

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO  
FACULTAD DE QUÍMICA**

**EXTRACCIÓN LÍQUIDO-LÍQUIDO DE Cu(II) EN PRESENCIA  
DE Fe(III) A PARTIR DE UNA SOLUCIÓN ACUOSA DE H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
EMPLEANDO EXTRACTANTES COMERCIALES (LIX 860-I Y  
LIX 84-I)**

**T E S I S  
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
Q U I M I C A  
PRESENTA  
LUCIA MORA TAMEZ**

**MÉXICO D.F.**

**2008**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

Jurado asigando:

Presidente	Prof. Josefina de Gyves Marciniak
Vocal	Prof. Luz Elena Vera Ávila
Secretario	Prof. Eduardo Rodríguez de San Miguel
1er suplente	Prof. Martha Patricia García Camacho
2°. suplente	Prof. Jacqueline Padilla Valdes

Sitio donde se desarrolló el tema:

Laboratorio 113 del Departamento de Química Analítica, Facultad de Química, UNAM.

Asesor del tema: Dra. Josefina de Gyves Marciniak \_\_\_\_\_

Sustentante: Lucía Mora Tamez \_\_\_\_\_

**Agradecimientos:**

A la Facultad de Química de la UNAM, un gran acierto en mi vida.

Al equipo de trabajo de los laboratorios 113 del Departamento de Química Analítica en la Unidad de Posgrado y 3C por acompañarme todos los días.

Y en especial:

A la Dra. Josefina deGyves Marciniak,

al Dr. Eduardo Rodríguez de San Miguel Guerrero y

al Dr. Julio César Aguilar Cordero,

por todo lo que me han enseñado, tanto académica, como profesional y personalmente, por siempre gracias.

## **Con enorme gratitud:**

A mi Madre, por darme absolutamente todo lo que soy,  
a mi amada Hermana, por haberlo sido todo conmigo siempre,  
a mi Padre por haberme dado este espíritu,  
y a mi Hermanito, por ser una gran estrella en mi vida.

A mi tío Fernando, por su gran ejemplo y cariño inmesurable,  
a la familia Tamez Zaragoza, por ser mi segundo hogar,  
en especial a Adrian y Rodrigo, mis queridos hermanos,  
a todos y cada uno de mis tíos, primos y sobrinos  
que forman parte de mi hermosa familia  
y que sin duda ha contribuído en todo lo que soy.

A mis muy queridas amigas Maya y Mónica, porque sé que siempre podré contar con ustedes,  
a mis entrañables amigos Gabriel, Daniel, Rodrigo, Vladimir y Guti por todo lo que me han  
enseñado a lo largo estos tantos años de amistad,  
a mis amigas Brenda y Carla por una nueva amistad que empieza,  
a mis amigos Iván y Edgar por los buenos momentos compartidos,  
y a mi querido amigo Marco, por su siempre tan interesante intercambio de ideas.

A Marylú Anzures por enseñarme el camino.

A Ana Montero por su tan inspiradora persona.

A Lucía Vargas Saavedra (✝) por todo el cariño y dedicación que me otorgó,  
ya que sin ella jamás estaría donde estoy.

A TODOS GRACIAS.

# Contenido

<b>1. Introducción</b> .....	11
<b>2. Antecedentes</b> .....	13
<b>2.1. La hidrometalurgia a través de la historia</b> .....	13
<b>2.2. La historia del cobre</b> .....	15
<b>2.3. El cobre: un elemento metálico</b> .....	18
<b>2.4. El cobre en México</b> .....	18
<b>2.5. Procesos de producción del cobre</b> .....	18
<b>2.6. Extracción por disolventes</b> .....	18
2.6.1. Extractantes quelatantes .....	19
2.6.2. Proceso de extracción por disolventes .....	19
2.6.3. Aspectos cinéticos de la extracción .....	20
2.6.3.1. Mecanismos participantes .....	22
2.6.3.2. Influencia de la agitación .....	22
2.6.3.3. Generalizaciones respecto a la velocidad de extracción .....	22
2.6.4. Solventes orgánicos utilizados en extracción líquido-líquido ....	23
2.6.5. Equipo .....	24
<b>2.7. Instrumentación: espectrofotometría de absorción atómica</b> .....	25
2.7.1. Nomenclatura de espectrofotometría atómica .....	25
2.7.2. El átomo y la espectrofotometría atómica .....	26
2.7.3. Proceso de absorción atómica .....	26
2.7.3.1. Ley de Beer-Lambert .....	27
2.7.4. Factores que afectan la atomización/ionización .....	28
2.7.4.1. ¿Átomos o iones? .....	28
2.7.4.2. Muestras líquidas .....	28
2.7.4.3. Aislamiento de los átomos o iones de las muestras: llama .....	30
2.7.4.4. Metodología de absorción atómica .....	30
2.7.5. Fuente de luz de un espectrofotómetro de absorción atómica ...	31
2.7.6. Sistemas para compensar la absorción de fondo .....	32
<b>3. Fundamentos teóricos</b> .....	34
<b>3.1. Terminología fundamental</b> .....	34
<b>3.2. Equilibrio de reparto. Ley de reparto de Nernst</b> .....	35
<b>3.3. Extracción simple</b> .....	36
<b>3.4. Extracciones sucesivas</b> .....	37
3.4.1. Relación entre la fracción total extraída y el número de	

	extracciones sucesivas realizadas .....	38
<b>3.5.</b>	<b>Distribución de un soluto entre dos disolventes no miscibles .....</b>	<b>39</b>
3.5.1.	Cociente de distribución .....	39
3.5.2.	Distribución de un ácido molecular monoprótico (HA) .....	41
3.5.3.	Dependencia del cociente de distribución de $D_{HA}$ con el pH .....	42
3.5.4.	$pH_{0.5}$ ó $pH_{1/2}$ .....	45
3.5.6.	Dependencia de la fracción extraída de un ácido molecular con el pH .....	45
3.5.7.	Relación entre el pH y la fracción extraída .....	46
<b>3.6.</b>	<b>Principio de la extracción de quelatos metálicos .....</b>	<b>47</b>
3.6.1.	Modelo fundamental de la extracción de los quelatos metálicos .....	48
<b>4.</b>	<b>Procedimientos experimentales .....</b>	<b>54</b>
<b>4.1.</b>	<b>Reactivos .....</b>	<b>55</b>
4.1.1.	Soluciones de $H_2SO_4$ .....	55
4.1.2.	Soluciones de Cu(II) y Fe(III) .....	55
4.1.3.	Soluciones de LIX 84-I y LIX 860-I .....	55
4.1.4.	Buffer de ácido fórmico/formiato pH=3.3 y pH=3.6 .....	55
4.1.5.	Estándares de Cu(II) y Fe(III) .....	55
<b>4.2.</b>	<b>Procedimiento General .....</b>	<b>56</b>
4.2.1.	Temperatura .....	56
4.2.2.	Relación de fases orgánica y acuosa .....	56
4.2.3.	Tiempo de contacto y separación .....	56
4.2.4.	Agitación .....	56
<b>4.3.</b>	<b>Rendimiento de extracción de Cu(II) en función del tiempo de agitación y del pH .....</b>	<b>57</b>
4.3.1.	Tiempo óptimo de agitación para el LIX 84-I .....	57
4.3.2.	Extracción en función del pH para el LIX 84-I .....	57
4.3.3.	Tiempo óptimo de agitación para el LIX 860-I .....	57
4.3.4.	Extracción en función del pH para el LIX 860-I .....	58
4.3.5.	Despojo a pH=0 en función del pH de extracción para el LIX 84-I y el LIX 860-I .....	58
4.3.6.	Volumen .....	58
4.3.7.	Análisis de muestras .....	58
<b>4.4.</b>	<b>Determinación del efecto de la concentración del catión metálico Cu(II) en el rendimiento de extracción .....</b>	<b>59</b>
4.4.1.	Determinación del efecto de la concentración de Cu(II) en el tiempo óptimo de agitación para el proceso de extracción con el LIX 84-I y el LIX 860-I .....	59
4.4.2.	Determinación del efecto de la concentración de Cu(II) en el rendimiento de extracción para el proceso de extracción con el LIX 84-I y el LIX 860-I .....	59
4.4.3.	Volumen .....	60
4.4.4.	Análisis de muestras .....	60

<b>4.5.</b>	<b>Determinación del efecto de la concentración del extractante en el rendimiento de extracción del Cu(II)</b> .....	60
4.5.1.	Determinación del efecto de la concentración del LIX 84-I y del LIX 860-I en el tiempo óptimo de agitación para el proceso de extracción del Cu(II) .....	60
4.5.2.	Determinación del efecto de la concentración del LIX 84-I y del LIX 860-I en el rendimiento de extracción de Cu(II) .....	61
4.5.3.	Volumen .....	61
4.5.4.	Análisis de muestras .....	61
<b>4.6.</b>	<b>Rendimiento de extracción de Fe(III) en función del tiempo de agitación y del pH</b> .....	61
4.6.1.	Tiempo óptimo de agitación para el LIX 84-I .....	62
4.6.2.	Tiempo óptimo de agitación para el LIX 860-I .....	62
4.6.3.	Extracción en función del pH para el LIX 84-I y el LIX 860-I .....	62
4.6.4.	Despojo a pH=0 en función del pH de extracción para el LIX 84-I y el LIX 860-I .....	62
4.6.5.	Volumen .....	63
4.6.6.	Análisis de muestras .....	63
<b>4.7.</b>	<b>Determinación del efecto de la presencia de Fe(III) en el rendimiento de extracción del Cu(II)</b> .....	63
4.7.1.	Determinación del efecto de la presencia de Fe(III) en el rendimiento de extracción del Cu(II) a partir del LIX 84-I y del LIX 860-I en una y dos etapas de extracción .....	63
4.7.2.	Volumen .....	64
4.7.3.	Análisis de muestras .....	64
<b>5.</b>	<b>Resultados experimentales</b> .....	66
<b>5.1.</b>	<b>Curvas de calibración</b> .....	67
5.1.1.	Concentración característica .....	67
5.1.2.	Estandarización de las soluciones .....	68
<b>5.2.</b>	<b>Rendimiento de extracción de Cu(II) en función del tiempo de agitación y del pH</b> .....	70
5.2.1.	Blanco .....	70
5.2.2.	Tiempo óptimo de agitación para el LIX 84-I .....	71
5.2.3.	Extracción en función del pH para el LIX 84-I .....	71
5.2.4.	Despojo a pH=0 en función del pH de extracción para el LIX 84-I .....	71
5.2.5.	Tiempo óptimo de agitación para el LIX 860-I .....	72
5.2.6.	Extracción en función del pH para el LIX 860-I .....	73
5.2.7.	Despojo a pH=0 en función del pH de extracción para el LIX 860-I .....	73
<b>5.3.</b>	<b>Determinación del efecto de la concentración del catión metálico Cu(II) en el rendimiento de extracción</b> .....	74
5.3.1.	Tiempo óptimo de agitación y rendimiento de extracción para	

	Cu(II) 60 ppm en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pH=1.7 con el LIX 84-I 2x10 <sup>-2</sup> M .....	74
5.3.2.	Rendimiento de extracción para Cu(II) 60 ppm en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pH=2.2 con el LIX 84-I 2x10 <sup>-2</sup> M .....	75
5.3.3.	Tiempo óptimo de agitación y rendimiento de extracción para Cu(II) 1800 ppm en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pH=1.2 con el LIX 84-I 6x10 <sup>-1</sup> M .....	75
5.3.4.	Rendimiento de extracción para Cu(II) 1800 ppm en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pH=2.2 con el LIX 84-I 2x10 <sup>-2</sup> M .....	76
5.3.5.	Tiempo óptimo de agitación y rendimiento de extracción para Cu(II) 60 ppm en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pH=1.1 con el LIX 860-I 2x10 <sup>-2</sup> M ...	76
5.3.6.	Rendimiento de extracción para Cu(II) 60 ppm en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pH=1.6 con el LIX 860-I 2x10 <sup>-2</sup> M .....	77
5.3.7.	Tiempo óptimo de agitación y rendimiento de extracción para Cu(II) 1800 ppm en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pH=0.6 con el LIX 860-I 6x10 <sup>-1</sup> M .....	77
5.3.8.	Rendimiento de extracción para Cu(II) 1800 ppm en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pH=1.6 con el LIX 860-I 2x10 <sup>-2</sup> M .....	78
<b>5.4.</b>	<b>Determinación del efecto de la concentración del extractante en el rendimiento de extracción del Cu(II) .....</b>	<b>78</b>
5.4.1.	Tiempo óptimo de agitación y rendimiento de extracción para Cu(II) 60 ppm en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pH=1.7 con el LIX 84-I 1x10 <sup>-2</sup> M .....	78
5.4.2.	Rendimiento de extracción para Cu(II) 60 ppm en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pH=2.2 con el LIX 84-I 1x10 <sup>-2</sup> M .....	79
5.4.3.	Tiempo óptimo de agitación y rendimiento de extracción para Cu(II) 60 ppm en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pH=1.1 con el LIX 860-I 1x10 <sup>-2</sup> M ...	79
5.4.4.	Rendimiento de extracción para Cu(II) 60 ppm en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pH=1.6 con el LIX 860-I 1x10 <sup>-2</sup> M .....	80
5.4.5.	Tiempo óptimo de agitación y rendimiento de extracción para Cu(II) 60 ppm en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pH=1.7 con el LIX 84-I 3x10 <sup>-2</sup> M .....	80
5.4.6.	Rendimiento de extracción para Cu(II) 60 ppm en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pH=2.2 con el LIX 84-I 3x10 <sup>-2</sup> M .....	81
5.4.7.	Tiempo óptimo de agitación y rendimiento de extracción para Cu(II) 60 ppm en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pH=1.1 con el LIX 860-I 3x10 <sup>-2</sup> M ...	81
5.4.8.	Rendimiento de extracción para Cu(II) 60 ppm en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pH=1.6 con el LIX 860-I 3x10 <sup>-2</sup> M .....	82
5.4.9.	Tiempo óptimo de agitación y rendimiento de extracción para Cu(II) 60 ppm en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pH=1.7 con el LIX 84-I 4x10 <sup>-2</sup> M .....	82
5.4.10.	Rendimiento de extracción para Cu(II) 60 ppm en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pH=2.2 con el LIX 84-I 4x10 <sup>-2</sup> M .....	83
5.4.11.	Tiempo óptimo de agitación y rendimiento de extracción para Cu(II) 60 ppm en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pH=1.1 con el LIX 860-I 4x10 <sup>-2</sup> M ...	83
5.4.12.	Rendimiento de extracción para Cu(II) 60 ppm en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pH=1.6 con el LIX 860-I 4x10 <sup>-2</sup> M .....	84
<b>5.5.</b>	<b>Rendimiento de extracción de Fe(III) en función del tiempo de agitación y del pH .....</b>	<b>84</b>
5.5.1.	Blanco .....	84
5.5.2.	Tiempo óptimo de agitación para el LIX 84-I .....	85
5.5.3.	Extracción en función del pH para el LIX 84-I .....	86

5.5.4.	Despojo a pH=0 para el LIX 84-I .....	86
5.5.5.	Tiempo óptimo de agitación para el LIX 860-I .....	86
5.5.6.	Extracción en función del pH para el LIX 860-I .....	88
5.5.7.	Despojo a pH=0 para el LIX 860-I .....	88
<b>5.6.</b>	<b>Determinación del efecto de la presencia de Fe(III) en el rendimiento de extracción del Cu(II) .....</b>	<b>88</b>
5.6.1.	Blanco .....	88
5.6.2.	Esquema del procedimiento .....	89
5.6.3.	Extracción y despojo de Cu(II) y Fe(III) a partir de la mezcla Cu(II) 1800 ppm/Fe(III) 30 000 ppm en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 12 g/L con LIX 84-I 6x10 <sup>-1</sup> M .....	89
5.6.3.1.	Determinación del rendimiento de extracción y despojo de Cu(II) .....	89
5.6.3.2.	Determinación del rendimiento de extracción y despojo de Fe(III) .....	90
5.6.4.	Extracción y despojo de Cu(II) y Fe(III) a partir de la mezcla Cu(II) 1800 ppm/Fe(III) 30 000 ppm en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 12 g/L con LIX 860-I 6x10 <sup>-1</sup> M .....	90
5.6.4.1.	Determinación del rendimiento de extracción y despojo de Cu(II) .....	90
5.6.4.2.	Determinación del rendimiento de extracción y despojo de Fe(III) .....	91
<b>6.</b>	<b>Análisis de resultados .....</b>	<b>93</b>
<b>6.1.</b>	<b>Rendimiento de extracción de Cu(II) y Fe(III) en función del tiempo de agitación .....</b>	<b>94</b>
<b>6.2.</b>	<b>Rendimiento de extracción de Cu(II) en función del pH .....</b>	<b>94</b>
6.2.1.	Isotermas de extracción y despojo .....	94
6.2.2.	Determinación del valor de pH <sub>1/2</sub> .....	96
6.2.3.	Extracción de más del 99% del Cu(II) inicial .....	99
6.2.4.	Extracciones sucesivas .....	100
<b>6.3.</b>	<b>Determinación del efecto de la concentración del catión metálico Cu(II) en el rendimiento de extracción .....</b>	<b>102</b>
6.3.1.	Efecto sobre el tiempo de agitación .....	102
6.3.2.	Efecto sobre el rendimiento de extracción .....	102
<b>6.4.</b>	<b>Determinación del efecto de la concentración del extractante en el rendimiento de extracción del Cu(II) .....</b>	<b>103</b>
6.4.1.	Efecto sobre el tiempo de agitación .....	103
6.4.2.	Efecto sobre el rendimiento de extracción .....	103
6.4.2.1.	Extracción con el LIX 84-I .....	104
6.4.2.2.	Extracción con el LIX 860-I .....	105
<b>6.5.</b>	<b>Rendimiento de extracción de Fe(III) en función del tiempo de agitación y del pH .....</b>	<b>106</b>
<b>6.6.</b>	<b>Determinación del efecto de la presencia de Fe(III) en el</b>	

<b>rendimiento de extracción de Cu(II)</b> .....	106
6.6.1. Rendimiento de extracción y despojo de Cu(II) .....	107
6.6.2. Rendimiento de extracción y despojo de Fe(III) .....	107
6.6.3. Selectividad Cu(II)/Fe(III) .....	108
<b>7. Conclusiones y perspectivas</b> .....	110
<b>Referencias</b> .....	113

# Capítulo 1

## Introducción

Hoy en día los métodos de extracción se encuentran entre los más utilizados en el campo de la Química Analítica, ya que permiten realizar la transferencia de un soluto inicialmente contenido en una fase, sólida o líquida, hacia una segunda fase, constituida por un disolvente no miscible con la primera, de manera simple, rápida, fácil de poner en práctica y con un gran número de aplicaciones.

