

00577

3a
2a)

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO



FACULTAD DE QUIMICA

Contribucion al estudio de la ex-
 traccion liquido-liquido del In (III) a
 partir de medios concentrados en acido con
 "ESTUDIO DEL EQUILIBRIO DE EXTRACCION DE adogen
 IN(III) DE MEDIOS CONCENTRADOS EN HCl CON 364 y
 ADOGEN 364 SOBRE MEMBRANAS LIQUIDAS aliquota
 DE SOPORTE SOLIDO" 336.

TESIS QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS (QUIMICA ANALITICA)

P R E S E N T A

Q. EDUARDO RODRIGUEZ DE SAN MIGUEL GUERRERO

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

MEXICO, D. F.

NOVIEMBRE 1994





Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

RESUMEN

En este trabajo se estudia el equilibrio de distribución de In(III) 0.1 mM a partir de medios concentrados en HCl (2.2-4 M) con la triálquilamina comercial ADOGEN 364 disuelta en keroseno. Debido a los procesos de asociación que presenta este extractante en la fase orgánica, se realiza un estudio preliminar para determinar su grado de polimerización por medio de titulaciones potenciométricas bifásicas. Los resultados obtenidos se emplean posteriormente para explicar el fenómeno de extracción del In(III) .

Una vez caracterizado dicho proceso, se propone su implementación a un sistema de membrana líquida de soporte sólido (SLM). Los diversos factores que influyen sobre el sistema pasan a ser así el tema de estudio.

El transporte observado se explica con base en un modelo teórico que considera la difusión de las especies en la disolución de alimentación, reacción química sobre la membrana y difusión a través de ella.

Se determinan algunos parámetros fisicoquímicos involucrados en los procesos de extracción y migración. El valor de las constantes de equilibrio de todas las reacciones propuestas se realiza por análisis numérico de los datos experimentales con los programas LETAGROP-DISTR y LETAGROP-ZETA.

Finalmente, el tratamiento de datos procedentes de equilibrios de asociación, se ilustra de manera sencilla con un ejemplo tipo simulado con ayuda de una hoja de cálculo y se simula también un proceso de migración en membrana que considera únicamente difusión de las especies en la fase orgánica.

ABSTRACT

In this work the distribution equilibria of In(III) 0.1 mM from concentrated HCl media (2.2 - 4 M) with the commercial trialkylamine ADOGEN 364 dissolved in kerosene was studied. Due to the association processes that these type of extractants present in the organic phase, a preliminary study was performed by means of a two phase potentiometric titration with the aim of determining the degree of association of ADOGEN. With the data obtained the liquid-liquid extraction process of In(III) is discussed. Also the extraction process using supported liquid membranes (SLM) and the different factors affecting it were studied.

The transport phenomena observed on the SLM are explained on a theoretical basis considering a diffusional model of the species in the feed solution, chemical reaction on the membrane and diffusion through the membrane.

Some physicochemical parameters involved in the extraction and migration processes are determined. For all the proposed equilibria the corresponding equilibrium constant is determined from numerical analysis of the data using the LETAGROP-ZETA or LETAGROP-DISTR programs.

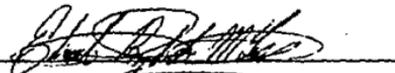
Finally, the treatment of association equilibria data is illustrated in a simple way with an example simulated with a spread sheet. Also a membrane migration process is simulated with a model that takes in account only diffusion of species in the organic phase.

Jurado asignado:

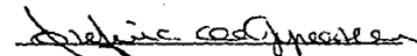
Presidente:	Dr. Alain Queré Thorent
Primer Vocal:	Dr. Luis Vicente Hinestroza
Secretario:	Dra. Luz Elena Vera Ávila
Primer Suplente:	M. en C. Luis Miguel Trejo Candelas
Segundo Suplente:	Dr. Joaquín Palacios Alquisira

Sitio donde se desarrolló el tema:

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



Q. Eduardo Rodríguez de San Miguel Guerrero
SUSTENTANTE



Dra. Josefina de Gyves Marciniak
ASESOR

**“Du hast vielleicht
gerade jetzt dein Schicksal in den Händen
und kannst es wenden, wie es dir gefällt.
Für jeden Menschen kommt der Augenblick
in dem der Lenker seines Stern ihm selbst
die Zügel übergibt...”**

Hebbel

Reconocer cuánto y qué ha aportado cada cual a mí mismo y de qué forma he yo hacia algo o alguien contribuido puede ser tarea de inagotable extensión. A lo más he de mencionar lo más inmediato, lo cotidiano que

forja el momento:

mi padre me dió el carácter

mi madre la sensibilidad

mis hermanos la gratitud

mi familia el bienestar

mis amigos la confianza

(gracias Monserrat)

Gabriela la alegría

mi asesora la oportunidad

y mis compañeros de laboratorio y escuela

(Julio, Juan Pablo, César, Kira, Tere, Lulú, Ma. Elena, Luis, Javiera)

la presencia, apoyo y comprensión que motivan mi vida en esta Facultad.

Agradezco cordialmente las becas otorgadas por la Dirección General de Asuntos del Personal Académico (DGAPA) de la U.N.A.M. y el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) que permitieron concluir en términos satisfactorios mis estudios de Maestría.

Asimismo manifiesto mi gratitud por el apoyo otorgado por la Unión Europea de Naciones a través del proyecto CEE CI1*/0552 MEX (JR) que permitió que la estancia de investigación realizada en la Universidad Autónoma de Barcelona fuese una realidad.

El apoyo recibido por parte de los proyectos con DGAPA IN303589 e IN301892 es también bien apreciado.

La sabia conducción de mi inquietud por parte de la Dra. Josefina de Gyves, la ayuda y el apoyo recibidos del Dr. Manuel Valiente y la Dra. María Muñoz, así como el tiempo y los comentarios realizados por el H. Jurado sobre el presente trabajo, son también objeto de mención.

**Esta tesis está dedicada al espíritu de lucha
que se encuentra en toda persona comprometida con su destino
y a la voluntad buena que reina en muchos corazones.**

PRÓLOGO

Los métodos de separación que emplean membranas presentan una serie de ventajas como son la sencillez y lo compacto en el diseño de los equipos, limpieza ecológica, 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 los casos de la desalinación de aguas naturales por ósmosis inversa y electrodiálisis, la separación con membranas de mezclas gaseosas, la ultrafiltración de productos enzimáticos, etc. La tecnología de membranas no sólo reemplaza a los métodos de separación generalmente aceptados como evaporación, rectificación, extracción por disolventes, etc., sino que también puede emplearse en campos donde los métodos tradicionales son inaplicables o ineficientes como lo son la separación de productos de electrodiálisis y el uso de membranas como electrolitos sólidos en celdas de combustible.

Un grupo de industrias que ha empezado a contemplar las ventajas que ofrece el uso de membranas en procesos de separación convencionales es el de aquéllas que utilizan la extracción líquido-líquido. Esta técnica es una práctica industrial común aún a pesar de los problemas de emulsificación, baja cinética de transferencia de interfase, pérdida de disolventes por manipulación y problemas ambientales que presenta.

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. Además al adicionar moléculas transportadoras o acarreadoras al disolvente orgánico es posible mejorar la capacidad de extracción y/o mejorar la selectividad del sistema.

La importancia industrial de estas nuevas aplicaciones ha sido señalada por el Consejo Nacional de Desarrollo de Estados Unidos¹ y se ha hecho gran énfasis en la necesidad de incrementar el desarrollo de procesos de extracción basados en esta nueva tecnología así como de aumentar la cantidad de personal capacitado en esta nueva área².

El diseño de sistemas de este tipo requiere del conocimiento de diversos factores: equilibrios de extracción convencionales por disolventes, constantes de equilibrio, especiación química, cinéticas interfaciales, etc. De aquí se deduce la gran cantidad de información que se requiere para describir estos procesos. Así, con el fin de alcanzar una adecuada comprensión

¹ King, C.J., Danesi, P.R., Eykamp, W., Freiser, K., Keller, G.E., Li, N.N., Lightfoot, E.N., Mateles, R.I., May, W.J., Quinn, J.A., Richards, K.J., Scott, C.D. y Thiodahl, M.C., "Separation and Purification: Critical Needs and Opportunities", Report to National Research Council, National Academy Press, Washington, D.C. (1987).

² Baird, M.H.I., The Canadian Journal of Chemical Engineering, Vol.69, p.1287, December 1991.

descuidar en lo posible el aspecto químico, tanto en la caracterización química del sistema de extracción, como en la proposición de una posible explicación de los fenómenos observados en la emigración de In(III) a través de la membrana.

Los ejercicios de simulación numérica que se presentan de procesos de separación de In(III) con membranas pretenden proporcionar una vía para poder prever el comportamiento de los sistemas de estudio y facilitar la comprensión de dichos fenómenos.

Finalmente se mencionará que cada capítulo se ha concebido prácticamente independiente de los demás, anexándose sus conclusiones y bibliografía respectiva, con el objeto de facilitar la lectura del manuscrito.

del tema de estudio y hacer más accesible la exposición, se decidió desglosar el tema en varias partes:

- En el capítulo 1 se presenta la definición de una membrana, los diversos tipos de membranas que existen, un breve desarrollo histórico de los procesos que las utilizan y una descripción del tipo de membranas aquí empleadas.
- En el capítulo 2 se exponen los objetivos a alcanzar y la hipótesis de trabajo.
- En el capítulo 3 se realiza la caracterización del sistema químico que se estudiará sobre la membrana. Para ello, a partir de datos procedentes de titulaciones potenciométricas bifásicas y de equilibrios de extracción convencionales se deducen valores de constantes de equilibrio y se propone la especiación probable del sistema.
- En el capítulo 4 se efectúa el estudio del proceso de transporte de la especie In(III) para el sistema químico caracterizado. Se estudia el efecto de diversas variables y los resultados obtenidos se explican con un modelo que considera difusión de especies en la disolución de alimentación, reacción química en la interfase y difusión de especies a través de la membrana.
- En el capítulo 5 se simula y compara con resultados experimentales la utilización de un modelo de transporte que considera exclusivamente difusión de especies en la membrana.
- En el capítulo 6 se exponen las conclusiones generales del trabajo.

Además se incluyen cuatro apéndices que pretenden aclarar algunos puntos importantes:

- En el apéndice 1 se indica la manera en que se realizó la medición de $[\text{H}^+]$ en algunos de los experimentos efectuados en el capítulo 3.
- En el apéndice 2 se ilustra, mediante un ejemplo tipo simulado con ayuda de una hoja de cálculo, el tratamiento de datos procedentes de equilibrios de asociación como los reportados en el capítulo 3. A su vez se hace una pequeña descripción de los programas de regresión multiparamétrica empleados.
- En el apéndice 3 se muestran los gráficos de distribución de especies de los complejos de In(III) con los iones hidróxido y cloruro.
- En el apéndice 4 se definen los procesos de transporte pasivo y activo.

Ya que uno de los fines primordiales del presente estudio es proporcionar un primer acercamiento a procesos de extracción con membranas líquidas encaminado al desarrollo de un método de separación de In(III) de fluidos hidrometalúrgicos, se han empleado reactivos de tipo comercial y se han estudiado los sistemas químicos en las posibles condiciones de operación industriales. Esto ha orillado a sacrificar un poco del formalismo y rigor propio de la química pura, sobre todo en lo relativo a la determinación de constantes de equilibrio, con el fin de disponer de información que permita describir el comportamiento del sistema de extracción en las condiciones reales de operación del proceso. Aún así, se ha tratado de no

descuidar en lo posible el aspecto químico, tanto en la caracterización química del sistema de extracción, como en la proposición de una posible explicación de los fenómenos observados en la emigración de In(III) a través de la membrana.

Los ejercicios de simulación numérica que se presentan de procesos de separación de In(III) con membranas pretenden proporcionar una vía para poder preveer el comportamiento de los sistemas de estudio y facilitar la comprensión de dichos fenómenos.

Finalmente se mencionará que cada capítulo se ha concebido prácticamente independiente de los demás, anexándose sus conclusiones y bibliografía respectiva, con el objeto de facilitar la lectura del manuscrito.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN

Resumen	1
Membranas. Definición y clasificación	1
Membranas Líquidas Artificiales: Historia y antecedentes	2
Transporte acoplado a través de membranas líquidas soportadas	5
Referencias	6

2. OBJETIVOS E HIPÓTESIS

Objetivo General	9
Objetivos Específicos	9
Hipótesis	9

3. CARACTERIZACIÓN DEL SISTEMA DE EXTRACCIÓN

Resumen	10
Introducción	10
Parte Experimental	11
Resultados y Discusión	13
Conclusiones	24
Referencias	25
Anexo	26

4. SISTEMAS CON MEMBRANA I

Resumen	27
Introducción	27
Parte Experimental	28
Teoría	30
Resultados y Discusión	35
Conclusiones	40
Referencias	41

5. SISTEMAS CON MEMBRANA II

Resumen	41
---------	----

Introducción	41
Teoría	41
Simulación	44
Parte Experimental	50
Conclusiones	52
Referencias	52
6. CONCLUSIONES GENERALES	54
APÉNDICE 1. Calibración del electrodo de vidrio	56
APÉNDICE 2. Regresión multiparamétrica	
Simulación	59
Elucidación de las partes de un programa de regresión	65
Estructura del programa LETAGROP-ZETA	66
Estructura del programa LETAGROP-DISTR	67
Referencias	68
APÉNDICE 3. Complejos hidróxido y cloruro de In^{3+}	69
APÉNDICE 4. Transporte pasivo y activo	71

1 INTRODUCCIÓN

RESUMEN

Una vez establecida la definición de una membrana, se proporciona una clasificación de éstas con base en sus características de reactividad y se da un breve desarrollo histórico de los procesos que emplean membranas líquidas. El transporte acoplado a través de membranas líquidas soportadas se describe con mayor detalle.

MEMBRANAS. DEFINICIÓN Y CLASIFICACIÓN

Una membrana es una fase, finita en espacio, que separa a otras dos fases y exhibe resistencia individual a la permeación de diferentes especies. Esta definición conlleva dos ideas importantes: una membrana es una fase que actúa como barrera y una membrana es una barrera selectiva. Este requisito de selectividad da lugar a la gran variedad de fenómenos asociados con membranas: ósmosis, electroósmosis, potencial de Donnan, transporte de solutos, etc. Es posible examinar estos fenómenos estudiando la relación que existe entre las fuerzas directrices fundamentales (gradientes de concentración, de potencial, de temperatura y de presión) y los flujos netos producidos (flujo de solutos, disolvente, carga y calor). Sin embargo, pese a la gran variedad de membranas empleadas en métodos de separación, éstas se pueden clasificar en dos grandes grupos (1): aquellas que son inertes con respecto a los componentes transportables a través de la membrana y las membranas reactivas, en las cuales el proceso de transporte a través de ellas es debido a una reacción química entre el material de la membrana y la sustancia que es transportada.

La permeabilidad de un soluto en las membranas del primer grupo depende de la relación de los tamaños de los átomos o moléculas de la sustancia transportada y el diámetro del poro de la membrana (por lo que también se les conoce como membranas de exclusión).

El transporte a través de membranas reactivas bajo la acción de fuerzas externas se caracteriza por la reacción química de la sustancia transportada con la sustancia de la membrana, lo cual puede originar grandes cambios en la permeabilidad.

Las membranas inertes se subdividen a su vez en membranas porosas y no porosas. Las primeras tienen una mayor aplicación respecto a las segundas porque el proceso de separación se intensifica por la aplicación, principalmente, de gradientes de presión (ósmosis inversa, ultrafiltración, microfiltración) aunque la eficiencia en la separación puede incrementarse con la acción conjunta de un campo eléctrico y un gradiente de presión (electroósmosis, electrodiálisis). Las membranas no porosas, también llamadas membranas 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 se usan predominantemente en diálisis, que es históricamente el primer proceso de separación con 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, puede 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 en la membrana (membranas líquidas).

Otros tipos de clasificación son también posibles (por ejemplo membranas microporosas, homogéneas, asimétricas, barreras cargadas eléctricamente y películas líquidas con acarreadores selectivos (2)) pero la clasificación anteriormente dada es sencilla y se presta a menos confusiones.

MEMBRANAS LÍQUIDAS ARTIFICIALES: HISTORIA Y ANTECEDENTES (3)

Las membranas líquidas se caracterizan por contener transportadores específicos (acarreadores) que asisten a los procesos de migración, dando lugar a los procesos de transporte pasivo y activo (apéndice 1). En presencia de estos agentes se dice que el transporte es facilitado. Cuando la migración 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 permeación 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 transporte de menor energía.

El estudio de los procesos de transporte acoplado fué reportado tempranamente en el trabajo de los biólogos que empleaban los acarreadores naturales contenidos en las paredes celulares. Así, ya en 1890 Pfeffer había postulado las propiedades de transporte en membranas empleando acarreadores (4). Quizás el primer experimento de transporte acoplado reportado fué efectuado por Osterhaut quien estudió el transporte de amoníaco a través de las paredes de células de alga (5). Por la década de los 50's, se desarrolló bien el concepto de acarreador y se comenzaron a desarrollar biomembranas sintéticas que emularan a los sistemas naturales. Por ejemplo, a mediados de los 60's, Sollner y Shean (6-8) estudiaron varios sistemas de transporte acoplado empleando tubos en forma de U

* catalizador de transferencia o de transporte.

invertida. Al mismo tiempo, Bloch y Vofsi publicaron el primero de varios trabajos en donde el transporte acoplado se aplicó en separaciones hidrometalúrgicas (separación de Uranio empleando fosfatos de éster (9-12)). Debido a que los fosfatos de éster eran también plastificantes para el cloruro de polivinilo (PVC), Bloch y Vofsi prepararon películas de líquido inmovilizado al disolver los ésteres en una matriz de PVC. Dichas películas de PVC/éster fueron depositadas típicamente en un soporte de papel. Los investigadores siguieron este trabajo hasta finales de los 60's. En este tiempo el interés en este asunto menguó, aparentemente a causa de que los flujos obtenidos no hacían al proceso competitivo con los procesos de separación convencionales. Algunos experimentadores continúan empleando este tipo de membranas para la separación de metales (13-14) pero el interés actual en membranas en matrices de PVC se encuentra en electrodos de membrana selectiva (15).

Siguiendo el trabajo de Bloch y Vofsi, se introdujeron posteriormente otros dos métodos de producción de películas líquidas inmovilizadas. Ambas se encuentran aún en desarrollo. En el primer método, la fase de acarreador líquida está soportada por capilaridad dentro de los poros de un sustrato microporoso (SLM). Este método fue usado primero por Miyauchi (16) y después desarrollado por Baker y colaboradores (17-19) y por Largman y Sifniades (20). El objetivo principal de estos tempranos trabajos fue la recuperación de cobre y otros metales de disoluciones hidrometalúrgicas. Sin embargo a pesar de los considerables esfuerzos a escala de laboratorio, la primera planta piloto no se instaló sino hasta 1980 (21-22). El principal problema encontrado en procesos a gran escala es la inestabilidad de la fase líquida de acarreador en el soporte microporoso de la membrana.

El segundo método de producción de películas con acarreador líquido inmovilizado son las membranas de emulsión o "burbuja". En esta técnica se produce una emulsión de tensoactivo estabilizada. La fase orgánica forma las paredes de las gotas de emulsión que separan la fase acuosa de alimentación de la disolución acuosa de productos. Los iones metálicos son concentrados en el interior de las gotas. Cuando ha sido extraído suficiente metal, las gotas de emulsión se separan de la disolución de alimentación y se rompen, liberando una disolución de productos concentrada y una fase de acarreador orgánico. La fase de acarreador se decanta de la disolución de productos y se recicla para hacer más gotas de emulsión. El principal problema técnico es la estabilidad de la membrana líquida. Idealmente, las membranas de emulsión deben ser completamente estables durante el paso de extracción, para prevenir que las fases acuosas se mezclen, pero deben romperse

completamente y separarse con facilidad en el proceso de recuperación. Sin embargo, controlar la estabilidad de la emulsión ha sido muy difícil.

