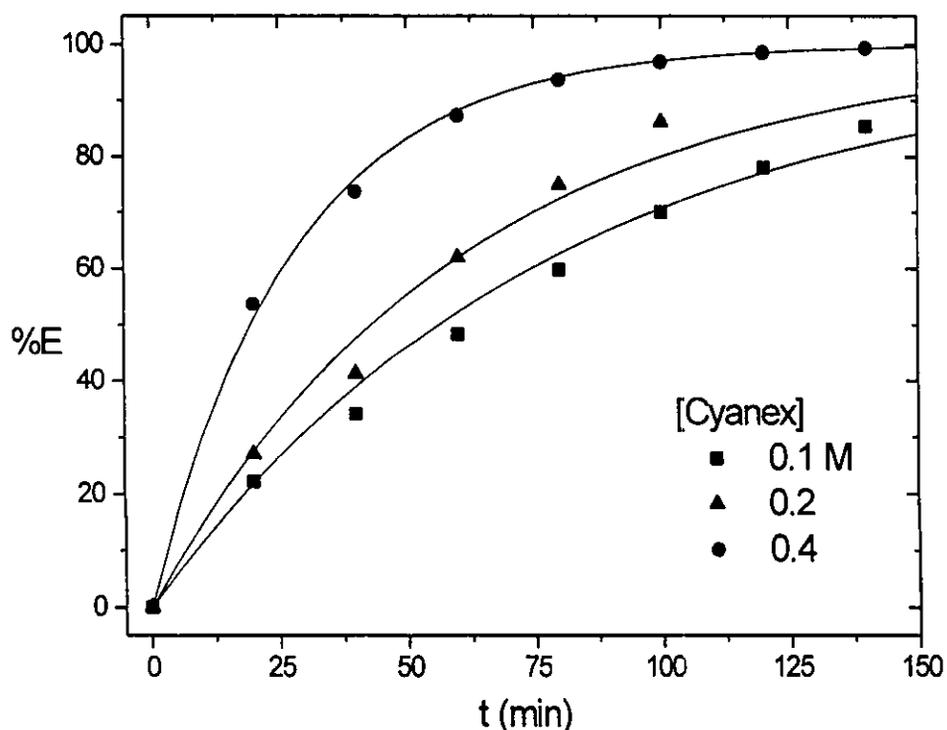


Fig. 10.5 Variación del porcentaje de extracción de In(III) 0.1 mM en función del tiempo y la concentración de extractante. Las líneas representan el comportamiento predicho por la ecuación 10.1 mientras que los puntos son los datos experimentales.

### 10.3.1.3. Influencia del gasto volumétrico en la disolución acuosa.

La Fig. 10.6 muestra la variación del porcentaje de extracción de In(III) en función del tiempo y la velocidad de gasto volumétrico de la fase acuosa a presión, concentración total de extractante y velocidad de gasto volumétrico de la fase orgánica constantes. Como se aprecia, el incremento de la velocidad de flujo por arriba de  $20 \text{ mL min}^{-1}$  favorece la extracción hasta alcanzar un valor máximo en aprox.  $60 \text{ mL min}^{-1}$  por arriba del cual el tiempo de residencia del ion metálico en la interfase es insuficiente para la completa reacción con el extractante por lo que el porcentaje del metal en fase orgánica decae.

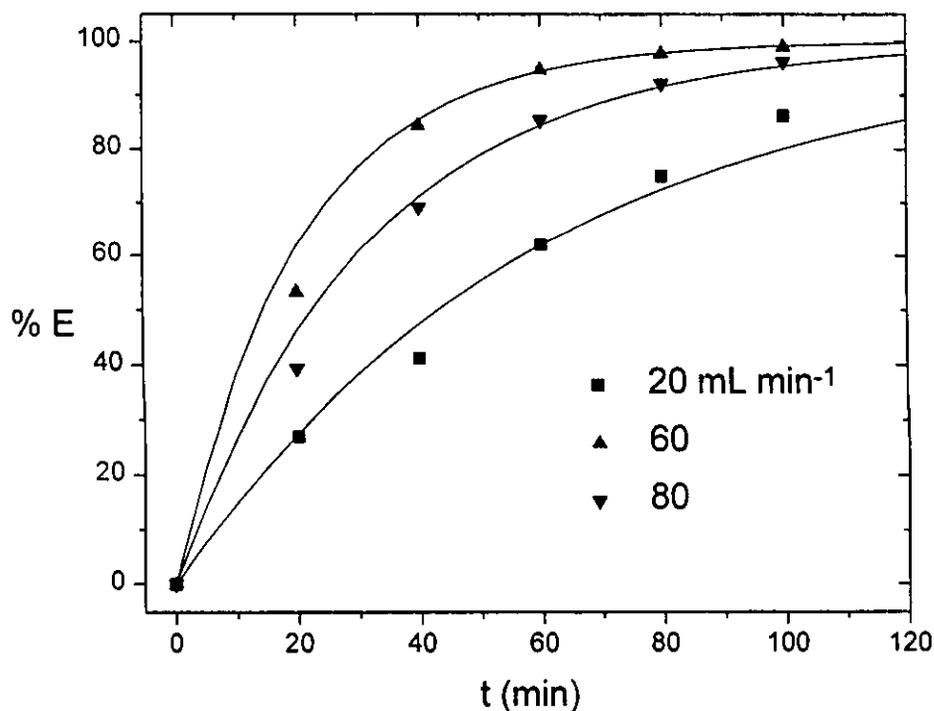


Fig. 10.6 Influencia de la velocidad de gasto volumétrico en la disolución acuosa en el porcentaje de extracción de In(III) 0.1 mM en presencia de Fe(III) 0.1 mM.  $C_{\text{CYANEX}} = 0.2 \text{ M}$ ,  $Q_{\text{org}} = 4 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $\Delta p = 2 \text{ psi}$ . Las líneas representan el comportamiento predicho por la ecuación 10.1 mientras que los puntos son los datos experimentales.

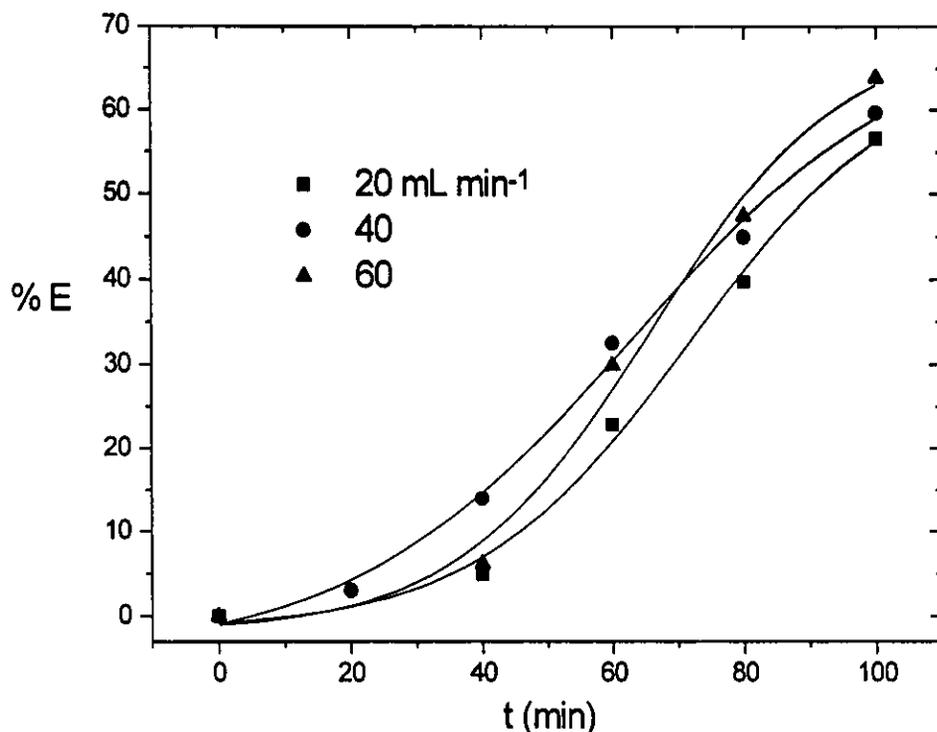


Fig. 10.7 Influencia de la velocidad de gasto volumétrico en la disolución acuosa en el porcentaje de extracción de Fe(III) 0.1 mM en presencia de In(III) 0.1 mM.  $C_{\text{CYANEX}} = 0.2 \text{ M}$ ,  $Q_{\text{org}} = 4 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $\Delta p = 2 \text{ psi}$ .

De acuerdo con las Figs. 10.6 y 10.7, las diferencias entre las cinéticas de extracción de In(III) y Fe(III) hacen posible la separación de estos elementos: a tiempos cortos el indio es más cuantitativamente extraído que el hierro. Más aún, la velocidad de flujo de la disolución acuosa tiene un efecto importante en la separación cinética pues al aumentar esta variable, In(III) es transportado más rápidamente a la fase orgánica mientras que la transferencia de hierro permanece prácticamente sin alteración. Este comportamiento se esquematiza gráficamente en la Fig. 10.8. En el diagrama se muestra la derivada del porcentaje de extracción con respecto al tiempo en función de la velocidad de flujo de la fase

acuosa y el tiempo de la separación. Como se aprecia, para un flujo de  $60 \text{ mL min}^{-1}$  y un período de 30 min la separación de  $\text{In(III)}$  de  $\text{Fe(III)}$  es posible (80% de extracción del primer elemento, 5% de extracción del segundo).

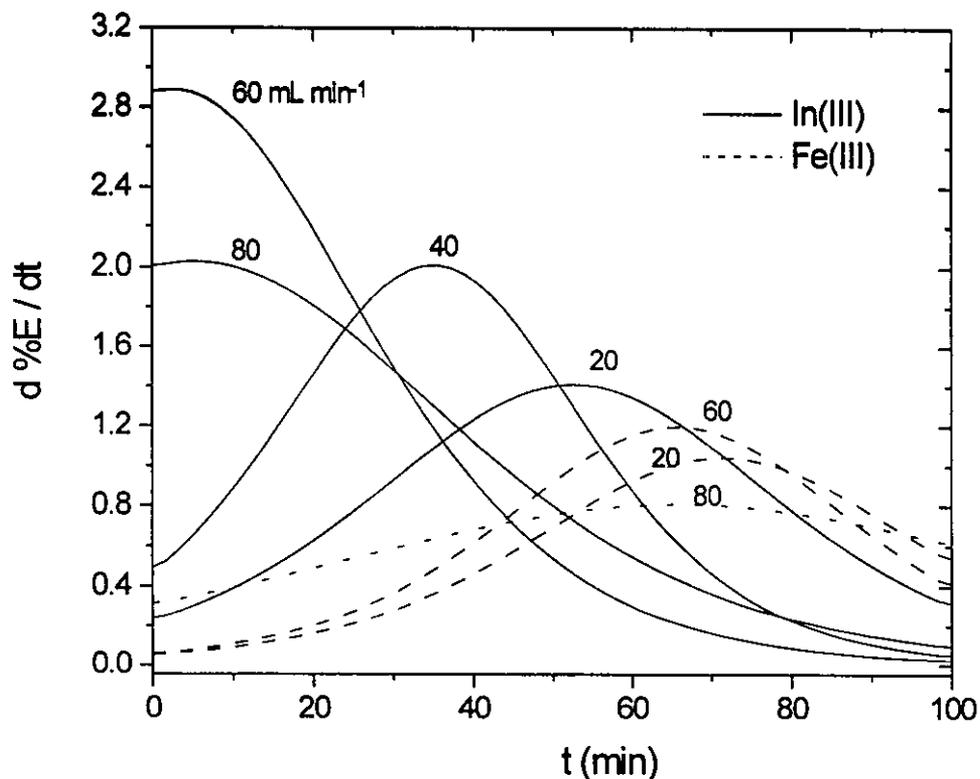


Fig. 10.8 Dependencia del porcentaje de extracción en función del tiempo con el tiempo de la separación y la velocidad de gasto volumétrico de la fase acuosa para una mezcla de  $\text{In(III)}$  y  $\text{Fe(III)}$  0.1 mM cada uno.