La técnica denominada como extracción líquido-líquido tiene como fundamento la distribución de un soluto entre dos disolventes no miscibles, en función de su solubilidad dentro de cada uno de ellos. Con base en esta propiedad es posible diseñar procedimientos de separación de solutos, dejando que se establezcan los equilibrios de distribución de los mismos entre las dos fases, para posteriormente separarlas mecánicamente. Su principal aplicación en la actualidad, a escala industrial, es la recuperación de cobre en procesos hidrometalúrgicos, como por ejemplo en la industria minera, donde la cantidad de Cu(II) puede tomar valores de hasta 2000 ppm (y la de Fe(III) de 45 000 ppm) [1], y en licores procedentes del tratamiento de residuos de fuentes secundarias (desechos electrónicos, cenizas procedentes de plantas térmicas, etc.), en las cuales la cantidad de Cu(II) se encuentra cerca de las 300 ppm [1].

Para poder realizar la extracción del cobre, tanto las menas obtenidas a partir de la explotación minera, como los residuos generados a partir de fuentes secundarias, dichas fuentes son lixiviadas con soluciones acuosas de ácido sulfúrico, las cuales disuelven el metal en forma de Cu(II). Estas disoluciones acuosas se conocen como licores de lixiviación. En estos casos se recurre a agentes quelatantes, que corresponden a ácidos débiles orgánicos conocidos como oximas, para llevar a cabo la extracción de esta especie metálica a partir de los licores de lixiviación generados. Estos reactivos se disuelven en disolventes orgánicos inmiscibles con el agua, formando lo que se conoce como extractante, y se distribuyen en la fase acuosa al poner ambas fases en contacto bajo agitación, coordinándose y formando un complejo neutro con el metal. Este complejo formado posee un cierto carácter hidrofóbico debido a su estructura, y es por ello que es mucho más estable en la fase orgánica que en la acuosa, lo que permite su transferencia entre ambas.

Existen dos tipos de oximas utilizadas para el proceso de extracción del cobre: las cetoximas y las salicilaldoximas complementadas con un modificador, el cual corresponde a una especie química independiente del extractante, que se agrega a este último para hacer mucho más eficiente la etapa de reextracción. Estas moléculas son muy similares en su estructura, sin embargo proporcionan diferentes ventajas y desventajas para el proceso, basadas en sus diversas propiedades. Entre ellas destacan: la selectividad Cu/Fe, cinética de extracción, separación de fases, estabilidad química y generación de crudo, entre otras.

En algunas partes del mundo, como aquí en México, las menas de baja ley de cobre poseen mucho más Fe(III) que Cu(II), de tal forma que esta especie se vuelve un gran interferente en el proceso de extracción de este último. Esto es debido en gran parte a que los agentes quelatantes utilizados extraen tanto Fe(III) como Cu(II) a valores de *pH* similares [11], y es por ello que la selectividad Cu(II)/Fe(III) de estos reactivos es de suma importancia para la optimización del proceso.

Este trabajo experimental tiene como objetivo general el establecimiento de las condiciones óptimas para la extracción selectiva de Cu(II) en solución acuosa de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, en presencia de Fe(III), empleando la cetoxima LIX 84-I y aldoxima LIX 860-I comercialmente disponibles.

También tiene como objetivos particulares la evaluación y la optimización de los parámetros fisicoquímicos (tiempo óptimo de agitación, *pH* de extracción y despojo, naturaleza y concentración del extractante y del catión metálico) del proceso de extracción y reextracción de Cu(II) de medios acuosos de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, obteniendo las isotermas de extracción y despojo correspondientes. Igualmente se busca evaluar la metodología desarrollada aplicándola a licores sintéticos de lixiviación industrial.

Debido a las propiedades inherentes a la naturaleza estructural de cada uno de los extractantes se supone que la extracción de Cu(II) con el LIX 860-I será mucho más rápida y cuantitativa que la realizada con el LIX 84-I; inversamente a lo que se piensa sucederá para el proceso de reextracción.

# Capítulo 2

## Antecedentes

### 2.1. La hidrometalurgia a través de la historia

Miles de años atrás, el hombre aprendió como construir hornos y como usar el fuego para fundir rocas y producir metales. Sin embargo, la utilización de soluciones acuosas ácidas y alcalinas para procesar las menas surgió mucho tiempo después. Las raíces de la hidrometalurgia se ubican, a través de la historia, en el periodo en el cual los alquimistas intentaron transformar metales como el fierro, o el cobre, en oro, lo que se conoce como la “transmutación de especies metálicas básicas”. Algunas de estas operaciones involucraban procesos hidrometalúrgicos.

El oro, el más noble de los metales, podía disolverse en mercurio, formando una amalgama, pero, a diferencia de la mayoría de los metales, era insoluble en cualquier tipo de ácido o solución alcalina. El descubrimiento del agua regia por el alquimista árabe Jabir Ibn Hayyan, cerca del año 800 D.C., se puede considerar como el punto de partida de la hidrometalurgia actual [2]. El agua regia (agua real) es una mezcla de HCl y HNO<sub>3</sub> que disuelve al oro metálico, y que aun se utiliza en la refinería del oro en la actualidad.

En el siglo XVI, la extracción del cobre por vía húmeda comenzó a ser de gran interés. La lixiviación de las pilas de menas de cobre se practicaba en el área de las montañas de Harz en Alemania y en la región del Río Tinto en España [2]. Durante estos procesos, la pirita (FeS), que contiene minerales de cobre sulfurados, se apilaba a la intemperie y se dejaba durante meses bajo el efecto de la lluvia y el aire, a través del cual se llevaba a cabo la oxidación y disolución del cobre. De ahí se originaba una solución que contenía sulfato de cobre, la cual se drenaba de la pila y se recolectaba en un cuenco. A partir de esta solución se hacía precipitar al cobre metálico por medio de un fragmento de hierro, proceso conocido como “cementación”. Este mismo proceso, practicado en ese entonces por los alquimistas, se utiliza hoy en día muy frecuentemente.

El nacimiento de la hidrometalurgia moderna data de 1887 cuando dos procesos muy importantes fueron inventados. El primero se refiere al proceso de cianidación para el tratamiento de menas de oro, y el segundo corresponde al proceso Bayer para la producción de alúmina [2].

El “proceso de cianidación” se basa en el efecto disolvente del cianuro acuoso sobre el oro, el cual se conocía desde 1783. En 1857, este proceso fue puesto en práctica en todos los distritos mineros del mundo y, aún así, la química que lo regía resultaba completamente obscura. El impacto de este descubrimiento fue tremendo para la historia de la hidrometalurgia; como resultado de la implantación del proceso de cianidación la

producción de oro y plata se incrementó de manera significativa durante el periodo de 1900 a 1910 [2].

El segundo proceso hidrometalúrgico más importante de esta era fue el inventado por Karl Josef Bayer para la preparación de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  puro, el cual se conoce como el “proceso Bayer”, y que fue desarrollado para satisfacer la necesidad de la industria textil, la cual utilizaba el hidróxido de aluminio como mordiente en el proceso de secado del algodón. Éste involucraba la lixiviación de la bauxita, descubierta en 1821 en un pequeño pueblo de Francia llamado Les Baux cerca de Marsella, por medio de una solución de hidróxido de sodio, la cual se encontraba por arriba de su punto de ebullición dentro de un reactor de presión [2]. Este proceso es el que se utiliza en la actualidad sin prácticamente ninguna modificación.

En 1903, el francés M. Malzac planteó el uso de amoníaco acuoso para la lixiviación de sulfatos de cobre, níquel y cobalto. Hacia los comienzos del siglo XX, la hidrometalurgia del cobre empezó a recibir una atención particular. En Chile las menas de óxidos se lixivaban a gran escala con ácido sulfúrico. En este caso los sulfuros de cobre se solubilizaban también gracias al efecto oxidante del agente  $\text{Fe}^{3+}$ , igualmente presente en las menas. En lugar de precipitar el cobre por medio del antiguo proceso de cementación, la electrodeposición era el proceso utilizado en Chile en 1912 para la obtención del cobre metálico.

En la década de los 40s se introdujo la tecnología para la producción de uranio en relación al proyecto Manhattan para la elaboración de la bomba atómica. Numerosas técnicas innovadoras comenzaron a ser utilizadas a gran escala. Algunas de ellas son, por ejemplo, el uso de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  como agente lixivante, el intercambio iónico, la extracción por disolventes, y muchos procesos para la precipitación de especies metálicas a partir de soluciones de lixiviación. Un gran número de resinas sintéticas de intercambio iónico y numerosos solventes orgánicos fueron sintetizados especialmente para su uso como extractantes. Finalmente la técnica de intercambio iónico fue reemplazada por la de extracción por solventes, y algunas plantas industriales fueron puestas en operación.

En los 60s se dio a conocer el papel de los microorganismos en el proceso de lixiviación y la lixiviación de las pilas de menas in situ empezó a practicarse de manera generalizada para la extracción del cobre. La misma técnica fue adoptada más tarde para la lixiviación de menas de oro y de bajo contenido de uranio. Durante el mismo periodo, como resultado de los reportes de la Comisión de Energía Atómica de los EU, se realizó la aplicación de reactivos orgánicos, principalmente oximas, para la extracción de cobre a partir de soluciones acuosas. Actualmente 20% del cobre se produce por medio de estas técnicas hidrometalúrgicas [2].

En el periodo de los años 70s la lixiviación a presión de los concentrados de sulfuro de zinc fue puesta en práctica de manera industrial en Canadá. Este proceso convirtió la producción de zinc en un proceso completamente hidrometalúrgico, reemplazando al proceso pirometalúrgico que solía utilizarse.

En la década de los 80s la hidrometalurgia del oro dominaba la escena. Fue durante esta época que se produjo el auge de la tecnología de extracción por solventes (SX) y del proceso de electrodeposición (EW). En el año de 1980 la aplicación SX-EW representaba alrededor del 3% de la producción mundial de cobre, aumentando al 8% en el año 1987, mientras que en los años 1994 y 2000 la producción representó cerca del 18% de la producción mundial [2].

Actualmente las técnicas hidrometalúrgicas compiten vigorosamente con los antiguos procesos pirometalúrgicos y en algunos casos hasta han llegado a reemplazarlos.

## **2.2. La historia del cobre**

El cobre es un elemento metálico que provino de las profundidades de la Tierra hace millones de años, impulsado por los procesos geológicos que esculpieron nuestro planeta, y que al llegar cerca de la superficie dio origen a diversos tipos de yacimientos. En su manifestación más evidente aparece en vetas con muy alto contenido de cobre, e incluso como cobre nativo o natural, una peculiaridad que permitió su descubrimiento por parte de sociedades primitivas cuando apenas se iniciaban en el conocimiento de los metales. Estos yacimientos son conocidos como “vetiformes”. Sin embargo, estos depósitos de cobre en estado natural o de muy alta pureza abastecieron a la humanidad durante largo tiempo y después de miles de años se agotaron.

El uso del cobre se remonta a los orígenes de la civilización hace unos 10,000 años cuando el ser humano dejó de depender de las herramientas de piedra y comenzó a usar un metal disponible en la naturaleza, manipulable, dúctil y con una resistencia hasta entonces desconocida. Todo parece indicar que la minería del cobre pudo desarrollarse entre civilizaciones avanzadas algunos milenios antes de Cristo, como las de los sumerios y de los egipcios, que fueron cunas del conocimiento [4].

Posteriormente su uso se expandió al mundo antiguo, incluidas las civilizaciones helénica y romana. Con el tiempo el cobre adquirió un gran peso específico sobre el desarrollo de la humanidad, pues su uso en combinación con el estaño permitió crear una aleación que fue determinante para la civilización, conocida como la Edad del Bronce. En algún momento de la antigüedad la minería del cobre tuvo como escenario importante a Chipre, donde fueron descubiertos importantes yacimientos de este metal. Para los romanos ese territorio era conocido como *Cyprium*, y de ahí proviene la palabra en latín *cuprum*, que a su vez da origen al nombre en español, cobre. El uso del cobre a través del tiempo está registrado en numerosos objetos y testimonios.

Durante el siglo XIX, en plena Revolución Industrial y ante el inicio de una serie de inventos relacionados con la electricidad y las telecomunicaciones, la demanda de cobre aumentó en forma vertiginosa. Se había descubierto una de sus propiedades esenciales: la conductividad. A comienzos del siglo XX la demanda mundial de cobre rondaba el medio millón de toneladas, pero la mayor parte de los yacimientos en forma de vetas que permitían acceder a un mineral de alta pureza ya habían sido explotados. Sin embargo, el desarrollo y perfeccionamiento de tecnologías permitieron obtener el cobre incluso cuando se encontraba asociado a otros elementos en concentraciones muy bajas.

## **2.3. El cobre: un elemento metálico**

El cobre, de símbolo Cu, es uno de los metales de mayor uso, de apariencia metálica y color pardo rojizo. El cobre es uno de los elementos de transición de la tabla periódica, y su número atómico es 29. Su punto de fusión es de 1,083 °C, mientras que su punto de ebullición es de unos 2,567 °C, y tiene una densidad de 8.9 g/cm<sup>3</sup>. Su masa atómica es 63.546 umas [4].

El cobre ocupa el lugar 25 en abundancia entre los elementos de la corteza terrestre. Frecuentemente se encuentra agregado con otros metales como el oro, plata, bismuto y plomo, apareciendo en pequeñas partículas en rocas, aunque se han hallado masas compactas de hasta 420 toneladas. Los minerales que contienen cobre se clasifican en dos grupos: los minerales sulfurados y los minerales oxidados. El cobre se encuentra por todo el mundo en la lava basáltica, localizándose el mayor depósito conocido en la cordillera de los Andes en Chile, bajo la forma de pórfido. Este país posee aproximadamente el 25% de las reservas mundiales conocidas de cobre y a comienzos de 1980 se convirtió en el primer país productor de este metal [4].

En la actualidad la mayor parte del cobre disponible aparece disperso en grandes áreas, mezclado con material mineralizado y con roca estéril. Estos son los yacimientos porfíricos, que sólo pudieron ser explotados cuando se desarrollaron las habilidades metalúrgicas necesarias para separar y recuperar el metal. El cobre nativo suele acompañar a sus minerales en bolsas que afloran a la superficie explotándose en minas a cielo abierto. Generalmente en la capa superior se encuentran los minerales oxidados, la cuprita (Cu<sub>2</sub>O), junto a cobre nativo en pequeñas cantidades, lo que explica su elaboración milenaria ya que el metal podía extraerse fácilmente en hornos de fosa. A continuación, por debajo del nivel freático, se encuentran las piritas (sulfuros) primarias, calcosina (CuS<sub>2</sub>) y covellina (CuS), y finalmente las secundarias calcopirita (CuFeS<sub>2</sub>) cuya explotación es más rentable que la de las anteriores. Acompañando a estos minerales se encuentran otros como la bornita (Cu<sub>5</sub>FeS<sub>4</sub>), los cobres grises y los carbonatos, azurita (Cu<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) y malaquita (Cu<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), que suelen formar masas importantes en las minas de cobre por ser la forma en la que usualmente se alteran los sulfuros.