La técnica de membranas de emulsión se popularizó y fué muy desarrollada por Li y colaboradores en Exxon (23-25). Empezando a finales de los 50's y continuando por más de 20 años, el grupo de Exxon instaló la primera planta piloto en 1979 (26). A pesar de que el proceso aún no es comercial, se han instalado diversas plantas piloto, principalmente en los flúidos de alimentación hidrometalúrgicos. Otro grupo importante que trabajó al mismo tiempo de forma independiente en el problema fué el de Cussler, Evans y otros en Carnegie Mellon (27-29). Las investigaciones más recientes en el campo se atribuyen a Halwachs y Schuger (30-32) en Alemania, Marr y Kapp en Austria (33, 34), Stelmaszek y colaboradores en Polonia (35, 36), Martin y Davis (37) en Inglaterra, y Danesi y colaboradores (38, 39), Noble y colaboradores (40, 41), y Lamb, Christensen e Izatt (42-44) en Estados Unidos.

La permeación de especies metálicas a través de SLM puede describirse formalmente como la combinación simultánea de las operaciones de extracción y de reextracción en un solo paso que ocurren en condiciones de no equilibrio. Así, se requiere de un conocimiento detallado del equilibrio de extracción líquido-líquido y la cinética de transferencia de masa para entender y describir cuantitativamente las leyes de velocidad que controlan la permeación de las especies metálicas a través de las SLM y poder explotar este conocimiento en procesos de separación.

Las SLM representan una alternativa atractiva a los procesos de extracción líquido-líquido para la remoción selectiva y concentración de iones metálicos de disoluciones. Algunas aplicaciones interesantes publicadas describen su posible aplicación a la recuperación de metales como Cu, U, Cr, Co y Ni (17-19, 45-46).

Las SLM son particularmente prometedoras para este tipo de procesos dadas sus ventajas sobre otras tecnologías de separación tradicionales (47):

Bajo capital y costo de operación

Bajo consumo de energía

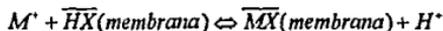
La posibilidad de utilizar moléculas extractantes de alto costo

La posibilidad de obtener factores de separación grandes

La posibilidad de concentrar y recobrar las especies durante la separación.

TRANSPORTE ACOPLADO A TRAVÉS DE MEMBRANAS LIQUIDAS SOPORTADAS (47)

La SLM consiste en una disolución de un agente extractante en un disolvente orgánico inmiscible 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 μm . 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 μm . 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 , ($K_d = \frac{[Me^{n+}]_{org}}{[Me^{n+}]_{acu}}$) 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, HX, 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 (counter-transport) 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 migración 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 migración 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 orillar al 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.

REFERENCIAS

- (1) Moskin, L.N. y Gurskii, V.S., *Zhurnal Analiticheskoi Khimii*, 43(4), 581 (1988).
- (2) Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Fifth Edition. VCH Verlagsgesellschaft. Weinheim, Germany 1988.

- (3) Baker, R. and Blume, I. in Handbook of Industrial Membrane Technology. Porter, M.C. (Ed.) New Jersey, Noyes 1990.
- (4) Pfeffer, W., *Ges. Wiss.*, 16, 185 (1890). (Tomado de la referencia (3))
- (5) Osterhout, W.J.V., *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 21, 125 (1935).
- (6) Sollner, K. and Shean, G.M., *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 1901 (1964).
- (7) Shean, G.M. and Sollner, K., *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, 137, 759 (1966).
- (8) Sollner, K. and Shean, G.M., *Protoplasma*, 63, 1-3 (1967).
- (9) Bloch, R., Kedem, O. and Vofsi, D., *Nature*, 199, 802 (1963).
- (10) Bloch, R., Finkelstein, A., Kedem, O. and Vofsi, D., *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, 6(2), 231 (1967).
- (11) Bloch, R. "Hydrometallurgical Separations by Solvent Membranes" in *Proceedings of Membrane Science and Technology*, Columbus Laboratories of Battelle Memorial Institute, Columbus, Ohio, 1969, Plenum Press (1970).
- (12) Vofsi, D., Kedem, O., Bloch, R. and Mariani, S., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 31, 2631 (1969).
- (13) Jagur-Grodzinski, J., Mariani, S. and Vofsi, D., *Sep. Sci.*, 8, 33 (1973).
- (14) Vofsi, D. and Jagur-Grodzinski, J., *Naturwissenschaften*, 60, 1 (1973).
- (15) Moody, G.M. and Thomas, J.D.R. "Poly(vinylchloride) Matrix Membrane Ion-Selective Electrodes" in *Ion-Selective Electrode Methodology*, A.K. Covington (Ed.), CRC Press, Boca Raton, Florida 1979.
- (16) Miyauchi, T., U.S. Patent 4, 051, 230 (1977).
- (17) Baker, R.W., Tuttle, M.E., Kelly, D.J. and Lonsdale, H.K., *J. Membr. Sci.*, 2, 213 (1977).
- (18) Babcock, W.C., Baker, R.W., LaChapell, E.D. and Smith, K.L., *J. Membr. Sci.*, 7, 71 (1980).
- (19) Babcock, W.C., Baker, R.W., LaChapell, E.D. and Smith, K.L., *J. Membr. Sci.*, 7, 89 (1980).
- (20) Largman, T. and Sifniades, S., *Hydrometall.*, 3(2), 153 (1978).
- (21) Babcock, W.C., Baker, R.W., Kelly, D.J., Lonsdale, H.K., Ray, R.J. and Tuttle, M.E. *Coupled Transport Membranes for Metal Separation, Final Report, Phases I and II*. U.S. Bureau of Mines Technical Report. NTIS No. PB80 11 430 (May), Springfield, Virginia 1977.

- (22) Babcock, W.C., Baker, R.W., Kelly, D.J., Lonsdale, H.K., *Coupled Transport Membranes for Metal Separation, Final Report, Phase III*. U.S. Bureau of Mines Technical Report. NTIS No. PB293029 (May), Springfield, Virginia 1978.
- (23) Li, N.N., U.S. Patent. 3,40,794 (1968).
- (24) Li, N.N., *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, 10(2) (1971).
- (25) Li, N.N., Cahn, R.P., Naden, D. and Lai, R.W.M., *Hydrometall.*, 2, 277 (1983).
- (26) Hayworth, H.C., *Chemtech*, 11(6), 342 (1981).
- (27) Cussler, E.L., *AIChE J.*, 17(6), 1300 (1971).
- (28) Reusch, C.F. and Cussler, E.L., *AIChE J.*, 19(4), 736 (1973).
- (29) Lee, Kyung-Hee, Evans, D.F. and Cussler, E.L., *AIChE J.*, 24(5), 860 (1978).
- (30) Volkel, W., Wandrey, C. and Schurgerl, K., *Sep. Sci.*, 12(4), 425 (1977).
- (31) Halwachs, W. and Schurgerl, K., *Int. Chem. Eng.*, 20(4), 519 (1980).
- (32) Volkel, W., Halwachs, W. and Schurgerl, K., *J. Membr. Sci.*, 6, 19 (1980).
- (33) Marr, R. and Kopp, A., *Chem. Ing. Tech.*, 52(3), 399 (1980).
- (34) Bouvier, A., Gaubinger, W. and Marr, R., *CAV*, 11(6) (1982).
- (35) Stelmazek, J., *J. Membr. Sci.*, 2, 197 (1977).
- (36) Gladek, L., Stelmazek, J. and Szust, J., *J. Membr. Sci.*, 12, 153 (1982).
- (37) Martin, T.P. and Davies, G.A., *Hydrometall.*, 2, 315 (1976/1977).
- (38) Chiarizia, R., Castagnola, A., Danesi, P.R. and Horwitz, E.P., *J. Membr. Sci.*, 14, 1 (1983).
- (39) Danesi, P.R., *J. Membr. Sci.*, 20, 231 (1984).
- (40) Folkner, C.A. and Noble, R.D., *J. Membr. Sci.*, 12, 289 (1983).
- (41) Bunge, A.L. and Noble, R.D., *J. Membr. Sci.*, 21, 55 (1984).
- (42) Lamb, J.D., Christensen, J.J., Izatt, S.R., Bedke, K., Astin, M.S. and Izatt, R.M., *J. Am. Chem. Soc.*, 102(10), 3399 (1980).
- (43) Lamb, J.D., Izatt, R.M., Garrick, D.G., Bradshaw, J.S. and Christensen, J.J., *J. Membr. Sci.*, 2, 83 (1981).
- (44) Lamb, J.D., Brown, P.R., Christensen, J.J., Bradshaw, J.S., Garrick, D.G. and Izatt, R.M., *J. Membr. Sci.*, 13, 89 (1983).
- (45) Babcock, W.C., Baker, R.W., Brooke, J.W., Kelly, D.J., LaChapelle, E.D. and Lonsdale, H.K., *NTIS*, PB81-179947.
- (46) Pearson, D. in *Ion Exchange Membranes*, Flett, D.S. (Ed.), Society of Chemical Industry, London, pp. 55-73, 1983.
- (47) Danesi, P.R., *Sep. Sci. Tech.*, 19(11&12), 857, 1984-1985.

2 OBJETIVOS E HIPÓTESIS

OBJETIVO GENERAL

Implementar el sistema de extracción de In(III) a partir de medios concentrados en HCl (2.2, 3 y 4 M) con la triálquilamina comercial ADOGEN 364 disuelta en keroseno en un sistema de membrana líquida de soporte sólido (SLM).

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar el equilibrio de distribución de In(III) durante su extracción con ADOGEN 364.
- Estudiar los diferentes factores que influyen en la migración de In(III) a través de la membrana líquida soportada.
- Proponer un marco teórico que permita la caracterización de los fenómenos involucrados en el proceso de extracción en continuo y permita explicar los resultados observados.

HIPÓTESIS

Conociendo que el comportamiento del sistema de extracción líquido-líquido de In(III) a partir de medios concentrados en HCl empleando la triálquilamina comercial ADOGEN 364 disuelta en keroseno puesto sobre un soporte sólido mostró resultados preliminares satisfactorios (1), se pretende establecer las condiciones adecuadas para la migración cuantitativa del catión mediante un estudio sistemático de las posibles variables involucradas en el proceso (velocidad de agitación de las disoluciones, concentración de acarreador, medio de HCl, relación volumen de disolución/área de membrana y concentración inicial de metal).

Así mismo, se espera que la correcta caracterización del equilibrio de distribución proporcione un marco teórico adecuado para explicar los resultados experimentales.

1) Rodríguez de San Miguel, E. Tesis de Licenciatura. Facultad de Química, U.N.A.M. México, 1993.

3 CARACTERIZACIÓN DEL SISTEMA DE EXTRACCIÓN

RESUMEN

Se estudia el equilibrio de distribución de In (III) 0.1 mmol/dm³ a partir de medios concentrados en HCl (2.2-4 mol/dm³) con la triaquilamina comercial ADOGEN 364 disuelta en keroseno. Debido a los procesos de asociación que presenta este extractante en la fase orgánica, se realizó un estudio preliminar para determinar el grado de asociación y el valor de las constantes de formación de las especies formadas por medio de titulaciones potenciométricas bifásicas. La extracción de HCl se explicó con base en la formación de las especies ADGHCl y (ADGHCl)₂. Con estos datos obtenidos se discute el proceso de extracción de In(III). Los resultados experimentales se explican más satisfactoriamente considerando la formación de las especies (ADGHCl)InCl₃, (ADGHCl)₂InCl₃ y ((ADGHCl)₂)₂InCl₃ en la fase orgánica. El valor de las constantes de equilibrio de todos los equilibrios propuestos se determinó por análisis numérico de los datos con el empleo de los programas LETAGROP-ZETA o LETAGROP-DISTR*.

INTRODUCCIÓN

El uso de aminas terciarias de cadena larga como agentes extractantes de In(III) de medios concentrados en ácido clorhídrico ha sido estudiado desde hace tiempo. El objetivo principal de la mayoría de los trabajos publicados ha sido la determinación de la estequiometría y los valores de las constantes de extracción de las especies formadas. Los autores han sugerido así la presencia de diferentes especies de In(III) en la fase orgánica en función de la concentración de HCl, la estructura de la amina, la concentración total de extractante y la naturaleza del disolvente orgánico utilizado (1-4). De esta forma, por ejemplo, en la extracción de InCl₃ con cloruro de tri-n-octilamonio en benceno, White y colaboradores (4) proponen la formación de la especie InCl₃(TOAHCl)₂ en la fase orgánica mientras que Maydan y Marcus (5) empleando cloruro de triisooctilamonio en o-xileno proponen a las especies InCl₃(TOAHCl) e InCl₃(TOAHCl)₂ dependiendo de la concentración del clorhidrato de la amina.

Sin embargo, como ha sido indicado por Aguilar (6), algunas de las diferencias encontradas por los diferentes autores relacionadas con la especiación del metal extraído tienen lugar al no considerar los fenómenos de asociación a que se encuentran sujetos estos extractantes en los disolventes con bajo valor de constante dieléctrica.

* Naturalmente, las especies químicas que se proponen no se encuentran en estado molecular sino formando multipletes iónicos, esto es ADGHCl y (ADGHCl)₂ quedan mejor representadas por las fórmulas ADGH⁺,Cl⁻ y 2ADGH⁺,2Cl⁻ y las especies (ADGHCl)InCl₃, (ADGHCl)₂InCl₃ y ((ADGHCl)₂)₂InCl₃ por ADGH⁺,InCl₃⁻, ADGH⁺,Cl⁻·ADGH⁺,InCl₃⁻ y 2ADGH⁺,2Cl⁻·ADGH⁺,Cl⁻·ADGH⁺,InCl₃⁻ respectivamente (ver pág 22). Si se ha empleado esta notación molecular ha sido con el objeto de simplificar la escritura y debido a que es la que se emplea en la literatura (ver referencias).

3 Caracterización del sistema de extracción 11

Una forma en que se han estudiado estos fenómenos de asociación es por medio de valoraciones potenciométricas bifásicas. En diversas publicaciones (7,8) la existencia de monómeros en presencia de un gran agregado ha sido reportada; aunque este hecho no excluye la presencia de agregados mayores como las micelas.

El estudio que a continuación se presenta se realizó con el fin de explicar el fenómeno de extracción de In(III) a partir de medios concentrados en HCl ($2.2-4 \text{ mol/dm}^3$) cuando una triaquilamina comercial (ADOGEN 364) disuelta en keroseno se emplea como agente extractante. Una vez establecido el grado de asociación del extractante en la fase orgánica, la estequiometría de las especies extraídas de In(III) es propuesta y se calcula el valor de las constantes de polimerización de ADOGEN 364 y las constantes de extracción de In(III) a diferentes valores de fuerza iónica.

PARTE EXPERIMENTAL

Reactivos

- ADOGEN 364 (ADG). Proporcionado por Witco, es una mezcla de aminas terciarias alifáticas ($50\% (\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{N}$ y $50\% (\text{C}_{10}\text{H}_{21})_3\text{N}$) con un peso molecular promedio de 390 y una densidad específica de 0.802. El contenido total de aminas terciarias se determinó por titulación con HClO_4 en medio de ácido acético glacial de acuerdo con el procedimiento señalado en la referencia (9).

- InCl_3 Merck R.A. Se preparó una disolución patrón de InCl_3 0.01 mol/dm^3 por dilución de la cantidad apropiada de este compuesto en agua destilada y desionizada. A partir de esta disolución se prepararon las más diluidas en el medio ácido de interés.

- 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 mol/dm^3 NaOH, agua desionizada, 0.5 mol/dm^3 HCl y agua desionizada hasta que no se observó la presencia de cloruros.

- NaCl. Química Barsa R.A.

- HCl A mol/dm^3 en NaCl I mol/dm^3 (Solución titulante). Para esta disolución una cantidad apropiada de HCl y una cantidad conocida de NaCl se mezclaron para obtener la disolución con concentración $[\text{H}^+] = A \text{ mol/dm}^3$ y $[\text{Na}^+] = I \text{ mol/dm}^3$. El valor exacto de A se determinó mediante estandarización con bicarbonato de sodio en una disolución de NaCl I mol/dm^3 y se usó como indicador fenolftaleína.

Aparatos

Las mediciones de pH se realizaron con un ionómetro Orion Research (Mod. 101A) y se empleó un electrodo combinado Metrohm número 6.0202.000. Para la detección de In(III) se empleó un polarógrafo E.G. & G. Parc 264A equipado con un 303A SMDE y un graficador X-Y E.G. & G. Parc modelo REO150.

Procedimiento

1) Grado de asociación del extractante

Se realizaron titulaciones potenciométricas bifásicas (10) empleando ADG (Adogen 364) en keroseno como fase orgánica y disoluciones de NaCl como fase acuosa.

La disolución acuosa de prueba, DP, de composición general:

$$DP = a \text{ mol / dm}^3 \text{ H}^+, 1 \text{ mol / dm}^3 \text{ NaCl}$$

(donde el valor de "a" está relacionado con el pH inicial de la disolución) se modificó por la adición de diferentes volúmenes, V_t , de disolución titulante, T, con:

$$T = A \text{ mol / dm}^3 \text{ H}^+, 1 \text{ mol / dm}^3 \text{ NaCl}$$

donde "A" puede asumir valores negativos cuando se emplea como disolución titulante NaOH.

La adición de NaCl 1 mol/dm³ en DP y T permitió mantener la fuerza iónica de las disoluciones en un valor constante. Este procedimiento de titulación se realizó para varias concentraciones de ADG en la fase orgánica. La reacción de titulación se indica en la ec.(3.2).

El electrodo combinado de vidrio se calibró para medir la concentración del ión H⁺ durante la reacción de titulación antes de la adición de ADG a la fase orgánica para cada experimento (método de Gran (11), apéndice 1). Los valores de fem, E, se midieron con el ionómetro. Se consideró que el sistema se encontraba en equilibrio cuando no se observaron variaciones mayores de ±0.1 mV en un período de 20 minutos. Los experimentos se efectuaron a 22°C en un cuarto de temperatura controlada.

2) Extracción de In(III)

Se complementaron los datos tomados de la referencia (12) según el procedimiento ahí descrito: volúmenes iguales (10 ml) de extractante orgánico, la amina disuelta en keroseno, y una disolución acuosa de InCl₃ 0.1 mmol/dm³ en un medio de HCl predeterminado se agitaron durante 2 min. Previamente se comprobó que este tiempo era suficiente para que el equilibrio del sistema se estableciera mediante el estudio del porcentaje de extracción en función del tiempo de agitación (12).

Se emplearon diversas concentraciones de extractante (10, 20, 30, ..., 100 mmol/dm³) para estudiar el proceso de extracción en diferentes medios de HCl (2.2, 3, 4 mol/dm³). La determinación de la concentración de indio en la fase acuosa se realizó "in situ" mediante polarografía diferencial de pulsos (13). Se utilizó un procedimiento de calibración directa. Para

HCl 2.25, 3 y 4 mol/dm³ los valores de $E_{1/2}$ referidos al ECS son respectivamente: -0.630V, -0.640V y -0.657V. La relación $i_p=f(C_{In})$ (donde i_p es la intensidad de corriente máxima de pico y C_{In} la concentración analítica de indio en el medio) es lineal dentro del intervalo de C_{In} comprendido entre $3 \cdot 10^{-6}$ y 10^{-4} M en los medios de HCl estudiados. Durante la determinación el electrolito soporte está constituido por el mismo medio ácido. En algunos ensayos se verificó el balance de materia de indio. Para ello se reextrajo el indio en fase orgánica con acetato de sodio 0.1mol/dm³ y se determinó la concentración de indio en esta disolución también polarográficamente.

RESULTADOS Y DISCUSION

1) Equilibrios de asociación del extractante

Los resultados experimentales colectados en la forma de datos E vs. V_i se transformaron a valores de Z, definidos por:

$$Z = \frac{[HCl]}{[ADG]_{tot}} \quad (3.1)$$

donde Z es el número medio de moles de HCl por mol de extractante en la fase orgánica. Los resultados se muestran en la figura 3.1. Debido a que los gráficos de Z en función del pH no se superponen para diferentes concentraciones de amina, es posible prever la existencia de especies formando agregados (10) o la existencia de varias especies extraíbles.