Prever el comportamiento del sistema de separación requiere de la resolución del sistema de ecuaciones parciales acoplado que involucra los balances de materia en el módulo de membrana, los contenedores de las disoluciones y los fenómenos de reacción química y difusión de las distintas especies a través de la interfase. Con el fin de simplificar, se decidió utilizar la expresión reportada en el trabajo de Dahuron y Cussler (4) para el transporte difusivo de un soluto entre dos fases a través de una HF modificando el valor del

coeficiente global de transferencia de masa, K. En condiciones de transporte facilitado (agente extractante) es de esperar que la relación velocidad de reacción química / difusión de especies pueda incorporarse dentro del valor de K. En condiciones de contra-flujo y aplicada a nuestro sistema dicha expresión es:

$$\ln \frac{\Delta C}{\Delta C_0} = -t \left\{ Q_{ac} \left( \frac{1}{V_{ac}} + \frac{1}{DV_{org}} \right) \left[ \frac{1 - e^{-4KI/dv_{ac}(1-Q_{ac}/DQ_{org})}}{1 - \frac{Q_{ac}}{DQ_{org}} e^{-4KI/dv_{ac}(1-Q_{ac}/DQ_{org})}} \right] \right\} \quad (10.1)$$

en donde:

$$\ln \frac{\Delta C}{\Delta C_0} = \ln \left[ \frac{C_{ac} \left( 1 + \frac{V_{ac}}{DV_{org}} \right) - \frac{C_{ac}^o V_{ac}}{DV_{org}} - \frac{C_{org}^o}{D}}{C_{ac}^o - \frac{C_{org}^o}{D}} \right] \quad (10.2)$$

y en el caso particular del sistema de In(III) / CYANEX 272 en nuestro módulo, el coeficiente global de transferencia de masa, K, queda dado por la siguiente expresión empírica:

$$K = \left[ \frac{0.020 - 0.007}{1 + e^{(Q_{ac} - 77.343)/1.666}} + 0.007 \right] \left[ 0.5 + 0.248e^{(C_{tot} - 0.099)/0.144} \right] Q_{ac} \quad (10.3)$$

El coeficiente K es así, en este caso particular, función del gasto volumétrico de la disolución acuosa (difusión) y la concentración total de extractante (reacción química) e independiente del gasto volumétrico de la disolución orgánica dado el muy alto valor del coeficiente de distribución del

soluto, D. El ajuste de la ecuación (10.1) a los datos experimentales se muestra en las Figuras 10.6 y 10.7 mediante líneas continuas. Como se aprecia el modelo describe satisfactoriamente los resultados obtenidos. En el anexo 10.6 se incluye el programa en MATHCAD 6.0 empleado para realizar los cálculos.

### 10.3.2 SISTEMA Cu(II) / LIX 984

El sistema de Cu(II) se estudió como referencia de optimización para el agente extractante LIX 984 dado que en estudios previos de extracción-reextracción sobre MLS laminares el transporte de Ga(III) a pH = 3.6 mostró resultados poco satisfactorios (aprox. 10% de extracción del metal y ausencia de su reextracción).

#### 10.3.2.1 Influencia de la presión

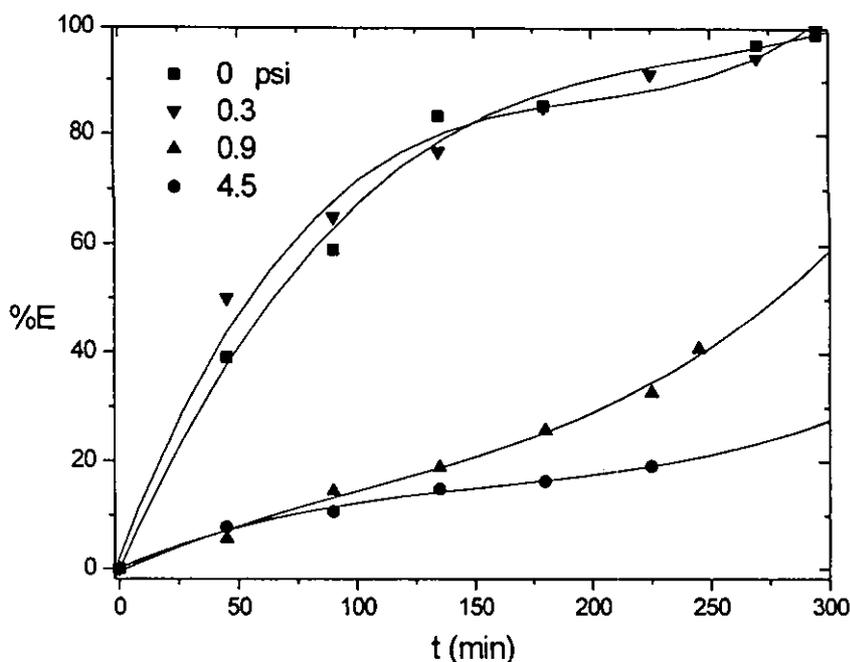


Fig. 10.9 Efecto de la variación de la presión en el porcentaje de extracción de Cu(II).  $Q_{org} = 4 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $Q_{ac} = 20 \text{ mL min}^{-1}$ .  $[\text{LIX 984}]_{tot} = 0.1 \text{ M}$ .

En la Fig. 10.9 se muestra la influencia de la diferencia de presión ( $\Delta p$ ) en el porcentaje de extracción de Cu(II). Como era de esperarse según lo discutido en el capítulo 7, al tratarse de un sistema  $\sigma^+$  (produce aumento en la tensión interfacial) la magnitud de  $\Delta p$  necesaria para inmobilizar la interfase en el soporte polimérico es mucho menor a la requerida por el sistema con CYANEX 272. Un valor de  $\Delta p = 0.3$  psi es así suficiente. En este sistema se observó que cuando no se aplicaba presión, la dispersión de fase orgánica en la fase acuosa se evidenciaba a un tiempo de aprox. 1.5 hrs.

### 10.3.2.2 Influencia de la velocidad de gasto volumétrico en la disolución acuosa.

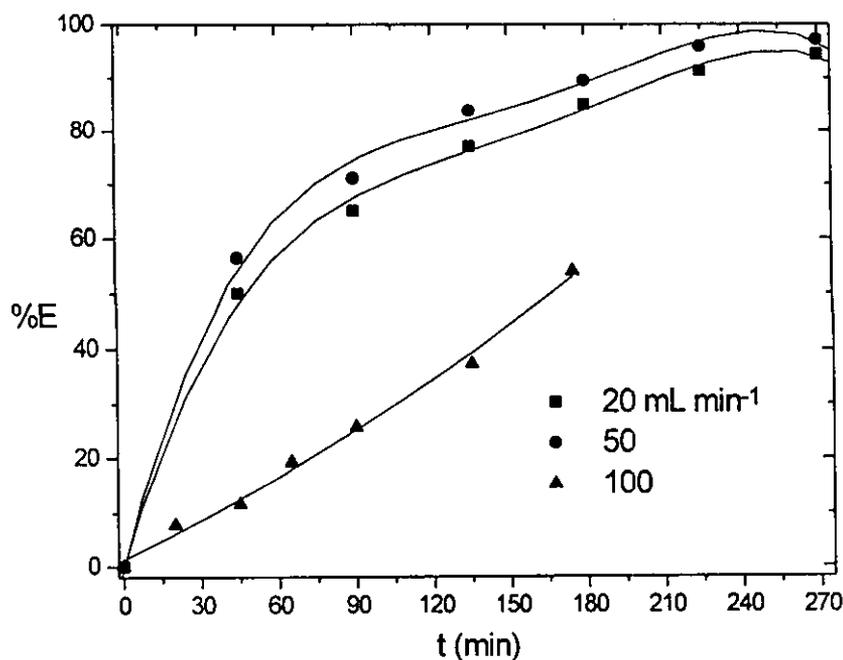


Fig. 10.10 Influencia de la velocidad de gasto volumétrico en la disolución acuosa en el porcentaje de extracción de 20 ppm de Cu(II).  $C_{LIX} = 0.1$  M,  $Q_{org} = 4$  mL min<sup>-1</sup>,  $\Delta p = 0.4$  psi.

Como se observa en la Fig.10.10 la dependencia del porcentaje de extracción con el gasto volumétrico en la disolución acuosa muestra un paralelismo con el sistema con CYANEX: inicialmente aumenta con el incremento de la velocidad, alcanza un máximo y después decae. Por supuesto la velocidad a la cual este comportamiento se evidencia difiere atendiendo al compromiso existente entre las velocidades de difusión de las especies y la velocidad de reacción química que son parámetros particulares de cada sistema.