El porcentaje de cobre presente en estos minerales es conocido por los especialistas como “ley de cobre”, y su valor es variable. Si bien es un metal menos abundante en la corteza terrestre que otros, la tecnología de obtención está muy bien desarrollada, aunque es laboriosa, debido a la pobreza de la ley de los minerales. Se considera económicamente viable aquél mineral que tenga contenidos superiores al 0.5% de cobre y muy rentable a partir del 2.5%. Entre sus propiedades se destacan [10]:

- Alta conductividad eléctrica
- Alto grado de conductividad térmica
- Excelente para proceso de maquinado
- Gran resistencia a la corrosión
- Alta capacidad de aleación metálica
- Muy buena capacidad de deformación a bajas y altas temperaturas
- Mantiene sus propiedades indefinidamente en el reciclaje
- Elemento básico para la vida animal y vegetal
- Propiedades bactericidas
- Existencia metálica en estado natural

La clave para entender el uso intensivo del cobre por parte de la humanidad está en sus propiedades básicas: es un metal manipulable en caliente y en frío, con gran resistencia a la corrosión, de un color atractivo, con una alta conductividad térmica y eléctrica, ideal para la transmisión de comunicaciones, no es magnético y es completamente reciclable. Esas propiedades son transmitidas a las aleaciones que utilizan cobre. Las dos más importantes, conocidas desde la antigüedad, son el bronce, un material de gran dureza que resulta de combinaciones con estaño, y el latón, de cobre con zinc, fácil de manipular y resistente a la corrosión.

## **2.4. El cobre en México**

La tradicional riqueza minera de México viene determinada por su historia geológica; así, los más importantes centros mineros se localizan en las zonas montañosas del norte del país. La plata, al igual que el cobre, es un recurso importante del país, que se ubica en tercer lugar en el ranking mundial con una producción de 2,151 toneladas por año [5]. México es también uno de los mayores productores de bismuto, grafito, antimonio, arsénico, barita y azufre; asimismo es un importante productor de oro, zinc, cobre y hierro. Las minas de oro de la sierra Madre occidental producen 8 toneladas por año, y la producción de cobre (décimo productor mundial) fue estimada en 318 000 toneladas para el año 2006 [6].

Grupo Minera México (GMEXICO), a través de America's Mining Corporation (AMC), se encuentra como el tercer productor de cobre (78% de su producción) más grande del mundo, segundo en el molibdeno (8%), cuarto productor más grande de plata (6%) y octavo productor de zinc (6%). Otros derivados son oro, carbón y ácido sulfúrico [6].

Minera México opera a través de subsidiarias que se agrupan en tres unidades separadas [7]. Mexicana de Unidad de Cobre que opera una mina de cobre de tajo abierto; la cual consta de la operación de 90,000 toneladas métricas por día de mineral de cobre en la Concentradora, 22,000 toneladas métricas de cobre en su Planta ESDE (Extracción por Solventes y Deposición Electrolítica), unas 300,000 toneladas métricas por año en la Fundición, unas 300,000 toneladas métricas por año en la Refinería y unas 150,000 toneladas métricas por año en la Planta de Alambrón. La segunda unidad es Mexicana de Cananea, que opera también una mina de cobre de tajo abierto que está catalogada como una de las más grandes del mundo en depósitos de mineral de cobre. Ésta opera una Concentradora con 80,000 toneladas métricas por día de cobre, y dos Plantas ESDE con una capacidad combinada de 55,000 toneladas métricas por año de cátodos. La tercera, la unidad Industrial Minera México, consiste en siete minas subterráneas localizadas en la parte central y norte de México; donde se producen zinc, cobre, plata y oro. Esta unidad incluye operaciones de proceso industrial del zinc y cobre en San Luis Potosí y cuenta con San Martín, la mina subterránea más grande de México; así como, Charcas, la mina de producción más grande de México.

Así mismo Peñoles, constituye la otra compañía minera mexicana que compete con el GMEXICO en cuanto a la producción de plata, oro, zinc, plomo y cobre. Opera la mina subterránea de plata más rica del mundo, Fresnillo, la mina subterránea de oro más rica, La

Ciénega, la mina a cielo abierto de oro más grande, La Herradura, y la mina subterránea de zinc (y cobre) más grande de México, Francisco I. Madero [8].

## 2.5. Procesos de producción del cobre

En la naturaleza los minerales de cobre aparecen mezclados con diversos tipos de materiales rocosos desprovistos de valor que constituyen la denominada ganga, de la que deben de ser separados para su explotación.

El cobre aparece vinculado en su mayor parte a minerales sulfurados, aunque también se lo encuentra asociado a minerales oxidados. Estos dos tipos de minerales requieren de procesos productivos diferentes, pero en ambos casos el punto de partida es el mismo: la extracción del material desde las minas a tajo abierto o subterráneas, lo que requiere la fragmentación y el transporte del material identificado por estudios geológicos realizados en la etapa previa de exploración. El mineral extraído pasa en primer lugar por un proceso de triturado y pulverizado, conocido como “chancado”, a partir del cual se concentra por diversos procedimientos, según sea el mineral de cobre que se esté tratando.

En el caso más común, que es el de los sulfuros, suele aplicarse el tratamiento llamado de flotación. El proceso consiste en verter la molienda sobre agua con resina de creosota (mezcla de alrededor de 200 compuestos químicos, en su mayoría hidrocarburos aromáticos) y un agente químico orgánico. Ya concentrado, el azufre se elimina por tostación en un horno, en forma de gas. Posteriormente se añade mineral de hierro para formar escorias con las impurezas, y también se favorece la fusión mediante la aportación de una cantidad suficiente de cal. Con ello se forma la nata de cobre, que en estado líquido se pasa a un convertidor en el que el hierro y el azufre que lo acompañan se oxidan, dando lugar al cobre *blister*, de color negruzco, y con una cantidad aproximada de impurezas del 2% [4]. A continuación se afina para eliminar las impurezas. Esta operación se efectúa con gran intensidad con el fin de eliminar el arsénico y el antimonio que, en muchas de sus aplicaciones, son perjudiciales aun en bajas concentraciones. Finalmente, se realiza la electroobtención o descomposición por paso de corriente eléctrica de grandes bloques de cobre *blister*, y se recoge el elemento químicamente puro (99.99% de pureza) en el cátodo [4].

En el caso de los minerales oxidados el proceso productivo implica someter el material a una solución de lixiviación, que produce soluciones de sulfato de cobre, las cuales son sometidas a un proceso de extracción con solventes y posteriormente a un sistema de electroobtención cuyo resultado final son los cátodos de cobre con 99,99% de pureza [4].

## 2.6. Extracción por disolventes

La extracción por disolvente, o extracción líquido-líquido ha sido desde hace tiempo una herramienta en Química Analítica que posee amplias aplicaciones para resolver problemas

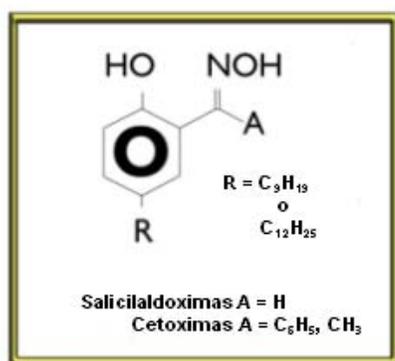
de separaciones de constituyentes cuyas estructuras químicas son muy parecidas; también se utiliza para realizar la purificación de constituyentes por separación y eliminación de impurezas, facilitando su eventual caracterización a través de este proceso. Su principal aplicación hoy en día, a escala industrial, es la recuperación de cobre en procesos hidrometalúrgicos, como por ejemplo en la industria minera, donde la cantidad de Cu(II) puede tomar valores de hasta 2000 ppm, y en licores procedentes del tratamiento de residuos de fuentes secundarias, en las cuales la cantidad de Cu(II) se encuentra cerca de las 300 ppm. Como otras aplicaciones existen la purificación de contaminantes indeseables y la transformación de la especie metálica a una especie que simplifique su eventual recuperación. Los extractantes utilizados para la recuperación de cobre tienen actualmente más de 35 años en el mercado [10].

Existen cuatro tipos de extractantes para llevar a cabo el proceso de extracción: los agentes quelatantes, los extractantes de pares iónicos, los extractantes neutros y los extractantes ácidos orgánicos. En el caso de la recuperación del metal a partir de una solución acuosa que contiene los iones Cu(II) y Fe(III), el reactivo debe extraer selectivamente al cobre de la solución acuosa. Debido a sus propiedades de selectividad los agentes quelatantes son los más adecuados para poder llevar a cabo la extracción. Éstos son en su mayoría compuestos orgánicos conocidos como hidroxioximas.

La fuerza de un extractante de cobre se basa en la capacidad de éste para desplazar el equilibrio de extracción-reextracción hacia la recuperación del cobre. En otros términos, un extractante fuerte recuperará grandes cantidades de cobre a valores de pH bajos (0 a 1), y un extractante de fuerza moderada extraerá el cobre a valores de pH un poco más altos (2 a 3) [11].

### 2.6.1. Extractantes quelatantes

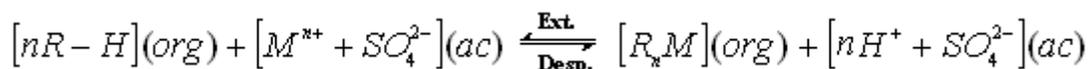
Desde que se introdujo el LIX-63 al mercado hace cerca de 35 años [10], la primera oxima propuesta para llevar a cabo la extracción de este metal, los extractantes activos utilizados para ello se dividen en dos tipos de moléculas que son sorprendentemente similares en cuanto a su estructura: las aldioximas y las cetoximas (**Figura 2.1**). Estos compuestos son moléculas orgánicas, que corresponden a ácidos débiles, los cuales se unen al metal, coordinándolo en dos posiciones diferentes. Sin embargo, no se puede decir que alguno de estos dos compuestos sea más eficiente que el otro en cuanto a la extracción de cualquier metal bajo todo tipo de condiciones. Cada uno de ellos presenta diferentes características de extracción, y por ello, diferentes ventajas en cada paso de este proceso.



**Figura 2.1.** Estructura general de las oximas utilizadas para la extracción de cobre.

Por ejemplo, mientras que las cetoximas son extractantes mucho menos fuertes que las aldoximas, estas primeras, como consecuencia de ello, “liberan” al metal con mucha más facilidad en la etapa de reextracción, haciendo que las condiciones de pH no sean tan extremas. Sin embargo, la desventaja es que extraen menos cantidad de cobre en una sola etapa de extracción que las aldoximas. Además de esto, estos dos extractantes también se diferencian en cuanto a otro tipo de propiedades como son: selectividad Cu/Fe, cinética de extracción, separación de fases, estabilidad química y generación de crudo, entre otras.

Cabe también mencionar que no hay una aldoxima o cetoxima que cumpla con todas las características necesarias para la extracción exitosa (esto es, económicamente rentable) de un metal o especie metálica a partir de cualquier solución ácida de lixiviación; siendo más bien que las aldoximas y cetoximas complementadas con un modificador (esto es, una especie química independiente del extractante que se agrega a este último para hacer mucho más eficiente la etapa de reextracción), y las mezclas de estos dos tipos de oximas, son realmente la clave para obtener altos rendimientos en cuanto a la extracción del metal. Dado que se coordinan  $n$  moléculas de oxima por cada catión metálico de carga  $n+$  y que éstas se coordinan al metal en dos posiciones diferentes, una de las cuales corresponde al oxígeno del grupo  $-OH$  y por ende requiere de su desprotonación previa, se produce la liberación de  $n H^+$  en la fase acuosa que contenía al metal inicialmente. La reextracción, o despojo, se produce llevando a cabo la reacción inversa a la reacción de extracción. La siguiente ecuación ilustra de manera general lo anteriormente dicho:



El sistema opera de manera cíclica de tal forma que primero se aumenta el pH, desplazando el equilibrio hacia la extracción (derecha), para posteriormente disminuirlo, y desplazar el equilibrio hacia el despojo (izquierda). Una representación gráfica de este comportamiento corresponde a una isoterma de extracción en función del pH. Estas curvas pueden ser utilizadas para predecir las características del agente extractante con respecto al metal bajo una variedad de condiciones. Es importante señalar que para poder hacer una comparación de manera directa entre dos tipos de agentes extractantes con el mismo metal las isotermas de extracción deben de determinarse en las *mismas* condiciones experimentales.

## 2.6.2. Proceso de extracción por disolventes

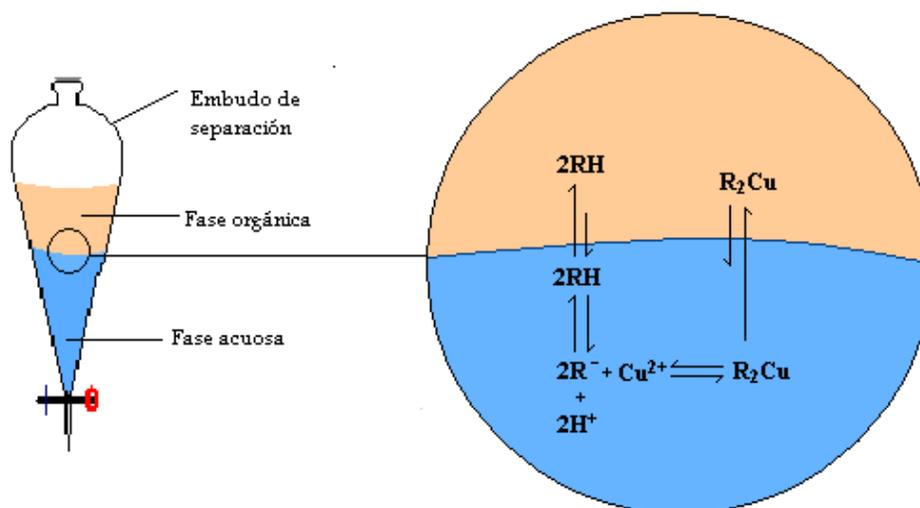
La extracción por disolventes puede aplicarse ya sea a la separación por extracción de la especie de interés de ciertos concomitantes, o caso contrario, a la separación de ciertos concomitantes de la especie de interés. Para una separación efectiva, la solución que contiene inicialmente a esta especie debe de ser inmisible con respecto a la solución en la cual quedará la especie después de la extracción.

En la recuperación de metales por extracción líquido-líquido, la especie metálica de interés puede ser un catión metálico o un complejo metálico cargado contenido en una fase acuosa. Esta fase acuosa se mezcla con una fase orgánica constituida de un extractante activo disuelto en un disolvente orgánico adecuado, resultando en la extracción del metal de la fase acuosa a la fase orgánica. Las fases se dejan reposar hasta su separación y después se

retira la fase acuosa (la cual suele ser más densa que la fase orgánica, dependiendo éste, claro está, del disolvente orgánico utilizado). La fase orgánica “cargada” se vuelve a mezclar con una segunda solución acuosa más ácida que la primera, llevando a cabo así el llamado despojo. La fase orgánica “despojada” se vuelve a utilizar y el proceso se reinicia. La **Figura 2.2** es un esquematización del proceso a nivel laboratorio llevado a cabo en un embudo de separación.

Hoy en día se conocen extractantes orgánicos para prácticamente cualquier metal. Esto no es más que el producto del trabajo de años de muchos químicos que se han dedicado a estudiar el proceso de separación por extracción líquido-líquido por medio de diferentes extractantes orgánicos.

Sin embargo, los requerimientos para que un extractante resulte exitoso a nivel laboratorio son muy diferentes de los que debe de cumplir para que resulte existoso también a nivel industrial, sobre todo en lo relacionado con un proceso de extracción en continuo y desde un punto de vista económico. Para que un agente extractante represente una opción económicamente viable debe de [9]:



**Figura 2.2.** Descripción del proceso de extracción líquido-líquido.

- Extraer el metal deseado o el grupo de metales deseados selectivamente de la solución en la que se encuentra(n) inicialmente
- Constituir una solución de la cual el metal pueda ser fácilmente reextraíble
- Poseer gran estabilidad química que permita su reuso continuo
- Ser no flamable, no tóxico, no carcinógeno, etc.
- Ser soluble en un disolvente orgánico económico, o ser capaz de funcionar como disolvente
- Poseer una alta velocidad de extracción y reextracción
- No formar emulsiones
- No transferir contaminantes de una fase a otra
- Tener un costo aceptable

### **2.6.3. Aspectos cinéticos de la extracción**

#### **2.6.3.1. Mecanismos participantes**

En el estudio de la cinética de los procesos extractivos los mecanismos físicoquímicos desempeñan un papel importante en la dilucidación de los procesos y el estudio de las reacciones químicas en disolución. La cinética de la extracción líquido-líquido depende de las etapas físicoquímicas que ocurren de manera secuencial durante esta técnica separativa (la etapa más lenta será la que controle el proceso). Puede considerarse que la velocidad global con la que se alcanza el equilibrio es la suma de las velocidades con las que transcurren las tres principales etapas del proceso [12]:

- 1) Transporte dentro de las fases hasta la intercara. Una parte esencial del proceso extractivo es el transporte dentro de cada fase para que se pueda establecer el equilibrio dinámico.
- 2) Transferencia de materia entre las dos fases. Esta transferencia se hace a través de una intercara que no debe suponerse como una superficie teórica de espesor nulo; sino que se trata de una superficie irregular (si hay agitación) y tridimensional.
- 3) Reacción química. Hay que tener en cuenta que el soluto puede estar en diversas formas en la dos fases y que pueden ocurrir una o varias reacciones químicas inherentes al sistema extractivo de tal manera que constituyen una etapa previa o posterior al proceso de separación en sí. Si estas reacciones son lentas influyen notablemente en la velocidad global de extracción.