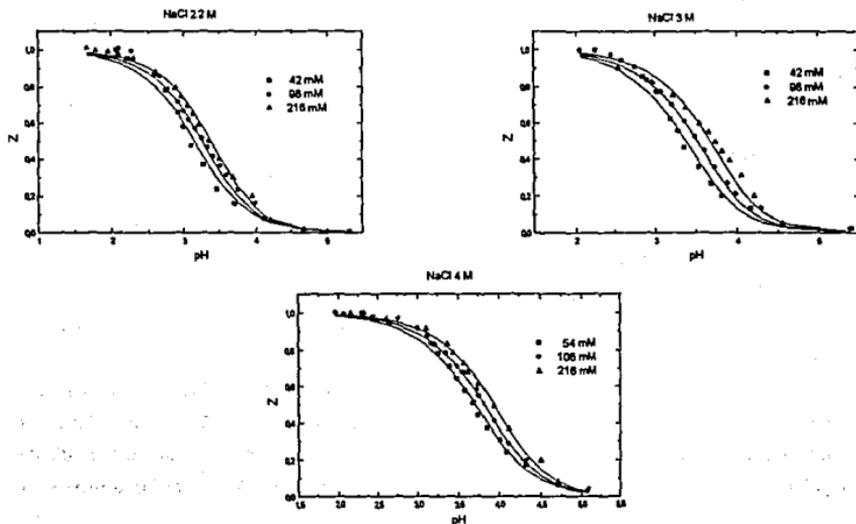
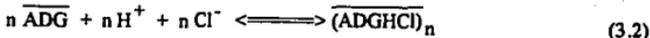


Figura 3.1 Z = f(pH) para diferentes concentraciones

Se consideró que la reacción responsable de la extracción de HCl de la fase acuosa a la fase orgánica es la siguiente:



con

$$K'_{\text{nnn}} = K_{\text{nnn}} [\text{Cl}^-]^n = \frac{[\overline{(\text{ADGHCl})}_n]}{[\text{H}^+]^n [\overline{\text{ADG}}]^n} \quad (3.3)$$

dato que se trabajó a concentración de cloruros constante.

Para la determinación de las especies predominantes y el valor de sus constantes de equilibrio los datos se trataron de forma gráfica y numérica.

A partir de la conservación de materia en fase orgánica se tiene:

$$\begin{aligned} \overline{\text{A}} &= \sum n K'_{\text{nnn}} b^n h^n \\ \overline{\text{B}} &= b + \sum n K'_{\text{nnn}} b^n h^n \end{aligned} \quad (3.4)$$

donde

$$\begin{aligned} \overline{\text{A}} &= [\text{HCl}]_{\text{tot}}, \quad h = [\text{H}^+] \\ \overline{\text{B}} &= [\text{ADG}]_{\text{tot}} \quad \text{y} \quad b = [\text{ADG}]_{\text{libre}} \end{aligned}$$

Al suponer que la única especie que existe en la fase orgánica es ADGHCl, la ecuación (3.4) se reduce a:

$$\begin{aligned} \overline{\text{A}} &= K'_{111} b h \\ \overline{\text{B}} &= b + K'_{111} b h \end{aligned} \quad (3.5)$$

Al introducir la variable normalizada

$$x = K'_{111} h \quad (3.6)$$

la función Z puede reescribirse como

$$Z = \frac{x}{(1+x)} \quad (3.7)$$

Debido a que la curva normalizada $Z=f(\log x)$ es única (pues para cada valor de x existe un sólo valor de Z), la superposición de dicha curva sobre las curvas experimentales

$Z = f(\log h)$, seguido por el desplazamiento de la curva sobre el eje de abscisas hasta encontrar el mejor ajuste, permite la evaluación de $\log K'_{111}$ sobre el eje x. Este primer dato se empleó como base del tratamiento numérico.

Los valores de n y K'_{ann} se determinaron para todos los grupos de datos empleando el programa LETAGROP-ZETA (14, apéndice 2). Los datos $Z = f(\log h)_{ADG}$ se emplearon como fuente de alimentación. Siempre se asumieron constantes los coeficientes de actividad de todas las especies solubles en fase orgánica y los coeficientes de actividad de las especies iónicas en la fase acuosa para cada medio de fuerza iónica estudiado.

El cálculo numérico se basa en la minimización de la suma del cuadrado de las diferencias residuales, U , definida por:

$$U(Z) = \sum_{N_p} (Z_{\text{calc}} - Z_{\text{exp}})^2 \quad (3.8)$$

donde N_p es el número de puntos experimentales considerados, Z_{exp} fué calculado a partir de la ecuación (3.1) y Z_{calc} es el valor correspondiente calculado por el programa asumiendo un cierto número de complejos y constantes de equilibrio K'_{ann} . En el análisis sólo se consideraron modelos simples ($n=1,2,3,\dots,7$). Algunos de los resultados obtenidos por este procedimiento se muestran en la tabla 1, en donde $\sigma(Z) = (U^{1/2} / (N_p - N_k))$ y N_k es el número de constantes de equilibrio K'_{ann} . La incertidumbre en el valor de las constantes está dada por $\pm 3\sigma \log K'_{ann}$ excepto cuando $\sigma(K) > 0.2 \log K'_{ann}$. En este caso el mejor valor de $\log K'_{ann}$ y su valor máximo ($K'_{ann} + 3\sigma$) aparecen.

TABLA 3.1
ANÁLISIS DE LOS DIFERENTES MODELOS DE EXTRACCIÓN DE HCl CON
ADOGÉN OBTENIDO POR EL PROGRAMA LETAGROP-ZETA A DIFERENTE
CONCENTRACIÓN DE NaCl

NaCl 2.2 mol/dm³

modelo (n, n, n)	$\sigma(Z)$	$U(Z) \times 10^{-3}$	$\log K'_{nnn}$
(1,1,1) (2,2,2)	0.03666	56.4489	2.9573 ± 0.2126 7.2286 ± 0.2287
(1,1,1) (3,3,3)	0.03943	65.2891	3.1168 ± 0.1065 11.2773 MAX 11.5152

3 Caracterización del sistema de extracción 16

(1,1,1) (4,4,4)	0.04202	74.1434	3.1628± 0.0866 15.4192MAX15.7164
(1,1,1) (5,5,5)	0.04385	80.7434	3.1844± 0.0788 19.5935MAX19.9446
(1,1,1) (6,6,6)	0.04509	85.3893	3.1965± 0.0749 23.7907MAX24.1886
(1,1,1) (2,2,2) (3,3,3)	0.03765	59.0426	2.9576± 0.1023 rechazada rechazada
(1,1,1) (2,2,2) (4,4,4)	0.03561	56.4487	2.9573± 0.2330 7.2284± 0.2582 rechazada
(1,1,1) (3,3,3) (6,6,6)	0.04502	65.3006	3.1197± 0.0980 rechazada rechazada

NaCl 3 mol/dm³

modelo (n,n,n)	$\sigma(Z)$	$U(Z) \times 10^3$	$\log K'_{nnn}$
(1,1,1) (2,2,2)	0.04246	64.9108	2.9230MAX3.2955 7.9854± 0.2212
(1,1,1) (3,3,3)	0.04305	66.7267	3.2566± 0.1824 12.4268MAX12.6356
(1,1,1) (4,4,4)	0.04529	73.8308	3.3279± 0.1400 16.9966MAX17.2492
(1,1,1) (5,5,5)	0.04770	81.9022	3.3600± 0.2157 21.6123MAX21.9124
(1,1,1) (6,6,6)	0.04985	89.4470	3.3788± 0.1195 26.2480MAX26.5952
(1,1,1) (2,2,2) (3,3,3)	0.04307	64.9911	2.9266MAX3.3184 7.9838± 0.2450 rechazada
(1,1,1) (2,2,2) (4,4,4)	0.04448	64.9663	2.8914MAX3.1763 rechazada rechazada
(1,1,1) (3,3,3) (6,6,6)	0.04677	66.7300	3.2580± 0.2088 12.4269± 0.1963 rechazada

NaCl 4 mol/dm³

modelo(n,n,n)	$\sigma(Z)$	$U(Z) \times 10^{-3}$	$\log K'_{nnn}$
(1,1,1) (2,2,2)	0.02654	23.8420	3.4064± 0.2241 8.3830± 0.1855
(1,1,1) (3,3,3)	0.02713	25.0288	3.6113± 0.0965 13.0064± 0.2101
(1,1,1) (4,4,4)	0.02950	29.5801	3.6811± 0.0768 17.7521MAX17.9871
(1,1,1) (5,5,5)	0.03188	34.5841	3.6833± 0.0735 22.5433MAX22.8069
(1,1,1) (6,6,6)	0.03388	39.0322	3.6859± 0.0719 27.3528MAX27.6618
(1,1,1) (2,2,2) (3,3,3)	0.02690	23.9505	3.4597MAX3.7911 8.2764MAX8.8270 12.3368MAX13.3414
(1,1,1) (2,2,2) (4,4,4)	0.02694	23.9445	3.4145± 0.1786 8.3730± 0.0904 16.0448MAX16.9346
(1,1,1) (3,3,3) (6,6,6)	0.02754	25.0287	3.6117± 0.1003 13.0049± 0.2363 rechazada

Como puede verse de la tabla 3.1, el modelo monómero-dímero es el que mejor ajusta a los resultados experimentales. Las líneas continuas que se muestran en la figura 3.1 representan las curvas teóricas calculadas por el programa asumiendo las constantes determinadas para este modelo. Después del cálculo numérico se verificó que la distribución de los residuales siguiera un comportamiento aleatorio y así comprobar la ausencia de errores sistemáticos (ver figuras en el anexo al final del capítulo).

En la figura 3.2 se muestran las representaciones gráficas de la fracción de especies de ADG como una función de la concentración de amina total. Se observa la predominancia de la especie dimérica con el aumento de la concentración de amina total y con el aumento de la concentración de cloruros, como es posible prever a partir de la ecuación (3.2)

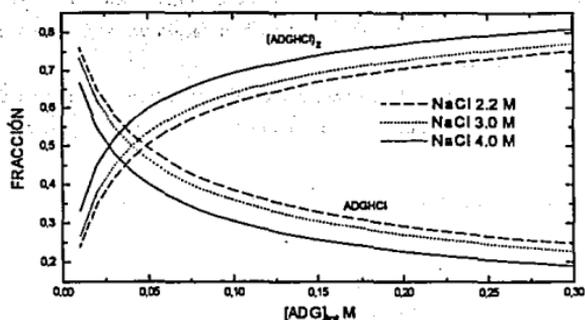


Figura 3. 2 Diagramas de distribución de especies de ADG a diferentes concentraciones de NaCl. ($\log K'_{111}$ y $\log K'_{222}$ respectivamente: NaCl 2.2M, 2.9573 y 7.2286; NaCl 3M, 3.2955 y 7.9854; NaCl 4M, 3.4064 y 8.3830.

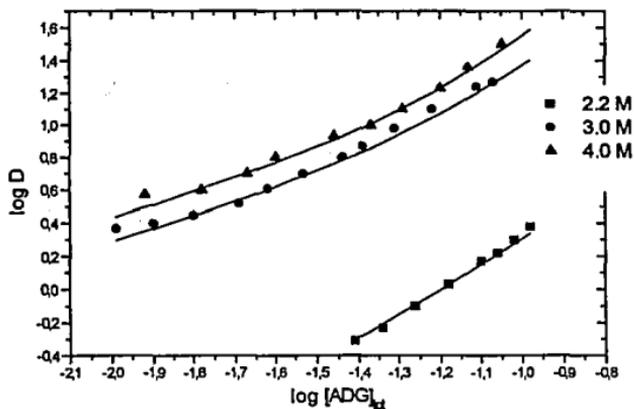


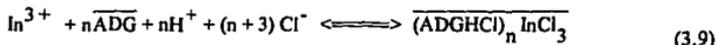
Figura 3. 3 Diagrama $\log D$ vs. conc. ADG para la extracción de $In(III)$ 0.1 mM en diferentes medios de HCl

3 Caracterización del sistema de extracción 19

2) Extracción de In(III)

Los resultados experimentales se muestran en la figura 3.3 en la forma de un gráfico log D en función de la concentración de amina total. Se observa que la concentración de indio en la fase orgánica se incrementa conforme aumenta la concentración de extractante y conforme aumenta la concentración del medio ácido.

La extracción de In(III) por ADG en keroseno puede ser descrita por la ecuación (3.9) si se considera que sólo especies sin carga eléctrica son extraídas en la fase orgánica.



Ya que el In(III) se encuentra presente a nivel de trazas y que se trabajó en medios concentrados en HCl, no se consideró la presencia de complejos polinucleares de indio en la fase acuosa (apéndice 3). Así, la constante de equilibrio de la reacción (3.9) puede escribirse como:

$$K_n = \frac{[\overline{(\text{ADGHCln})_n \text{InCl}_3}]}{[\text{ADG}]^n [\text{H}^+]^n [\text{In}^{3+}] [\text{Cl}^-]^{n+3}} \quad (3.10)$$

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

La concentración total de In(III) en ambas fases es:

$$\begin{aligned} [\text{In(III)}] &= \Sigma [\overline{\text{InCl}_3(\text{ADGHCln})_n}] = [\text{In}^{3+}] \Sigma K_n [\overline{\text{ADG}}]^n [\text{H}^+]^n [\text{Cl}^-]^{n+3} \\ [\text{In(III)}]_{\text{aq}} &= \Sigma [\text{InCl}_r] = [\text{In}^{3+}] \Sigma \beta_r [\text{Cl}^-]^r \end{aligned} \quad (3.11)$$

donde

$$\beta_r = \frac{[\text{InCl}_r]}{[\text{In}^{3+}] [\text{Cl}^-]^r} \quad (3.12)$$

La siguiente expresión se obtiene para el coeficiente de distribución:

$$D = \frac{\overline{\{\ln(III)\}}}{\{\ln(III)\}_{aq}} = \frac{\sum K_n \overline{\{ADG\}^n [H^+]^n [Cl^-]^{n+3}}}{\sum \beta_r [Cl^-]^r} \quad (3.13)$$

Expresión que toma la forma:

$$D = \sum K'_n \overline{\{ADG\}^n [H^+]^n} \quad (3.14)$$

donde

$$K'_n = \frac{K_n}{\sum \beta_r [Cl^-]^{r-(n+3)}} \quad (3.15)^*$$

La ecuación (3.14) 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.

De acuerdo con el estudio previo de la asociación de ADG, en forma aproximada, la ecuación (3.14) puede escribirse como:

$$D = K'_1 \overline{\{ADG\} [H^+]} + K'_2 \overline{\{ADG\}^2 [H^+]^2} \quad (3.16)$$

Esta expresión muestra la contribución del monómero y del dímero de ADG en el proceso de extracción de In(III).

Debido a que se observa en la figura 3.3 una dependencia no lineal entre $\log\{ADG\}_{org}$ y $\log D$, la ecuación (3.16) no puede simplificarse despreciando el primer término. 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 (15, apéndice 2). Nuevamente las líneas continuas de la figura 3.3 representan a las curvas teóricas obtenidas con el valor de constantes deducidas del tratamiento numérico.

Esta vez la función suma de cuadrados de residuales minimizada fué:

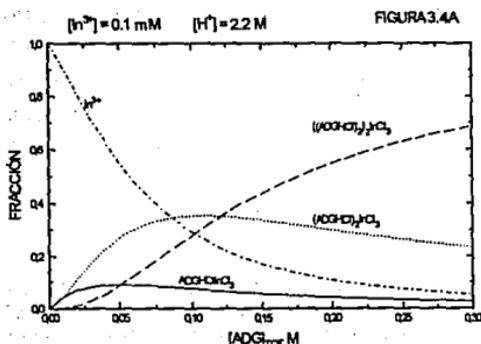
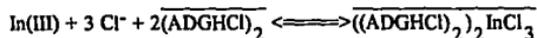
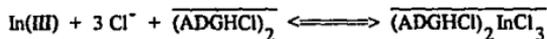
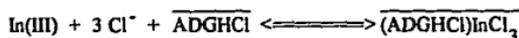
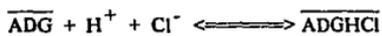
* Hay que observar que la forma en que se define K'_n considera la formación de complejos de indio en la fase acuosa (apéndice 3). Se trata así de una constante condicional cuyo valor se encuentra multiplicado por la concentración constante de cloruros. Su transformación para evaluar el valor de la constante del equilibrio químico: $In^{3+} + nADG + nH^+ + (n+3)Cl^- \rightleftharpoons (ADG)_n InCl_3$, requiere así de dividir el valor de K'_n por $[Cl^-]^{n+3}$ a una concentración dada de cloruros (ver valores resultantes en la tabla 3.3).

$$U(D) = \sum_{N_p} (\log D_{\text{calc}} - \log D_{\text{exp}})^2 \quad (3.17)$$

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.

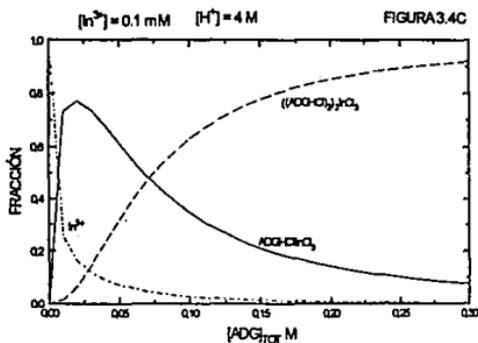
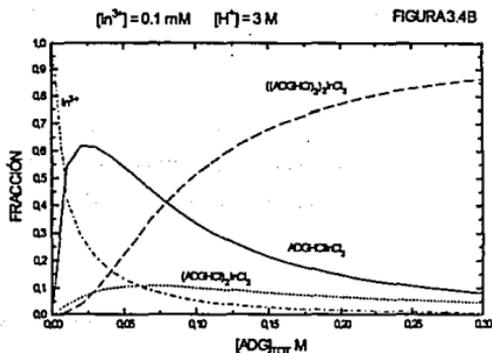
Los resultados del tratamiento numérico se muestran en la tabla 3.2. Se observa que el modelo que mejor se ajusta a la extracción de In(III) se caracteriza por la presencia de tres diferentes especies en fase orgánica: $(\text{ADGHCl})\text{InCl}_3$, $(\text{ADGHCl})_2\text{InCl}_3$ y $((\text{ADGHCl})_2)_2\text{InCl}_3$. Esto indica que el proceso de extracción puede explicarse con base en la participación conjunta de las especies monoméricas y diméricas de ADG. En el último caso, el asociado de sal de amina se encuentra como parte del compuesto extraído sin presentar un cambio en su grado de asociación pero que puede estar solvatado por otro asociado dando lugar a una tercera especie.

Así, las reacciones propuestas para la extracción de In(III) :



son similares a las reportadas para la extracción de U(VI) a partir de disoluciones de ácido nítrico empleando como extractante nitrato de tri-n-dodecilamina en tolueno (16).

En las figura 3.4A, 3.4B y 3.4C se muestran los diagramas de fracción de especies de In(III) para cada concentración de ácido



FIGURAS 3.4 A, B y C. Diagramas de distribución de especies de In(III) en su extracción con ADG a diferentes concentraciones de HCl. Para la extracción de ADG se emplearon los datos indicados en la figura 3.2. Para la extracción de In se consideraron: HCl 2.2M: $\log K'_1=3.7766$, $\log K'_2=8.8234$, $\log K'_4=17.4641$; HCl 3M: $\log K'_1=5.5419$, $\log K'_2=9.7584$, $\log K'_4=19.9474$; HCl 4M: $\log K'_1=6.0391$, $\log K'_4=21.0644$.

empleada como una función de la concentración de amina total. A partir de estas figuras puede observarse la contribución de cada especie al proceso de extracción. Al aumentar la concentración de amina aumenta la participación de las especies diméricas.

Lo mismo es cierto cuando la concentración de ácido aumenta. Los resultados se encuentran de acuerdo con la predominancia de las especies de amina previamente establecida en función de estos parámetros, por lo que no es extraña la contribución importante de la especie $((ADGHCl)_2)_2InCl_3$ en la extracción de In(III) a partir de HCl 4 mol/dm³.

Así un análisis simple de la pendiente de los gráficos $\log D=f(\log$ concentración analítica del

extractante) no es un criterio suficiente para proponer la estequiometría de las especies extraídas.