### 10.3.3 SISTEMA Ga(III) / LIX 984

La Fig. 10.11 muestra el porcentaje de extracción de Ga(III) en función del gasto volumétrico de la disolución acuosa manteniendo una  $\Delta p = 0.4$  psi. Contrariamente a los casos anteriores, los rendimientos observados son menores

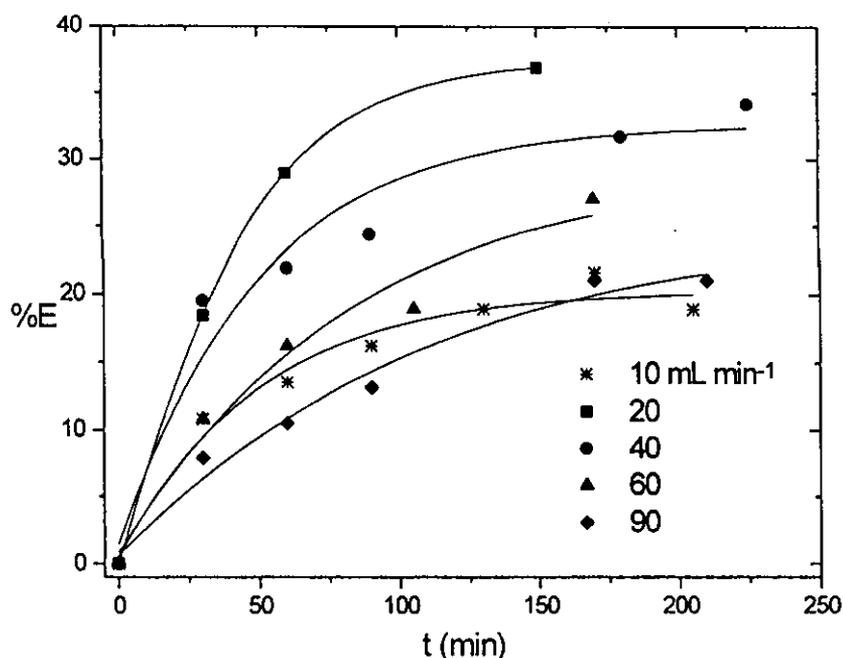


Fig. 10.11 Influencia de la velocidad de gasto volumétrico en la disolución acuosa en el porcentaje de extracción de 20 ppm de Ga(III).  $C_{LIX} = 0.3$  M,  $Q_{org} = 4$  mL min<sup>-1</sup>,  $\Delta p = 0.4$  psi, pH = 4.2 ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.05 M).

respecto a los esperados de acuerdo con los estudios previos de extracción líquido-líquido (Cap. 4). Además el máximo en la extracción varía con el gasto volumétrico en la fase acuosa, sugiriendo que el control en el mecanismo de extracción puede ser debido a fenómenos de difusión en esta fase. Fenómenos de emulsificación de las fases en estos medios podrían estar jugando cierto papel que impide la completa extracción del analito. Evidenciar los mecanismos responsables del comportamiento observado requiere de mayor experimentación que será tema de futuras investigaciones.

#### 10.4 CONCLUSIONES

Es posible realizar la extracción no dispersiva de In(III) y Fe(III) con CYANEX 272 disuelto en n-heptano mediante la aplicación de una diferencia de presión (2 psi) entre las fases que permita la adecuada inmovilización de la interfase en el soporte polimérico. La separación de In(III) de Fe(III) en disoluciones equimoleculares es posible atendiendo a la velocidad del gasto volumétrico en la disolución acuosa. Las características  $\sigma^+$  del sistema con LIX 984, hacen que la  $\Delta p$  necesaria para la inmovilización sea inferior respecto al sistema con CYANEX 272. ( $\sigma^-$ ). La extracción no dispersiva de Cu(II) con la hidroxioxima mostró un comportamiento análogo al del agente organofosforado. Sin embargo, la extracción de Ga(III) no fue lo suficientemente cuantitativa. Este "mal comportamiento" ya se había hecho evidente en montajes de MLS previos.

#### 10.5 REFERENCIAS

- 1) Prasad, R., and Sirkar, K. K. "Membrane-Based Solvent Extraction". In: Membrane Handbook. Sirkar, K. K., and Winston Ho, W.S. (Editors). Van Nostrand Reinhold. New York (1992) y referencias ahí contenidas.
- 2) Prasad, R. and Sirkar, K. K. "Hollow fiber solvent extraction: performances and design". J. Membr. Sci., 50 (1990): 153-175.

- 3) Alonso, A.I. and Pantelides, C.C. "Modelling and simulation of integrated membrane processes for recovery of Cr(VI) with Aliquat 336". *J. Membr. Sci.*, 110 (1996): 151-167.
- 4) Dahuron, L and Cussler, E.L. "Protein Extraction with Hollow Fibers". *AIChE Journal*, 34 (1) (1988): 130-136.
- 5) Ortiz, Y., Galán, B., and Irabien, A. "Kinetic Analysis of the Simultaneous Nondispersive Extraction and Back-Extraction of Chromium(VI)". *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35 (1996): 1369-77.
- 6) A. Shono, Y, Akiba, N., Imanishi, K., Fujinowa and Hozawa, M. "Application of liquid surfactant membrane to a hydrometallurgical process of gallium and indium extraction from black ore". *Kawaku Kagaku Ronbunshu*, 15 (1989): 526.
- 7) Hozawa, M., Imanishi, N, and Tsukada, T. "An experimental and theoretical study on the separation and concentration of gallium and indium using liquid membranes". *Kenkyu Hokoku-Asahi Garasu Zaidan*, 57 (1990): 101-110.
- 8) Shimidzu, T. and Okushita, H. "Separation of  $Ga^{3+}$  from  $Ga^{3+} - Al^{3+}$  solution using a long-chain alkylated cupferron membrane". *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1986): 1173.
- 9) Okushita, H. and Shimidzu, T. "Membrane separation of  $Ga^{3+}$  by selective interactions of  $Ga^{3+}$  with N-octadecanoyl-N-phenylhydroxylamine". *J. Membr. Sci.*, 116 (1996): 61-65.
- 10) Teramoto, M., Kariya, A., Yonehara, T., Tokunaga, M., Ohnishi, N., Matsuyama, H. and Miyake, Y. "Separation of gallium and indium by supported liquid membranes containing 2-bromodecanoic acid as carrier: design of supported liquid membrane module based on batch permeation experiments". *Hydrometallurgy*, 33 (1993): 1-15.
- 11) Yinming, C and Fumiyuki, N. "Mechanism of membrane extraction of molybdenum(VI) with Cyanex 272". *Huaxue Fanying Gongcheng Yu Gongyi*, 6(3) (1990): 67-73.

- 12) Sato, Y., Kondo, K., and Fumiyuki, N. "A novel membrane extractor using hollow fibers for separation and enrichment of metal". *J. Chem. Eng. Jpn.*, 23(1) (1990): 23-29.
- 13) Sato, Y., Kondo, K., and Fumiyuki, N. "Extraction kinetics of zinc with 2-ethylhexylphosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester using a hollow fiber membrane extractor". *J. Chem. Eng. Jpn.*, 22(6) (1989): 686-689.
- 14) Sato, Y., Kondo, K., and Fumiyuki, N. "Extraction kinetics of molybdenum with 2-ethylhexylphosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester in membrane extractor using a hollow fiber". *J. Chem. Eng. Jpn.*, 22(2) (1989): 200-204.
- 15) Sato, Y., Akiyoshi, Y., Kondo, K., and Fumiyuki, N. "Extraction kinetics of copper with 2-ethylhexylphosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester". *J. Chem. Eng. Jpn.*, 22(2) (1989): 182-189.
- 16) Ching-Yeh Shiau and Pai-Zon Chen. "Theoretical Analysis of Copper-Ion Extraction through Hollow Fiber Supported Liquid Membranes". *Sep. Sci. Tech.*, 28 (13&14) (1993): 2149-65.
- 17) Daiminger, U.A., Geist, A.G., Nitsch, W., and Plucinski, P.K. "Efficiency of Hollow Fiber Modules for Nondispersive Chemical Extraction". *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35 (1996): 184-191.
- 18) de Haan, A.B., Bartels, P.V. and de Graauw, J. "Extraction of metal ions from waste waters. Modelling of the mass transfer in a supported-liquid-membrane process". *J. Membr. Sci.*, 45 (1989): 281-297.
- 19) Teramoto, M. and Tanimoto, H. "Mechanism of Copper Permeation through Hollow Fiber Liquid Membrane". *Sep. Sci. Tech.*, 18(10) (1983): 871-892.

# 10.6 PROGRAMA EMPLEADO EN LA SIMULACIÓN DE LA EXTRACCIÓN NO DISPERSIVA (MATHCAD 6.0)

$$V_{in} := 200 \quad V_{out} := 200 \quad K_{E1} := 10^{0.03} \quad K_{E2} := 10^{2.17} \quad C_t := 0.1$$

$$l := 28 \quad d := 0.1 \quad Q_{in} := 20 \quad \beta_1 := 10^{-3.48} \quad \beta_2 := 10^{-7.68} \quad \beta_3 := 10^{-12.74} \quad kw := 10^{-14}$$

$$i := 0, 5, \dots, 150 \quad H := 10^{-1.6} \quad v_{in} := \frac{Q_{in}}{\pi \left(\frac{d}{2}\right)^2} \quad \alpha_{OH} := 1 + \beta_1 \frac{kw}{H} + \beta_2 \left(\frac{kw}{H}\right)^2 + \beta_3 \left(\frac{kw}{H}\right)^3$$

$$D_1 := \frac{K_{E1}}{\alpha_{OH}} \left(\frac{C_t}{2}\right)^{\frac{3}{2}} \quad D_2 := \frac{K_{E2}}{\alpha_{OH} H^3} \left(\frac{C_t}{2}\right)^{\frac{7}{2}} \quad Q_{out} := 20.0$$

$$D := D_1 + D_2$$

$$D = 260.863$$

$$C_{in} := 10^{-4} \quad C_{out} := 0$$

$$K_{in} := \left( \frac{0.020 - 0.007}{\frac{Q_{in} - 77.343}{1.666}} + 0.007 \right) \cdot \left( 0.5 + 0.248 \cdot e^{\frac{C_t - 0.099}{0.144}} \right) \cdot Q_{in}$$

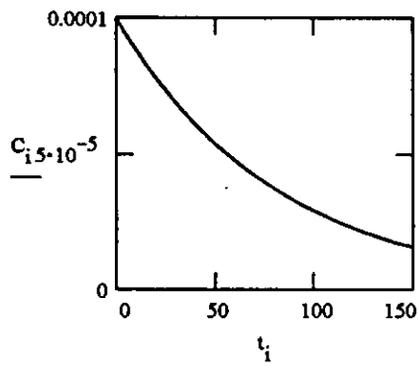
$$e^{-t_i Q_{in} \left( \frac{1}{V_{in}} + \frac{1}{D \cdot V_{out}} \right)} \cdot \frac{\left( \frac{-4 \cdot K_{in} \cdot \frac{1}{d \cdot v_{in}} \left( 1 - \frac{Q_{in}}{D \cdot Q_{out}} \right)}{1 - e^{-t_i Q_{in} \left( \frac{1}{V_{in}} + \frac{1}{D \cdot V_{out}} \right)}} \right)}{\left( \frac{-4 \cdot K_{in} \cdot \frac{1}{d \cdot v_{in}} \left( 1 - \frac{Q_{in}}{D \cdot Q_{out}} \right)}{1 - \frac{Q_{in}}{D \cdot Q_{out}} \cdot e^{-t_i Q_{in} \left( \frac{1}{V_{in}} + \frac{1}{D \cdot V_{out}} \right)}} \right)} \cdot \left( C_{in} - \frac{C_{out}}{D} \right) + \frac{C_{in} \cdot V_{in}}{D \cdot V_{out}} + \frac{C_{out}}{D}$$