Además pueden existir otros dos tipos de mecanismos participantes en el proceso de extracción [12]:

- 1) Interacciones soluto-solvente, esto es, procesos de deshidratación y solvatación.
- 2) Reacciones químicas, como por ejemplo, reacciones ácido-base, formación de complejos o asociaciones, reacciones redox, polimerización, etc.

De acuerdo con el comportamiento del soluto del sistema existe tanto la posibilidad de que el soluto esté en la misma forma química en ambas fases, como que hayan transcurrido una o varias reacciones químicas en el curso de la extracción, además de los fenómenos de deshidratación y solvatación. Si cualquiera de estos procesos es lento, será el responsable del control de la cinética extractiva.

#### **2.6.3.2. Influencia de la agitación**

En ciertos sistemas extractivos se ha comprobado que la velocidad de extracción aumenta a medida que se incrementa el tiempo y la “agresividad” de la agitación hasta un punto que es independiente de esta variable y pasa a depender de otras variables tales como la concentración de las especies que intervienen en el proceso de distribución, el pH, la fuerza iónica, etc.

La agitación manual o mecánica es un factor experimental que permite acelerar claramente el transporte de materia y minimizar su influencia en la velocidad global de la extracción líquido-líquido. La agitación origina algunos efectos que incrementan la velocidad del proceso, entre los cuales se puede mencionar [12]:

- 1) El aumento en las difusiones remolino
- 2) El incremento del área de la doble capa
- 3) La aceleración del movimiento relativo entre las fases
- 4) La posibilidad de la existencia de las turbulencias interfaciales

No obstante, no siempre se cumple la premisa “a mayor velocidad de agitación, mayor velocidad de extracción”. Después de un determinado nivel de agitación no se consigue mejorar más ninguno de los efectos anteriores.

#### **2.6.3.3. Generalizaciones respecto a la velocidad de extracción**

- 1) La extracción de especies por formación de pares iónicos es casi siempre rápida.
- 2) Sólo en contados casos esta velocidad es lenta. Esto ocurre generalmente en la extracción de quelatos metálicos.
- 3) La concentración de catión metálico y de ligando en la fase orgánica influye en la velocidad de extracción.
- 4) La presencia de agentes enmascarantes puede disminuir la velocidad de extracción de los quelatos metálicos.
- 5) La presencia de ciertos ligandos puede favorecer la cinética de la extracción en casos especiales
- 6) El solvente orgánico inmiscible desempeña a veces un papel importante en la cinética extractiva, de tal manera que se consiguen importantes diferencias de velocidades según el solvente empleado
- 7) El pH afecta a la velocidad de extracción en un número reducido de casos, su influencia es distinta según el sistema
- 8) La temperatura ejerce generalmente una influencia positiva sobre la velocidad de extracción

#### **2.6.4. Solventes orgánicos utilizados en extracción líquido-líquido**

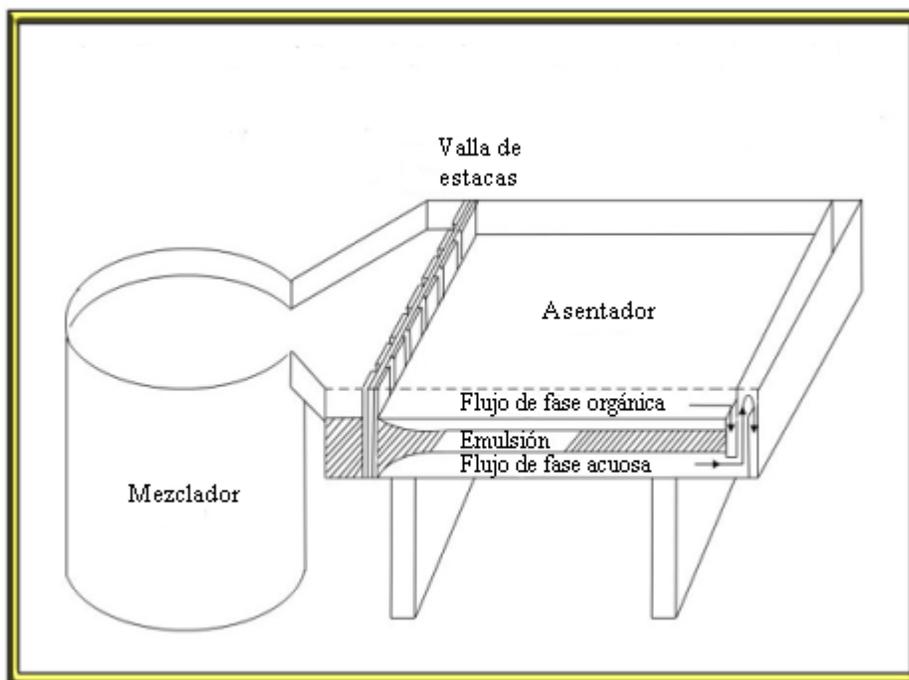
Los reactivos utilizados en la extracción por disolvente se encuentran disueltos de tal forma que el disolvente se encuentra en gran exceso con respecto al reactivo extractante. La solubilidad de los solutos puede variar ampliamente de un solvente a otro y depende de varios factores como la naturaleza fisicoquímica del solvente y la del soluto, la fuerza iónica, la temperatura y la presión. Por tanto, se considera que el disolvente puede alterar las propiedades químicas y físicas del sistema de extracción. De ahí que la elección del disolvente orgánico es de gran importancia.

Las interacciones entre soluto y solvente, de manera genérica, se designan como solvatación. Cuanto mayor sea la disminución de energía libre involucrada en el proceso de solvatación de un soluto, mayor es la solubilidad del mismo en el solvente considerado. El agua como solvente está constituida por moléculas polares asociadas mediante enlaces por puente de hidrógeno. Ésta posee una gran capacidad para disolver solutos iónicos y polares y una capacidad muy limitada para disolver solutos poco polares. Por el contrario, los solventes orgánicos constituidos por moléculas muy poco polares tienen una buena capacidad para disolver solutos poco polares y una capacidad casi nula para disolver solutos iónicos.

Los solventes como los hidrocarburos alifáticos y aromáticos y sus derivados halogenados tienen una muy baja miscibilidad con el agua. Con relación a esto se sabe que los querosenos (mezcla compleja de destilados del petróleo y de la hulla) suelen ser una buena opción, pues no son muy caros y son fáciles de obtener. Sin embargo, algunas veces puede que el extractante requiera de disolventes “más exóticos” o de modificadores en la matriz orgánica. El hecho de monitorear la calidad de un disolvente en un circuito de extracción en continuo puede resultar en un aumento en los dividendos de las plantas de extracción.

### 2.6.5. Equipo

Los equipos utilizados en el proceso de extracción por disolvente deben permitir el contacto íntimo entre las dos fases para dar lugar entonces al proceso de transferencia de masa, y posteriormente, una buena separación de las dos fases. Existen muchos tipos de “mezcladores” utilizados ya sea en laboratorios o a nivel industrial. Las unidades más comúnmente utilizadas en metalurgia son los agitadores como el que se muestra en la **Figura 2.3**.



**Figura 2.3.** Agitador para extracción por disolventes a nivel industrial [10].

## 2.7. Instrumentación: espectrofotometría de absorción atómica

La espectrofotometría de absorción y luminiscencia molecular son algunos de los métodos analíticos más utilizados en química y bioquímica, incluidos los análisis clínicos. Entre las

razones para esta preferencia destaca que la gran parte de estos análisis se desarrollaron cuando había pocas técnicas instrumentales alternativas; y dado que existen instrumentos analíticos precisos y sensibles para medir variaciones en la intensidad de la luz en la zona visible desde hace más de 60 años [13]. Los instrumentos, que mejoran continuamente para satisfacer la demanda de límites de detección cada vez más bajos, incrementan la calidad, el tiempo de respuesta y la facilidad de uso.

El tipo de espectrometría que se describe a continuación abarca únicamente los casos en que las transiciones surgen de átomos o iones y no de especies moleculares. En otras palabras, los experimentos tratan de iones ( $\text{Cu}^{2+}$  o  $\text{Fe}^{3+}$ ) contenidos en una matriz ( $\text{H}^+$  y  $\text{SO}_4^{2-}$ ).

En el caso de átomos o iones libres medimos la absorción de luz (zona UV-VIS) por parte de los átomos o iones elementales gaseosos. Estas transiciones espectroscópicas ocurren en posiciones predecibles, con anchuras de línea relativamente estrechas.

### 2.7.1. Nomenclatura de espectrofotometría atómica

**Estado fundamental:** el estado fundamental de un átomo es su estado cuántico de menor energía. Si hay más de un estado de mínima energía se dice que existe degeneración entre ellos. De acuerdo con la tercera ley de la termodinámica, un sistema en el cero absoluto de temperatura está en su estado fundamental, y su entropía está determinada por la degeneración de éste.

**Estado excitado:** un estado excitado es todo estado con una energía superior a la del estado fundamental.

**Longitud de onda:** una onda en general es una sucesión de máximos y mínimos que va avanzando por el espacio. A la distancia entre dos máximos se le llama *longitud de onda*.

**Espectro atómico:** este término se entiende como el espectro tanto de átomos o iones en fase gaseosa. Ambos pueden usarse para determinar la concentración de los elementos presentes en la muestra.

**Sensibilidad:** en absorción atómica es frecuente el uso del término concentración característica que representa la concentración o masa de analito necesaria para producir una transmitancia de 0.99 o una absorbancia equivalente de 0.0044. El término *sensibilidad* queda reservado para la definición más amplia de la pendiente de una curva de trabajo en el intervalo de concentraciones.

**Límite de detección:** se define normalmente como la cantidad o la concentración de analito necesaria para producir una señal que sea tres veces la desviación estándar del blanco, aunque a veces también se utiliza la medida de dos veces ese nivel. Actualmente se acepta como **límite de cuantificación** la cantidad que emite una señal que sea diez veces la desviación estándar del blanco.

### 2.7.2. El átomo y la espectrofotometría atómica

La espectroscopía atómica ha producido tres técnicas para su uso en química analítica: la espectroscopía de emisión atómica, la de absorción atómica y la de fluorescencia. Con el fin de entender la relación que existe entre estas tres técnicas, es necesario un conocimiento previo de la estructura atómica y del proceso involucrado en cada una de ellas.

El átomo está conformado por un núcleo rodeado de electrones. Cada elemento posee un número específico de electrones, los cuales se encuentran asociados con el núcleo atómico bajo una estructura orbital única para cada elemento. Estos electrones ocupan posiciones orbitales de una manera ordenada y predecible. El *estado fundamental*, que corresponde al estado de menor energía, determina la configuración normal de los electrones dentro de los orbitales del átomo. Si a un átomo se le aplica la cantidad exacta de energía, ésta será absorbida por él, y un electrón de la capa externa será promovido a una configuración electrónica conocida como *estado excitado*. Dado que en este estado el átomo no es estable, éste regresará de manera inmediata y espontánea a su estado fundamental. El electrón regresará a su orbital original y la energía irradiada será equivalente a la energía inicialmente absorbida durante el proceso de excitación. La longitud de onda de esta energía emitida está directamente relacionada con la transición electrónica que ocurre. Debido a que cada elemento posee una estructura electrónica única, la longitud de onda de la señal emitida es una propiedad igualmente única para cada elemento. Dado que la configuración electrónica de un átomo de gran tamaño puede resultar compleja, existen varias transiciones electrónicas posibles, cada una de ellas resultante en la emisión de una longitud de onda característica.

Los procesos de excitación y de decaimiento electrónicos se encuentran presentes en cada una de las tres técnicas espectroscópicas anteriormente mencionadas, en las cuales se mide ya sea la energía absorbida o la energía emitida durante el proceso.

Si una cantidad de energía con la longitud de onda correcta es irradiada sobre un átomo libre en su estado fundamental, el átomo puede absorber dicha energía y entrar en un estado excitado bajo el proceso que se conoce como **absorción atómica**. La luz que se utiliza como fuente de energía para este fenómeno es simplemente una forma específica de energía. La capacidad del átomo para absorber la luz con una longitud de onda característica es la base de la espectrofotometría de absorción atómica.

### 2.7.3. Proceso de absorción atómica

La cantidad de interés medida en absorción atómica corresponde a la cantidad de luz absorbida, de longitud de onda resonante, durante el proceso en el cual ésta pasa por una nube de átomos. Mientras aumenta la cantidad de átomos presentes en la trayectoria del haz, la cantidad de luz absorbida aumenta de manera predecible. Al medir la cantidad de luz absorbida, se puede realizar una determinación cuantitativa de la cantidad de analito elemental presente en una muestra. El uso de fuentes especiales de luz y la selección cuidadosa de la longitud de onda permite la cuantificación de elementos de manera individual cuando se encuentran en presencia de otros.

La nube de átomos requerida para llevar a cabo el proceso se produce al suministrar suficiente energía térmica a la muestra como para disociar los componentes químicos en átomos libres. Al aspirar una muestra en solución y hacerla pasar por una flama alineada con el haz de luz correspondiente y su detector se puede llevar a cabo este proceso. Bajo las condiciones adecuadas, la mayoría de los átomos permanecerán en su estado fundamental y serán capaces de absorber la luz de longitud de onda analítica suministrada. La facilidad y la rapidez con la cual se pueden llevar a cabo determinaciones precisas y exactas a partir de esta técnica hacen de la absorción atómica un método muy popular en la determinación de especies metálicas.

### 2.7.3.1. Ley de Beer-Lambert

La ley de absorción, también llamada la ley de Beer- Lambert, indica cuantitativamente la forma en que el grado de atenuación de la luz detectada depende de la concentración de los átomos absorbentes y de la longitud del trayecto en el que ocurre la absorción. Cuando la luz atraviesa un medio que contiene un analito absorbente, disminuye su intensidad como consecuencia de la excitación del analito. Cuanto más largo sea el medio por el que pasa la luz, en el caso de una solución del analito de concentración dada, existirán más átomos absorbentes en el trayecto, y por tanto, mayor será la atenuación. Además, para una longitud de trayecto de luz dada, cuanto mayor sea la concentración de los átomos absorbentes, tanto mayor será la atenuación.

Si se tiene la atenuación de un haz paralelo de radiación monocromática a su paso por una solución absorbente, con un grosor de  $b$  cm y concentración de  $c$  mol/L, debido a las interacciones de los fotones con las partículas absorbentes, la fuerza radiante del haz se reduce de  $P_0$  a  $P$ . La **transmitancia**  $T$  de la solución es la fracción de radiación incidente que se trasmite en la solución. Es frecuente que se exprese como un porcentaje, denominado porcentaje de transmitancia. Se tiene entonces que:

$$T = \frac{P}{P_0} \quad \text{y} \quad \%T = \frac{P}{P_0} \times 100\%$$

La **absorbancia**  $A$  de una solución se relaciona con la transmitancia de manera logarítmica, de la siguiente forma:

$$A = -\log T = \log\left(\frac{P_0}{P}\right)$$

Obsérvese que se reduce la transmitancia de una solución conforme aumenta su absorbancia.

Según la ley de Beer, la absorbancia es directamente proporcional a la concentración molar de la especie absorbente  $c$  y la longitud de trayecto  $b$  en cm, del medio de absorción, como se expresa a continuación:

$$A = \log\left(\frac{P_0}{P}\right) = \epsilon bc$$

Aquí  $\epsilon$  es la constante de proporcionalidad llamada **absortividad molar**, y se expresa en  $L \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Este coeficiente es característico de las especies absorbentes a una longitud de onda específica.

Esta relación directamente proporcional entre la absorbancia y la concentración se observa en absorción atómica. Cuando se mide la absorbancia de soluciones estándar, que contienen concentraciones conocidas de analito, y se grafican los datos obtenidos en función de la concentración, se establece una curva de calibración. En el intervalo de concentraciones en donde se cumple la ley de Beer se puede observar que esta curva corresponde a una línea

recta. Fuera de este intervalo, conforme aumentan la absorbancia y la concentración, se observa un comportamiento no lineal y la ley de Beer no es aplicable.

Después de establecer esta curva de calibración se puede conocer la concentración de diferentes muestras del analito de interés en función de la señal de absorbancia que emiten.

#### **2.7.4. Factores que afectan la atomización/ionización**

En condiciones ideales en la espectrometría atómica analítica todos los átomos se han liberado de la influencia de la matriz que los rodea. Lo que significa que los átomos del analito no están químicamente enlazados a ningún otro tipo de átomos: todas las partículas, los compuestos y las moléculas tienen que permanecer disociados. El término correcto es **atomización**. Por otro lado, la matriz de la muestra debería de quedar totalmente destruida. En muchas ocasiones no se obtienen estas condiciones ideales, pero si se tienen condiciones constantes, incluida la preparación de la muestra, los análisis obtenidos son precisos al  $\pm 1\%$  [13].