Probablemente, la forma más conveniente de describir la estructura de las especies en fase orgánica $(ADGHCl)InCl_3$, $(ADGHCl)_2InCl_3$ y $((ADGHCl)_2)_2InCl_3$ sea $ADGH^+ \cdot InCl_4^-$; $ADGH^+ \cdot Cl^- \cdot ADGH^+ \cdot InCl_4^-$ y $2ADGH^+ \cdot 2Cl^- \cdot ADGH^+ \cdot Cl^- \cdot ADGH^+ \cdot InCl_4^-$ de acuerdo con el

esquema general de extracción establecido por Schmidt (17) y debido a que la presencia del grupo InCl_4^- en la fase orgánica se comprobó por espectroscopía I.R. (12).

TABLA 3.2
ANÁLISIS DE LOS DIFERENTES MODELOS DE EXTRACCIÓN DE In^{3+} ASUMIENDO EL MODELO DE ASOCIACIÓN MONÓMERO-DÍMERO DE ADOGEN OBTENIDO POR EL PROGRAMA LETAGROP-DISTR A DIFERENTE CONCENTRACIÓN DE HCl

HCl 2.2 mol/dm³

modelo(n)	$\alpha(D)$	$U(D) \times 10^3$	$\log K'_n$
(1) (2)	0.06202	23.1025	rechazada 9.0145±0.0685
(1) (4)	0.01105	0.732011	4.1850±0.0450 17.6948±0.0376
(1) (2) (4)	0.00320	0.0512528	2.9508MAX3.7768 8.8234±0.1609 17.4641±0.1138

HCl 3 mol/dm³

modelo (n)	$\alpha(D)$	$U(D) \times 10^3$	$\log K'_n$
(1) (2)	0.05034	25.3389	5.1375MAX5.4311 10.6053±0.1483
(1) (4)	0.03101	9.61884	5.5864±0.0475 20.0084±0.0995
(1) (2) (4)	0.03204	9.23513	5.5419±0.2400 9.7584MAX10.5316 19.9474MAX20.1997

HCl 4 mol/dm³

modelo (n)	$\alpha(D)$	$U(D) \times 10^3$	$\log K'_n$
(1) (2)	0.06120	29.964	5.7590MAX8.0141 11.1803±0.2285
(1) (4)	0.02593	5.37880	6.0391±0.0411 21.0644±0.0942
(1) (2) (4)	0.02758	5.37986	6.0386±0.0457 rechazada 21.0654±0.1062

CONCLUSIONES

Se encontró que en el caso de la trialkilamina comercial ADOGEN 364 el modelo monómero-dímero explicaba mejor los resultados de las valoraciones potenciométricas bifásicas. Este hecho llevó a postular que este modelo representa el fenómeno de asociación de este extractante en la fase orgánica.

En el proceso de extracción de In(III) a partir de medios de HCl concentrado (2.2-4 mol/dm³) se observa un incremento en el porcentaje de extracción con el aumento en la concentración total de extractante y con el aumento en la concentración del medio ácido. Este fenómeno se explicó con base en la formación de tres especies: (ADGHC1)InCl₃, (ADGHC1)₂InCl₃ y ((ADGHC1)₂)₂InCl₃, directamente relacionadas con el grado de asociación del extractante.

Los valores de las constantes de polimerización de la amina y del proceso de extracción de In(III) determinadas se resumen en la tabla 3.3*.

TABLA 3.3
VALORES LOGARÍTMICOS DE LAS CONSTANTES CONDICIONALES DE EQUILIBRIO DE LOS MODELOS ASUMIDOS PARA LA EXTRACCIÓN DE In³⁺ CON ADOGEN A DIFERENTE CONCENTRACIÓN DE HCl

REACCION	medio cloruro		
	2.2 mol/dm ³	3 mol/dm ³	4 mol/dm ³
$\overline{ADG} + H^+ + Cl^- \rightleftharpoons \overline{ADGHCl}$	2.61 ± 0.21	2.45 MAX 2.82	2.80 ± 0.22
$2\overline{ADG} + 2H^+ + 2Cl^- \rightleftharpoons (\overline{ADGHCl})_2$	6.54 ± 0.23	7.03 ± 0.22	7.18 ± 0.17
$In^{3+} + \overline{ADG} + H^+ + 4Cl^- \rightleftharpoons (\overline{ADGHCl})InCl_3$	1.58 MAX 2.41	3.63 ± 0.24	3.63 ± 0.04
$In^{3+} + 2\overline{ADG} + 2H^+ + 5Cl^- \rightleftharpoons (\overline{ADGHCl})_2InCl_3$	7.11 ± 0.16	7.37 MAX 8.15	
$In^{3+} + 4\overline{ADG} + 4H^+ + 7Cl^- \rightleftharpoons ((\overline{ADGHCl})_2)_2InCl_3$	15.07 ± 0.11	16.61 MAX 16.86	16.85 ± 0.09

* Al ser ADOGEN 364 una mezcla de aminas terciarias de cadenas C₃ y C₁₀, las "constantes de equilibrio" que se han determinado, pese a carecer de un significado formal tienen una gran importancia pues permiten describir el comportamiento del sistema de extracción en las condiciones reales de operación durante el proceso de separación que se efectúa con este reactivo. Puede justificarse este tratamiento si se atiende a que ADG es una mezcla homogénea en la cual se espera que los valores de las constantes de extracción relacionados con cada una de las diferentes aminas no difieran demasiado entre sí y si se atiende al sentido práctico del trabajo.

Además aunque se dispusiera de los datos de constantes de extracción de cada una de las aminas constituyentes de ADG, éstos no permitirían prever de manera formal el comportamiento de la mezcla de ellas en el proceso de extracción.

REFERENCIAS

- (1) Good M.L., Holland F.F., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **26**, 321 (1964)
- (2) Nelson A.D., Fasching J.L., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **27**, 439 (1965)
- (3) Shashikant R., Monohar B., *Talanta*, **35**, 357 (1988)
- (4) White, I.M., Kelly, P. and Li, N.C., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **16**, 337 (1961)
- (5) Maydan, D. y Marcus, Y., *J. Phys. Chem.*, **67**, 987 (1963)
- (6) Aguilar, M., *Chem. Scripta*, **8**(1), 37 (1975)
- (7) Högfeld, E., Frenlund D., *Trans. Roy. Inst. Tech., Stockholm*, No. 227 (1964)
- (8) Aguilar, M., Valiente, M., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **42**, 405 (1980)
- (9) Ritcey, G.M., Ashbrook, A.W., Solvent Extraction. Principles and Applications to Process Metallurgy .Part I. Elsevier. U.S.A. 1984
- (10) Högfeld, E., Frenlund D., *Trans. Roy. Inst. Tech., Stockholm*, No. 226 (1964)
- (11) Gran, G., *Analyst*, **77**, 661 (1952)
- (12) Rodríguez de San Miguel, E., Tesis de Licenciatura, Facultad de Química, U.N.A.M. 1993
- (13) Aguilar, J.C., Rodríguez de San Miguel, E. and de Gyves, J., *Afinidad*, **50**(445), 172 (1993)
- (14) Warnmqvist, B.Z., Z+ETA (LETAGROP). Mimeograph. Dept. of Inorganic Chemistry, The Royal Institute of Technology, Stockholm (1969)
- (15) Liem, D.H., *Act. Chem. Scand.*, **25**, 1521 (1971)
- (16) Lloyd, P.J. and Mason, E.A., *J. Phys. Chem.*, **68**, 3120 (1964)
- (17) Shmidt, V.S., Amine Extraction. Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem (1971).

ANEXO: Distribución de residuales en el tratamiento de regresión multiparamétrica.

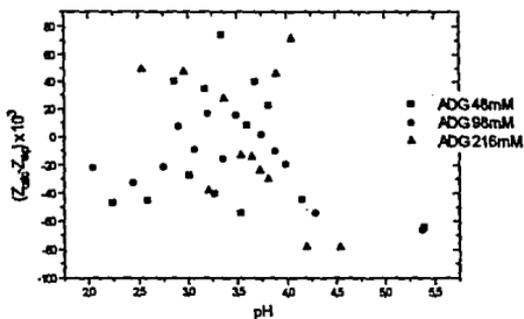


Figura 3.5 Distribución de residuales de la figura 3.1 para las tres diferentes concentraciones de ADG en medio NaCl 3M.

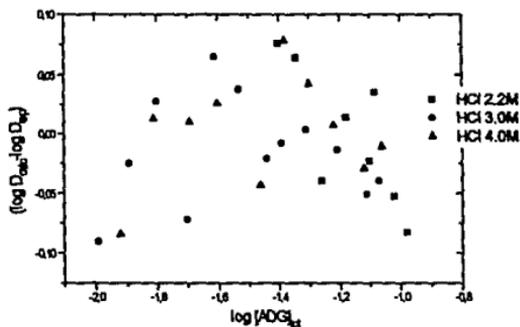


Figura 3.6 Distribución de residuales de la figura 3.3 en los tres medios de HCl.

**4 SISTEMAS CON
MEMBRANA I**

RESUMEN

En el capítulo se estudia el efecto que ejercen diversos factores (velocidad de agitación de las disoluciones, concentración de acarreador, medio de HCl, relación volumen de disolución/área de membrana, concentración inicial de metal) en el transporte acoplado de In(III) a partir de medios concentrados en HCl ($2.2-4 \text{ mol/dm}^3$) sobre un sistema de membrana líquida soportada cuando se emplea como acarreador la triaquilamina comercial ADOGEN 364 disuelta en keroseno. Mediante un modelo fisicoquímico que considera difusión de las especies en la disolución de alimentación, reacción química sobre la membrana y difusión a través de ella se explican los resultados experimentales obtenidos. El orden de magnitud del coeficiente de difusión promedio de las especies responsables del proceso de migración en la membrana a dos valores de concentración total de ADOGEN fué evaluado.

INTRODUCCIÓN

Una vez que el equilibrio de extracción de In(III) a partir de medios concentrados en HCl (2.2, 3 y 4 M) mediante el empleo de la triaquilamina comercial ADOGEN 364 disuelta en keroseno ha sido caracterizado (capítulo 3), se propone en esta parte su implementación a un sistema de membranas líquidas de soporte sólido (SLM). Dichas membranas, de acuerdo con la clasificación dada en el capítulo 1, pertenecen a la categoría de membranas reactivas en las cuales las sustancias transportables forman nuevos compuestos químicos en la membrana.

Para poder analizar mejor los factores que gobiernan los procesos de transporte involucrados en este tipo de sistemas se evaluará la importancia de modificar una variable al mantener las demás constantes. Las variables estudiadas son: velocidad de agitación de las disoluciones, concentración de extractante, concentración del medio de HCl, relación volumen de disolución/área de membrana y concentración inicial de metal.

La caracterización adecuada del sistema de estudio es muy importante si se desea escalar el proceso a nivel industrial. Esto debido a que encontrar condiciones óptimas de operación que permitan recuperar lo más satisfactoriamente al metal sin exceder en cantidades de extractante, concentración del medio ácido empleado y gastos energéticos provocados por la agitación de las disoluciones será un factor clave en la viabilidad económica del proceso. Por otra parte, el estudio de las diversas variables involucradas en el proceso de transporte de In(III) permitirá: a) preveer las condiciones bajo las cuales el sistema funciona adecuadamente, b) hacer hincapié en los factores de operación cruciales sobre los cuales se deberá tener mayor control y c) poder tomar resoluciones ante la presencia de inconvenientes.

Cabe mencionar que la tecnología de SLM se ha utilizado para la extracción de indio de los sedimentos de las disoluciones procedentes de la lixiviación del cobre, un sistema hidrometalúrgico de interés industrial (1,2).

PARTE EXPERIMENTAL

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.

$InCl_3$ Merck R.A. Se prepararon disoluciones patrón de $InCl_3$ 0.01 mol/dm³ por dilución de la cantidad apropiada de este compuesto en el medio ácido de interés. A partir de estas disoluciones se prepararon las de menor concentración (0.0001 mol/dm³) 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 alcuotas de la disolución patrón de $InCl_3$ 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. Ello debido a que este reactivo presentó mejores resultados respecto a otros que se probaron (disoluciones de NaOH, acetilacetona y $NaNO_3$).

Como soporte de las membranas líquidas se utilizaron membranas planas Millipore GVHP 04500 de 125µm de espesor y 75% de porosidad. El material que forma estas membranas es difluoruro de polivinilideno. 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 membrana.

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

Para la detección de In(III) se empleó un polarógrafo E.G. & G. Parc 264A equipado con un 303A SMDE y un graficador X-Y E.G. & G. Parc modelo RE0150.

Procedimiento experimental

Los experimentos se realizaron con una celda 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. Esta celda posee aditamentos que permiten variar el volumen de la celda en ambos compartimentos sin disminuir el área de contacto de la membrana con las disoluciones y sin interferir con la agitación adecuada de las mismas. Dicha agitación se realiza en forma mecánica mediante un par de motores situados en la parte superior de la celda. Los experimentos se realizaron empleando

volumenes iguales a 80 mL, excepto cuando se estudió la influencia de la relación área de membrana/volumen de disolución en donde el volumen se varió según se indica en las mismas proporciones para cada compartimento de la celda. La velocidad de agitación de las disoluciones se controló con el empleo de un tacómetro óptico Labcraft. (Figura 4.1).

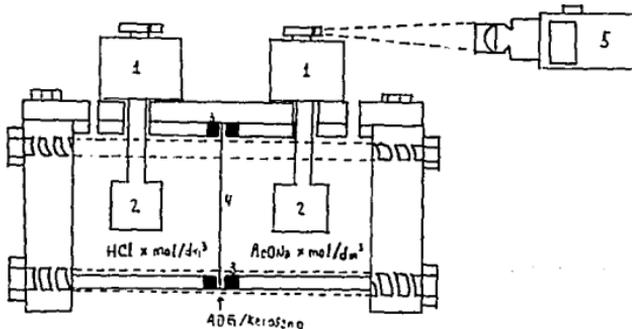


Figura 4.1 Esquema de la celda empleada en las experiencias con membranas líquidas de soporte sólido. 1) motores eléctricos, 2) agitadores, 3) anillos para soporte de la membrana, 4) membrana, 5) tacómetro óptico.

El monitoreo de la transferencia de In(III) se realizó tomando alícuotas a intervalos regulares de la disolución de alimentación. Para la determinación de la concentración de indio en estas alícuotas se usó la técnica de polarografía diferencial de pulsos (3, capítulo 3) y un procedimiento de calibración directa. Previamente se verificó que en el intervalo de concentraciones comprendido entre 0.008 mol/dm^3 y 0.001 mol/dm^3 la relación entre la intensidad de corriente de pico y la concentración de indio era lineal. Después de cada determinación la alícuota se regresaba a la disolución de alimentación con el fin de no alterar el volumen total de disolución.

Se emplearon diferentes concentraciones de ADOGEN (que en lo sucesivo se denominará acarreador) 45, 60, 100, ..., 300 mmol/dm^3 para estudiar el proceso de transporte en diferentes medios de HCl (2.2, 3, 4 mol/dm^3).

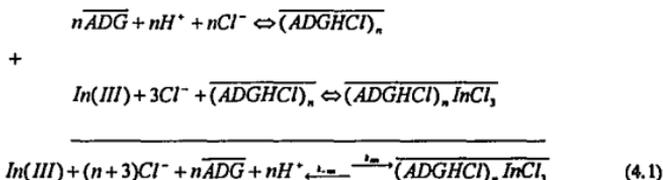
En la mayoría de los experimentos la concentración inicial de In(III) (que también se denominará por sustrato) fué de 0.0001 mol/dm^3 , excepto cuando se realizaron estudios a niveles de saturación de sustrato y que se empleó una concentración de 0.007 mol/dm^3 .

No se observó transferencia de In(III) cuando solamente se impregnó el soporte sólido de la membrana con keroseno.

Los experimentos se realizaron a $22 \pm 1^\circ\text{C}$ en un cuarto de temperatura controlada.

TEORÍA

De acuerdo con lo analizado en el capítulo 3, el proceso de extracción de In(III) puede esquematizarse de manera global por la participación conjunta del equilibrio de distribución de HCl y el equilibrio de extracción de In(III). Esto es:



equilibrio caracterizado por su respectiva constante de equilibrio:

$$\beta_n = \frac{[(\overline{ADGHCl})_n InCl_3]_{ia}}{[In(III)]_{ia} [Cl^-]_{ia}^{n+3} [\overline{ADG}]_{ia}^n [H^+]_{ia}^n} = \frac{k_{nn}}{k_{-nn}} \quad (4.2)$$

que expresada de igual manera que en el capítulo 3 se transforma en:

$$\beta_n' = \beta_n [Cl^-]_{ia}^{n+3} \quad (4.3)$$

En (4.1) y (4.2) k_{nn} y k_{-nn} representan a las correspondientes constantes cinéticas del proceso y en (4.3) los subíndices "ia" hacen referencia a la interfase membrana-disolución de alimentación.

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

Si se asume que:

- el transporte de In(III) ocurre en condiciones de estado estacionario dentro de la mayor parte del intervalo de tiempo que dura el experimento de migración,
- los gradientes de concentración son lineales, y
- las cinéticas de reacción química en el proceso de extracción sobre la membrana son elementales (4),

las siguientes ecuaciones describen el flujo a través de la capa acuosa (J_a), el flujo debido a la reacción química de extracción sobre la membrana (J_b), y el flujo de las especies a través de la membrana (J_o):

$$J_a = \frac{D_a}{d_a} ([In(III)] - [In(III)]_{ia}) \quad (4.4)$$

$$J_b = \sum_n k_m [In(III)]_{ia} [ADG]_{ia}^n [H^+]_{ia}^m [Cl^-]_{ia}^{m+1} - \sum_n k_{-m} [(ADGCl)_n InCl_3]_{ia} \quad (4.5)$$

$$J_o = \sum_n \frac{D_{o,n}}{d_o} ([(ADGCl)_n InCl_3]_{ia} - [(ADGCl)_n InCl_3]_{ir}) \quad (4.6)$$

en donde los subíndices "ia" e "ir" se refieren a las interfaces membrana-disolución de alimentación y membrana-disolución de recuperación respectivamente, D_a y $D_{o,n}$ son los coeficientes de difusión de las especies en fase acuosa y orgánica y d_a y d_o los espesores de las capas de difusión acuosa y orgánica (figura 4.2).

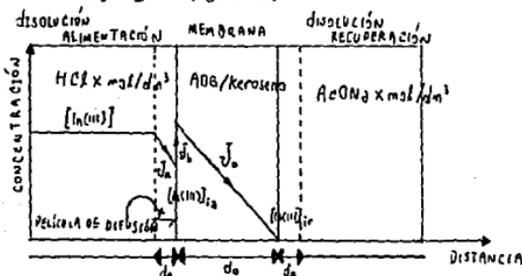


Figura 4.2. Esquema en donde se muestran las diferentes variables involucradas en el proceso de emigración de $In(III)$.

La resolución de este sistema de ecuaciones para obtener el flujo global resulta ser demasiado compleja a no ser que se efectúen algunas aproximaciones. En el caso de la extracción de ácidos por acción de las aminas, se ha propuesto despreciar la contribución de las especies polimerizadas y atribuir el proceso de transferencia a la participación única de los monómeros (5, 6). Por supuesto, esto requiere de la posterior verificación de la aproximación efectuada. En el desarrollo sucesivo se supondrá que el proceso de transferencia de $In(III)$ se encuentra determinado por la participación de una especie única cualquiera. Así, con esta aproximación las ecuaciones, (4.5) y (4.6) se reducen a:

$$J_b = k'_{rn} [In(III)]_{ia} - k_{-rn} \overline{[(ADGHCl)_n InCl_3]}_{ia} \quad (4.7)$$

$$J_o = \frac{D_{o,n}}{d_o} \overline{[(ADGHCl)_n InCl_3]}_{ia} - \overline{[(ADGHCl)_n InCl_3]}_{ir} \quad (4.8)$$

en donde $k'_{rn} = k_{rn} \overline{[ADG]}_{ia}^n [H^+]_{ia}^n [Cl^-]_{ia}^{-m}$ es la pseudoconstante de reacción de primer orden dado que la concentración de ADG es mucho mayor a la del indio y que se trabaja en medios concentrados de HCl.