m := 1..6  
n := 1..8

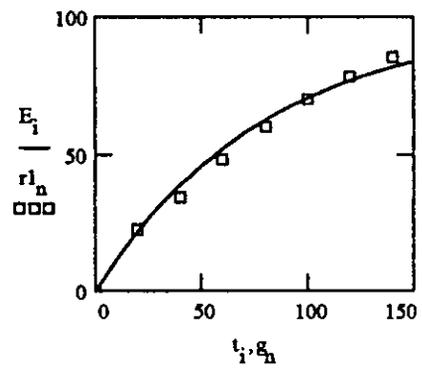
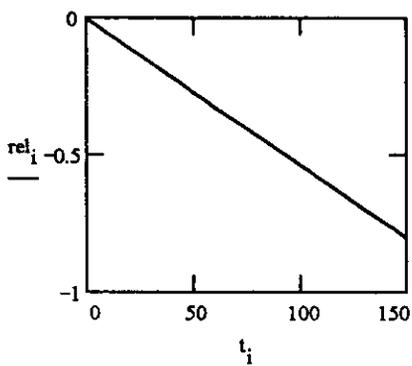
$$C_i := \frac{C_{in} - C_i}{1 + \frac{V_{in}}{D \cdot V_{out}}}$$

$$E_i = \frac{(C_{in} - C_i)}{C_{in}} \cdot 100$$

$g_n :=$	$r4_n :=$	$r20_m :=$	$r40_m :=$	$r80_m :=$	$r60_m :=$	$g_m :=$	$rl_n :=$
0	0	0	0	0	0	0	0
20	53.69	17	19.42	39.32	53.32	20	22.21
40	73.73	36.23	54.63	69.15	84.42	40	34.18
60	87.35	54.34	86.2	85.43	94.79	60	48.42
80	93.77	74.95	93.48	92.2	97.75	80	59.81
100	96.96	86.20	97.13	96.27	100	100	70.06
120	98.57						78.04
140	99.38						85.44
160	99.38						90.57



$$\text{rel}_i := \log\left(\frac{C_i}{C_{\text{in}}}\right)$$



## 11 CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

- A partir de un proceso de extracción líquido-líquido multietapas en el que intervienen los reactivos ADOGEN 364, CYANEX 272 y LIX 984 es posible realizar la separación de In(III) y Ga(III) contenidos a nivel de trazas de matrices con Pb(II), Fe(III), Cu(II), Cd(II) y alto contenido en Zn(II) en HCl 3M. Todas las etapas involucran el empleo de reactivos accesibles de manera comercial. El esquema del tal proceso puede verse en la Fig. 7.8. Es posible optimizar las condiciones experimentales con el fin de recuperar más del 80% de In(III) y Ga(III) si se emplean mejores condiciones de re-extracción en las últimas etapas del proceso de recuperación. Así mismo, podría ser empleado un extractante más selectivo para Ga(III) como n-octadecanoil-n-fenil hidroxilamina (J. Membrane Sci., 116(1996): 61-65), o bien LIX 54 (Solvent Extr. Ion Exch., 11(5) (1993): 769-782), aunque para este último sería necesario evaluar primero la interferencia de Fe(III).
- Dado que el principal problema del proceso de recuperación es la interferencia por parte de Fe(III), habrían de buscarse vías alternas para su remoción en caso de que su concentración sea muy alta. La reducción de Fe(III) a Fe(II) por Fe metálico podría ser una alternativa de práctica común a nivel industrial. Para esto resulta interesante conocer el comportamiento de los sistemas extractivos frente a Fe(II). Otra alternativa es la remoción de Fe(III) mediante la resina de intercambio iónico Diphonix (Eichrom Industries, Inc.) para la cual se conocen condiciones operatorias tales que se promueve la separación In(III) / Fe(III) (Salazar, G. y de Gyves, J. Comunicación personal).
- Los estudios de extracción líquido-líquido previos al montaje de SLM ayudan al diseño de este tipo de sistemas y la comprensión de los fenómenos asociados.
- Es posible emplear SLM para la recuperación de metales en medios concentrados en ácido. Sin embargo, en el sistema de extracción con ADOGEN 364 el proceso de competencia a que está sujeto el acarreador orilla a la inhibición del flujo de In(III) por la presencia de altas concentraciones de Cu(II) ( $K_{ext}^{Cu} < K_{ext}^{In}$ ) o bajas concentraciones de Cd(II) ( $K_{ext}^{Cd} > K_{ext}^{In}$ ). Tales efectos de inhibición pueden estudiarse mediante

mecanismos análogos a los de inhibición enzimática cuando el fenómeno de difusión del ión metálico en la membrana es limitante en el proceso de transporte.

- Es necesario realizar estudios de estabilidad en los sistemas de SLM con ADOGEN 364. Una opción interesante lo constituye el empleo de membranas poliméricas plastificadas para las cuales se ha indicado en la literatura un aumento en la estabilidad respecto a SLM. Además la selectividad puede verse también modificada (Hayashita, T. In: Chemical Separations with Liquid Membranes. Bartsch, R. A. and Way, J. D. (Eds). ACS Symposium Series 642. Washington, 1996. Chapter 21).
- Fenómenos interfaciales de la misma naturaleza al de "sobrepoblamiento iónico" observado en extracción líquido-líquido originan diferencias entre la emigración unicomponente y la multicomponente en el sistema de SLM poco selectivo estudiado (ADOGEN 364). Por tal motivo, el estudio de dichos fenómenos merece mayor detenimiento.
- En el sistema de SLM con CYANEX 272 se observan fenómenos de polarización de la membrana en función de la concentración de acarreador y el pH de la disolución de alimentación. Tales efectos pueden ser causados por la viscosidad del solvente orgánico, diferencias entre las velocidades de extracción y re-extracción y un posible efecto de formación de microemulsiones.
- La formación de microemulsiones entre las disoluciones acuosas y orgánica en función del pH es un problema a resolver para la aplicación de los sistemas de SLM en medios básicos.
- Una propuesta para resolver estos problemas es el cambio de configuración del montaje experimental. Ha sido observado que el empleo de un sistema de extracción-reextracción en dos módulos de HF en lugar de una SLM impregnada puede realizar el transporte de iones metálicos en intervalos de pH en donde la SLM presenta alto grado de obstrucción al emplear el mismo agente extractante (E. Rodríguez de San Miguel and J. de Gyves. XVth Annual Summer School of the European Membrane Society, Toulouse, Francia, 6-10 julio de 1998).
- La separación de In(III) de Fe(III) con CYANEX 272 en SLM es posible dada la lenta cinética de extracción de Fe(III). Pese a esto, la permeación de In(III) es inhibida en función de la concentración de Fe(III) inicial debido a fenómenos de naturaleza interfacial y las características estructurales de los soportes empleados.

- El estudio de la permeación de Fe(III) a mayor profundidad puede ayudar a la comprensión de las interrelaciones soluto-soporte-disolvente durante el transporte acoplado de iones en SLM.
- La extracción no dispersiva con soporte de membrana con CYANEX 272 ofrece una solución para la separación de In(III) pues es posible recuperarlo cuantitativamente con interferencia mínima de Fe(III) en función del tiempo de recuperación y el gasto volumétrico de la disolución acuosa. Es necesario en este rubro cuantificar la cantidad de Fe(III) que este sistema puede tolerar. Así mismo, dado que el tiempo necesario para la separación es muy corto, sería interesante evaluar la extracción no dispersiva en el modo de operación de extracción en un solo paso (once-through mode) en lugar del modo de recirculación continua empleado en esta tesis.
- El Ga(III) muestra dificultades adicionales (bajos flujos (ADOGEN 364), pH de extracción próximo a las regiones de emulsificación (LIX 984), polarización de la membrana (LIX 984)) que impidieron su recuperación sobre SLM. Más estudios son requeridos para optimizar la recuperación de este analito aplicando membranas. Se recomienda el cambio de configuración del sistema o bien el empleo de agentes extractantes que recuperen al metal de medios más ácidos (LIX 54).
- Los estudios relativos a la estabilidad de los sistemas son el próximo paso a efectuar para analizar la potenciabilidad económica de ellos. En este aspecto la extracción y re-extracción no dispersiva empleando dos módulos puede representar una opción interesante así como el uso de membranas híbridas (J. Membrane Sci., 111(1996): 259) o poliméricas plastificadas.

## APÉNDICE 1. PROGRAMA LETAGROP-DISTR.

### A1.1 DESCRIPCIÓN DE LAS PARTES DE UN PROGRAMA DE REGRESIÓN MULTIPARAMÉTRICA

Los programas que se emplean para el análisis del equilibrio químico tienen varias partes en común. Algunas veces un número de subrutinas en conjunto hacen parte de un trabajo especial como puede ser la minimización o el análisis de errores. Estas partes son denominadas bloques. En ocasiones una subrutina es dividida en varios bloques.

La división de un programa en bloques es de gran ayuda para entender su diseño. Un programa típico puede consistir de los siguientes bloques:

- (1) ENTRADA. Este bloque lee los datos, y en ocasiones efectúa algunos cálculos preliminares. En algunos casos los datos de entrada son chequeados de errores. La mayoría de los programas requiere de un valor inicial de los parámetros a ser estimados, aunque hay programas que no necesitan esta información.
- (2) CUADRADO DE LA SUMA DE RESIDUALES. Este bloque forma la suma de residuales al cuadrado,  $U$ , que va a ser minimizada. Para cada clase de medidas pueden definirse diversas funciones  $U$ .
- (3) MINIMIZACIÓN. Este bloque busca los valores de los parámetros envueltos que minimizan  $U$ . Gran número de programas usan el método de mínimos cuadrados con procesos ya sea algorítmicos o heurísticos.
- (4) ANÁLISIS DE ERRORES. Este bloque calcula el intervalo de confianza de los parámetros, su desviación estándar se estima en base a la matriz de covarianza, coeficientes de correlación, contorno de la función  $U$  y otros estadísticos.
- (5) BONDAD DE AJUSTE. Aquí se usan métodos estadísticos para probar los mejores modelos obtenidos de aquellos alimentados en la computadora para dar un modelo final.
- (6) SIMULACIÓN DE DATOS. Este bloque realiza una curva análoga a la experimental pero con las incertidumbres aleatorias.
- (7) NÚMERO DE ESPECIES. En espectrometría se encuentra el número de especies absorbentes determinando el rango de la matriz de absorbancias. En potenciometría el

número de especies se encuentra de la matriz normalizada de datos potenciométricos. El bloque puede aplicarse a datos de distribución.

(8) CONCENTRACIONES LIBRES. Este bloque calcula la concentración libre de todos los componentes y de las especies que constituyen el sistema.

(9) SELECTOR DE ESPECIES. Aquí nuevas especies son tomadas de una lista posible de especies y añadidas a los modelos encontrados. En algunos programas una especie puede probarse varias veces.

(10) ABSORTIVIDAD. En los programas que tratan datos espectrométricos se emplea un algoritmo para estimar las absorptividades molares de especies absorbentes que no fueron dadas en el bloque de entrada.