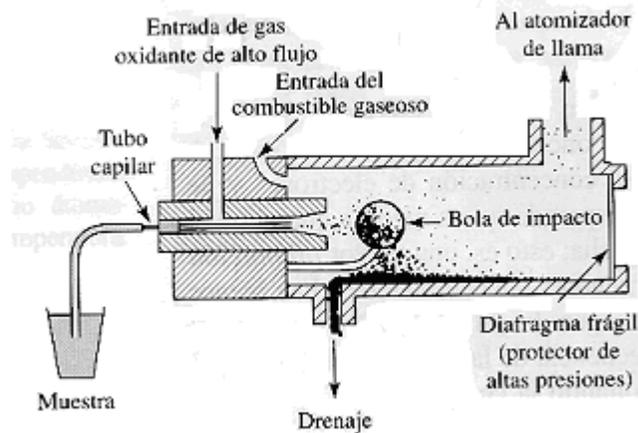
##### **2.7.4.1. ¿Átomos o iones?**

Dependiendo del método espectrofotométrico atómico utilizado puede determinarse el espectro de los elementos de dos formas: la atómica o la iónica. Los espectros de una especie atómica son significativamente diferentes de los de la iónica. Diferente, en este caso, significa que todas las líneas espectrales producidas por el átomo ocurren a longitudes de onda diferentes que las líneas producidas por sus iones. Si el instrumento se ha dispuesto para detectar líneas atómicas, sería raro que las emisiones de los iones contribuyeran a la señal. Por tanto, si estamos midiendo el contenido atómico, la formación iónica es una interferencia química que hace disminuir la señal analítica y si estamos observando líneas iónicas, la formación de átomos se convierte también en una interferencia química. El efecto que tiene la temperatura al desplazar el equilibrio átomo-ion es especialmente importante en los elementos que se ionizan fácilmente, como los metales alcalinos. Este tipo de interferencias son de especial interés en las determinaciones efectuadas a través de la espectroscopía de emisión atómica.

##### **2.7.4.2. Muestras líquidas**

Hay pasos adicionales en el proceso de atomización cuando la muestra a atomizar se introduce de forma líquida. Normalmente, las muestras líquidas se convierten en vapor atómico formando una neblina que va a parar al interior del atomizador. A medida que las finas gotas de la neblina se calientan su líquido se va evaporando y deja pequeñas partículas sólidas que se atomizan. El paso de la evaporación es la causa inherente de un enfriamiento local. Con el fin de mantener una relación consistente de atomización/ionización se ha hecho un gran esfuerzo para generar cada vez gotas más finas con el fin de minimizar el efecto del enfriamiento.

Hay numerosos diseños de instrumentos para convertir las muestras de líquido en un aerosol de finas gotas. El proceso se denomina **nebulización**. Como consecuencia, la parte del espectrómetro atómico (tanto de emisión como de absorción) que nebuliza un líquido se denomina, lógicamente, **nebulizador**. El tipo de nebulizador más utilizado en instrumentos comerciales se muestra en la **Figura 2.4**.



**Figura 2.4.** Nebulizador neumático [13].

La muestra líquida en el nebulizador neumático fluye a través de una zona donde la corriente líquida se rompe por medio de una corriente turbulenta de gas. Las gotas líquidas las transporta la corriente de gas hacia la cabeza del quemador. Sin embargo, las gotas mayores no pueden seguir el flujo con facilidad e impactan con el centro de la cabeza del quemador. Sólo las más pequeñas continúan hacia la llama.

Un mecanismo que nebulice una muestra líquida requiere un flujo rápido de gas para que interaccione con una corriente relativamente lenta de alimentación líquida. El flujo del gas rompe el líquido en finas gotas de la misma forma que lo hace un atomizador de perfume (que en realidad es un nebulizador) o un pulverizador de pintura. En la mayoría de los nebulizadores las gotas tienen un amplio intervalo de tamaños, desde gotas de neblina hasta las de finas lluvia. Las gotas mayores generalmente se desechan, como consecuencia sólo el 10% de líquido llega al atomizador.

La cantidad de muestra líquida y el tamaño de las gotas del aerosol que alimenta la llama o plasma dependen de una serie de factores, como el diseño del nebulizador, el caudal del gas y las propiedades del líquido (como la viscosidad, la densidad y la tensión superficial). Para un conjunto de determinaciones con el mismo instrumento, el diseño del nebulizador y el flujo de gases permanecen constantes. No podemos olvidar, para poder realizar análisis precisos y exactos, que las propiedades de la muestras varían para cada una de éstas.

En algunos nebulizadores, la muestra líquida se absorbe mediante un vacío parcial, a través de un tubo fino y hasta el nebulizador. Bajo unas condiciones fijas de diseño (caudal del gas, temperatura y diseño del nebulizador), el flujo de líquido a través del tubo queda reducido a la mitad, en las mismas condiciones de diferencia de presión.

Supongamos que se prepara una disolución acuosa patrón formada por unas pocas ppm de una sal, por ejemplo  $\text{CuCl}_2$ , y se utiliza como estándar en la determinación del Cu. Esta disolución diluida fluye con la misma facilidad que el agua. Pero, ¿qué ocurre si esa misma muestra se digiere en  $\text{HNO}_3$  concentrado, y queda diluida de forma que la concentración es 1 M en ácido? En este caso la disolución, en las mismas condiciones, va a fluir un 15% más lento. Por lo tanto, debido a la diferencia de viscosidad, durante un periodo de tiempo fijo, aproximadamente un 15% menos de muestra pasa por el nebulizador para ser atomizada [13]. La señal del cobre de la muestra será un 15% menor que si la muestra y los estándares hubieran tenido la misma viscosidad.

Los efectos de la viscosidad en una disolución acuosa pueden compensarse de diversas formas, por ejemplo, añadiendo un ácido como el  $\text{HNO}_3$  o el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a los estándares para que tengan viscosidades iguales a la de las muestras. Este proceso se denomina realizar *disoluciones niveladas*. Otro modo de tratarlo es utilizar un método de adición estándar, o añadir estándar interno a cada muestra.

Según estos argumentos, queda claro que los estándares acuosos no serían buenas alternativas para muestras disueltas en disolventes orgánicos. En tales casos, los errores debidos únicamente a la viscosidad podrían ser del orden del 40%. Esto es sin considerar el hecho de que la tensión superficial y la entalpía de vaporización de disolventes orgánicos difieren significativamente de las del agua.

### **2.7.4.3. Aislamiento de los átomos o iones de las muestras: llama**

Los atomizadores de llama pueden emplearse en el análisis de muestras líquidas mediante técnicas de emisión y absorción. Las llamas como sistemas de atomización han llegado a un alto grado de fiabilidad después de más de 50 años de desarrollo. Sin embargo como los gases de llama diluyen la muestra, se necesita una llama con trayectoria larga para obtener altas sensibilidades; la absorción aumenta a medida que se incrementa la longitud de paso óptico. Puede obtenerse una llama de trayectoria larga utilizando un *quemador de ranura*. Para generarse una llama pueden utilizarse una gran variedad de combustibles y oxidantes. La elección depende de la temperatura que se desea alcanzar así como de los elementos que se quieran determinar. Sin embargo, todas las fuentes de llama corrientes se mantienen a temperaturas relativamente bajas comparadas con las de plasma de argón o helio. Aunque los instrumentos que utilizan la atomización de llama aun son de uso corriente, van siendo sustituidos por los que utilizan plasma de gas inerte. La razón principal es una mejor adaptación en el análisis simultáneo multielemental; por otro lado, el plasma en conjunto proporciona mejores resultados de emisión para una mayor gama de elementos que los que pueden conseguirse con las llamas. Además, los plasmas inertes no requieren la presencia de gases inflamables en los laboratorios.

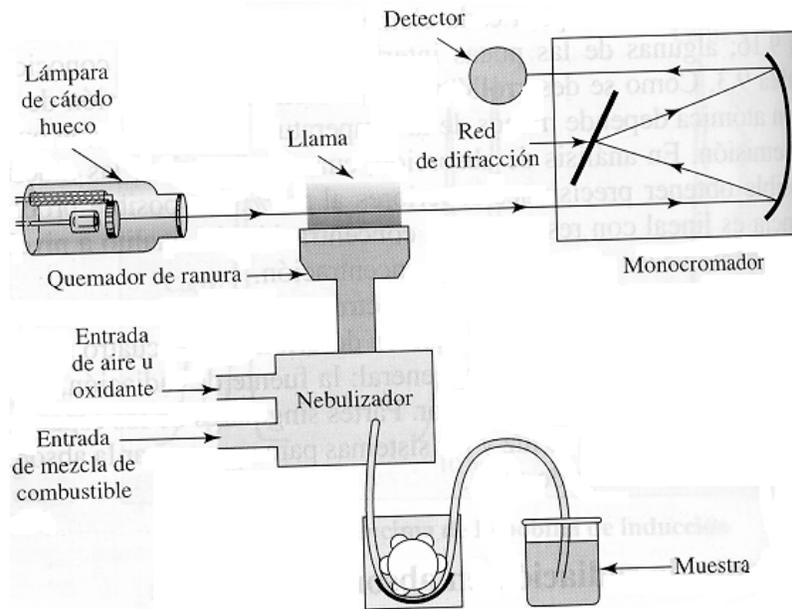
### **2.7.5. Metodología de absorción atómica**

A diferencia de la espectrometría de emisión atómica, la de absorción es intrínsecamente un método de determinación unielemental. Los instrumentos están diseñados a lo sumo para determinar unos pocos elementos sin cambiar las fuentes. Por otro lado, a diferencia de la emisión atómica, prácticamente no hay problemas con la interferencia espectral de otras líneas atómicas o iónicas. Generalmente es posible encontrar una línea atómica que esté relativamente libre de solapamientos. La precisión de las medidas de absorción depende menos de la temperatura de atomización que la de las obtenidas por espectrometría de emisión. En análisis de absorción, cuando se aspiran las muestras en disolución, es posible obtener precisiones superiores al  $\pm 1\%$  [13].

Las partes principales de un espectrómetro de absorción atómica con llama se muestran en la **Figura 2.5**. Partes singulares de los espectrómetros de absorción atómica son la fuente de luz y los sistemas para compensar la absorción de fondo.

#### **2.7.5.1. Fuente de luz de un espectrofotómetro de absorción atómica**

Los efectos que producen la autoinversión en las líneas espectrales atómicas se utilizan con gran provecho para la espectrometría atómica de absorción: la fuente de radiación es siempre una emisión de línea única estrecha del elemento que se analiza; la anchura (atmm) del espectro de absorción es entre 10 y 100 veces mayor; la anchura de los espectros de absorción es del orden de  $10^{-2}$  nanómetros, mientras que la anchura de la línea de la emisión ronda los  $10^{-3}$  nanómetros. Por tanto, aunque el espectro de absorción puede superponerse, las líneas estrechas de la fuente pueden no ser absorbidas por el espectro de un posible interferente.



**Figura 2.5.** Componentes de un espectrómetro atómico de absorción de rayo único [13].

Si nos encontramos con excesivas interferencias en nuestra primera opción podemos utilizar otras longitudes de onda de emisión/absorción.

La utilización de una fuente de líneas comparada con una fuente continua facilita el intervalo lineal de la curva de trabajo, por lo que surge una pregunta razonable: ¿por qué no ajustar las rendijas del espectrómetro de forma que el paso de línea sea lo suficientemente estrecho como para evitar las interferencias espectrales y aumentar el intervalo de la ley de Beer? Después de todo, esto va a producir el mismo efecto que la utilización de una fuente de líneas. La respuesta es que técnicamente esta solución es más difícil. Además, una rendija tan estrecha produciría un cambio significativo en el cociente señal/ruido, haciendo la corrección de fondo menos precisa.

Así mismo es necesario que la fuente de luz en absorción atómica sea muy intensa, como mínimo tan intensa como la radiación de un cuerpo negro a la temperatura del atomizador.

Una fuente de luz que posee como propiedades, anchura de línea estrecha y alta intensidad a la longitud de onda correcta, es una lámpara de cátodo hueco fabricada del mismo elemento que se está analizando. El principio de funcionamiento de una lámpara de cátodo hueco se resume de la siguiente manera: cuando pasa una corriente por la lámpara, parte del metal del cátodo se evapora por choques, al mismo tiempo que el metal se atomiza, y se

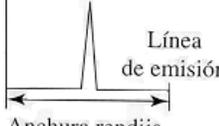
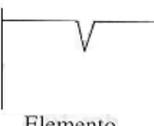
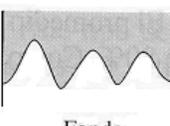
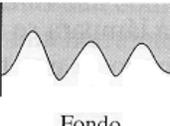
excita de forma que emite luz en sus longitudes de onda características. El proceso de bombardeo produce un vapor de baja temperatura, de forma que la anchura de la línea es estrecha. Para cada elemento se emplea una lámpara de cátodo hueco diferente, aunque algunas se fabrican para poder utilizarlas para dos o tres elementos diferentes.

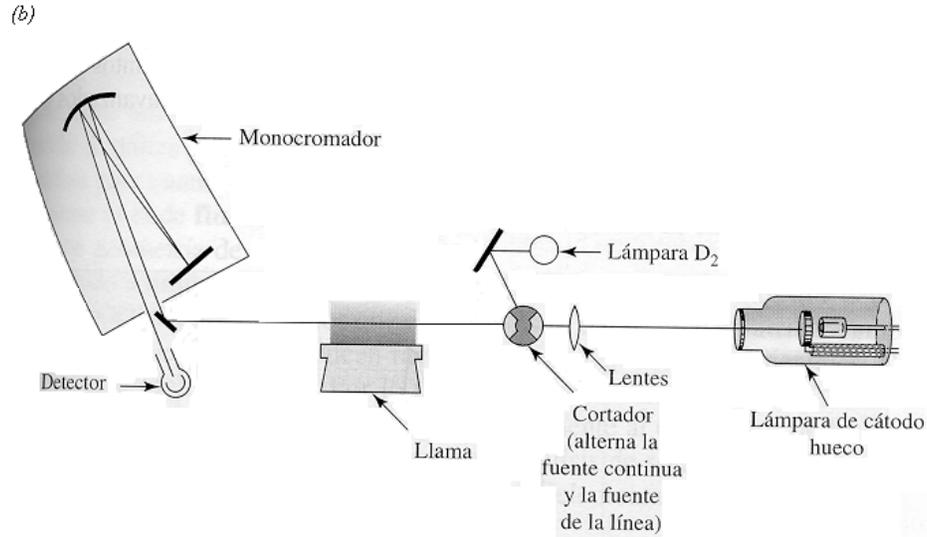
### 2.7.5.2. Sistemas para compensar la absorción de fondo

En espectrometría de absorción atómica para medir la absorción del fondo se requiere una fuente de radiación con longitudes de onda fuera del espectro de absorción del elemento ensayado. Pero la anchura de línea de la fuente de cátodo hueco tiene que ser necesariamente más estrecha que el espectro de absorción. ¿Cómo podemos producir una radiación con una región de longitud de onda más amplia alrededor de la longitud de onda analizada?

Hay tres estrategias básicas para producir la radiación en una corrección del efecto fondo. Generalmente, el método más común es la utilización de una segunda fuente de luz que proporciona un espectro continuo (una lámpara de deuterio por ejemplo), lo cual quiere decir que la fuente produce radiaciones a un nivel relativamente constante en un intervalo que incluye las longitudes de onda que hay que utilizar para la determinación de la absorción del fondo. El método se muestra en la **Figura 2.6**.

(a)

Fuente	Tipo de emisión	Sujeto a absorción por	
 Fuente primaria	 Línea de emisión Anchura rendija	 Elemento	 Fondo
 Fuente continua	 Continuo	 Fondo	



**Figura 2.6.** Corrección del fondo en absorción atómica con fuente continua. (a) La banda espectral es más ancha que la de la fuente de líneas o el espectro de absorción. (b) Diseño general del instrumento [13].

El instrumento mide el resultado alternativamente: cuando se utiliza la fuente de líneas y cuando se utiliza la fuente continua. El resultado observado con la fuente de línea depende de la suma de las absorbancias de fondo, del analito y la luminiscencia y emisión residual. El resultado obtenido con la fuente continua depende prácticamente por completo del fondo. El efecto del analito en el resultado de la fuente es pequeño ya que la anchura de línea es relativamente estrecha. Según el tipo de instrumento que se utilice estos resultados o se restan o se toma el cociente para la corrección del efecto de fondo.

El segundo método utiliza una propiedad especial de las líneas espectrales cuando se encuentran en presencia de un campo magnético fuerte; esta propiedad se denomina *efecto Zeeman*. En presencia de dicho campo magnético, en lugar de obtener una línea estrecha, aparecen dos o más líneas separadas en longitudes de onda a ambos lados de la línea original. Tanto la fuente como el atomizador pueden estar sometidos al campo magnético. En el primer caso, el desdoblamiento de las líneas de emisión permite detectar el correspondiente fondo. En el segundo caso, lo que se mide es la diferencia de absorbancia con el analito en presencia del campo magnético y sin él. El cociente de la absorción a la longitud de onda analítica y la hallada en la zona del espectro de fondo produce la señal experimental corregida.