En condiciones de estado estacionario:

$$J_a = J_b = J_o = J_n \quad (4.9)$$

y a partir de (4.4)

$$[In(III)]_{ia} = [In(III)] - J_n \frac{d_a}{D_a} \quad (4.10)$$

Al sustituir en (4.7)

$$J_n = k'_{rn} [In(III)] - J_n \frac{d_a}{D_a} k'_{rn} - k_{-rn} \overline{[(ADGHCl)_n InCl_3]}_{ia} \quad (4.11)$$

Al asumir que en la disolución de recuperación el equilibrio expresado en (4.1) se encuentra muy desplazado hacia la izquierda, debido al valor muy bajo del coeficiente de distribución en este lado de la membrana originado por el valor de pH impuesto por el acetato de sodio, se puede asumir que:

$$\overline{[(ADGHCl)_n InCl_3]}_{ir} \approx 0 \quad (4.12)$$

y así de la ecuación (4.8) puede obtenerse:

$$\overline{[(ADGHCl)_n InCl_3]}_{ia} = J_n \frac{d_o}{D_{o,n}} \quad (4.13)$$

Al sustituir en (4.11) y reorganizar la expresión se obtiene:

$$J_n = k'_{rn} [In(III)] - J_n \left(\frac{d_a}{D_a} k'_{rn} + k_{-rn} \frac{d_o}{D_{o,n}} \right) \quad (4.14)$$

y al despejar J_n :

$$J_n = \frac{k_{nn} [In(III)]}{1 + \frac{d_a}{D_a} k_{nn} + k_{-nn} \frac{d_o}{D_{o,n}}} \quad (4.15)$$

Al hacer uso de la definición de k'_{nn} :

$$J_n = \frac{k_{nn} [In(III)] [\overline{ADG}]_{ia}^n [H^+]_{ia}^n [Cl^-]_{ia}^{n+3}}{1 + \frac{d_a}{D_a} k_{nn} [\overline{ADG}]_{ia}^n [H^+]_{ia}^n [Cl^-]_{ia}^{n+3} + k_{-nn} \frac{d_o}{D_{o,n}}} \quad (4.16)$$

Si se divide el numerador y el denominador de (4.16) por k_{-nn} y se hace uso de la ecuación (4.2):

$$J_n = \frac{\beta_n [In(III)] [\overline{ADG}]_{ia}^n [H^+]_{ia}^n [Cl^-]_{ia}^{n+3}}{1/k_{-nn} + \frac{d_a}{D_a} \beta_n [\overline{ADG}]_{ia}^n [H^+]_{ia}^n [Cl^-]_{ia}^{n+3} + \frac{d_o}{D_{o,n}}} \quad (4.17)$$

y empleando la expresión (4.3) se tiene:

$$J_n = \frac{\beta_n [In(III)] [\overline{ADG}]_{ia}^n [H^+]_{ia}^n}{1/k_{-nn} + \frac{d_a}{D_a} \beta_n [\overline{ADG}]_{ia}^n [H^+]_{ia}^n + \frac{d_o}{D_{o,n}}} \quad (4.18)$$

A partir de las ecuaciones (4.2) y (4.3) se puede definir al coeficiente de reparto de $In(III)$:

$$D_n = \frac{[(ADGHI)_n InCl_3]_{ia}}{[In(III)]_{ia}} = \beta_n [\overline{ADG}]_{ia}^n [H^+]_{ia}^n \quad (4.19)$$

$$\Delta_a = \frac{d_a}{D_a} \quad \text{y} \quad \Delta_{o,n} = \frac{d_o}{D_{o,n}} \quad (4.20)$$

se obtiene

$$J_n = \frac{[In(III)] D_n}{1/k_{-nn} + \Delta_a D_n + \Delta_{o,n}} \quad (4.21)$$

En el caso en que sean varias las especies que participen en el proceso global de migración del catión, el flujo total, J , puede aproximarse por la siguiente relación si se considera independencia entre los flujos individuales J_n :

$$J = \sum_n J_n = \sum_n \frac{[In(III)]D_n}{1/k_{-nn} + \Delta_a D_n + \Delta_{o,n}} \quad (4.22)$$

Normalmente la ecuación (4.22) puede integrarse analíticamente bajo dos condiciones límite (4, 5, 7):

a) Cuando la concentración de In(III) es suficientemente grande para que

$\Delta_{o,n} \gg \Delta_a D_n$ y $\frac{1}{k_{-nn}}$ para toda n en el denominador de (4.22), al hacer uso de la definición de flujo y las definiciones (4.19) y (4.20):

$$J = -\frac{d[In(III)]}{dt} \frac{V}{Q} = \sum_n \frac{[(ADGHC1)_n InCl_3]_{ia}}{d_o} D_{o,n} \quad (4.23)$$

donde V es el volumen de disolución y Q el área de la membrana. La ecuación (4.23) puede integrarse para dar:

$$[In(III)] = [In(III)]_0 - \frac{Q}{d_o V} \sum_n [(ADGHC1)_n InCl_3]_{ia} D_{o,n} t \quad (4.24)$$

En donde $[In(III)]_0$ es la concentración inicial de indio en la disolución de alimentación, esto es cuando $t=0$. En estas condiciones de trabajo, un gráfico de $[In(III)]$ vs. tiempo debe ser una línea recta cuyo valor de pendiente, si se conoce o se estima $[(ADGHC1)_n InCl_3]_{ia}$, proporciona información respecto a $D_{o,n}$.

b) En el otro extremo, cuando la concentración de In(III) es suficientemente baja, la ecuación (4.22) puede integrarse para dar:

$$\ln \frac{[In(III)]}{[In(III)]_0} = -\frac{Q}{V} P t \quad (4.25)$$

donde P es una cantidad independiente del tiempo, definida como el coeficiente de permeabilidad, e igual a:

$$P = \frac{J_{\text{In}}}{[In(III)]_0} = \frac{\sum_n \frac{\beta_n [ADG]_{\text{in}}^n [H^+]_{\text{in}}^n}{1/k_{-n} + \Delta_n \beta_n [ADG]_{\text{in}}^n [H^+]_{\text{in}}^n + \Delta_{0,n}}}{[In(III)]_0} \quad (4.26)$$

De esta forma a baja concentración de In(III) un gráfico del logaritmo decimal de la relación $\frac{[In(III)]}{[In(III)]_0}$ versus tiempo debe ser una línea recta que tiene por pendiente el valor de $-QP/2.3V$.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados experimentales obtenidos en la forma $[In(III)]$ vs t (por ej., figura 4.3) se transformaron en valores de permeabilidad P , definida según la ecuación (4.26).

Influencia de la velocidad de agitación

Con el fin de establecer las condiciones hidrodinámicas adecuadas de la celda primeramente se llevó a cabo un estudio de la permeabilidad de la membrana en función de

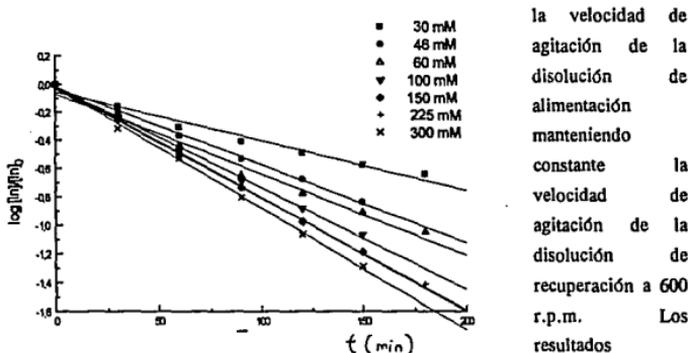


Figura 4.3 Variación de la concentración de In respecto a su valor inicial a diferente concentración de ADG_{in} . HCl 3M, In inicial 0.1mM.

la velocidad de agitación de la disolución de alimentación manteniendo constante la velocidad de agitación de la disolución de recuperación a 600 r.p.m. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 4.4. Se observa que para valores de velocidad en el intervalo de 450 a 850 r.p.m. la permeabilidad es prácticamente independiente de la velocidad de agitación. Esto indica que

el espesor de la capa de difusión en la fase de alimentación ha alcanzado su valor mínimo.

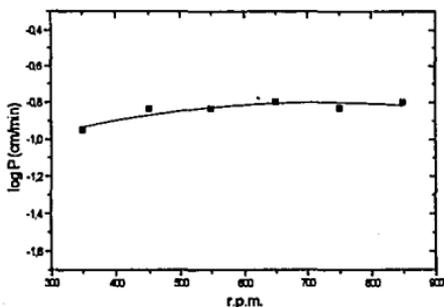


Figura 4.4 Permeabilidad de la membrana en función de la velocidad de agitación de la disolución de alimentación. HCl 3M, ADG_{ex} 150 mM, In inicial 0.1mM, vel. disolución de recuperación 650 r.p.m.

aproximación (4.12) sea cierta) en el intervalo de 50-900 r.p.m.. Así esta velocidad se fijó en un valor de 600 r.p.m. en los experimentos posteriores.

De esta forma para los experimentos posteriores la velocidad de agitación de la disolución de alimentación se mantuvo constante en 650 r.p.m. Por otra parte, se observó que la permeabilidad de la membrana es independiente de la velocidad de agitación de la disolución de recuperación (de tal forma que la

Influencia de la concentración del acarreador

La influencia de la concentración de acarreador en la permeabilidad se muestra en la figura 4.5. Se observa que existe una región en donde P alcanza un valor constante (150-300 mM). Esto es indicativo de que el proceso de transferencia de masa se encuentra por completo determinado por el fenómeno de difusión en la disolución de

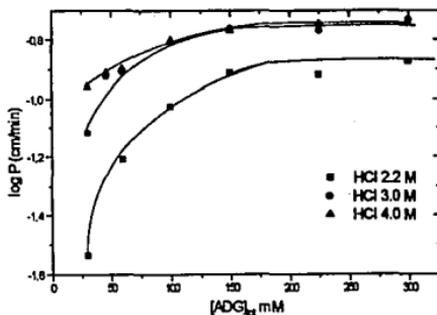


Figura 4.5 Permeabilidad de la membrana a diferentes concentraciones de ADG y HCl. In inicial 0.1mM

alimentación. Esto puede demostrarse aceptando la validez de la ecuación (4.26) pues, de ser así, se infiere que los términos $\Delta_a \beta'_{-n} [\overline{ADG}]^n [H^+]^n \gg \Delta_{a,n}$ y $\frac{1}{k_{-nn}}$ en el denominador de (4.26) y la ecuación se reduce a:

$$P = n \frac{D_a}{d_a} \quad (4.27)$$

Se observa también que la concentración de acarreador a la cual este fenómeno sucede es de aprox. 150 mM e independiente de la concentración de HCl en la disolución de alimentación. Sin embargo a concentración de ácido de 2.2 M el valor constante de P es menor respecto a 3 y 4 M cuyos valores son prácticamente iguales. Si se asume que el espesor de la película de difusión, d_a , sólo depende de la agitación mecánica de la disolución y no de la concentración de HCl del medio esto es indicativo de que el valor del coeficiente de difusión de la especie en la disolución de alimentación, D_a , es menor en el medio de HCl 2.2 M respecto a los otros medios (por supuesto considerando la difusión de una sólo especie), o bien que el valor del coeficiente de difusión de la especie que se difunde en medio de HCl 2.2 M es menor respecto al coeficiente de difusión de la especie que se difunde en los medios 3 y 4 M. Esta segunda explicación es más plausible si se considera la siguiente información respecto a los posibles complejos de In(III) predominantes en dichos medios reportada en la literatura (3): para $0.1 \text{ M} < \text{HCl} < 3 \text{ M}$ la especie predominante es el complejo neutro pudiendo manifestarse también los complejos catiónicos mientras que al aumentar la concentración del medio $3 \text{ M} < \text{HCl} < 5 \text{ M}$, las especies predominantes son los complejos aniónicos.

Influencia de la relación V/O

La independencia encontrada que guarda la relación volumen de disolución/ área de membrana y la permeabilidad se muestra en la figura 4.6. Bajo las condiciones experimentales empleadas, $[In(III)] = 0.1 \text{ mM}$, esto verifica la validez de la ecuación (4.25).

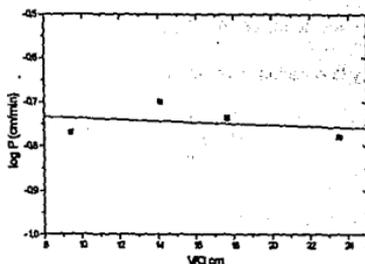


Figura 4.6 Permeabilidad de la membrana a diferentes relaciones volumen/área. ADG_{ex} 225mM, HCl 3M, In inicial 0.1mM.

Influencia de la concentración de In(III)

Con el fin de determinar la contribución al proceso de transferencia de In(III) debida a la difusión de las especies orgánicas, se realizaron experimentos a $[In(III)]_0 = 0.007$ M.

Los resultados obtenidos se muestran en la figura 4.7 para tres medios diferentes

de ácido clorhídrico. Como puede observarse, en estas condiciones se obtiene una relación lineal entre la concentración de In(III) y el tiempo, lo que confirma la validez de la ecuación (4.24).

Considerando que el proceso de extracción de In(III) por ADG se explica satisfactoriamente mediante la participación conjunta de tres diferentes especies en la fase orgánica (capítulo 3), parece razonable pensar que estas tres especies contribuyen también al proceso de migración de In(III) a través de la membrana. Así, es posible realizar una estimación del coeficiente de difusión promedio en fase orgánica al utilizar la expresión (4.24), los valores de las pendientes de gráficos del tipo representado en la figura 4.7 generados a diferente valor de concentración total de ADG, los valores conocidos de Q, V,

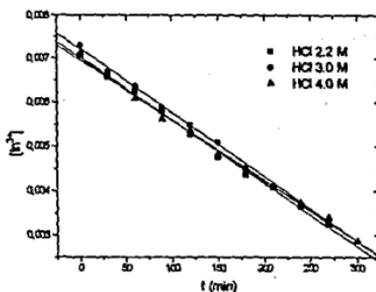


Figura 4.7 Variación de la concentración de In en función del tiempo a diferente concentración de HCl y ADG_{ex} 150mM

d_o y el valor de $\sum_n [(ADGHC1)_n \ln Cl_3]_{la}$ calculado a partir de los valores de constantes reportados en la tabla 3.3. Los valores estimados son:

$D_{o,n}$ (cm ² /min) ADG _{tot} 46 mM	$D_{o,n}$ (cm ² /min)ADG _{tot} 150 mM
1.68E-04	1.64E-04

El valor obtenido de $D_{o,n}$ promedio es del orden del valor reportado para la especie TLAHNO₃ (TLA= trilaureilamina) en dietilbenceno (5) y 10 veces menor respecto a la especie TLAHCl en cumeno (7) lo que puede explicarse si se considera el incremento en el tamaño de las especies y posibles cambios en la viscosidad de los medios.

Por otra parte el valor de la pendiente de las líneas rectas de la figura 4.7 puede correlacionarse con un coeficiente de permeabilidad inicial, P_o , definido por:

$$P_o = \frac{J}{\ln(III)} = \sum_n \frac{[(ADGHC1)_n \ln Cl_3] D_{o,n}}{[\ln(III)] d_o} \quad (4.28)$$

La expresión (4.28) predice la independencia de P_o respecto a la velocidad de agitación de la disolución de alimentación (puesto que no aparece en ella el término Δ_d). Dicho comportamiento se verificó experimentalmente. Se encontró que en el intervalo estudiado (80-600 r.p.m. velocidad de disolución de alimentación) P_o es una constante.

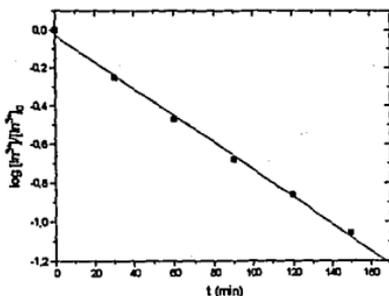


Figura 4.8 Demostración del transporte acoplado de In(III). Alimentación: In 10⁻⁴ M, recuperación: In 7x10⁻³ M. HCl 3M, ADG_{tot} 150mM.

Con el fin de demostrar una de las características del transporte acoplado se realizó un experimento en donde la concentración de In(III) de la disolución de recuperación era 70 veces mayor a la concentración de In(III) de la disolución de alimentación. El

resultado se muestra en la figura 4.8. Se observa que la permeabilidad es así independiente de la concentración de In(III) de la disolución de recuperación. La posibilidad de hacer migrar al In(III) en contra de su gradiente de concentración habla de un proceso de transporte activo (apéndice 4) en el cual la fuerza motriz del proceso es la emigración de HCl a favor de su gradiente de concentración.

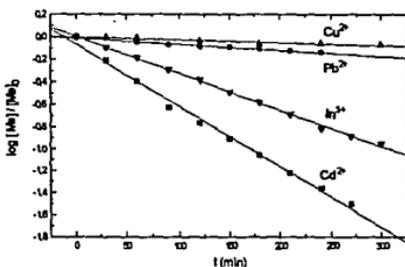


Figura 4.9 Migración de diferentes cationes metálicas cuando se encuentran solos. Concentración de metal 10^{-4} M, HCl 3M, ADG_{ox} 225mM.

La determinación de la permeabilidad de la membrana frente al flujo de diferentes cationes metálicos se muestra en la figura 4.9. Cabe aclarar que el experimento reportado corresponde a la permeabilidad de cada catión cuando se encuentra él solo.

Se observa que el orden en el valor de P de cada catión ($P_{Cd(II)} > P_{In(III)} > P_{Pb(II)} \approx P_{Cu(II)}$) corresponde al orden de sus coeficientes de distribución en sistemas de extracción líquido-líquido convencionales en estos medios de HCl con una triaquilamina comercial del tipo de la empleada (8).

Sin embargo, se ha hecho gran hincapié en medir la selectividad de un sistema de membrana frente al flujo de diferentes especies *en condiciones en que todas las especies migrantes se encuentren presentes* (9). Experimentos efectuados bajo las mismas condiciones que las de la figura 4.9 para la migración de In(III) y Cd(II) revelaron los mismos resultados. En este caso, dada la cercanía de los potenciales de media onda de ambos cationes en el medio de estudio, fué necesario adicionar KI 0.4 mol/dm^3 para complejar al Cd(II) y separar así ambas ondas polarográficas

CONCLUSIONES

El estudio sistemático de los diferentes factores involucrados en el fenómeno de migración de In(III) (velocidad de agitación de las disoluciones, concentración de acarreador, medio de HCl, relación volumen de disolución/área de membrana, concentración inicial de metal) permitió caracterizar la influencia de cada uno de ellos y

encontrar condiciones óptimas para que se verificara el proceso de transporte del catión acoplado al fenómeno de migración de HCl. Además se puede plantear la posible separación de In de otros cationes metálicos en iguales concentraciones en el medio de estudio, si se atiende a las características del proceso de distribución en sistemas de extracción convencionales.

Por otra parte, el modelo fisicoquímico propuesto permitió la evaluación de los resultados experimentales mediante la determinación del coeficiente de permeabilidad y sirvió como base para realizar una estimación del coeficiente de difusión promedio de las diferentes especies responsables del transporte en la membrana.

REFERENCIAS

- 1) Guerziero, R. *Samln Societa Azlonarva Minero Metallurgica S.P.A.*, BE 902 890 (1986).
- 2) Guerziero, R., Meregalli, L. y Zhang, X., *ISEC 86*, Dechama, Frankfurt, p.p. 585-592.
- 3) Aguilar, J.C., Rodríguez de San Miguel, E. y de Gyves, J., *Aftnidad*, 50(445), 172 (1993). También ver: Aguilar Cordero Julio César. Tesis de Licenciatura, Facultad de Química, U.N.A.M. México 1994.
- 4) Danesi, P.R., *Sep. Scie. Tech.*, 12 (11&12), 857 (1984-1985).
- 5) Cianetti, C. y Danesi, P.R., *Solv.Extr.Ion Exch.*, 1(3), 565 (1983).
- 6) Danesi, P.R., Chiarizia, R. y Muhammed, M., *J.Inorg.Nucl.Chem.*, 40, 1581 (1978).
- 7) Muñoz, M., Fernández, A. y Valiente, M., *Chem.Scripta*, 22, 191 (1989).
- 8) Bernal Uruchurtu, J.P.. Comunicación personal.
- 9) Behr, J.P., Kirch, M. y Lehn, J.M., *J.Am.Chem.Soc.*, 107, 241 (1985).