(11) SUBRUTINAS ADICIONALES. Este bloque contiene varias subrutinas matemáticas como puede ser el cálculo de matrices, entre otras.

(12) SALIDA. Aquí se muestran o imprimen los parámetros estimados así como tablas de los varios tipos de información.

## A1.2 ESTRUCTURA DEL PROGRAMA LETAGROP-DISTR (1, 2)

Modelo químico:  $M_pL_qH_rX_s$ . H frecuentemente es  $H^+$  o  $OH^-$ ; L y X son ligantes diferentes.

ENTRADA:

Variables independientes: M, L, X, y/o  $\log h$ .

Variables dependientes:  $\log D$ .

Además la composición p, q, r, s para cada especie, 1(org) o 0(ac) debe especificarse para las especies presentes en cada fase.  $r_v = V_o/V_{ac}$  es constante para cada grupo de datos o varía para cada punto experimental.  $\lambda'$  = corrección por diferencia de absorción de radiación en los dos líquidos.  $\tau$  = corrección por self-quenching.

CUADRADO DE LA SUMA

DE RESIDUALES:  $\Sigma(\log D_{exp} - \log D_{calc})_i^2$ ,  $\Sigma(D_{exp}/D_{calc} - 1)_i^2$ ,  $\Sigma(D_{calc}/D_{exp} - 1)_i^2$ ,  
 $\Sigma(\log H_{calc} - \log H_{exp})_i^2$ ,  $\Sigma(H_{exp}/H_{calc} - 1)_i^2$ ,  $\Sigma(H_{exp} - H_{calc})_i^2$ .  
H es el exceso de protones experimental o calculado.

$$H_{calc} = h + \sum r \left[ M_p L_q H_r X_s \right]_{org} r_v + \sum r \left[ M_p L_q H_r X_s \right]_{ac}$$

MINIMIZACIÓN:	Proceso heurístico por medio del procedimiento LETAGROP VRID.
CONCENTRACIONES LIBRES:	Encontradas por iteración de las condiciones de balance de masa empleando las subrutinas BDTV.
ANÁLISIS DE ERRORES:	Desviación estándar de los parámetros, desviación estándar de la variable minimizada, elementos matriz de giro..
BONDAD DE AJUSTE:	No se efectúa. $\sigma(Y)$ y U se emplean como criterio del mejor modelo.
SIMULACIÓN DE DATOS:	No se efectúa.
SELECTOR DE ESPECIES:	Se puede usar el selector de especies STYRE.
SALIDA:	
Parámetros comunes:	$\beta_{pqrs}$ o $\log \beta_{pqrs}$ con $\sigma(\beta_{pqrs})$ o $\sigma(\log \beta_{pqrs})$ . Si $\sigma(\beta) > 0.2\beta$ , el valor máximo se da: $\log(\beta \pm 3\sigma(\beta))$ .
Parámetros de grupo:	No son determinados.
Otros:	Tabla de datos experimentales, M, L, X, $\lambda$ , $\log l$ , D o $\log D$ , etc. En lugar de D, pueden imprimirse $I_o$ e $I_{ac}$ .

### A1.3 PROCESO DE MINIMIZACIÓN

El proceso de minimización del programa LETAGROP se realiza por procedimientos heurísticos libres de derivación a partir del método de mapeo de hoyos (pit mapping) desarrollado por Sillén et al. (3-5). Este método se basa en la examinación de la función de minimización  $U=f(\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_m)$ . La función U se aproxima por una superficie de segundo grado (hiperboloide) en el espacio de dimensión (m+1). (Fig. A1)

El cálculo se inicia con un conjunto inicial ( $\bar{\beta}_0$ ) de valores estimados de las diferentes constantes  $\beta$ . U se calcula a partir de este conjunto y para conjuntos en donde uno o dos elementos de  $\bar{\beta}_0$  son cambiados en incrementos, en una magnitud definida en el archivo de entrada. Para calcular la superficie de segundo grado (m+1) (m+2)/2 valores de U deben calcularse para valores de  $\bar{\beta}_0$  sistemáticamente escogidos.

El valor mínimo  $U_0$  corresponde al conjunto  $\bar{\beta}_0$ . Este procedimiento de iteración es conocido como un "tiro". Este nuevo conjunto central de constantes es utilizado como valores iniciales en el tiro siguiente y así de manera sucesiva.

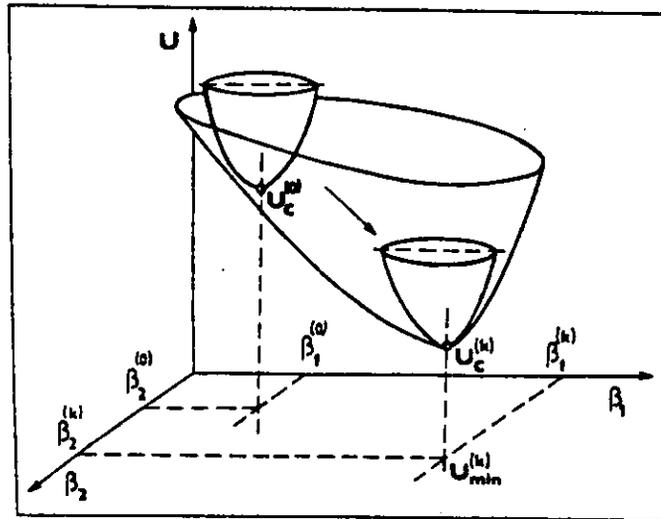


Fig. A1 La búsqueda del mínimo de la función cuadrado de residuales  $U$  puede describirse como la determinación de las coordenadas del hoyo de un hiperparaboloide elíptico en el espacio  $(m+1)$ -dimensional. Empezando a partir de  $U_c^{(0)}$  correspondiente al valor estimado inicial  $\bar{\beta}^{(0)}$ , se efectúan iteraciones hasta que el mínimo (hoyo) se alcanza,  $U_{\min}^{(k)}$ . Las coordenadas de este hoyo son los estimados buscados para  $\beta_1^{(k)}$  y  $\beta_2^{(k)}$ .

El método de mapeo de hoyos es un procedimiento general de minimización aplicable tanto a parámetros comunes como parámetros de grupos de forma aislada o simultánea.

El programa de mapeo de hoyos LETAGROP fue descrito por Sillén e Ingri y se encontró que al ser la superficie  $U$  a menudo no simétrica, el hoyo era demasiado largo y estrecho, lo que provocaba que algunos de los pasos del tiro fueran muy largos. Para solucionar esta dificultad se introdujo el método de "torción de matriz", en donde los

valores de los parámetros se varían a lo largo de los ejes del hoyo en el segundo y subsecuentes tiros, de tal forma que el "sobre-tiraje se impide (5). Esta versión es conocida como LETAGROP VRID (vrida= invertir, girar).

El procedimiento de cálculo en un tiro puede describirse en la siguiente forma:

En cada tiro la variación sistemática de  $\bar{\beta}$  alrededor del valor central  $\bar{\beta}_c$  (por simplicidad denotado por  $\downarrow c$ ) es convenientemente descrito por la ecuación (usando vectores columna):

$$\downarrow \beta = \downarrow c + S H \downarrow v$$

El vector  $\downarrow c$  (o la matriz columna) con m elementos ( $c_1, c_2, \dots, c_m$ ) contiene a los valores iniciales de los parámetros a ser refinados. La diagonal de matriz de paso H contiene a los incrementos  $h_i$  (pasos) de los parámetros a ser refinados. Todos los demás elementos de la matriz H son iguales a cero. En la matriz de giro S se definen las direcciones en las cuales variar los vectores  $\downarrow \beta$ . En el primer tiro, los elementos debajo de la diagonal principal son ceros, y aquellos en la diagonal principal son unos. En las iteraciones subsecuentes los valores  $s_{ik}$  son asignados a los elementos por debajo de la diagonal principal. Por cada tiro se obtienen mejores valores de estos elementos al igual que para los valores de las  $\beta$ . El vector de variación  $\downarrow v$  dirige la variación de los parámetros. Los valores de sus elementos son 0, 1, -1. En adición a  $U_c$ , un conjunto de valores de U son calculados para cada  $\downarrow v$ , en donde todos los elementos son cero a excepción de

$$v_i = +1, \quad U_i = U_c - 2p_i + r_{ii}$$

$$v_i = -1, \quad U_{-i} = U_c + 2p_i + r_{ii}$$

$$v_i = v_j = +1, \quad U_{ik} = U_c - 2p_i + 2p_k + r_{ii} + r_{kk} + 2r_{ik}$$

$U_i$  y  $U_{-i}$  son calculados para  $i = 1, 2, \dots, m$ .

$U_{ik}$  es calculado para  $i = 1, 2, \dots, m$ ;  $k = (i+1), \dots, m$ .

Para este conjunto de valores de  $U$  los elementos del vector  $\bar{p}$  y los elementos de la matriz  $R$  son calculados

$$p_i = 0.25(U_{-i} - U_i)$$

$$r_{ii} = 0.5(U_i - U_{-i}) - U_c$$

$$r_{ik} = r_{ki} = 0.5(U_{ik} - U_c) + (p_i + p_k) - 0.5(r_{ii} + r_{kk})$$

Para encontrar el vector  $\bar{v}_0$  correspondiente al mínimo  $U_0$ , la ecuación

$$U = U_0 + (\bar{v} - \bar{v}_0)R(\bar{v} - \bar{v}_0)$$

es usada. Por formación del vector  $\bar{v}_0 = \bar{p}R^{-1}$  el mínimo  $U_0$  es obtenido a partir de

$$U_0 = U_c - \bar{p}\bar{v}_0$$

y el vector de los parámetros mejorados es

$$\bar{\beta}_c = \mathbf{c} + \mathbf{S}\mathbf{H}\bar{v}_0$$

en la posición del mínimo calculado.

Estos parámetros mejorados pueden ser utilizados como valores iniciales en el siguiente tiro. Es necesario, sin embargo, calcular los elementos sobre la diagonal general de la matriz de giro. La siguiente matriz de giro es denotada por

$$\mathbf{S}' = \mathbf{S}\mathbf{H}\mathbf{W}\mathbf{H}^{-1}$$

donde  $\mathbf{W}$  es una matriz triangular, cuyos elementos pueden ser calculados usando los elementos de la matriz  $R$ . Estos elementos están representados por

$$w_{12} = -r_{12} / r_{11}$$

$$w_{13} = (r_{12}r_{23} - r_{13}r_{22}) / D$$

$$w_{23} = (r_{13}r_{21} - r_{23}r_{11}) / D$$

$$D = (r_{11}r_{22} - r_{12}r_{21})$$

El siguiente tiro se efectúa con  $S'$  en lugar de  $S$ .