# Capítulo 3

## Fundamentos Teóricos

La técnica denominada como extracción líquido-líquido tiene como fundamento el equilibrio de reparto de los solutos entre disolventes no miscibles. Con base en esta propiedad, es posible diseñar procedimientos de separación de solutos, dejando que se establezcan los equilibrios de distribución de los mismos entre dos fases constituidas por disolventes considerados como no miscibles y separando mecánicamente las dos fases después de establecidos los equilibrios.

### 3.1. Terminología fundamental

**Fase:** Material de composición química homogénea y estado físico definido que forma parte de un sistema heterogéneo y que está separada de las demás por límites físicos definidos.

**Extracción por solvente:** Proceso en el que se transfiere una sustancia presente en cualquier tipo de matriz hacia una fase líquida apropiada. Si la sustancia se encuentra inicialmente presente como soluto en una fase líquida no miscible, el proceso es sinónimo de *extracción líquido-líquido*.

**Distribución:** Reparto de un soluto entre dos fases. No es preciso que ambas fases sean líquidas.

**Distribución líquido-líquido:** Sinónimo de *extracción líquido-líquido*.

**Reparto:** Este término se utiliza frecuentemente como sinónimo de distribución. Sin embargo la palabra reparto se reserva a la distribución de una misma especie química definida entre las dos fases.

**Equilibración:** Operación por la cual un sistema de dos fases se lleva a condiciones en las que ya no ocurren cambios observables en una ventana de tiempo definida.

**Extraer:** Transferir un soluto de una fase a otra fase no miscible o parcialmente miscible, en contacto con la primera. La sustancia extraíble también puede ser un líquido absorbido o adsorbido en una fase sólida.

**Lixiviado:** Disolución en un líquido de un material presente en una fase sólida (como un mineral molido, material vegetal, etc.), en el que ésta no es totalmente soluble.

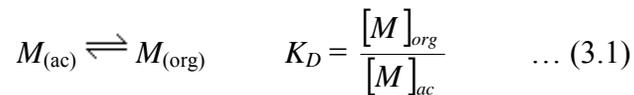
**Extracto:** Es la fase que se ha separado (en general, aunque no necesariamente, es una fase orgánica) que contiene la sustancia extraída de la otra fase.

**Disolvente:** El término se aplica a la fase líquida inicial que contiene al *agente extractante*.

### 3.2. Equilibrio de reparto. Ley de reparto de Nernst.

En 1872, Berthelot y Jungfleisch publicaron los resultados de sus investigaciones sobre el reparto del yodo y del bromo entre el agua y el disulfuro de carbono [15]; también estudiaron el reparto de varios ácidos orgánicos e inorgánicos y el amoniaco, entre el agua y el éter etílico. De estos trabajos se desprendió el hecho fundamental que el cociente de las *concentraciones* de un soluto molecular repartido entre dos solventes no miscibles era una constante independiente de la relación de volúmenes de los solventes utilizados.

En 1981, con base en ciertas consideraciones termodinámicas, W. Nernst sistematizó el reparto de una especie molecular entre dos fases líquidas [15]. Subrayó en particular que el cociente de concentraciones en ambas fases debe ser una constante cuando se considera a la misma especie química en dichas fases. Este enunciado se denomina *ley de reparto de Nernst* y puede expresarse de la siguiente manera: cuando un soluto molecular  $M$  se reparte entre una fase acuosa y otra constituida por una fase líquida no miscible, el cociente de las concentraciones de  $M$  al equilibrio entre ambas fases es una constante que depende de la temperatura y es independiente de la relación de volúmenes de las dos fases en contacto:



$K_D$  se denomina *cociente de reparto*. Se refiere a la misma especie química  $M$  presente en ambas fases al equilibrio. Ocasionalmente,  $K_D$  se denomina *constante de distribución*, término que la IUPAC considera como sinónimo de *cociente de reparto*. Para evitar ambigüedades, por convenio se escribe la concentración en la fase orgánica al numerador y la concentración en la fase acuosa al denominador de la expresión de  $K_D$ .

Cuando  $K_D > 1$ , el soluto  $M$  tiene mayor afinidad por la fase orgánica. Por lo contrario, cuando  $K_D < 1$ , el soluto tiene mayor afinidad por la fase acuosa. Cuando se hace variar la relación de volúmenes de las dos fases, aun si las concentraciones del soluto al equilibrio en ambas fases no cambian, es preciso observar que la cantidad de soluto presente en cada fase depende del volumen de las mismas.

Para un soluto  $M$  de carácter polar, que se reparte entre dos fases líquidas definidas no miscibles, el valor de  $K_D$  no sólo depende de la temperatura sino también de la fuerza iónica de la solución acuosa.

En la forma en la que inicialmente se enunció, la ley de reparto de Nernst no es rigurosa desde el punto de vista termodinámico actual puesto que, como cualquier constante de equilibrio, ésta debe involucrar a las actividades de  $M$  en ambas fases en lugar de las concentraciones. De forma rigurosa, se define la *constante de reparto termodinámica*  $K_D^0$  como el cociente de las actividades del soluto en la fase orgánica y en la fase acuosa respectivamente. Para el reparto de la especie  $M$ , se tiene que:

$$K_D^0 = \frac{a_{M,org}}{a_{M,ac}} \quad \dots(3.2)$$

Una vez definido el estado estándar (o sea el estado de actividad unitaria) y a una presión definida,  $K_D^0$  es independiente de la composición de las fases. Recordemos que la relación entre actividad de un soluto  $M$  y su concentración es:

$$a_M = \gamma_M \times [M] \quad \dots(3.3)$$

donde  $\gamma_M$  representa el coeficiente de actividad del soluto  $M$  (expresado en la escala de composición en mol·dm<sup>3</sup>). De ahí, la relación entre la *constante de reparto* y el *cociente de reparto* del soluto  $M$  es:

$$(K_D^0)_M = \frac{\gamma_{M,org} [M]_{org}}{\gamma_{M,ac} [M]_{ac}} = (K_D)_M \times \frac{\gamma_{M,org}}{\gamma_{M,ac}} \quad \dots(3.4)$$

A medida que las soluciones se hacen más diluidas, los coeficientes de actividad tienden hacia la unidad. De ahí se tiene:

$$\lim_{[M] \rightarrow 0} (K_D)_M = (K_D^0)_M \quad \dots(3.5)$$

Si la concentración de los solutos es baja (<0.001 M) en ambas fases y si la composición de los líquidos no sufre cambios apreciables (en particular de fuerza iónica), el cociente de reparto expresado en términos de concentraciones, puede utilizarse en lugar de la constante de reparto y aceptarse como prácticamente constante.

A temperatura y presión establecidas el valor de  $(K_D)_M$  depende, entre otros factores, de la fuerza iónica o de la presencia de otros solutos en la fase acuosa. En general, la adición de sales muy disociadas a la fase acuosa puede incrementar apreciablemente  $(K_D)_M$  por disminución de la actividad de agua y de su capacidad de solvatación del soluto  $M$ . Éste fenómeno lleva el nombre de *efecto salino*.

### 3.3. Extracción simple

Las principales aplicaciones de los equilibrios de reparto entre dos disolventes se encuentran en las separaciones de compuestos para obtener sustancias con alto grado de pureza. El propósito de la técnica consiste en aprovechar un solvente orgánico no miscible con el agua para transferir *selectiva* y *cuantitativamente* uno o varios solutos contenidos inicialmente en una fase acuosa. La extracción es una técnica que se lleva a cabo de manera simple en el laboratorio.

Para fines de separación, lo que importa al químico que realiza una extracción simple es la cuantitividad de la transferencia del soluto desde la fase acuosa hacia la fase orgánica, después de alcanzado el equilibrio. Consideremos que se parte de una cantidad inicial  $(n_M)^0$  de soluto  $M$  presente en la fase acuosa. Después de alcanzado el equilibrio de

reparto, designemos por  $(n_M)_{org}$  y por  $(n_M)_{ac}$  a las cantidades del soluto  $M$  contenido en cada fase y por  $V_{org}$  y  $V_{ac}$  a los volúmenes de las fases orgánica y acuosa, respectivamente. El balance de materia de  $M$  se escribe:

$$(n_M)^0 = (n_M)_{ac} + (n_M)_{org} = [M]_{org} V_{org} + [M]_{ac} V_{ac} \quad \dots(3.6)$$

Se designa por  $E$  a la fracción de soluto presente al equilibrio en la fase orgánica y por  $F = (1 - E)$  a la fracción de soluto remanente en la fase acuosa. Por definición, las expresiones de  $E$  y de  $F$  son:

$$E = \frac{(n_M)_{org}}{(n_M)^0} = \frac{[M]_{org} V_{org}}{[M]_{org} V_{org} + [M]_{ac} V_{ac}} \quad \dots(3.7)$$

$$F = \frac{(n_M)_{ac}}{(n_M)^0} = \frac{[M]_{ac} V_{ac}}{[M]_{org} V_{org} + [M]_{ac} V_{ac}} = 1 - E \quad \dots(3.8)$$

Definamos  $r = \frac{V_{org}}{V_{ac}}$ . Tomando en cuenta la expresión de  $K_D$ , las expresiones de  $E$  y  $F$  se vuelven:

$$E = \frac{K_D \times r}{1 + K_D \times r} \quad \text{y} \quad F = \frac{1}{1 + K_D \times r} \quad \dots(3.9) \text{ y } (3.10)$$

La *fracción extraída*  $E$ , se identifica con el rendimiento de la extracción;  $E\% = E \times 100$  y corresponde al porcentaje extraído. A menudo  $E$  se ha denominado “factor de recuperación” sin embargo la IUPAC no recomienda esta terminología.

### 3.4. Extracciones sucesivas

Para lograr la transferencia del soluto  $M$  a la fase orgánica con cuantitividad igual o mayor que el 99.9% y realizando un solo equilibrio de reparto, se requiere  $K_D \times r \geq 1000$ . A menudo el valor de  $K_D$  es mucho menor que 1000 y no conviene utilizar relaciones de volúmenes de fases mayores que 3 para limitar la dilución del soluto extraído en el solvente extractante. En estas condiciones, la única forma de lograr un incremento en el porcentaje de soluto extraído es a través de la realización de varias extracciones sucesivas. Para ello, después de separar las fases al terminar la primera extracción, se añade una porción fresca de solvente orgánico a la fase acuosa que contiene al soluto  $M$  remanente. Se realiza una segunda extracción y el segundo extracto orgánico se junta con el primero. De ser necesario, es posible realizar de esta forma una serie de extracciones sucesivas hasta lograr

que el porcentaje extraído alcance un valor satisfactorio, por ejemplo igual o mayor que el 99.9%.

### 3.4.1. Relación entre la fracción total extraída y el número de extracciones sucesivas realizadas

Para simplificar el cálculo de la fracción total extraída después de varias extracciones sucesivas, se considera que el valor de  $K_D$  es independiente de la concentración del soluto y que el volumen de cada porción de fase orgánica utilizada para cada extracción tiene siempre el mismo valor. Al terminar la primera extracción, las fracciones de soluto  $M$  presente en cada fase orgánica y acuosa se definen como  $E_1$  y  $F_1$  respectivamente. Cuando se trata la segunda extracción, se extrae una fracción  $E_1$  del remanente  $F_1$  presente en la fase acuosa al terminar la primera extracción. La fracción que permanece sin extraer en la fase acuosa después de la segunda extracción es  $F_2 = F_1 \times F_1$  o sea  $F_1^2$ . Al reunir los dos extractos, se tiene ahora una fracción total extraída  $E_2 = E_1 + E_1 \times F_1 = 1 - F_1^2$ . Los resultados después de realizar una serie de extracciones sucesivas se presentan en la **Tabla 5.1.** :

**Tabla 3.1.** Expresiones de  $E$  y  $F$  en función del número de extracciones sucesivas realizadas.

N° de la extracción	Fracción extraída en la $n$ ésima extracción	Fracción total extraída	Fracción sin extraer
1	$E_1$	$E_1$	$F_1$
2	$E_1(F_1)$	$E_2 = E_1 + E_1(F_1) = 1 - F_1^2$	$F_2 = F_1^2$
3	$E_1(F_1)^2$	$E_3 = E_1 + E_1(F_1) + E_1(F_1)^2 = 1 - F_1^3$	$F_3 = F_1^3$
....	....	....	....
$n$	$E_1(F_1)^{n-1}$	$E_n = \sum_{k=1}^{n-1} E_1(F_1)^k = 1 - F_1^n$	$F_n = F_1^n$

Los resultados generales de la **Tabla 3.1** permiten expresar el porcentaje de soluto total extraído,  $E_n\%$ , después de  $n$  equilibrios sucesivos:

$$E_n \% = 100(1 - F_1^n) \text{ donde } F_n = F_1^n = \frac{1}{(1 + r \times K_D)^n} \quad \dots(3.11)$$

La realización de  $n$  extracciones sucesivas con volúmenes iguales de fase orgánica conduce a tener un volumen total de extracto igual a  $n \times V_{org}$  con el inconveniente de que la concentración del soluto  $M$  es  $n$  veces menor que en la solución acuosa inicial. Para lograr extraer con cuantitividad igual o mayor que el 99.9%, y realizar un número de extracciones sucesivas no mayor que 7 se requiere  $K_D \geq 2$ .

## 3.5. Distribución de un soluto entre dos disolventes no miscibles

### 3.5.1. Cociente de distribución

A menudo, el soluto por extraer está involucrado en reacciones y equilibrios químicos adicionales al de reparto, bien sea en la fase acuosa, en la fase orgánica, o en ambas fases. Las especies que involucran al soluto en dichos equilibrios pueden tener afinidades muy diferentes por las fases acuosa y orgánica. En estos casos, la distribución del analito depende de la composición química del sistema. El reparto del soluto entre las dos fases sigue regido por la constante de reparto termodinámica  $K_D^0$ , sin embargo, lo que importa desde el punto de vista analítico es la eficiencia de la extracción, la cual depende del cociente entre las concentraciones analíticas (totales) del soluto en dichas fases. El valor de este cociente puede diferir considerablemente del valor del *cociente de reparto*  $K_D$ .

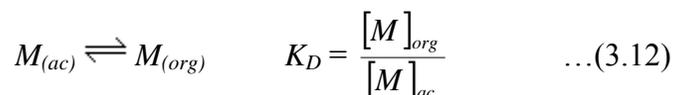
De acuerdo con la IUPAC, se define el *cociente de distribución*,  $D_M$ , como igual a la relación entre la *concentración analítica total*,  $(C_M)_{org}$ , del soluto  $M$  en la fase orgánica (independientemente de la forma química en la que esté presente) y su *concentración analítica total*,  $(C_M)_{ac}$ , en la fase acuosa:

$$D_M = \frac{(C_M)_{org}}{(C_M)_{ac}} \quad \dots(3.12)$$

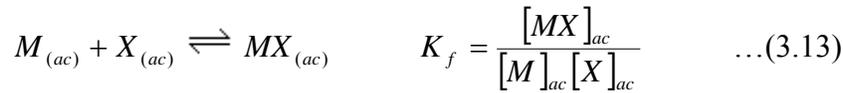
La IUPAC subraya que el *cociente de distribución* es un parámetro experimental que no implica necesariamente un estado de equilibrio de distribución del soluto entre las fases. Sin embargo, en los desarrollos que se hacen a continuación siempre se considera que los equilibrios de distribución se han alcanzado.

Si el soluto  $M$  no participa en reacciones o equilibrios con otras especies en cualquiera de las fases, el *cociente de distribución* es igual al cociente de reparto,  $K_D$ , y depende esencialmente de la naturaleza fisicoquímica del solvente, de la temperatura y de la fuerza iónica de la fase acuosa.