**5 SISTEMAS CON
MEMBRANA II**

RESUMEN

A partir de un modelo teórico que considera exclusivamente difusión de especies en la membrana se realiza una simulación numérica de la ecuación de flujo del catión In(III) en presencia del acarreador ADOGEN 364. Dada la similitud encontrada entre esta ecuación y la ecuación del tipo Michealis-Menten, se emplean métodos derivados del estudio de la cinética enzimática para analizar los resultados experimentales de la emigración de In(III) estudiada en el capítulo anterior y deducir el valor de la constante del complejo sustrato-acarreador. Se discute también la validez del modelo asumido.

INTRODUCCIÓN

Gran parte del desarrollo de los procesos de transporte empleando acarreadores con membranas artificiales de manera explícita o implícita asume un mecanismo de difusión facilitada. Se han realizado así diversas descripciones matemáticas de los mecanismos de transporte acoplado que han encontrado verificación experimental dentro del contexto de los campos de la Biología (1,2), la Ingeniería (3-6) y la Química (7-11). En el capítulo 4 se discutió y utilizó uno de los mecanismos reportados y se verificó su aplicabilidad al sistema In/ADOGEN/HCl . Sin embargo, otros tipos de descripciones pueden ser empleadas. A continuación se expondrá un modelo sencillo de gran capacidad predictiva. Con el fin de ilustrar su aplicación, se realiza una simulación numérica del proceso con ayuda de una hoja de cálculo.

TEORÍA

Consideraciones:

- 1) No existen gradientes de presión, temperatura o potencial eléctrico a través de la membrana. La única fuerza motriz de los procesos de transporte es el gradiente de potencial químico debido a una diferencia de concentración (actividad).
- 2) Existe equilibrio termodinámico en las tres fases y en las interfaces. Esto es equivalente a decir que las reacciones químicas interfaciales son rápidas con respecto al tiempo de difusión de las especies.
- 3) Por simplicidad se asume que la membrana es simétrica. Esta condición de simetría incluye: igualdad de volúmenes acuosos, áreas interfaciales y espesores de capas de difusión a ambos lados de la membrana.

4) El acarreador y su complejo se encuentran confinados en la membrana exclusivamente y los sustratos permanecen únicamente en las disoluciones acuosas. Se ignoran los procesos de transporte no facilitado.

5) Los coeficientes de difusión del acarreador y su complejo se consideran iguales.

De acuerdo con el capítulo precedente, la extracción de In(III) a partir de medios concentrados en HCl mediante el empleo de aminas terciarias de cadena larga puede esquematizarse por la reacción:



equilibrio caracterizado por una constante condicional en un medio dado de cloruros

$$K'_n = K_n [\text{Cl}^-]^3 = \frac{\overline{[(\text{ADGHCl})_n \text{InCl}_3]}}{[\text{In(III)}][\overline{(\text{ADGHCl})}_n]} \quad (5.2)$$

Por otra parte, en condiciones de estado estacionario, el flujo de las especies migratorias a través de la membrana considerando gradientes de concentración lineales queda expresado por la relación:

$$J_n = \frac{D_{o,n}}{d_o} \left(\overline{[(\text{ADGHCl})_n \text{InCl}_3]}_n - \overline{[(\text{ADGHCl})_n \text{InCl}_3]}_m \right) \quad (5.3)$$

en donde $D_{o,n}$ es el coeficiente de difusión de la especie y d_o es el espesor de la película de difusión (membrana). Dado que el fenómeno de transporte acoplado requiere de la interrelación conjunta de los procesos expresados por las ecuaciones (5.1) y (5.2), esto es, el proceso global tiene un componente de reacción química y un componente difusional, es necesario acoplar ambas ecuaciones. Sin embargo, antes se deducirán algunas expresiones que serán necesarias posteriormente. Si se considera que una especie química dada que migra a través de la membrana es transportada por un acarreador específico de esa especie, a partir del balance de materia del acarreador:

$$\overline{[(\text{ADGHCl})_n]}_{\text{tot}} = \overline{[(\text{ADGHCl})_n]} + \overline{[(\text{ADGHCl})_n \text{InCl}_3]} \quad (5.4)$$

puede obtenerse:

$$\overline{[(ADGHC I)_n]} = \frac{\overline{[(ADGHC I)_n]}_{\text{ext}}}{1 + K'_n [In(III)]_r} \quad (5.5)$$

Sustituyendo (5.5) y (5.2) en (5.3) y reorganizando:

$$J_n = \frac{D_{o,n}}{d_o} \overline{[(ADGHC I)_n]}_{\text{ext}} K'_n \frac{[In(III)]_a - [In(III)]_r}{(1 + K'_n [In(III)]_a)(1 + K'_n [In(III)]_r)} \quad (5.6)$$

La inclusión de dos condiciones límite en (5.6) resulta ser instructiva si se considera que

$$K'_n < 1 \quad \text{y} \quad [In(III)]_r \approx 0 \quad (5.7)$$

i) En condiciones en que:

$$[In(III)]_a \ll 1 \quad (5.8)$$

la expresión (5.6) se reduce a

$$J_n = \frac{D_{o,n}}{d_o} \overline{[(ADGHC I)_n]}_{\text{ext}} K'_n [In(III)]_a \quad (5.9)$$

Esta es una ecuación simple de primer orden en cuanto a la concentración de In(III). J_n mantiene una relación lineal con respecto a $[In(III)]_a$.

ii) Cuando el término $[In(III)]_a$ aumenta, la expresión (5.6) toma la forma:

$$J_n = \frac{D_{o,n}}{d_o} \overline{[(ADGHC I)_n]}_{\text{ext}} K'_n \frac{[In(III)]_a}{(1 + K'_n [In(III)]_a)} \quad (5.10)$$

La ecuación (5.10) es idéntica en forma a la ecuación de Michealis-Menten derivada del análisis de la cinética enzimática. Así J_n presenta un comportamiento de saturación. Al aumentar la concentración de In(III), J_n alcanza un valor máximo en:

$$J_{n_{\text{max}}} = \frac{D_{o,n}}{d_o} \overline{[(ADGHC I)_n]}_{\text{ext}} \quad (5.11)$$

A estos valores de $[In(III)]_a$ el flujo es independiente de la concentración de sustrato y de la constante de extracción del sistema.

En el caso de que sean varias las especies participantes en el flujo total del catión y si se considera al flujo total como la suma de los flujos parciales, (5.10) puede generalizarse a:

$$J = \sum_n J_n = \sum_n \frac{D_{o,n}}{d_o} \overline{[ADGHCl]_n} K^n \frac{[In(III)]_a}{(1 + K^n [In(III)]_a)} \quad (5.12)$$

La poca información existente respecto a los valores de $D_{o,n}$ hace difícil, en la práctica, el empleo de la ecuación (5.12).

SIMULACIÓN

Con el fin de observar las características de los procesos gobernados por las ecuaciones anteriormente descritas, se realizó una simulación numérica de tales procesos con ayuda de la hoja de cálculo QUATTRO-PRO. Para ello se asumió el siguiente conjunto de constantes condicionales (en medio HCl 3M) para los equilibrios mencionados:

TABLA 5.1 VALORES DE LAS CONSTANTES CONDICIONALES DE EQUILIBRIO EMPLEADAS EN LOS CÁLCULOS. LA CONCENTRACIÓN DE CLORUROS SE CONSIDERA CONSTANTE.

reacción	n	log K'
$nADG + nH^+ + nCl^- \leftrightarrow (ADGHCl)_n$	1	3.2955
	2	7.9854
	4	16.0448
$In(III) + nADG + nH^+ + (n+3)Cl^- \leftrightarrow (ADGHCl)_n InCl_3$	1	5.5419
	2	10.5316
	4	19.9474
$In(III) + 3Cl^- + (ADGHCl)_n \leftrightarrow (ADGHCl)_n InCl_3$	1	2.2464
	2	2.5462
	4	3.9026

Puede observarse que estos valores de constantes de equilibrio corresponden a los valores determinados en el capítulo precedente. La inclusión de la reacción con $n=4$ en lo que respecta a la polimerización de ADG, resulta ser necesaria si se desea simplificar el tratamiento numérico. A pesar de ello, el gráfico de distribución de especies obtenido con estos valores de constantes no difiere significativamente del presentado en la figura 3.4B del capítulo 3.

La simulación se efectuó considerando la expresión (5.12). Para ello fué necesario determinar $\overline{[ADGHCl]_n}$, lo cual se realizó resolviendo la ecuación de balance de materia de ADG total:

$$\overline{[ADG]}_{tot} = \overline{[ADG]} + n \sum_n \overline{[(ADGHCl)_n]} + n \sum_n \overline{[(ADGHCl)_n InCl_3]} \quad (5.13)$$

Dado que se trabajaron concentraciones de ADG muy superiores a las de In(III) siempre se despreciaron los términos del tercer miembro de (5.13) con lo cual se obtuvo una ecuación de 4° grado en $\overline{[ADG]}$ que, al resolverse por métodos numéricos, permitió establecer la concentración de cada una de las especies acarreadoras para un valor de ADG establecido.

Por otra parte, en los ejemplos de los gráficos mostrados se representa $J\Delta_o$. Δ_o queda definido por $\Delta_o = d_o/D_{o,a}$. Esta representación tiene por objeto el poder comparar los flujos de las diferentes especies con independencia en los valores de los coeficientes de difusión. En los casos en que muestra al flujo total dado por la suma de los flujos parciales, se consideró que los $D_{o,a}$ de las diferentes especies eran iguales. Pese a que es muy probable que esto no sea así dada la diferencia en pesos moleculares de los distintos agregados, la poca información disponible de estos coeficientes y el hecho de que sus valores sólo impondrían un factor ponderal en cada uno de los términos de (5.12) sin afectar las conclusiones deducidas, orilló al tratamiento simple.

En la figura

5.1 se presenta la contribución al flujo total de las diversas especies transportadoras de In(III) a una concentración de ADG total de 150 mM. Se observa que la contribución al flujo total J , tiene una relación directa

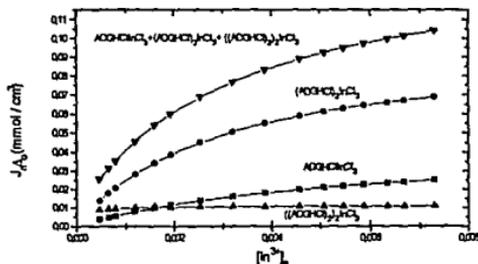


Figura 5.1 Contribución al flujo total de las diferentes especies acarreadoras. $ADG_{tot} = 150 \text{ mM}$, $HCl 3M$

con la concentración de especie acarreadora presente en estos niveles de concentración total de ADG: el dímero $(ADGHCl)_2$ predomina sobre el monómero $ADGHCl$ y éste a su vez sobre el tetrámero $(ADGHCl)_4$. Una ampliación de los flujos debidos al dímero y al tetrámero se muestran en las figuras 5.2 y 5.3. Mediante las tres figuras es posible

evidenciar que la concentración de In(III) de saturación difiere en los diferentes acarreadores a consecuencia de la diferencia en los valores de K' . Como $\log K'_{\text{tetramero}} (3.9026) > \log K'_{\text{dimero}} (2.5462)$ y $\log K'_{\text{monomero}} (2.2464)$ la concentración de In(III) de saturación es menor el caso del tetramero de ADG.

La influencia de la concentración total de ADG con respecto a los flujos de las diversas especies se muestra en las figuras 5.4 y 5.5 para el monómero y el tetramero

respectivamente. Se observa que J_n aumenta con el

aumento en la concentración de ADG a consecuencia del aumento en $[(ADGHCl)_n]_{\text{tot}}$.

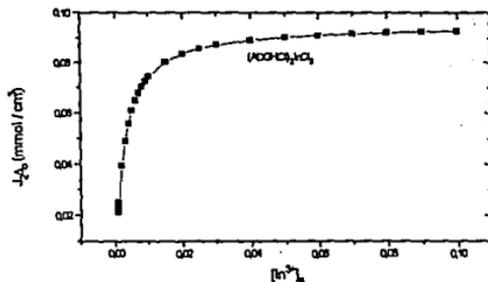


Figura 5. 2 Flujo de la especie dimérica. $ADG_{\text{tot}} 150\text{mM}$, $HCl 3M$

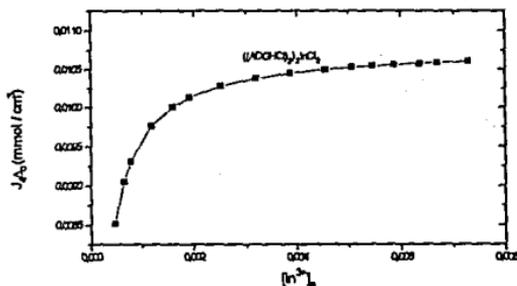


Figura 5. 3 Flujo de la especie tetramero. $ADG_{\text{tot}} 150\text{mM}$, $HCl 3M$

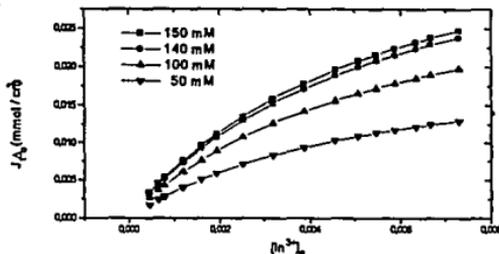


Figura 5. 4 Flujo del monómero a diferente concentración de ADG_{org} HCl 3M

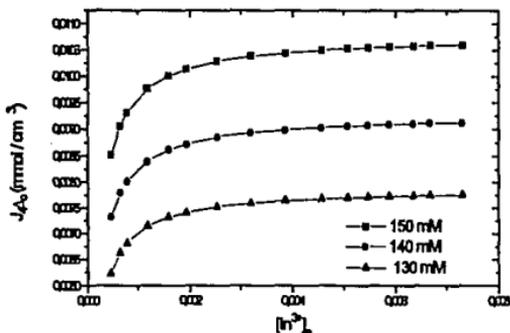


Figura 5.5 Flujo del tetramero a diferente concentración de ADG_{org} HCl 3M

Por otra parte, la influencia que puede tener el valor de la constante de extracción sobre el flujo se muestra en la figura 5.6. Como se deduce a partir de la ecuación (5.10), se observa que la concentración de $\ln(\text{III})$ de saturación es menor entre mayor sea el valor de la constante de extracción. Tales variaciones en el valor de la constante pueden deberse a variaciones en la fuerza iónica o el medio mismo (recordar que son constantes condicionales) con lo cual en este gráfico se observa la influencia de dichas variables en el flujo. De acuerdo con (5.11), el valor de $J_{\text{máx}}$ deberá ser el mismo pues sólo depende de la concentración total de ADG.

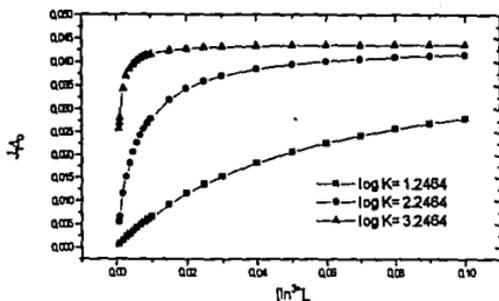


Figura 5. 6 Flujo del monómero con diversos valores de constante de formación de la especie extraída. $ADG_{ex} 150mM$, $HCl 3M$

Finalmente, como se mencionó anteriormente la cinética de transporte puede tratarse en la misma forma que la cinética enzimática dadas las similitudes formales entre los dos procesos (12). Para cualquiera de estos procesos, la velocidad (flujo) puede relacionarse con la velocidad máxima (flujo máximo) a través de la ecuación de Michealis-Menten:

$$\frac{v}{v_{max}} = \frac{S}{K_m + S} (\text{enzima}) \quad \text{o} \quad \frac{J}{J_{max}} = \frac{A}{K_m + A} (\text{transporte}) \quad (5.14)$$

en donde S y A son las concentraciones de sustrato, v y J las velocidades de los dos procesos y K_m la constante de disociación del complejo enzima-sustrato (o el complejo sustrato-acarreador). De esta forma, pueden emplearse los métodos de cinética enzimática para deducir los parámetros de interés J_{max} y $K_m (=1/K_{ex})$. Rearreglando (5.14) se obtienen dos formas lineales equivalentes: la forma de Lineweaver-Burke (doble recíproca) y la forma de Eadie-Hofstee:

$$\frac{1}{J} = \frac{K_m}{J_{max}} \left(\frac{1}{A}\right) + \frac{1}{J_{max}} \quad (5.15)$$

$$J = -K_m \left(\frac{J}{A}\right) + J_{max} \quad (5.16)$$

Así mismo, la selectividad de un acarreador por dos sustratos puede examinarse desde el punto de vista de "inhibición competitiva" del transporte de un sustrato por otro. La ecuación (5.14) se transforma así en:

$$\frac{J}{J_{\max}} = \frac{A}{K_m \left(1 + \frac{I}{K_i}\right) + A} \quad (5.17)$$

en donde I es la concentración de inhibidor y K_i la respectiva constante de disociación del complejo inhibidor-acarreador.

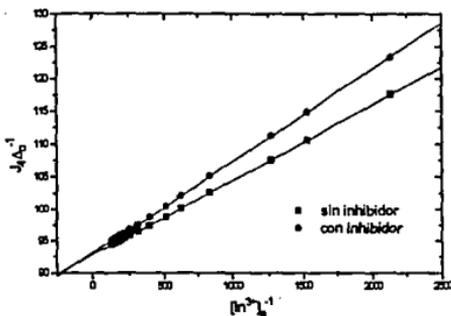


Figura 5.7 Diagrama Lineweaver-Burke en ausencia y en presencia de inhibidor. $\log K(\text{In-ADG}) = 3.9026$, $\log K(\text{Inh-ADG}) = 1.7312$, $\text{ADG}_{\text{sat}} = 150 \text{mM}$, $\text{HCl } 3\text{M}$

concentración (0.0073 M) y que la constante de formación del complejo inhibidor-acarreador era menor a la del complejo sustrato-acarreador ($\log K = 1.7312$ y 3.9026 respectivamente). La representación Lineweaver-Burke permite hacer la evaluación de K_i a partir de la diferencia de pendientes encontrada:

$$\frac{1}{J} = \left[\frac{K_m}{J_{\max}} \left(1 + \frac{I}{K_i}\right) \right] \left(\frac{1}{A} \right) + \frac{1}{J_{\max}} \quad (5.18)$$

Mediante este procedimiento, se determinó un valor de constante de formación del complejo inhibidor-acarreador de $\log K = 1.6071$. La diferencia encontrada respecto al valor de constante prevista ($\log K = 1.7312$) es debido a que en (5.18) el valor de concentración de inhibidor, I, varía (pues el inhibidor también es transportado) y se utilizó un valor de concentración de inhibidor promedio.

En la figura 5.7 se muestra la simulación de un proceso de inhibición empleando la ecuación (5.17) y se compara con el flujo en ausencia de inhibidor. Se consideró que inicialmente las dos especies que se pueden transportar se encontraban a igual

Emplear métodos de cinética enzimática para procesos de transporte ha demostrado ser así de gran utilidad. Sin embargo, no es siempre posible encontrar sistemas en los que la restricción (5.7) sea válida y el término $(1 + K'_s [In(III)]_s)$ de la ecuación (5.6) pueda ser despreciado (12). Bajo estas condiciones la cinética tipo Michealis-Menten no es válida.

PARTE EXPERIMENTAL

Experimentalmente se encontró que, efectivamente, el sistema de estudio mostraba un proceso de saturación con la concentración de indio de alimentación en los tres medios de HCl empleados. Un gráfico experimental de este tipo se muestra en la figura 5.8.

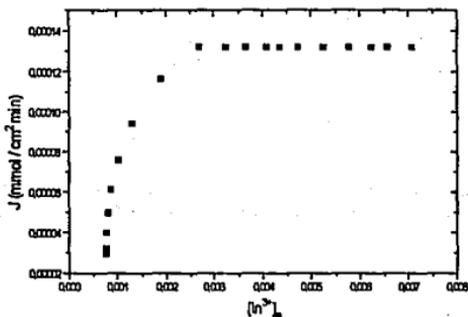


Figura 5.8 Flujo de In en función de la concentración de metal de alimentación. $ADG_{\text{ca}} 150\text{mM}$, HCl 2.2M.