En la Fig. A2 se grafica  $U$  en función de  $\beta_1$  y  $\beta_2$  para un sistema de dos parámetros. El punto inicial central con  $U = U_c$  corresponde al punto A. Los cambios  $\Delta\beta_1$ ,  $\Delta\beta_2$  son dados por la matriz de paso  $H$ . A los costados de  $U_c$ , se requieren de cinco valores para definir al hiperparaboloide para  $m = 2$ . La matriz de giro  $S$  efectúa el giro indicado. Una vez que el punto central ha sido encontrado se repite el proceso hasta que se encuentra al mínimo global.

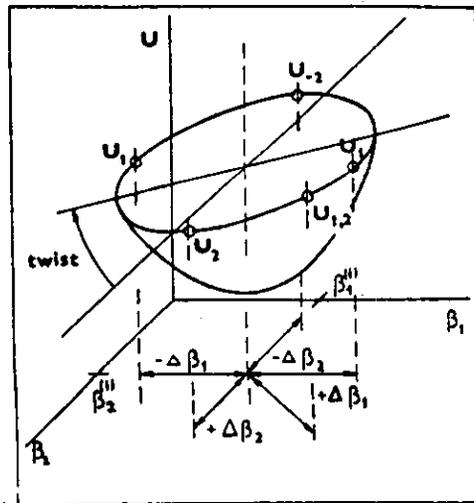


Fig. A2. Descripción gráfica de la búsqueda sistemática de un hoyo,  $U_{\min}$ , de un hiperparaboloide elíptico en el espacio  $(m+1)$ -dimensional (aquí  $m=2$ , esto es un espacio tridimensional) por una serie de tiros. En cada tiro el efecto de la variación sistemática en los parámetros  $\beta_1$  y  $\beta_2$ , por incrementos  $\pm\Delta\beta_1$  y  $\pm\Delta\beta_2$  alrededor del punto central se calcula y a partir de estos resultados se realiza el siguiente tiro. Las iteraciones se repiten hasta que se encuentra un mínimo (hoyo).

Para constantes de equilibrio y para otros tipos de parámetros (como las concentraciones), los valores negativos carecen de sentido físico. Para este tipo de parámetros el programa contiene un cierto número de salvaguardas para prevenir que ellos se vuelvan negativos durante una variación o tiro y al mismo tiempo para verificar que los cálculos no sean efectuados muy alejados del mínimo.

Si el valor calculado del mínimo  $\bar{\beta}_{\min}$  da como consecuencia valores negativos para dichos parámetros, estos son igualados a cero, y el programa busca por el mínimo del "hoyo reducido". El bloque que efectúa esta operación es llamado MIKO y busca sistemáticamente, usando la superficie de segundo grado calculada, al conjunto  $\bar{\beta}$  que de el valor mínimo de U con ningún elemento de  $\bar{\beta}$  negativo.

Este mismo bloque MIKO puede utilizarse para encontrar al conjunto  $\bar{\beta}$  que de el más bajo valor de U sujeto a la restricción que cada miembro  $\bar{\beta}_i$  deba ser ya sea igual a cero o mayor a ciertas veces un factor  $F_s$  de su propia desviación estándar  $s(\beta_i)$ , ya sea  $\beta_i > F_s s(\beta_i)$  o  $\beta_i = 0$ .

#### A1.4 ANÁLISIS DE ERRORES

El programa LETAGROP VRID efectúa el análisis de errores de la siguiente forma: si la ecuación de la superficie  $U(\bar{\beta})$  es conocida, la desviación estándar para y,  $s^2(y)$ , se obtiene dividiendo el valor de  $U_{\min}$  en el punto mínimo entre el número de grados de libertad (que es igual a la diferencia entre el número de puntos experimentales (n) y el número de parámetros desconocidos (m) que serán estimados):

$$s^2(y) = U_{\min} / (n - m)$$

Para definir la desviación estándar  $s(\beta_i)$  de los diferentes parámetros, el término frontera-D (D boundary) fue introducido por Sillén (Fig. A3). Éste es la curva o supercurva para la cual

$$U = U_{\min} + s^2(y)$$

La frontera-D corresponde al contorno de la superficie de minimización. La desviación estándar para cada  $\beta_i$  se define como la diferencia máxima

$$s(\beta_i) = D_i = \max(\beta_D - \beta_{\min})_i$$

entre los valores de  $\beta_i$  en cada punto de la frontera-D ( $\beta_D$ ) o el contorno de  $U$ , y el valor de  $\beta_i$  en el punto mínimo,  $\beta_{\min}$ . El valor de la desviación estándar de cada parámetro individual es

$$s(\beta_i) = \left[ |a_{kk}^{\text{inv}}| s^2(y) \right]^{1/2}$$

en donde los  $|a_{kk}^{\text{inv}}|$  son los valores absolutos de la diagonal de elementos de la matriz

$$A^{-1} = SHR^{-1} (SH)^T$$

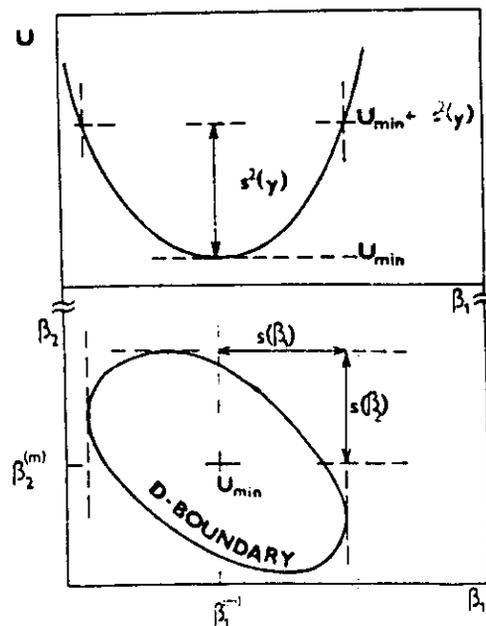


Fig. A3. Representación gráfica de los errores paraboloides en la desviación estándar de los parámetros  $\beta_1$  y  $\beta_2$  para un modelo bi-paramétrico. La desviación estándar de la variable dependiente  $s(y)$  en el archivo de salida denotada por SIGY se calcula a partir de la frontera-D. Las desviaciones estándar  $s(\beta_1)$  y  $s(\beta_2)$  se denotan en la salida como DARR2(1) y DARR2(2).

Es posible, a su vez, tratar cualquier error sistemático como una constante desconocida a ser determinada durante el proceso de cálculo. Al realizar esto, si los errores sistemáticos son puestos al igual que las otras constantes, algunas especies menores podrían desaparecer. Esto significaría que los datos podrían explicarse también o mejor si dicha especie es dejada fuera y cierto error sistemático es asumido.

Los errores sistemáticos, como aquellos inabolibles errores analíticos pequeños, y los errores en los valores de  $E^\circ$  son usualmente diferentes en diferentes grupos de datos experimentales. Esta es la razón para realizar una distinción entre constantes comunes, válidas para todos los datos (como las constantes de equilibrio) y las constantes de grupo (como  $E^\circ$ ) y para dar al programa una opción de variar cualquiera de ellas (6).

### A1.5 REFERENCIAS

- 1) Liem, D. H. "High-speed computers as a supplement to graphical methods. 12. Application of LETAGROP to data for liquid-liquid distribution equilibria. *Acta Chem. Scand.*, 25 (1971): 1521-1534.
- 2) Liem, D. H. The use of LETAGROP computer program for the analysis of solvent extraction data. In: Proceedings of the International Solvent Extraction Conference, ISEC '80. Liege-Belgium, 6-12 September, 1980.
- 3) Sillén, L.G. "High-speed computers as a supplement to graphical methods. I. Functional behavior of the error square sum". *Acta Chem. Scand.*, 16 (1962): 159-172.
- 4) Ingri, N. and Sillén, L.G. "High-speed computers as a supplement to graphical methods. II. Some computers programs for studies of complex formation equilibria". *Acta Chem. Scand.*, 16 (1962): 173-191.
- 5) Sillén, L.G. "High-speed computers as a supplement to graphical methods. III. Twist matrix methods for minimizing the error-square sum in problems with many unknown constants". *Acta Chem. Scand.*, 18 (1964): 1085-1098.
- 6) Brauner, P., and Sillén, L.G. "High-speed computers as a supplement to graphical methods. 9. Adjustment for systematic experimental errors and other "group parameters" in LETAGROP. Applications to potentiometric titrations". *Arkiv för Kemi*, 31 (1968): 365-376.

**APÉNDICE 2. ARCHIVOS DE  
ALIMENTACIÓN DE LETAGROP-  
DISTR**

**extracción con ADOGEN**

14,  
Gallium extraction with Adogen 364  
9,3,  
6,1,0,1,5,  
8,1,  
0.3424,8.068E-3,0.0025,1,0.3031,  
0.3424,8.068E-3,0.0040,1,0.4100,  
0.3424,8.068E-3,0.0050,1,0.4703,  
0.3424,8.068E-3,0.0100,1,1.0361,  
0.3424,8.068E-3,0.0120,1,1.3096,  
0.3424,8.068E-3,0.0160,1,2.4772,  
0.3424,8.068E-3,0.0200,1,4.3818,  
0.3424,8.068E-3,0.0250,1,17.1958,  
7,8,8,5,  
1,0,1,0,0,0,  
1,0,0,1,0,0,  
1,0,0,0,1,1,  
.837529E3,0,1,0,1,1,  
.966941E8,0,2,0,2,1,  
0.5687E8,0,1,1,1,1,  
0.86462E22,0,3,1,3,1,  
0.3452E29,0,4,1,4,1,  
0,0,0,  
8,3,2,-1,1E-6,-1,1E-6,-1,1E-6,  
11,1,1,  
3,3,6,0,1,7,0,1,8,0,1,  
5,5,5,5,5,5,5,5,  
13,15,2,-1

14,  
Cadmium extraction with Adogen 364  
9,3,  
6,1,0,1,5,  
8,1,  
0.3424,9.615E-3,0.0025,1,0.1745,  
0.3424,9.615E-3,0.0040,1,0.2848,  
0.3424,9.615E-3,0.0050,1,0.3642,  
0.3424,9.615E-3,0.0100,1,0.7489,  
0.3424,9.615E-3,0.0120,1,1.1694,  
0.3424,9.615E-3,0.0160,1,2.2276,  
0.3424,9.615E-3,0.0200,1,3.2234,  
0.3424,9.615E-3,0.0250,1,14.880,  
7,8,8,5,  
1,0,1,0,0,0,  
1,0,0,1,0,0,  
1,0,0,0,1,1,  
.837529E3,0,1,0,1,1,  
.966941E8,0,2,0,2,1,  
.25196E7,0,1,1,1,1,  
0.4320E14,0,2,1,2,1,

.99546E21,0,3,1,3,1,  
0,0,0,  
8,3,2,-1,1E-6,-1,1E-6,-1,1E-6,  
11,1,1,  
3,3,6,0,1,7,0,1,8,0,1,  
5,5,5,5,5,5,5,5,  
13,15,2,-1