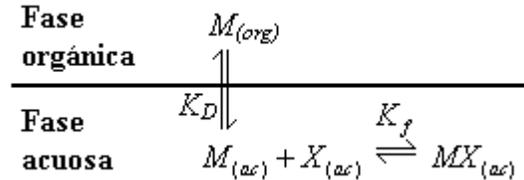
Cuando el soluto  $M$  se encuentra involucrado en reacciones y equilibrios químicos, el valor  $D_M$  puede diferir del valor de  $K_D$  en varios órdenes de magnitud y, por ajuste de las condiciones en las que se establece el equilibrio de reparto, el *cociente de distribución* puede, dentro de ciertos límites, ser modificado. En este sentido, éste último, por tener un valor que depende de las condiciones de las fases, puede identificarse como *cociente de reparto condicional*. Para ilustrar lo anterior, consideremos un soluto  $M$  en equilibrio de reparto entre las dos fases no miscibles:



Supongamos que en la fase acuosa está presente una especie  $X$  susceptible de reaccionar con  $M$  según la siguiente reacción:



Consideremos que  $X$  y  $MX$  no son apreciablemente solubles en la fase orgánica. La existencia simultánea de los dos equilibrios puede representarse esquemáticamente de la manera siguiente:



En ausencia de  $X$  en la fase acuosa, las concentraciones de  $M$  en ambas fases sólo dependen del valor de  $K_D$ . En presencia de  $X$ , de acuerdo con la ley de le Chatelier, la formación de la especie  $MX_{(ac)}$ , regida por el equilibrio  $M_{(ac)} + X_{(ac)} \rightleftharpoons MX_{(ac)}$ , caracterizado por  $K_f$ , implica una disminución de  $[M]_{ac}$  y por tanto, el equilibrio de reparto  $M_{(ac)} \rightleftharpoons M_{(org)}$  se desplaza a la izquierda a medida que aumenta  $[X]_{ac}$ . En estas condiciones, la disminución correspondiente de  $[M]_{org}$  hace que *aparentemente* se modifique el *coeficiente de reparto* de  $M$ . Sin embargo, es preciso observar que el valor de  $K_D$  no se ve modificado por la presencia de  $X_{(ac)}$ . Lo que cambia es la distribución de  $M$  puesto que en fase acuosa el balance de materia de  $M$  se escribe:

$$(C_M)_{ac} = [M']_{ac} = [M]_{ac} + [MX]_{ac} = [M]_{ac} (1 + K_f [X]_{ac}) \quad \dots(3.14)$$

Si se define  $\alpha_{M(X)} = \frac{[M']_{ac}}{[M]_{ac}} = 1 + K_f [X]_{ac}$ , y dado que  $(C_M)_{org} = [M]_{org}$ , el *cociente de distribución* se escribe:

$$D_M = \frac{[M]_{org}}{(C_M)_{ac}} = \frac{[M]_{org}}{[M]_{ac} \alpha_{M(X)}} \quad \dots(3.15)$$

Tomando en cuenta la expresión de  $K_D$ , se tiene finalmente:

$$D_M = \frac{K_D}{\alpha_{M(X)}} \quad \text{y} \quad \log(D_M) = \log K_D - \log \alpha_{M(X)} \quad \dots(3.16)$$

Si la especie  $X$  no interactúa apreciablemente con  $M$ , o sea  $\alpha_{M(X)} \approx 1$ , entonces, se tiene  $D_M \approx K_D$ . Sin embargo, si la interacción de  $M$  con  $X$  es apreciable, ( $\alpha_{M(X)} > 1$ ), entonces  $D_M < K_D$ .

De la misma forma que para  $K_D$  existe una expresión que nos permite calcular el número de extracciones sucesivas  $n$  que se deben realizar para extraer una cierta cantidad de soluto

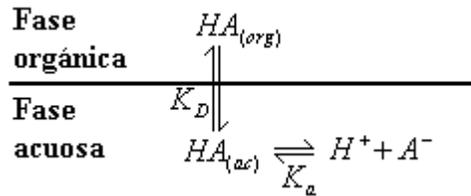
en función de  $D_M$  :

$$[M]_{a \text{ n extracciones}} = \left( \frac{V_{ac}}{V_{org} D_{Cu} + V_{ac}} \right)^n [M]_{\text{inicial}} \quad \dots(3.17)$$

De esta forma, si se determina el valor de  $D_M$  experimentalmente bajo un cierto tipo de condiciones, se pueden calcular el número de extracciones sucesivas para extraer, por ejemplo, más del 99% del soluto inicial bajo estas condiciones.

### 3.5.2. Distribución de un ácido molecular monoprótico (HA)

Consideremos un ácido molecular monoprótico  $HA$  en equilibrio de reparto entre las dos fases no miscibles:



Se tiene entonces que:

$$HA_{(ac)} \rightleftharpoons HA_{(org)} \quad K_D = \frac{[HA]_{org}}{[HA]_{ac}} \quad \dots(3.18)$$

En la fase acuosa el ácido puede disociarse de la siguiente manera:

$$HA_{(ac)} \rightleftharpoons H^+_{(ac)} + A^-_{(ac)} \quad K_a = \frac{[H^+]_{ac} [A^-]_{ac}}{[HA]_{ac}} \quad \dots(3.19)$$

De ahí que, en la fase acuosa el balance de materia de las especies del ácido  $HA$  se expresa:

$$(C_{HA})_{ac} = [HA]_{ac} = [HA]_{ac} + [A^-]_{ac} \quad \dots(3.20)$$

$$= [HA]_{ac} \left( 1 + \frac{K_a}{[H^+]_{ac}} \right) \quad \dots(3.21)$$

Con base en lo anterior y si se considera que la especie  $A^-$  no es soluble en la fase orgánica, la ley de desplazamiento de los equilibrios permite inferir que un incremento del  $pH$  de la fase acuosa debe conducir a una disminución de la concentración de  $HA$  en la fase orgánica; en efecto, el *cociente de distribución* del ácido  $HA$  se escribe:

$$D_{HA} = \frac{(C_{HA})_{org}}{(C_{HA})_{ac}} = \frac{[HA]_{org}}{(C_{HA})_{ac}} = \frac{[HA]_{org}}{[HA]_{ac} \left( 1 + \frac{K_a}{[H^+]_{ac}} \right)} \quad \dots(3.22)$$

Tomando en cuenta la expresión de  $K_D$  se tiene finalmente:

$$D_{HA} = \frac{K_D}{1 + \frac{K_a}{[H^+]_{ac}}} \quad \text{y} \quad \frac{1}{D_{HA}} = \frac{1}{K_D} + \frac{K_a}{K_D [H^+]_{ac}} \quad \dots(3.23) \text{ y } (3.24)$$

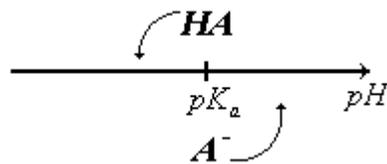
Se tiene entonces que:

$$\log(D_{HA}) = \log K_D - \log \left( 1 + \frac{K_a}{[H^+]_{ac}} \right) \quad \dots(3.25)$$

Estas últimas expresiones permiten representar las gráficas de la dependencia de  $D_{HA}$  o  $\log(D_{HA})$  en función del  $pH$  de la fase acuosa y para diversos valores de  $pK_a$  y del ácido  $HA$  considerado.

### 3.5.3. Dependencia del cociente de distribución $D_{HA}$ con el $pH$

A continuación se presenta en forma resumida las aproximaciones de las funciones  $D_{HA} = f(pH)$  y  $\log D_{HA} = f(pH)$  cuando el  $pH$  de la fase acuosa difiere apreciablemente del valor del  $pK_a$  del par ácido-base involucrado. Si se establece la escala de predominio de especies en función del  $pH$  se tiene que:



De esta forma se puede ver que existen tres casos a estudiar: el primero corresponde a cuando el  $pH < pK_a$  y la especie que predomina es  $HA$ , el segundo que se refiere a cuando  $pH = pK_a$  y las especies predominantes son tanto  $HA$  como  $A^-$ , el tercero y último corresponde al caso en que se tiene  $pK_a < pH$  y en el cual la especie que predomina es la base conjugada del ácido  $A^-$ . Con base en esto se puede establecer la siguiente tabla:

**Tabla 3.2.** Dependencia del cociente de distribución  $D_{HA}$  con el pH.

Dominio de pH	Aproximación	$D_{H_2A}$	$\log D_{HA}$	$\log D_{HA} = f(pH)$
$pH < pK_a$	$\frac{K_a}{[H^+]} \ll 1$	$D_{HA} \approx K_D$	$\log D_{HA} = \log K_D$	Recta de pendiente m=0
$pH = pK_a$	$\frac{K_a}{[H^+]} = 1$	$D_{HA} \approx \frac{K_D}{2}$	$\log D_{HA} \approx \log K_D - \log 2$	Punto de coordenadas [ $pK_a; \log(K_D)$ ]
$pK_a < pH$	$\frac{K_{a_1}}{[H^+]} \gg 1$	$D_{HA} \approx \frac{K_D [H^+]}{K_a}$	$\log D_{HA} \approx \log K_D + pK_a - pH$	Recta de pendiente m= -1

Cuando el  $pH$  es apreciablemente menor o mayor a  $pK_a$ , la ecuación  $\log D_{HA} = f(pH)$  se aproxima por ecuaciones de rectas simples que se intersectan. El punto de intersección corresponde al caso en que  $pH = pK_a$ , y sus coordenadas se obtienen igualando las expresiones de las rectas. De ahí que, si se igualan las rectas  $\log D_{HA} = \log K_D$  y  $\log D_{HA} \approx \log K_D + pK_a - pH$  se obtienen las coordenadas [ $pK_a; \log(K_D)$ ] para el punto que corresponde al caso en el que  $pH = pK_a$ . A partir de esto se puede obtener, de manera general, el aspecto de las representaciones gráficas de  $D_{HA}$  y  $\log D_{HA}$  en función del  $pH$  de la fase acuosa. A continuación se ejemplifican estas dos representaciones gráficas para un ácido monoprótico  $HA$  cuyo  $pK_a = 4$  y cuya  $K_D = 100$  (**Figuras 3.4.** y **3.5.**)

La curva *Aprox* corresponde a la representación gráfica de la aproximación presentada en la **Tabla 3.2**, la segunda curva se obtiene tomando en cuenta todos los términos de la expresión. Con base en estas representaciones gráficas, podemos observar que la aproximación planteada en la **Tabla 3.2** es bastante correcta en lo que concierne a las expresiones de  $D_{HA} = f(pH)$  y  $\log D_{HA} = f(pH)$ , ya que no se observan grandes diferencias entre las dos curvas para ambos casos. Sin embargo es importante destacar que, para valores de  $pH$  cercanos al  $pK_a$ , esto es en el intervalo [ $pK_a - 2; pK_a + 2$ ] la aproximación no proporciona valores muy cercanos a los calculados tomando en cuenta todos los términos de la expresión, principalmente para la expresión de  $D_{HA} = f(pH)$ .

Esto se puede explicar ya que el despreciar los términos 1 y  $\frac{K_{a_1}}{[H^+]}$  no tiene mucho efecto en el valor del logaritmo del *cociente de distribución*, pero sí en el valor de éste mismo. El problema que surge al tomar en cuenta estos términos en los intervalos correspondientes, es que cuando el  $pH$  es igual al  $pK_a$ , la ecuación  $\log D_{HA} = f(pH)$  no se puede aproximar por ecuaciones de rectas simples que se intersectan.

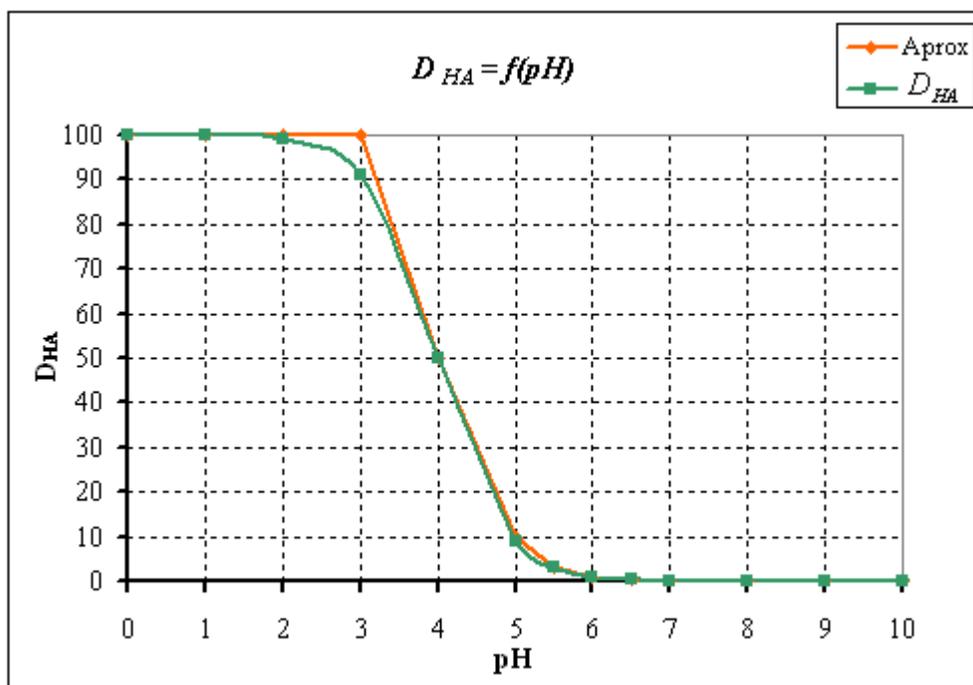


Figura 3.4. Representación gráfica de  $D_{HA} = f(pH)$

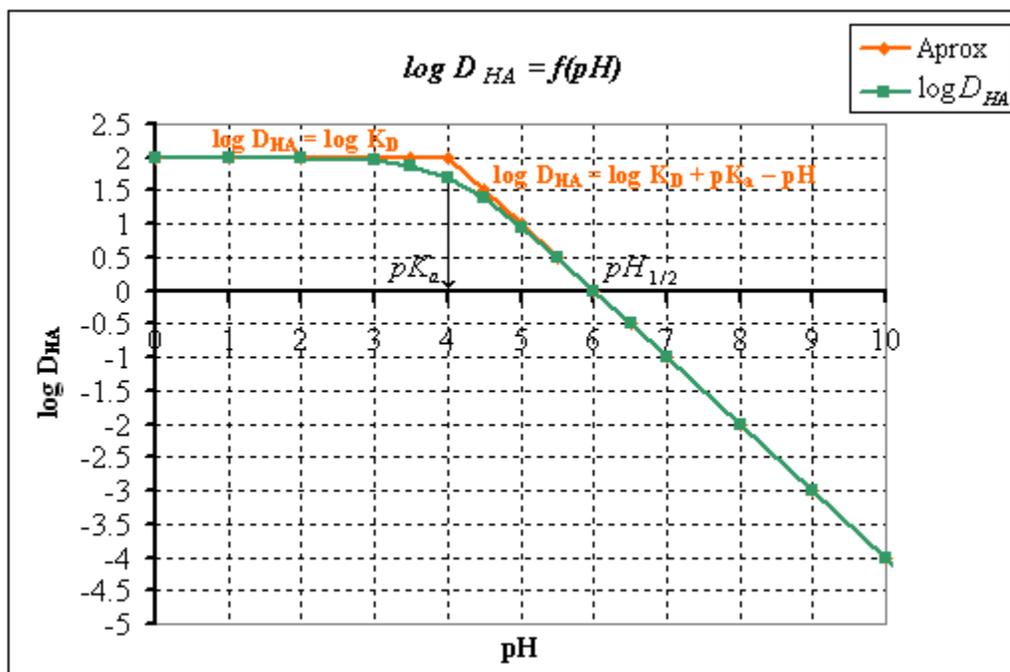


Figura 3.5. Representación gráfica de  $\log D_{HA} = f(pH)$ .

### 3.5.4. $pH_{0.5}$ o $pH_{1/2}$

Puesto que el cociente de distribución de una especie que posee propiedades ácido-base depende del  $pH$  de la fase acuosa, se define el valor de  $pH$  característico en el que el *cociente de distribución*  $D_{HA}$  toma un valor igual a 1 y  $\log D_{HA} = 0$  en condiciones de equilibrio. Dicho valor de  $pH$  se designa como  $pH_{0.5}$  o  $pH_{1/2}$ . Es preciso observar que si  $K_D \leq 1$   $pH_{1/2}$  no existe. Cuando  $K_D > 1$  o  $K_D \gg 1$  se tiene  $pH_{1/2} \approx pK_a + \log K_D$ .