Se procedió posteriormente a realizar una evaluación de las constantes de formación del complejo acarreador-sustrato mediante la relación de Lineweaver-Burke, ecuación 5.15. Un gráfico de este tipo se muestra en la figura 5.9.

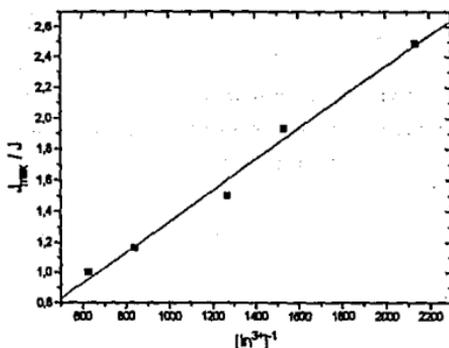


Figura 5.9 Gráfico del tipo Lineweaver-Burke para la determinación de la constante de equilibrio del complejo acarreador-sustrato. ADG_{tot} 150mM, HCl 3M.

Los valores de constantes determinadas se reportan a continuación:



HCl (M)	log K'
2.2	2.78
3.0	2.99
4.0	2.90

Se observa que en HCl 3M, el valor de $\log K'$ determinado es del orden de magnitud del propuesto para la simulación (renglón tercero de la tabla 5.1). En sí, los valores calculados en los diferentes medios ácidos son muy similares y deben tomarse sólo como una estimación dada la gran incertidumbre que se comete en la medición del flujo del catión. Además estos valores de constantes deben considerarse como un valor promedio de las diferentes reacciones que pueden estar ocurriendo en la membrana (diferentes valores de n) o bien, como una aproximación al valor de constante del equilibrio predominante.

CONCLUSIONES

A partir de un tratamiento sencillo que incluye reacción química y difusión de la especie en la membrana se dedujeron ecuaciones que permiten prever los diferentes factores que afectan el proceso de transporte del soluto In(III). El proceso pudo simularse para observar las características de los flujos obtenidos cuando se efectúa variación en alguno de ellos. Se observó que un fenómeno de saturación da lugar a un valor máximo en el flujo que depende únicamente de la concentración de especie acarreadora, su coeficiente de difusión en la fase orgánica, $D_{o,p}$, y el espesor de la película de difusión.

A pesar de que, por simplicidad, se consideró que los valores de los coeficientes de difusión de las diferentes especies eran iguales, si se asume como válida la ecuación (5.12), las conclusiones obtenidas permanecen como válidas.

El valor de concentración de sustrato al cual ocurre la saturación depende del valor de constante de extracción del sistema. Los sistemas que cumplen saturación pueden compararse con reacciones enzimáticas y los flujos tratarse mediante los métodos empleados para el estudio de dichas cinéticas para deducir los valores de flujo máximo y constante del complejo sustrato-acarreador. Inclusive es posible, bajo estas condiciones, verificar si la selectividad de un acarreador por dos sustratos obedece a los principios de la "inhibición competitiva". De ser así puede estimarse el valor de la constante del complejo inhibidor-acarreador monitoreando la variación en el flujo de sustrato.

REFERENCIAS

- (1) Shean, G.M. and Sollner, K., *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, **137**, 759 (1966).
- (2) Wilbrandt, W., *J. Cell Comp. Physiol.*, **47**, 137 (1956).
- (3) Ward, W.J., *A.I.Ch.E. Journal*, **16**, 405 (1970).
- (4) Cussler, E.L., *A.I.Ch.E. Journal*, **17**, 1300 (1970).
- (5) Reusch, C.F. and Cussler, E.L., *A.I.Ch.E. Journal*, **19**, 736 (1973).
- (6) Caracciolo, F., Cussler, E.L. and Evans, D.F., *A.I.Ch.E. Journal*, **21**, 160 (1975).
- (7) Choy, E.M., Evans, D.F. and Cussler, E.L., *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 7085 (1979).
- (8) Lamb, J.D., Christensen, J.J., Izatt, S.R., Bedke, K., Astin, M.S. and Izatt, R.M., *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 3399 (1980); Izatt, R.M., McBride, D.W., Brown, P.R., Lamb, J.D. and Christensen, J.J., *J. Membr. Sci.*, **28**, 69 (1988).

(9) Izatt, R.M., Breuning, R.L., Breuning, M.L., Lindh, G.C. and Christensen, J.J., *Anal. Chem.*, **61**, 1140 (1989).

(10) Yoshida, S. and Hayano, S., *J. Membr. Sci.*, **26**, 99 (1986); Yoshida, S. and Watanabe, T., *J. Coord. Chem.*, **18**, 63 (1988); Stolwijk, T.B., Sudholter, E.J.R. and Reinhoudt, D.N., *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 6321 (1989).

(11) Behr, J.P., Kirch, M. and Lehn, J.M., *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 241 (1985).

(12) Fyles, T.M. en *Inclusion Aspects of Membrane Chemistry*. T. Osa y J.L. Atwood (Eds.). Kluwer Academic Publishers. The Netherlands, 1991.

6 CONCLUSIONES GENERALES

El estudio sistemático del efecto que ejercen los factores velocidad de agitación de las disoluciones, concentración de acarreador, medio de HCl, relación volumen de disolución/ área de membrana (V/Q) y concentración inicial de metal sobre el proceso de transporte acoplado de In(III) de disoluciones concentradas en HCl (2.2-4 M) cuando se emplea como acarreador la triaquilamina comercial ADOGEN 364 disuelta en keroseno impregnada sobre un soporte sólido, permitió encontrar condiciones adecuadas para la migración cuantitativa de dicho catión. De esta forma es posible recuperar el 98% de In(III) de disoluciones de HCl 3M con una concentración inicial de metal de 0.0001M en un lapso de 7 horas al emplear una relación V/Q de 23.5 cm. El coeficiente de permeabilidad determinado es de 0.17 cm/min. Se encontró que existe un aumento en la permeabilidad con el aumento en la concentración de acarreador hasta una concentración de aprox. 150mM. A partir de este valor se observa un fenómeno de saturación en el flujo del catión. Además se observó que la permeabilidad aumenta con el aumento en la concentración del medio ácido hasta alcanzar también un valor constante.

La contribución al transporte de las condiciones hidrodinámicas del sistema y del fenómeno de difusión de especies en la membrana pudo demostrarse. El modelo fisicoquímico empleado en el capítulo 4 para explicar los resultados observados- que contempla difusión de especies en la disolución de alimentación, reacción química sobre la membrana y difusión a través de ella- permitió la evaluación de los coeficientes de permeabilidad y efectuar una estimación sobre el valor del coeficiente de difusión promedio de las especies responsables del transporte en la membrana.

Puede demostrarse que los modelos fisicoquímicos empleados en los capítulos 4 y 5 son equivalentes si se considera únicamente difusión de especies en la fase orgánica en el primer modelo. Sin embargo, el modelo del capítulo 5 permite comprender mejor los fenómenos de saturación observados. Se puede decir que la combinación de ambos modelos proporciona así una mejor descripción de los resultados experimentales.

Por otra parte, la posible separación del indio de otros cationes metálicos en igual concentración en el medio de estudio puede plantearse si se atiende a las propiedades de los procesos de distribución en sistemas de extracción convencionales. De aquí surge la necesidad de conocer y caracterizar estos sistemas.

En el caso del proceso de extracción de In(III) con ADOGEN 364 se encontró que éste se explicaba satisfactoriamente por la participación conjunta de tres especies en la fase orgánica, $(ADGHCl)InCl_3$, $(ADGHCl)_2InCl_3$ y $((ADGHCl)_2)_2InCl_3$, directamente relacionadas

con el grado de polimerización del extractante. Un modelo de asociación de tipo monómero-dímero para ADOGEN fué postulado.

Es recomendable que para proseguir con el estudio sistemático del transporte aquí descrito se realicen experiencias que permitan evaluar las características de selectividad del proceso, sobre todo en condiciones donde las concentraciones relativas de los diferentes metales sean muy diferentes.

**Apéndice 1 CALIBRACIÓN
DEL ELECTRODO DE VIDRIO**

El método más común de medir la concentración de H^+ es potenciométricamente con el electrodo de vidrio. Aunque el electrodo responde en principio a la actividad, puede calibrarse con concentraciones conocidas si se guardan las precauciones necesarias para mantener constantes los coeficientes de actividad de las especies. Esto puede realizarse empleando un medio de fuerza iónica constante. La ecuación (A1.1) relaciona el potencial medido con la concentración de ión H^+ en la disolución:

$$E = E'_0 + Q \log [H^+] + E'_j \quad (A1.1)$$

en donde, E'_0 es el potencial estándar, que incluye al potencial de referencia, la parte de los coeficientes de actividad y el potencial de unión líquida que son independientes de la acidez, $Q = \ln(10)RT/nF = 59.15 \text{ mV}$ a 25°C y $E'_j = j_H[H^+] + j_{OH}[OH^-]$ es la parte dependiente de la acidez de los coeficientes de actividad y el potencial de unión líquida (1). Las constantes j_H y j_{OH} son características del medio iónico.

Uno de las mayores dificultades en la medición de pH ($\text{pH} = -\log [H^+]$ (en términos de concentración); $\text{pH} = -\log \{H^+\}$ (en términos de actividad)) es la dificultad en obtener el valor correcto de E'_0 . El método que parece ser más exacto para determinar E'_0 es el denominado una titulación- E'_0 (ver abajo). Deben determinarse primero, sin embargo, los valores de j_H y j_{OH} .

El valor de j_H puede determinarse titulado una cantidad conocida de un ácido fuerte un poco concentrado con una base fuerte. Las concentraciones del ácido y de la base deben ser conocidas. La base se añade poco a poco y se mide el potencial y el volumen agregado después de cada adición de titulante. Un gráfico de $E - Q \log [H^+]$ contra $[H^+]$ da j_H como el valor de la pendiente y E'_0 como la intersección con el eje de ordenadas (2); j_{OH} se calcula de manera similar a partir de puntos de la titulación tomados después del punto de equivalencia.

Cuando j_H ha sido determinado, E'_0 se determina preferiblemente por titulación de una disolución más diluida de ácido fuerte ($C_{HA} = 0.01 - 0.001 \text{ M}$) con el objeto de minimizar el efecto de una corrección por el término j_H . Para cada titulación, pueden calcularse varios valores de E'_0 empleando la ecuación (A1.1) y el valor de E'_0 que se utilizará será el promedio de ellos. Normalmente, una titulación- E'_0 se realiza en un recipiente aparte, antes de la titulación de la muestra problema en otro recipiente. Un pequeño cambio en E'_0 (del orden de unas pocas decenas de milivolts) puede ocurrir cuando el electrodo se transfiere de una disolución a la otra. Esta fuente de error puede eliminarse realizando la titulación- E'_0 antes de añadir la muestra problema al recipiente donde se ha efectuado la titulación- E'_0 . Este

procedimiento, claro, consume tiempo y se emplea solamente cuando se requiere de una gran exactitud en la determinación de E'_0 .

LA FUNCIÓN DE GRAN

La principal ventaja de la función de Gran es que no es necesario calcular $[H^+]$ a partir de los datos medidos empleando la ecuación (A1.1). Cuando el valor de E'_j es despreciable es posible graficar, por ejemplo, $(V_0 + V)10^{(E-k)/Q}$ (esto es, $(V_0 + V) \times$ constante $\times [H^+]$) en lugar de $(V_0 + V)[H^+]$ contra V , donde k es una constante que se escoge arbitrariamente. Esto es una indudable ventaja ya que aunque es fácil medir E con buena precisión es muy difícil medir E'_0 exactamente.

En los casos en que el valor de E'_j no es despreciable, las gráficas de Gran muestran una curvatura apreciable. Una forma de obtener valores que sean proporcionales a $[H^+]$ aunque el valor de E'_0 sea desconocido, es por iteración. Un valor aproximado del volumen de equivalencia V_e se calcula primero empleando $E'_j=0$. Subsecuentemente, E'_j se calcula a partir de j_H y valores de $[H^+]$ obtenidos del valor aproximado de V_e . Los valores correctos de $[H^+]$ pueden entonces calcularse para cada par de datos ($E-E'_j$, V). Rara vez es necesario repetir la iteración.

En la parte experimental se observó que trabajando de manera cuidadosa, esto es, introduciendo previamente el electrodo en la disolución de trabajo, realizando la titulación- E'_0 en el mismo recipiente y permitiendo al sistema estabilizarse, las gráficas de Gran obtenidas eran lineales. De esta forma el valor de E'_0 se pudo calcular para cada punto de la titulación (en la región ácida) con la ecuación:

$$E'_0 = E - Q \log \frac{C_{OH}(V_e - V)}{V_0 + V} \quad (A1.2)$$

y el valor de E'_0 que se empleó fué el promedio de los valores obtenidos.

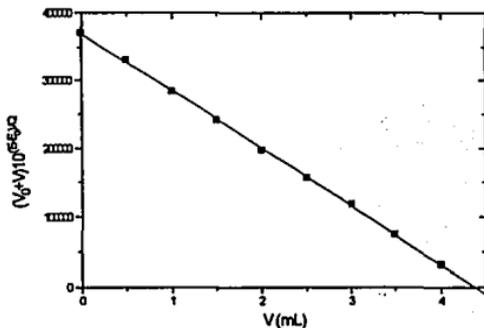


Figura A1.1 Gráfica tipo de una titulación- E'_0 NaCl 2.2M., $r^2=0.9996$

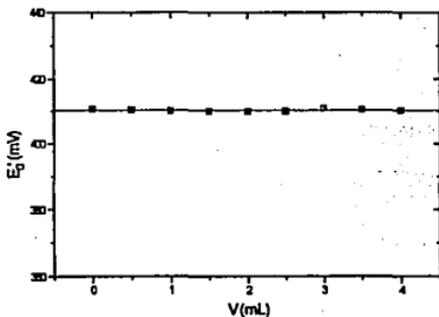


Figura A2.2 Determinación del valor de E'_0 a partir de la aplicación de la ecuación A1.2 a los datos de la figura A1.1.

REFERENCIAS

- 1) Pehrsson, L., Ingman, F. y Johansson, A., *Talanta*, **23**, 769 (1976).
- 2) Biedermann, G. y Sillén, L.G., *Arkiv Kemi*, **5**, 425 (1953).

Apéndice 2 REGRESIÓN MULTIPARAMÉTRICA

Con el fin de ilustrar la manera en que se realiza el cálculo de constantes de equilibrio al emplear el programa LETAGROP, a continuación se procederá a efectuar un ejercicio de simulación numérica del tipo de los estudiados en el trabajo con ayuda de una hoja de cálculo. Este ejercicio pretende que el lector no versado con este tipo de técnicas disponga de una mejor comprensión de ellas. Así mismo se proporciona información respecto a algunas de las características de los programas computacionales que se emplean con estos fines y las características del que aquí se utiliza.

SIMULACIÓN

Teoría

Se considera que la reacción siguiente es responsable de la extracción de un ácido HA entre la fase acuosa y una amina disuelta en la fase orgánica:



en donde la barra denota especies en la fase orgánica. La constante de formación del equilibrio (A2.1), K_{mmm} , queda expresada por la relación:

$$K_{mmm} = \frac{[(R_3NHA)_m]}{[R_3N]^m [H^+]^m [A^-]^m} \quad (\text{A2.2})$$

De acuerdo con la definición de Z:

$$Z = \frac{[HA]}{[R_3N]_{tot}} = \frac{\sum [m(R_3NHA)_m]}{[R_3N] + \sum [m(R_3NHA)_m]} \quad (\text{A2.3})$$

y al considerar la ecuación (A2.2):

$$Z = \frac{\sum m K_{mmm} [R_3N]^m [H^+]^m [A^-]^m}{[R_3N] + \sum m K_{mmm} [R_3N]^m [H^+]^m [A^-]^m} \quad (\text{A2.4})$$

Si sólo se consideran especies con $m=1$ y $m=n$ (presencia de un monómero y un agregado), la expresión anterior puede reescribirse como:

$$Z = \frac{K_{111} [H^+] [A^-] [R_3N] + nK_{nnn} [H^+]^n [A^-]^n [R_3N]^n}{[R_3N] + K_{111} [H^+] [A^-] [R_3N] + nK_{nnn} [H^+]^n [A^-]^n [R_3N]^n} \quad (A2.5)$$

De esta forma Z es el número de moles de HA por mol de R_3N extraído en la forma de R_3NHA y $(R_3NHA)_n$ en la fase orgánica.

Para generar la base de datos $Z=f(\text{pH})$ se realizará un balance de materia del componente R_3N :

$$[R_3N]_{\text{tot}} = [R_3N] + [R_3NHA] + n[(R_3NHA)_n] \quad (A2.6)$$

al combinar esta expresión con la ecuación A2.2, reorganizar y considerar $[H^+] = [A^-]$, la expresión que resulta es:

$$(nK_{nnn} [H^+]^{2n}) [R_3N]^n + (1 + K_{111} [H^+]^2) [R_3N] - [R_3N]_{\text{tot}} = 0 \quad (A2.7)$$

Se observa que para un valor dado de $[H^+]$ y a valores constantes de K_{111} , K_{nnn} y $[R_3N]_{\text{tot}}$, se obtiene una ecuación de grado n que puede resolverse por métodos numéricos del tipo Newton-Raphson. En estas condiciones es posible determinar $[R_3N]$ y evaluar Z de

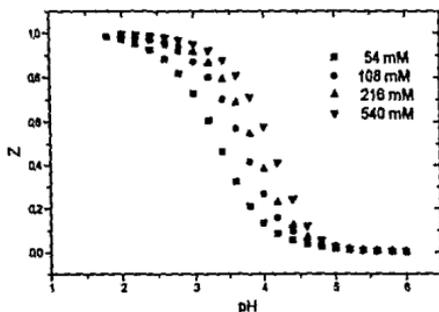


Figura A2. 1 Simulación del fenómeno de asociación de una amina según el modelo monómero-trímero. $\log K_{111} = 3.1509$, $\log K_{111} = 12.2656$.

acuerdo con la ecuación (A2.5). Al mantener constantes los valores de K_{111} y K_{nnn} y modificar $[R_3N]_{\text{tot}}$ pueden obtenerse gráficos de $Z=f(\text{pH})$ para diferente concentración total de amina. Posteriormente pueden proponerse otros modelos de asociación y valores de constantes de equilibrio para obtener representaciones gráficas

$Z=f(\text{pH})$ que pueden ser comparadas. En la figura A2.1 se representa la simulación de la asociación de la amina que sigue un patrón de agregación del tipo monómero-trímero a diferente concentración de amina total. Se observa que las diversas curvas no se superponen debido a la formación de dichos agregados (verificar que en el caso de existir sólo especies monoméricas la ecuación (A2.5) se vuelve independiente de la concentración de amina total).

Determinación de constantes de equilibrio

El programa de regresión multiparamétrica realiza la determinación de las constantes de asociación K_{mmm} a partir de los gráficos $Z=f(\text{pH})$ de la siguiente forma:

Primero se asume un cierto modelo químico (diferentes valores de m) del equilibrio global de agregación, ecuación (A2.1). Los valores de m y los valores iniciales de K_{mmm} son propuestos por el operador con base en datos reportados anteriormente en la literatura, de datos obtenidos experimentalmente con algún método instrumental de análisis o cualquier método accesible.