14,  
Iron extraction with Adogen 364 (without a point)  
9,3,  
6,1,0,1,5,  
6,1,  
0.3424,9.089E-3,0.0025,1,0.2595,  
0.3424,9.089E-3,0.0050,1,0.5391,  
0.3424,9.089E-3,0.0100,1,1.3490,  
0.3424,9.089E-3,0.0120,1,1.8304,  
0.3424,9.089E-3,0.0160,1,3.2716,  
0.3424,9.089E-3,0.0200,1,9.0346,  
7,8,8,5,  
1,0,1,0,0,0,  
1,0,0,1,0,0,  
1,0,0,0,1,1,  
.837529E3,0,1,0,1,1,  
.966941E8,0,2,0,2,1,  
0.92676E9,0,1,1,1,1,  
.86462E18,0,2,1,2,1,  
0.86462E27,0,3,1,3,1,  
0,0,0,  
8,3,2,-1,1E-6,-1,1E-6,-1,1E-6,  
11,1,1,  
3,3,6,0,1,7,0,1,8,0,1,  
5,5,5,5,5,5,5,5,  
13,15,2,-1

14,  
Zinc extraction with Adogen 364  
9,3,  
6,1,0,1,5,  
7,1,  
0.3424,1.036E-2,0.0040,1,0.2942,  
0.3424,1.036E-2,0.0050,1,0.3531,  
0.3424,1.036E-2,0.0100,1,0.6191,  
0.3424,1.036E-2,0.0120,1,0.7589,  
0.3424,1.036E-2,0.0160,1,1.2498,  
0.3424,1.036E-2,0.0200,1,2.2239,  
0.3424,1.036E-2,0.0250,1,4.5248,  
7,8,8,5,  
1,0,1,0,0,0,  
1,0,0,1,0,0,  
1,0,0,0,1,1,  
.837529E3,0,1,0,1,1,  
.966941E8,0,2,0,2,1,  
0.10513E9,0,1,1,1,1,  
0.3645E26,0,3,1,3,1,  
0.36415E34,0,4,1,4,1,  
0,0,0,  
8,3,2,-1,1E-6,-1,1E-6,-1,1E-6,  
11,1,1,  
3,3,6,0,1,7,0,1,8,0,1,

5,5,5,5,5,5,5,5,  
13,15,2,-1

14,  
Copper extraction with Adogen 364

9,3,  
6,1,0,1,5,  
5,1,  
0.3424,9.6E-5,0.05,1,0.5806,  
0.3424,9.6E-5,0.10,1,1.2119,  
0.3424,9.6E-5,0.20,1,2.4623,  
0.3424,9.6E-5,0.35,1,3.9568,  
0.3424,9.6E-5,0.63,1,6.5616,  
7,7,7,5,  
1,0,1,0,0,0,  
1,0,0,1,0,0,  
1,0,0,0,1,1,  
.837529E3,0,1,0,1,1,  
.966941E8,0,2,0,2,1,  
.10513E5,0,1,1,1,1,  
0.3654E10,0,2,1,2,1,  
0,0,0,  
8,3,2,-1,1E-6,-1,1E-6,-1,1E-6,  
11,1,1,  
3,2,6,0,1,7,0,1,  
5,5,5,5,5,5,5,5,  
13,15,2,-1

extracción con LIX984

14,  
Cadmium extraction with LIX 984 (TRIS buffer)

9,4,  
6,1,0,1,6,  
4,1,  
-7.40,8.51E-5,0.150,0,1,1,0.3446,  
-7.40,8.51E-5,0.200,0,1,1,0.4391,  
-7.40,8.51E-5,0.270,0,1,1,0.5519,  
-7.40,8.51E-5,0.350,0,1,1,0.6221,  
-7.40,8.51E-5,0.400,0,1,1,0.7174,  
7,11,11,6,  
1,0,1,0,0,0,0,  
1,0,0,1,0,0,0,  
1,0,0,0,0,1,0,  
1,0,0,0,1,0,1,  
1.9952E-10,0,-1,1,0,0,0,  
5.0118E-21,0,-2,1,0,0,0,  
1.9952E-32,0,-3,1,0,0,0,  
1.4400E-44,0,-4,1,0,0,0,  
63.6,20,2,0,2,0,1,  
0.6463E8,0,0,1,2,0,1,  
0.3612E5,0,0,1,1,1,1,  
0,0,0,  
8,3,1,-1,1E-6,-1,1E-6,-1,1E-6,  
3,2,10,0,1,11,0,1,  
5,5,5,5,5,5,5,  
13,15,2,-1

14,  
Co(II) extraction with LIX 984 (considering  
phthalate medium)

9,4,  
6,1,0,1,6,  
4,1,  
-4.45,3.34E-4,0.200,0.01,1,2.5533,  
-4.45,3.34E-4,0.250,0.01,1,3.6400,  
-4.45,3.34E-4,0.300,0.01,1,4.5913,  
-4.45,3.34E-4,0.400,0.01,1,7.2641,  
-4.45,3.34E-4,0.450,0.01,1,8.6301,  
7,10,10,6,  
1,0,1,0,0,0,0,  
1,0,0,1,0,0,0,  
1,0,0,0,0,1,0,  
1.25891E-9,0,-1,1,0,0,0,  
1.5849E-32,0,-3,1,0,0,0,  
63.6,20,2,0,2,0,1,  
7.4131E4,0,1,0,0,1,0,  
7.2443E7,0,2,0,0,1,0,  
676.083,0,0,1,0,1,0,  
.18252E27,0,1,1,3,0,1,  
0,0,0,  
8,3,0,1,-1,1E-6,-1,1E-6,-1,1E-6,  
11,1,1,  
3,1,10,0,1,  
5,5,5,5,5,5,  
13,15,2,-1

14,  
Cu(II) extraction with LIX 984

9,4,  
6,1,0,1,6,  
4,1,  
0,9.99E-04,0.200,1.00,1,0,2,  
0,9.99E-04,0.250,1.00,1,0,2951,  
0,9.99E-04,0.300,1.00,1,0,3987,  
0,9.99E-04,0.325,1.00,1,0,4882,  
0,9.99E-04,0.350,1.00,1,0,5722,  
7,7,7,6,  
1,0,1,0,0,0,0,  
1,0,0,1,0,0,0,  
1,0,0,0,0,1,0,  
35.1,20,2,0,2,0,1,  
3.1622,0,0,1,0,1,0,  
.56325E3,20,0,1,2,0,1,  
.82046E25,20,2,1,4,0,1,  
0,0,0,  
8,3,0,1,-1,1E-6,-1,1E-6,-1,1E-6,  
11,1,1,  
3,2,6,0,1,7,0,1,  
5,5,5,5,5,5,  
13,15,2,-1

14,  
Fe(III) extraction with LIX 984 (considering nitrate  
medium)

9,4,  
6,1,0,1,6,  
4,1,

-1.70,3.74E-4,0.200,0.03,1,1.9124,  
-1.70,3.74E-4,0.250,0.03,1,2.9117,  
-1.70,3.74E-4,0.300,0.03,1,3.7284,  
-1.70,3.74E-4,0.350,0.03,1,4.5416,  
-1.70,3.74E-4,0.400,0.03,1,6.3211,  
7,10,10,6,  
1,0,1,0,0,0,0,  
1,0,0,1,0,0,0,  
1,0,0,0,0,1,0,  
7.413E-3,0,-1,1,0,0,0,  
1.4791E-7,0,-2,1,0,0,0,  
4.6773E-12,0,-3,1,0,0,0,  
3.1622E-20,0,-4,1,0,0,0,  
63.6,20,2,0,2,0,1,  
10,0,0,1,0,1,0,  
.545E9,20,0,0,1,3,1,  
0,0,0,

8,3,0.1,-1,1E-6,-1,1E-6,-1,1E-6,  
11,1,1,  
3,1,10,0.1,  
5,5,5,5,5,5,  
13,15,2,-1

14,  
Gallium extraction with LIX 984  
9,3,  
6,1,0,1,5,  
4,1,  
-2.92,2.51E-4,0.150,1,0.4050,  
-2.92,2.51E-4,0.200,1,0.7500,  
-2.92,2.51E-4,0.250,1,0.9136,  
-2.92,2.51E-4,0.300,1,1.0825,  
-2.92,2.51E-4,0.450,1,1.8518,  
7,9,9,5,  
1,0,1,0,0,0,  
1,0,0,1,0,0,  
1,0,0,0,1,1,  
2.5118E-3,0,-1,1,0,0,  
1.2589E-6,0,-2,1,0,0,  
5.0118E-11,0,-3,1,0,0,  
2.5118E-17,0,-4,1,0,0,  
63.6,20,2,0,2,1,  
0.7263E26,0,0,1,3,1,  
0,0,0,  
8,2,.1,-1,1E-6,-1,1E-6,  
3,1,9,0.1,  
5,5,5,5,5,5,5,  
13,15,2,-1

14,  
Ni(II) extraction with LIX 984 (considering  
biphthalate medium)  
9,4,  
6,1,0,1,6,  
4,1,  
-3.42,3.54E-4,0.200,0.01,1,1.2738,  
-3.42,3.54E-4,0.250,0.01,1,1.5915,  
-3.42,3.54E-4,0.300,0.01,1,1.9421,  
-3.42,3.54E-4,0.400,0.01,1,2.4000,

-3.42,3.54E-4,0.450,0.01,1,2.9199,  
7,9,9,6,  
1,0,1,0,0,0,0,  
1,0,0,1,0,0,0,  
1,0,0,0,0,1,0,  
3.981E-10,0,-1,1,0,0,0,  
63.6,20,2,0,2,0,1,  
7.4131E4,0,1,0,0,1,0,  
7.2443E7,0,2,0,0,1,0,  
42.6579,0,0,1,0,1,0,  
0.2619E17,0,0,1,2,0,1,  
0,0,0,  
8,3,0.1,-1,1E-6,-1,1E-6,-1,1E-6,  
11,1,1,  
3,1,9,0.1,  
5,5,5,5,5,5,  
13,15,2,-1

14,  
Indium extraction with LIX 984  
9,3,  
6,1,0,1,5,  
5,1,  
-3.45,2.15E-4,0.200,1,0.1742,  
-3.45,2.15E-4,0.250,1,0.2023,  
-3.45,2.15E-4,0.300,1,0.3830,  
-3.45,2.15E-4,0.400,1,0.3925,  
-3.45,2.15E-4,0.450,1,0.7277,  
7,8,8,5,  
1,0,1,0,0,0,  
1,0,0,1,0,0,  
1,0,0,0,1,1,  
0.331E-3,0,-1,1,0,0,  
0.209E-7,0,-2,1,0,0,  
0.182E-12,0,-3,1,0,0,  
63.6,20,2,0,2,1,  
0.3524E4,20,0,1,3,1,  
0,0,0,  
8,2,.1,-1,1E-6,-1,1E-6,  
3,1,8,0.1,  
5,5,5,5,5,5,5,  
13,15,2,-1