A continuación, para cada punto experimental de la curva de titulación $Z=f(\text{pH})$ puede establecerse el siguiente sistema de ecuaciones de balances de materia:

$$\begin{aligned} [R_3N]_{\text{tot}} &= [R_3N] + \sum m [R_3NHA]_m = [R_3N] + \sum m K_{mmm} [R_3N]^m [H^+]^m [A^-]^m \\ [H^+]_{\text{tot}} &= [H^+] + \sum m [R_3NHA]_m = [H^+] + \sum m K_{mmm} [R_3N]^m [H^+]^m [A^-]^m \\ [A^-]_{\text{tot}} &= [A^-] + \sum m [R_3NHA]_m = [A^-] + \sum m K_{mmm} [R_3N]^m [H^+]^m [A^-]^m \end{aligned} \quad (\text{A2.8})$$

La resolución de este sistema de ecuaciones requiere de la estimación del conjunto de constantes K_{mmm} y del conocimiento de la concentración analítica de todas las especies químicas involucradas. A partir de los valores de m , K_{mmm} , $[R_3N]_{\text{tot}}$, $[H^+]_{\text{tot}}$ y $[A^-]_{\text{tot}}$, el programa puede calcular Z a partir de la ecuación (A2.4) y resolver el conjunto de ecuaciones de balances de materia (A2.8). El valor calculado de Z se compara con el valor experimental y el programa asume un nuevo valor de constantes K_{mmm} hasta que la función suma de residuales al cuadrado, U , definida por:

$$U = \sum_{Np} (Z_{\text{calc}} - Z_{\text{exp}})^2 \quad (\text{A2.9})$$

alcance un valor mínimo. En la ecuación (A2.9), Z_{calc} es el número de moles de protones por mol de amina calculado por el programa asumiendo un determinado modelo químico con sus

respectivos valores de constantes K_{mmm} ; Z_{exp} es el número medio de protones determinado experimentalmente y N_p es el número de puntos tomados en el análisis de regresión. Adicionalmente, el programa proporciona el valor de la desviación estándar sobre el valor de las constantes de equilibrio calculadas:

$$\sigma(Z) = (U^{1/2} / (N_p - N_k)) \quad (A2.10)$$

en donde N_k es el número de constantes de equilibrio K_{mmm} calculadas considerando el modelo químico propuesto. La incertidumbre en el valor de las constantes está dada por $\pm 3\sigma$ ($\log K_{mmm}$) excepto cuando $\sigma(K) > 0.2 \log K_{mmm}$. En este caso, el mejor valor de K_{mmm} y su valor máximo $\log(K_{mmm} + 3\sigma)$ se reporta.

De esta forma pueden evaluarse ahora diferentes modelos químicos (otros valores de m y K_{mmm}) o añadirse nuevas especies a las ya propuestas y evaluar U . El modelo que presente el valor mínimo de U , y sea químicamente consistente, será el que mejor describa a los resultados experimentales obtenidos.

Al analizarse los datos generados por la hoja de cálculo con el programa LETAGROP-ZETA considerando un modelo teórico de asociación (1,1,1), (3,3,3) se obtuvieron los datos mostrados en la tabla A2.1. Se observa que para el modelo de regresión (1,1,1), (3,3,3) el programa reporta el mejor valor de $U(Z)$ y el valor de las constantes de equilibrio calculadas concuerda perfectamente con los valores teóricos.

Tabla A2.1. Análisis de los datos generados por la hoja de cálculo. Modelo teórico (1,1,1) (3,3,3)

$$\log K_{111} = 3.1509, \log K_{333} = 12.2656$$

Modelo de regresión	$\log K_{mmm}$	$U(Z)$	$\sigma(Z)$
(1,1,1)	2.8116±0.1344	0.459662E-02	0.00914
(2,2,2)	7.8674±0.0460		
(1,1,1)	3.1502±0.0013	0.841610E-05	0.00039
(3,3,3)	12.2643±0.0001		

(1,1,1)	3.2464±0.0188	0.288656E-02	0.00724
(4,4,4)	16.6968±0.0008		
(1,1,1)	3.2785±0.0308	0.911195E-02	0.01288
(6,6,6)	25.9133±0.0001		
(1,1,1)	3.2172±0.0270		
(3,3,3)	rechazada	0.488094E-03	0.09510
(6,6,6)	rechazada		
(1,1,1)	3.1448±0.0036		
(3,3,3)	12.2655±0.0005	0.601354E-04	0.00106
(4,4,4)	15.2655±0.0002		

En las figuras A2.2-A2.4 los datos generados teóricamente con la hoja de cálculo y las mejores curvas de regresión calculadas por el programa LETAGROP-ZETA se representan para diversos modelos químicos. Las líneas continuas en estas figuras representan a las curvas de regresión. Al hacer esto el algoritmo de cálculo puede verse gráficamente ya que se observa que para el modelo (1,1,1) (3,3,3) el valor de U (cuadrado de la suma de residuales) es mínimo.

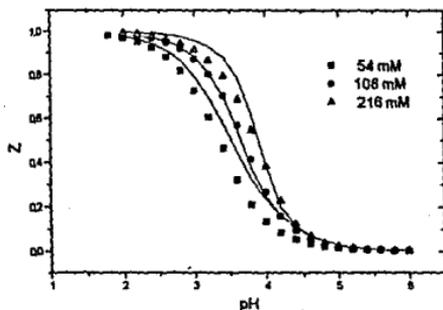


Figura A2. 2 Ajuste del programa de regresión considerando un modelo de asociación monómero-hexamero de un modelo teórico de asociación monómero-trímero. Datos de la tabla A2.1

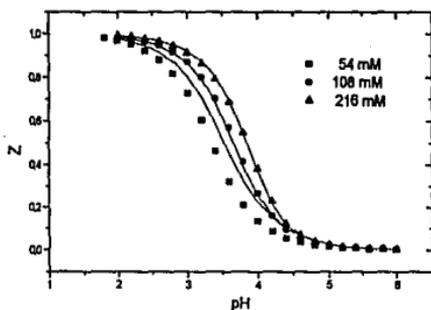


Figura A2. 3 Ajuste del programa de regresión considerando un modelo de asociación monómero-tetramero de un modelo teórico de asociación monómero-trímero. Datos de la tabla A2.1

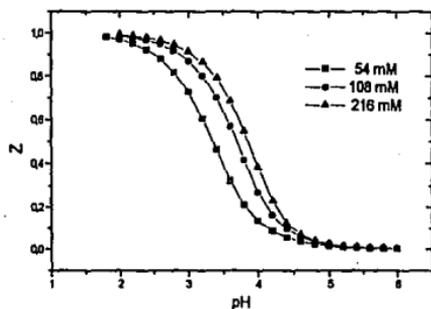


Figura A2. 4 Ajuste del programa de regresión considerando un modelo de asociación monómero-trímero de un modelo teórico de asociación monómero-trímero. Datos de la tabla A2.1

ELUCIDACIÓN DE LAS PARTES DE UN PROGRAMA DE REGRESIÓN (1)

Como puede observarse del ejercicio anterior, un programa de regresión multiparamétrica debe disponer de cierto tipo de información (mediciones de datos experimentales, modelos químicos, estimación de valores de constantes, etc.) para efectuar una serie de tareas (cálculo de concentraciones libres, determinación de la función U , cálculo de incertidumbres, etc.) que lo lleven a cumplir con su objetivo. En general, los programas que se emplean para el análisis del equilibrio químico tienen varias partes en común. En lo sucesivo, estas partes serán llamadas bloques. La división de un programa en bloques es de gran ayuda para entender la anatomía del programa. 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 verificados 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 constituye 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 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 con base en 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 equilibrios 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) **SUBROUTINAS ADICIONALES.** Este bloque contiene varias subrutinas matemáticas como cálculo de matrices, etc.
- (12) **SALIDA.** Aquí se muestran o imprimen los parámetros estimados así como tablas de los varios tipos de información.

ESTRUCTURA DEL PROGRAMA LETAGROP-ZETA

Modelo químico: $A_p B_q$

ENTRADA:

Variables independientes: B, log a.

Variables dependientes: Z, η

La composición p, q, para cada especie debe especificarse.

CUADRADO DE LA SUMA

DE RESIDUALES: $\Sigma(Z_{exp} - Z_{calc} + \delta Z)_i^2$, $\Sigma((Z_{exp} - Z_{calc} + \delta Z)B_{tot})_i^2$,
 $\Sigma((Z_{exp} - Z_{calc} + \delta Z)/Z_{calc})_i^2$, $\Sigma(\eta_{exp} - \eta_{calc} + \delta \eta)_i^2$,
 $\Sigma((\eta_{exp} - \eta_{calc} + \delta \eta)B_{tot})_i^2$, $\Sigma((\eta_{exp} - \eta_{calc} + \delta \eta)/\eta_{calc})_i^2$,

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 twist-matrix.

- BONDAD DE AJUSTE:** No se efectúa. $\sigma(Z)$, $U(Z)$, $\sigma(\eta)$, $U(\eta)$, 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: β_{pq} o $\log \beta_{pq}$ con $\sigma(\beta_{pq})$ o $\sigma(\log \beta_{pq})$. 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, $\log a$, B , Z , η
- Referencias: Programa: (2)
Aplicaciones típicas: (3, 4)

ESTRUCTURA DEL PROGRAMA LETAGROP-DISTR

Modelo químico: $M_p L_q H_r X_s$. 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, $1(\text{org})$ o $0(\text{ac})$ debe especificarse para las especies presentes en cada fase. $r_v = V_o/V_{ac}$ es constante para cada grupo de datos (5) o varía para cada punto experimental (6). λ' = corrección por diferencia de absorción de radiación en los dos líquidos. τ = corrección por auto-amortiguamiento (self-quenching).

CUADRADO DE LA SUMA

DE RESIDUALES: $\Sigma(\log D_{\text{exp}} - \log D_{\text{calc}})_i^2$, $\Sigma(D_{\text{exp}}/D_{\text{calc}})_i^2$, $\Sigma(D_{\text{calc}}/D_{\text{exp}} - 1)_i^2$,
 $\Sigma(\log H_{\text{calc}} - \log H_{\text{exp}})_i^2$, $\Sigma(H_{\text{exp}}/H_{\text{calc}})_i^2$, $\Sigma(H_{\text{exp}} - H_{\text{calc}})_i^2$.

H es el exceso de protones experimental o calculado.

$$H_{\text{calc}} = h + \Sigma r \left[M_p L_q H_r X_s \right]_{\text{org}} r_v + \Sigma r \left[M_p L_q H_r X_s \right]_{\text{ac}}$$

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 twist-matrix.

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: β_{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 , λ , $\log I$, D o $\log D$, etc. En vez de D , pueden imprimirse I_0 e I_{∞} .

Referencias: Programa: (5)

Aplicaciones típicas: (6, 7)

REFERENCIAS

- 1) Meloun, M., Havel, J. y Hogfeldt, E. Computation of Solution Equilibria: A Guide to Methods in Potentiometry, Extraction, and Spectrophotometry. Ellis Horwood Limited Publishers. England, 1988.
- 2) Warnqvist, B. Z+ETA (LETAGROP). Mimemograph. Dept. of Inorganic Chemistry. The Royal Institute of Technology, Stockholm (1969).
- 3) Muñoz, M., Fernández, A. y Valiente, M., *Química Analítica*, **7**(4), 415 (1988).
- 4) Muhammed, M.A., *Chem. Scripta*, **8**(5), 229 (1975).
- 5) Liem, D.H., *Acta Chem. Scand.*, **25**, 1521 (1971).
- 6) Liem, D.H., Proc.Int.Solv.Extr.Conf. ISEC 80. Liege, Belgium. 80-142 (1980).
- 7) Olazabal, M., Zapatero, M., Elizalde, M. y Castresana, J., *Solv.Extr.Ion Exch.*, **19**(1), 19 (1992).

**Apéndice 3 COMPLEJOS
HIDRÓXIDO Y CLORURO DE
 In^{3+}**

En esta sección se mostrarán los gráficos de distribución de especies de indio con los complejantes hidróxido y cloruro. Esto con el objeto de demostrar que en los medios de estudio (HCl 2.2, 3 y 4 M) las especies polinucleares de indio con los iones hidróxido así como los complejos mixtos de indio con hidróxido y cloruro no son predominantes. Cabe mencionar que no se encontraron valores de constantes reportadas de complejos polinucleares de indio con el ion cloruro.

Los valores de constantes globales de formación que se emplearon en los cálculos se reportan a continuación:

In^{3+}	OH^-	Cl^-	$\log \beta$ (ref)	μ
1	1		9.9 (1)	1.0
1	2		19.8 (1)	1.0
1	3		29.5 (1)	0.0
1	4		33.8 (1)	0.0
2	2		23.2 (1)	1.0
4	4		47.8 (1)	0.5
4	6		43.1 (1)	1.0
1		1	2.58 (2)	3.0
1		2	3.84 (2)	3.0
1		3	4.20 (2)	3.0
1	1	1	12.88*	
2	1	1	14.48*	3.0

* Estos valores se calcularon a partir de los datos $\text{InOHCl} / \text{InCl} \cdot \text{OH}$ con $\log \beta = 10.3$ y

$\text{In}_2\text{OHCl} / \text{InOHCl} \cdot \text{In}$ con $\log \beta = 1.6$ reportados en (2) y el valor de constante de InCl que se indica en la tabla.

REFERENCIAS

- (1) Martell, A.E. y Smith, R.M. Critical Stability Constants. Vol. 6. Second Supplement. Plenum Press, NY, 1989.
- (2) Kotrly, S. y Sucha, L. Handbook of Chemical Equilibria in Analytical Chemistry. John Wiley & Sons. U.S.A. 1985.

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

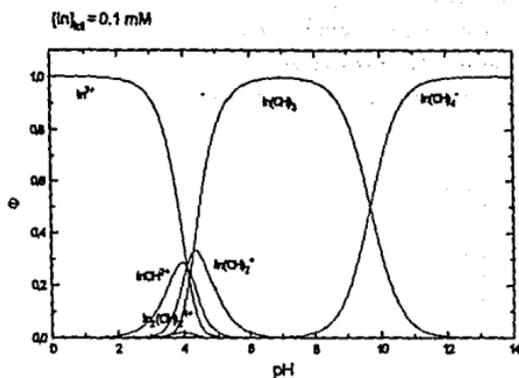


Figura A3.1 Predominancia de los complejos hidróxido del In(III) en función del pH .

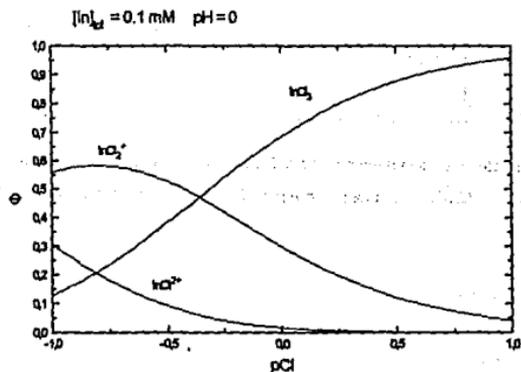


Figura A3.2 Predominancia de los complejos cloruro del In(III) en función de la concentración de Cl^- y a $\text{pH}=0$.

**Apéndice 4 TRANSPORTE
PASIVO Y ACTIVO**

TRANSPORTE PASIVO

El potencial electroquímico de una especie k en una fase dada se expresa por la relación:

$$\overline{\mu}_k = \overline{\mu}_{k0} + RT \ln C_k + z_k F \psi \quad (\text{A4.1})$$

donde $\overline{\mu}_{k0}$ es una constante de valor no medible e igual al potencial electroquímico de la especie k cuando su concentración es 1 M y el potencial eléctrico de la disolución, ψ , es igual a cero (estado de referencia). R es la constante de los gases, T la temperatura absoluta, z_k la carga de la especie k y F la constante de Faraday.

Cuando el soluto no tiene carga ($z_k=0$) o el potencial eléctrico es nulo, el término $z_k F \psi$ se hace igual a cero. En estas condiciones:

$$\overline{\mu}_k = \overline{\mu}_{k0} + RT \ln C_k = \mu_k \quad (\text{A4.2})$$

donde μ_k es el potencial químico de la especie k .

El criterio de energía libre de Gibbs permite afirmar que el movimiento de un soluto k desde un compartimento "1" a un compartimento "2" sólo puede ser considerado pasivo si se cumple que:

$$\overline{\mu}_{k1} > \overline{\mu}_{k2} \quad (\text{A4.3})$$

$$\text{o} \quad \overline{\mu}_{k0} + RT \ln C_{k1} + z_k F \psi_1 > \overline{\mu}_{k0} + RT \ln C_{k2} + z_k F \psi_2 \quad (\text{A4.4})$$

donde los subíndices indican el compartimento.

El movimiento pasivo cesa cuando la energía libre de Gibbs del soluto en ambos compartimentos se iguala. En consecuencia, la distribución final de un soluto k sometido a transporte pasivo deberá satisfacer la siguiente igualdad:

$$RT \ln C_{k1} + z_k F \psi_1 = RT \ln C_{k2} + z_k F \psi_2 \quad (\text{A4.5})$$

Si el soluto no posee carga eléctrica o el potencial eléctrico de los dos compartimentos es igual, se verificará transporte pasivo si:

$$C_{k1} > C_{k2} \quad (\text{A4.6})$$

proceso que cesará cuando se alcance el equilibrio y

$$C_{k1} = C_{k2} \quad (\text{A4.7})$$

TRANSPORTE ACTIVO

Se dice que el paso de un soluto a través de una membrana se realiza por transporte activo cuando se demuestra que hubo una transferencia neta de un soluto k desde un compartimento "1" donde el soluto tiene un determinado potencial electroquímico a un compartimento "2" donde el potencial electroquímico del soluto k es mayor. Esto es:

$$\overline{\mu_{k1}} < \overline{\mu_{k2}} \quad (\text{A4.8})$$

El potencial electroquímico puede expresarse también de la forma:

$$\overline{\mu_k} = \overline{\mu_{k0}} + RT \ln \alpha \quad (\text{A4.9})$$

en donde
$$\alpha = C_k e^{\frac{z_k F \psi}{RT}}$$

Por lo que la desigualdad (A4.8) implica que

$$\alpha_1 < \alpha_2 \quad (\text{A4.10})$$

Dividiendo ambos miembros de la ecuación (A4.10) por $e^{\frac{z_k F \psi}{RT}}$ es evidente que habrá transporte activo desde el compartimento "1" al "2" cuando se demuestra transferencia neta de materia en condiciones en que:

$$C_{k1} e^{\frac{z_k F(\psi_1 - \psi_2)}{RT}} < C_{k2} \quad (\text{A4.11})$$

En ausencia de potencial de membrana o de carga eléctrica del soluto transportado, la ecuación anterior se reduce a:

$$C_{k1} < C_{k2} \quad (\text{A4.12})$$

La definición de transporte activo implica que tal proceso puede engendrar diferencias de potencial electroquímico entre dos compartimentos, hecho que proporciona un segundo criterio para comprobar que un soluto es sometido a transporte activo. En efecto, cuando entre dos compartimentos hay una diferencia de potencial electroquímico para un soluto ni consumido ni producido en ellos y éste es capaz de migrar a través de la membrana que los separa, necesariamente debe haber transporte activo del soluto desde el compartimento de menor al de mayor potencial electroquímico.

Fuentes de energía del transporte activo

El transporte activo es un proceso que implica un incremento de la energía libre de Gibbs del soluto transportado (ΔG_t), cuyo valor por mol de soluto es igual a la diferencia de potencial electroquímico entre ambos compartimentos

$$\Delta G_t = \overline{\mu}_{t2} - \overline{\mu}_{t1} = RT \ln \frac{C_{t2}}{C_{t1}} + z_t F(\psi_2 - \psi_1) \quad (\text{A4.13})$$

Dado que un proceso que implica variación de energía libre positiva ($\Delta G_t > 0$) no se verifica espontáneamente, la transferencia de un soluto por transporte activo sólo tendrá lugar si se asocia a otro proceso que implique disminución de energía libre de Gibbs ($\Delta G_e < 0$). El cambio global de energía de Gibbs será menor que cero, es decir

$$n\Delta G_t + \Delta G_e < 0 \quad (\text{A4.14})$$

donde n es un coeficiente estequiométrico que expresa el número de moles de soluto transferidos por mol de sustancia transformada en el proceso que aporta el componente ΔG_e .

El proceso que proporciona el componente negativo de energía libre de Gibbs se suele denominar "fuente de energía" y en cualquier sistema de transporte activo está indisolublemente asociado (acoplado) al proceso de transferencia de materia. De esta manera, si no ocurre el proceso de la fuente de energía, no habrá transferencia de materia, o inversamente, si hay transferencia de materia debe necesaria y simultáneamente verificarse el proceso de la fuente de energía. Esta dependencia subsiste aún en condiciones en que la transferencia de materia se realiza a favor de una diferencia de potencial electroquímico. Conviene señalar que el acoplamiento de una reacción con energía libre de Gibbs negativa a otra con energía libre de Gibbs positiva para que esta última tenga lugar es común en bioquímica.

REFERENCIAS

Garrahan, P.J. y Rega, A.F. Transporte a través de la Membrana Celular. Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico. Departamento de Asuntos Científicos. Secretaría General de la OEA. Washington, D.C. 1977. Monografía No. 18.