14,  
Pb(II) extraction with LIX 984  
9,3,  
6,1,0,1,5,  
4,1,  
-5.84,8.70E-5,0.200,1,0.5602,  
-5.82,8.70E-5,0.250,1,0.6330,  
-5.77,8.70E-5,0.300,1,0.7074,  
-5.77,8.70E-5,0.400,1,0.8120,  
-5.75,8.70E-5,0.450,1,0.8922,  
7,7,7,5,  
1,0,1,0,0,0,  
1,0,0,1,0,0,  
63.6,20,2,0,2,1,  
1.000E-8,0,-1,1,0,0,  
1.9952E-18,0,-2,1,0,0,  
1.9952E-29,0,-3,1,0,0,

0.6712E22,0,1,1,3,1,  
0,0,0,  
8,3,0.1,-1,1E-6,-1,1E-6,-1,1E-6,  
11,1,1,  
3,1,7,0.1,  
5,5,5,5,5,5,  
13,15,2,-1

14,

Zn(II) extraction with LIX 984 (considering phosphate medium)

9,4,

6,1,0,1,6,

4,1,

-5.96,6.91E-5,0.250,0.02,1,1.3352,

-5.96,6.91E-5,0.300,0.02,1,1.8230,

-5.96,6.91E-5,0.350,0.02,1,2.5635,

-5.96,6.91E-5,0.400,0.02,1,3.2891,

-5.96,6.91E-5,0.450,0.02,1,4.1870,

7,14,14,6,

1,0,1,0,0,0,0,

1,0,0,1,0,0,0,

1,0,0,0,0,1,0,

3.16221E-8,0,-1,1,0,0,0,

1.9952E-20,0,-2,1,0,0,0,

5.0118E-29,0,-3,1,0,0,0,

1E-38,0,-4,1,0,0,0,

35.1,20,2,0,2,0,1,

2.2387E12,0,1,0,0,1,0,

3.5399E19,0,2,0,0,1,0,

4.9773E21,0,3,0,0,1,0,

5.6234E14,0,1,1,0,1,0,

.7767E11,0,0,1,2,0,1,

.153E5,40,3,1,5,0,1,

0,0,0,

8,3,0.1,-1,1E-6,-1,1E-6,-1,1E-6,

11,1,1,

3,2,13,0.1,14,0.1,

5,5,5,5,5,5,

13,15,2,-1

**extracción cyanex 272**

14,

Copper(II) extraction with purified Cyanex 272

9,4,

6,1,0,1,6,

5,1,

-3.15,3.21E-4,0.100,0.025,1,0.5739,

-3.00,3.21E-4,0.200,0.025,1,2.2909,

-2.95,3.21E-4,0.300,0.025,1,4.8387,

-2.90,3.21E-4,0.400,0.025,1,6.2400,

-2.87,3.21E-4,0.500,0.025,1,11.0667,

7,12,12,6,

1,0,1,0,0,0,0,

1,0,0,1,0,0,0,

1,0,0,0,0,1,0,

5370.32,0,1,0,1,0,0,

5.01187,6,1,0,1,0,1,

3.981,17,2,0,2,0,1,

50.11,0,0,1,0,1,0,

501.18,0,0,1,0,2,0,

1258.92,0,0,1,0,3,0,

794.32,0,0,1,0,4,0,

5.4954,4,1,0,0,1,0,

0.360E11,30,3,1,5,0,1,

0,0,0,

8,3,,1,-1,1E-6,-1,1E-6,-1,1E-6,

11,1,1,

3,1,12,0.1,

5,5,5,5,5,5,

13,15,2,-1

14,

Fe(III) extraction with purified CYANEX 272 (considering nitrate medium)

9,4,

6,1,0,1,6,

5,1,

-0.40,3.75E-4,0.100,0.3981,1,1.6577,

-0.40,3.75E-4,0.200,0.3981,1,4.9910,

-0.40,3.75E-4,0.300,0.3981,1,9.7112,

-0.40,3.75E-4,0.400,0.3981,1,17.6036,

-0.40,3.75E-4,0.500,0.3981,1,31.1335,

7,14,14,6,

1,0,1,0,0,0,0,

1,0,0,1,0,0,0,

1,0,0,0,0,1,0,

5370.32,0,1,0,1,0,0,

5.01187,6,1,0,1,0,1,

3.981,17,2,0,2,0,1,

7.41,-3,-1,1,0,0,0,

1.48,-7,-2,1,0,0,0,

4.68,-12,-3,1,0,0,0,

3.16,-20,-4,1,0,0,0,

0.6025,0,0,1,0,1,0,

0.2222E7,20,0,1,3,0,1,

0.1434E6,50,3,1,6,0,1,

0.1434E20,10,3,1,3,3,1,

0,0,0,

8,3,0.1,-1,1E-6,-1,1E-6,-1,1E-6,

11,1,1,

3,3,12,0.1,13,0.1,14,0.1,

5,5,5,5,5,5,

13,15,2,-1

14,

Gallium(III) extraction with purified Cyanex 272

9,4,

6,3,0,1,6,

6,1,

-1.20,2.72E-4,0.050,0.060,1,0.1493,

-1.20,2.72E-4,0.100,0.060,1,0.4000,

-1.20,2.72E-4,0.200,0.060,1,1.0811,

-1.20,2.72E-4,0.300,0.060,1,2.0800,

-1.20,2.72E-4,0.400,0.060,1,3.5294,

-1.20,2.72E-4,0.500,0.060,1,6.0000,

6,1,

-1.50,2.65E-4,0.050,0.032,1,0.5714,

-1.50,2.65E-4,0.100,0.032,1,2.0800,

-1.50,2.65E-4,0.200,0.032,1,4.9231,

-1.50,2.65E-4,0.300,0.032,1,10.0000,  
-1.50,2.65E-4,0.400,0.032,1,14.4000,  
-1.50,2.65E-4,0.500,0.032,1,24.6666,  
4,1,  
-1.90,2.65E-4,0.050,0.013,1,3.5294,  
-1.90,2.65E-4,0.100,0.013,1,7.5555,  
-1.90,2.65E-4,0.200,0.013,1,11.8333,  
-1.90,2.65E-4,0.300,0.013,1,24.6666,  
7,12,12,6,  
1,0,1,0,0,0,0,  
1,0,0,1,0,0,0,  
1,0,0,0,0,1,0,  
5370.32,0,1,0,1,0,0,  
5.01187,6,1,0,1,0,1,  
3.981,17,2,0,2,0,1,  
2.51,-3,-1,1,0,0,0,  
1.2589,-6,-2,1,0,0,0,  
5.01,-11,-3,1,0,0,0,  
2.51,-17,-4,1,0,0,0,  
0.54132E5,20,0,1,3,0,1,  
0.54132E17,10,1,1,3,1,1,  
0,0,0,  
11,1,2,  
8,3,1,-1,1E-6,-1,1E-6,-1,1E-6,  
3,2,11,0,1,12,0,1,  
5,5,5,5,5,5,5,  
13,15,2,-1

14,

Indium(III) extraction with purified Cyanex 272

9,4,

6,1,0,1,6,

6,1,

-0.530,1.99E-4,0.05,0.29,1,0.6666,  
-0.530,1.99E-4,0.10,0.29,1,2.8750,  
-0.530,1.99E-4,0.20,0.29,1,11.9167,  
-0.530,1.99E-4,0.30,0.29,1,30.0000,  
-0.530,1.99E-4,0.40,0.29,1,50.6666,  
-0.530,1.99E-4,0.50,0.29,1,76.5000,  
7,11,11,6,  
1,0,1,0,0,0,0,  
1,0,0,1,0,0,0,  
1,0,0,0,0,1,0,  
5370.32,0,1,0,1,0,0,  
5.01187,6,1,0,1,0,1,  
3.981,17,2,0,2,0,1,  
3.31,-4,-1,1,0,0,0,  
2.089,-8,-2,1,0,0,0,  
1.82,-13,-3,1,0,0,0,  
0.241E7,30,1,1,4,0,1,  
0.241E7,40,2,1,5,0,1,  
0,0,0,  
8,3,1,-1,1E-6,-1,1E-6,-1,1E-6,  
11,1,1,  
3,2,10,0,1,11,0,1,  
5,5,5,5,5,5,5,  
13,15,2,-1

14,

Lead(II) extraction with purified Cyanex 272

9,4,

6,1,0,1,6,

4,1,

-2.60,9.73E-5,0.050,0.025,1,0.2493,  
-2.57,9.73E-5,0.100,0.025,1,1.0166,  
-2.55,9.73E-5,0.200,0.025,1,2.7118,  
-2.52,9.73E-5,0.300,0.025,1,3.8323,  
7,14,14,6,  
1,0,1,0,0,0,0,  
1,0,0,1,0,0,0,  
5370.32,0,1,0,1,0,0,  
5.01187,6,1,0,1,0,1,  
3.981,17,2,0,2,0,1,  
1,0,0,0,0,1,0,  
1,-8,-1,1,0,0,0,  
1.99,-18,-2,1,0,0,0,  
1.99,-29,-3,1,0,0,0,  
79.43,0,0,1,0,1,0,  
1995.26,0,0,1,0,2,0,  
5.4954,4,1,0,0,1,0,  
0.3255E13,10,1,1,3,0,1,  
0.3255E13,20,2,1,4,0,1,  
0,0,0,  
8,3,1,-1,1E-6,-1,1E-6,-1,1E-6,  
11,1,1,  
3,2,13,0,1,14,0,1,  
5,5,5,5,5,5,5,  
13,15,2,-1

14,

Zinc(II) extraction with purified Cyanex 272

9,4,

6,1,0,1,6,

6,1,

-1.90,1.18E-4,0.050,0.00,1,0.1029,  
-1.90,1.18E-4,0.100,0.00,1,0.4927,  
-1.90,1.18E-4,0.200,0.00,1,1.4294,  
-1.90,1.18E-4,0.300,0.00,1,2.9406,  
-1.90,1.18E-4,0.400,0.00,1,4.0925,  
-1.90,1.18E-4,0.500,0.00,1,5.8428,  
7,12,12,6,  
1,0,1,0,0,0,0,  
1,0,0,1,0,0,0,  
1,0,0,0,0,1,0,  
5370.32,0,1,0,1,0,0,  
5.01187,6,1,0,1,0,1,  
3.981,17,2,0,2,0,1,  
3.16,-8,-1,1,0,0,0,  
1.99,-20,-2,1,0,0,0,  
5.01,-29,-3,1,0,0,0,  
1,-38,-4,1,0,0,0,  
0.97E3,20,1,1,3,0,1,  
0.97E3,30,2,1,4,0,1,  
0,0,0,  
8,3,1,-1,1E-6,-1,1E-6,-1,1E-6,  
11,1,1,  
3,2,11,0,1,12,0,1,  
5,5,5,5,5,5,5,  
13,15,2,-1