### 3.5.5. Dependencia de la fracción extraída de un ácido molecular en función del $pH$

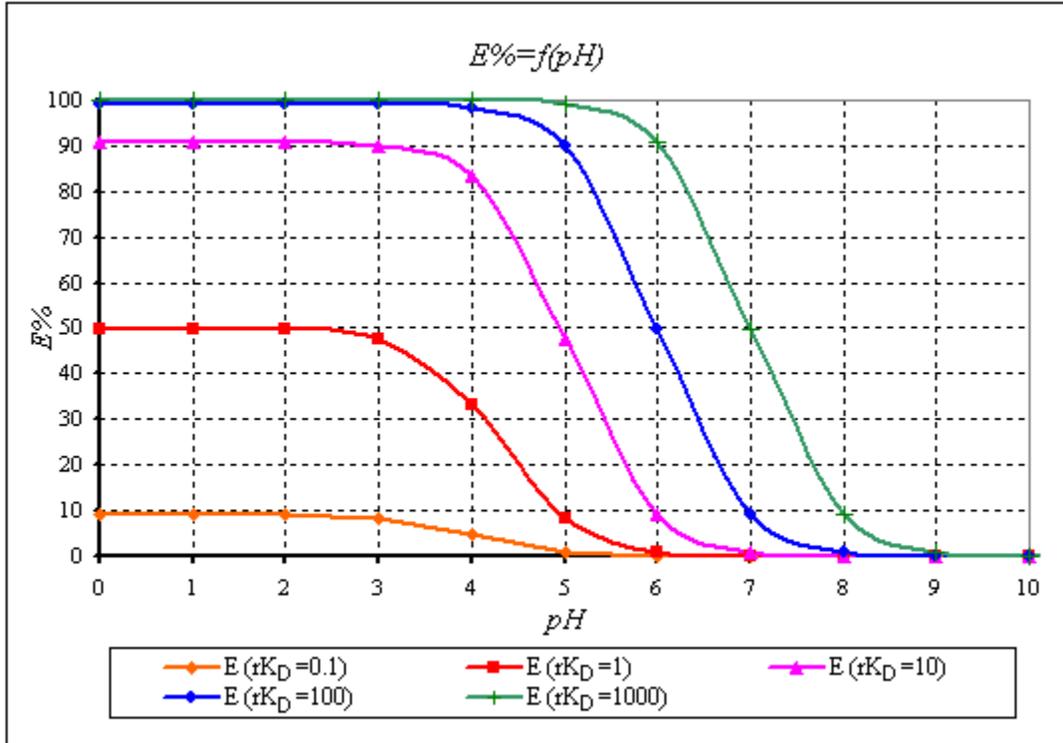
En la sección 3.4.1. se establecieron las expresiones de la fracción  $E$  de soluto extraído en la fase orgánica y de la fracción  $F$  de soluto remanente en la fase acuosa, las cuales dependen del valor del cociente de reparto  $K_D$ . Con solutos, como los ácidos o bases moleculares, que participan en equilibrios ácido-base en la fase acuosa, la fracción extraída dependerá del  $pH$  de esta fase. Para obtener las expresiones de  $E$  y  $F$ , basta con sustituir  $K_D$  por  $D$ :

$$E = \frac{D \times r}{1 + D \times r} \quad \text{y} \quad F = \frac{1}{1 + D \times r} \quad \dots(3.26) \text{ y } (3.27)$$

Para un ácido molecular monoprótico  $HA$ , el valor de  $D_{HA}$  depende del  $pH$  y del valor de  $pK_a$  del par ácido-base involucrado. Tomando en cuenta la expresión ya establecida para  $D_{HA}$ , las expresiones para  $E$  y  $F$  son:

$$E = \frac{K_D \times r}{1 + \frac{K_a}{[H^+]} + K_D \times r} \quad \text{y} \quad F = \frac{1 + \frac{K_a}{[H^+]}}{1 + \frac{K_a}{[H^+]} + K_D \times r} \quad \dots(3.28) \text{ y } (3.29)$$

En la **Figura 3.6.** se presenta la variación de  $E\% = f(pH)$  para diversos valores de  $rK_D$  de las especies extraíbles.



**Figura 3.6.** Representaciones gráficas para  $E\% = f(pH)$  para diversos valores de  $rK_D$  en el caso de un ácido monoprótico  $HA$  con  $pK_a = 4$  y cuya  $K_D = 100$ .

Como se puede observar en la **Figura 3.6**, a un valor de  $pH$  fijo, el porcentaje de soluto extraído se incrementa conforme aumenta  $rK_D$ , y de manera contraria, a un valor de  $rK_D$  fijo, el rendimiento de extracción disminuye conforme aumenta el  $pH$ .

### 3.5.6. Relación entre el pH y la fracción extraída

Para un ácido molecular, la representación gráfica de la fracción extraída en función del  $pH$  muestra que  $E$  tiende hacia un valor máximo  $E_{max}$  conforme decrece el  $pH$ . Si se examina el denominador de la expresión de  $E$ , se infiere que el valor de  $E_{max}$  puede considerarse como

el límite de  $E$  cuando  $\frac{K_a}{[H^+]}$  tiende hacia 0, esto es  $E_{max} = \frac{rK_D}{1 + rK_D}$ . En la práctica,  $E$

alcanza  $E_{max}$  cuando se tiene  $pH \ll pK_a$ . Por lo anterior, si se desea describir la curva de extracción de un ácido molecular, es conveniente conocer los valores de  $pH$  en los que se tiene 1%, 50% y 99% del máximo de extracción o sea,  $E = 0.01 \times E_{max}$ ,  $E = 0.50 \times E_{max}$  y  $E = 0.99 \times E_{max}$  respectivamente. De manera general, cuando se tiene  $E = x \times E_{max}$  (con  $0 < x < 1$ ), se puede escribir la relación:

$$\frac{rK_D}{1 + \frac{K_{a1}}{[H^+]^{x_{E_{\max}}}} + rK_D} = \frac{rK_D \times x}{1 + rK_D} \quad \dots(3.30)$$

Después de reordenar los términos y simplificar, se obtiene la siguiente relación:

$$pH_{x_{E_{\max}}} = pK_a + \log(1 + rK_D) + \log\left(\frac{1-x}{x}\right) \quad \dots(3.31)$$

Para los valores de  $x = 0.01, 0.50$  y  $0.99$ , la expresión anterior se escribe:

$$pH_{0.01E_{\max}} = pK_a + \log(1 + rK_D) + 2.0$$

$$pH_{0.50E_{\max}} = pK_a + \log(1 + rK_D)$$

$$pH_{0.99E_{\max}} = pK_a + \log(1 + rK_D) - 2.0$$

Con base en estas expresiones se establece fácilmente que para un ácido molecular monoprótico, la diferencia de pH entre el 1% y el 99% del máximo extraíble es de 4 unidades y no depende del valor del  $pK_a$  ni del de  $rK_D$ . Si el valor de  $rK_D \gg 1$  (basta con tener  $rK_D > 10$ ), entonces se tiene aproximadamente:

$$pH_{x_{E_{\max}}} \approx pK_a + \log(rK_D) + \log\left(\frac{1-x}{x}\right) \quad \dots(3.32)$$

En estas condiciones, el porcentaje máximo extraíble se acerca al 100%. Si además se considera el caso en que  $x=0.50$ , el valor de  $pH_{x_{E_{\max}}}$  correspondiente puede escribirse  $pH_{50\%}$  y se tiene:

$$pH_{50\%} \approx pK_a + \log K_D + \log r \quad \dots(3.33)$$

El 50% extraído de un ácido molecular se encuentra en un valor de pH igual al  $pK_a$  del par ácido-base aumentado por el valor del logaritmo del *cociente de reparto* y por el logaritmo de la relación de volúmenes de las fases. Esta relación es útil cuando se desea ubicar aproximadamente una curva de porcentaje extraído de un ácido molecular sobre la escala de pH.

### 3.6. Principio de la extracción de quelatos metálicos

La gran mayoría de las sales metálicas fuertemente ionizadas en solución acuosa no son solubles en los solventes orgánicos no miscibles con el agua que se utilizan para realizar

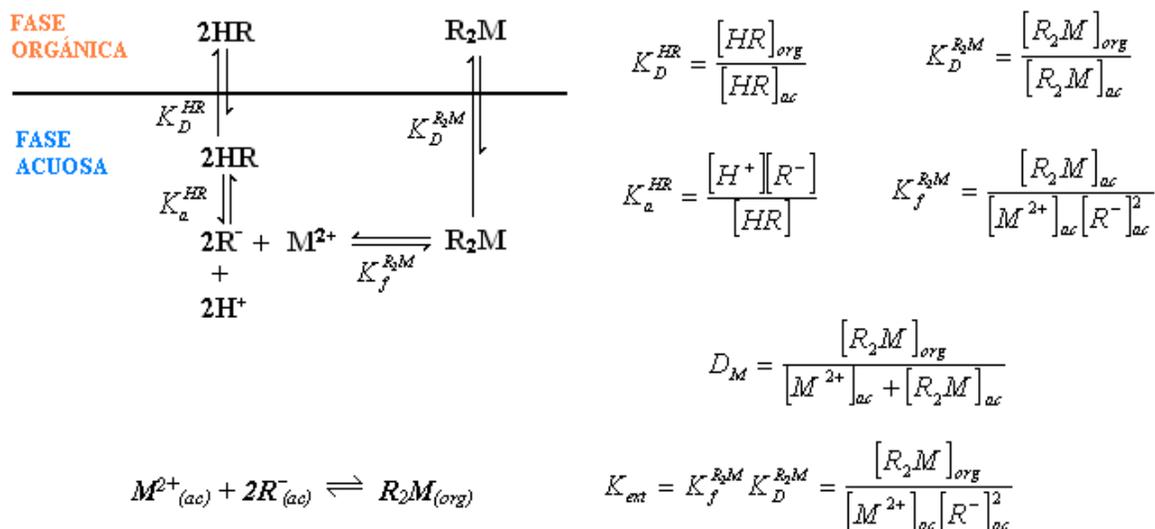
extracciones. Para promover la extracción de iones metálicos es preciso neutralizar su carga iónica y formar compuestos que presenten afinidad por solventes poco polares.

Diversos ligantes forman compuestos quelato con cationes metálicos. Los quelatos eléctricamente neutros son generalmente poco solubles en agua y apreciablemente solubles en diversos solventes orgánicos no miscibles con el agua como el cloroformo, el queroseno, el tetracloruro de carbono o la metil-isobutilcetona [15]. La formación de dichos compuestos quelato entre cationes metálicos presentes en solución acuosa y ligantes solubilizados en solventes orgánicos no miscibles con el agua favorece la distribución de especies metálicas entre las dos fases líquidas no miscibles.

La distribución de especies metálicas entre la fase acuosa y el solvente depende (i) de la estabilidad de los complejos quelato formados, (ii) de la concentración del agente quelatante usualmente disuelto en la fase orgánica, y (iii) del pH de la fase acuosa. Adicionalmente dicha distribución puede modificarse apreciablemente mediante el uso de agentes enmascarantes de los cationes metálicos, adicionados con este propósito a la fase acuosa. Ello constituye la base de la extracción de los quelatos metálicos cuyas principales aplicaciones analíticas son la preconcentración de trazas metálicas y la separación de las mismas en vista de su recuperación con fines preparativos o de su cuantificación por métodos de análisis apropiados. Dichas separaciones pueden ser muy selectivas o aún específicas cuando se utilizan los agentes quelatantes, solventes y reactivos auxiliares apropiados.

### 3.6.1. Modelo fundamental de la extracción de los quelatos metálicos

Las oximas utilizadas como agentes quelatantes en la extracción del  $Cu(II)$  son usualmente ácidos débiles monopróticos moleculares o anfolitos moleculares. Los representaremos simbólicamente como  $HR$ . En la fase acuosa, en ausencia de reactivo enmascarante, la formación de quelato con un catión metálico  $M^{2+}$  involucra los siguientes equilibrios:



Si se considera mínima solubilidad de  $HR$  en la fase acuosa y se tiene que  $C_{org}^{HR} \gg C_{ac}^M$  y  $V_{org} = V_{ac}$ , se puede considerar que  $[HR]_{org}$  es prácticamente constante ( $[HR]_{org} \approx C_{org}^{HR}$ ). A partir de las constantes de formación, de acidez y de distribución propuestas anteriormente se pueden obtener las siguientes expresiones:

$$[R_2M]_{org} = K_D^{R_2M} [R_2M]_{ac} \quad \dots (3.34)$$

$$[M^{2+}]_{ac} = \frac{[R_2M]_{ac}}{K_f^{R_2M} [R^-]_{ac}^2} \quad \dots (3.35)$$

$$[R^-]_{ac} = \frac{K_a^{HR} [HR]_{ac}}{[H^+]_{ac}} \quad \dots (3.36)$$

$$[HR]_{ac} = \frac{C_{org}^{HR}}{K_D^{HR}} \quad \dots (3.37)$$

De (3.36) y (3.37) se puede obtener la siguiente expresión:

$$[R^-]_{ac} = \frac{(K_a^{HR})(C_{org}^{HR})}{[H^+](K_D^{HR})} \quad \dots (3.38)$$

Con base en la expresión del *cociente de distribución*,  $D_M$ , planteada y la expresión (3.38) se tiene que:

$$D_M = \frac{(K_D^{R_2M})[R_2M]_{ac}}{[R_2M]_{ac} + \frac{(K_D^{R_2M})[R_2M]_{ac}}{(K_f^{R_2M}) \left[ \frac{(C_{org}^{HR})(K_a^{HR})}{(K_D^{HR})[H^+]} \right]^2}} = \frac{(K_D^{R_2M})[R_2M]_{ac}}{[R_2M]_{ac} \left( 1 + \frac{[H^+]^2 (K_D^{HR})^2}{(K_f^{R_2M})(K_a^{HR})^2 (C_{org}^{HR})^2} \right)} \quad \dots (3.39)$$

Simplificando:

$$D_M = \frac{K_D^{R_2M}}{1 + \frac{[H^+]^2 (K_D^{HR})^2}{(K_f^{R_2M})(K_a^{HR})^2 (C_{org}^{HR})^2}} \quad \dots (3.40)$$

Y de ahí que:

$$\log D_M = \log K_D^{R_2M} - \log \left[ 1 + \left( \frac{K_D^{HR}}{(K_a^{HR})(C_{org}^{HR})} \right)^2 \left( \frac{1}{K_f^{R_2M}} \right) [H^+]^2 \right] \quad \dots (3.41)$$

Como se puede observar la expresión de  $\log D_M$  depende de tres factores:

1) de la naturaleza del extractante  $HR$

En este caso tanto  $K_a^{HR}$  y  $K_D^{HR}$  dependen de la naturaleza de  $HR$  y del solvente;  $C_{org}^{HR}$  se fija al principio y se considera constante debido a que se asume mínima solubilidad de  $HR$  en la fase acuosa. En cuanto a las propiedades del extractante, se busca un reactivo que no tenga un  $K_D$  demasiado grande para que presente una cierta (aunque sea mínima) solubilidad en el agua, y un valor de  $pK_a$  relativamente pequeño. Estas características son necesarias para obtener un quelato de gran solubilidad en fase orgánica.

A  $pH$  fijo, y para un catión y un quelatante dados, la única variable es  $C_{org}^{HR}$ , por lo tanto:

$$\log D_M = \log K_D^{R_nM} - \log \left( 1 + \frac{H_{pH}}{(C_{org}^{HR})^n} \right) \quad \dots(3.42)$$

donde  $H_{pH}$  es una constante que engloba el valor de las constantes  $K_a^{HR}$ ,  $K_D^{HR}$  y  $K_f^{R_nM}$  bajo estas condiciones. El subíndice  $pH$  muestra que esta constante depende del  $pH$  de la fase acuosa;  $n$  corresponde a la carga del catión metálico.

A partir de esta expresión se puede trazar la gráfica  $\log D_M = f(\log C_{org}^{HR})$ , para ello se observa que:

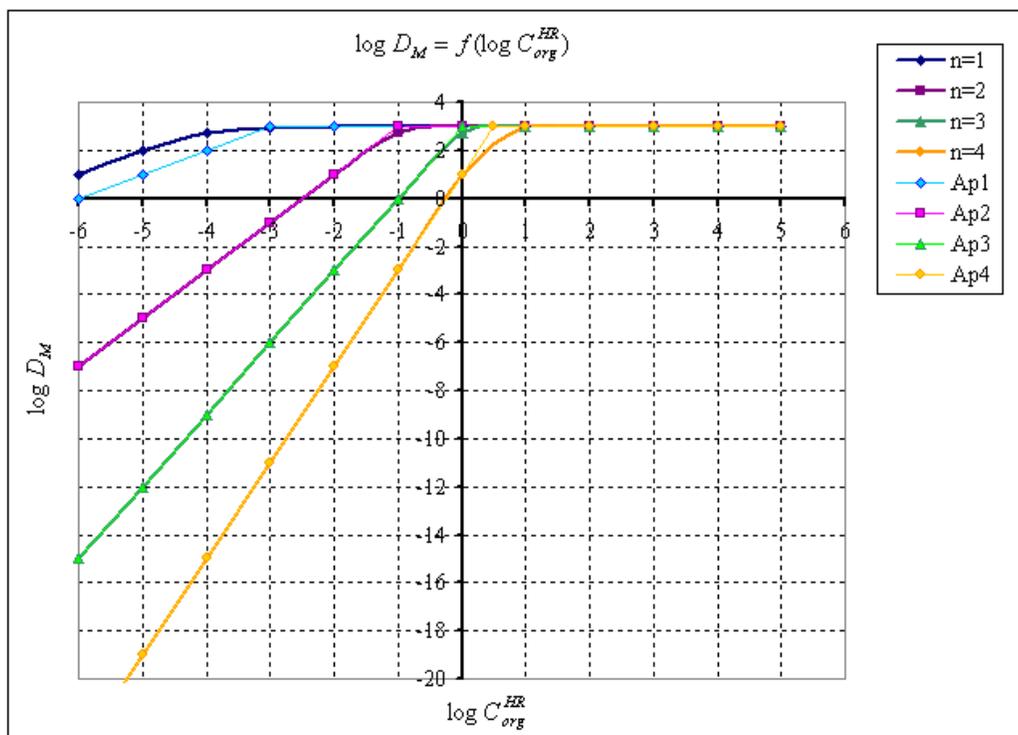
(i) Si  $C_{org}^{HR}$  es pequeña, entonces  $1 \ll \frac{H_{pH}}{C_{org}^{HR}}$  y por lo tanto

$\log D_M \approx \log K_D^{R_nM} - \log H_{pH} + n \log C_{org}^{HR}$ ; que corresponde a una recta de pendiente  $n$  y de ordenada al origen  $\log K_D^{HR} - \log H_{pH}$ .

(ii) Si  $C_{org}^{HR}$  es grande, entonces  $1 \gg \frac{H_{pH}}{C_{org}^{HR}}$  y por lo tanto  $\log D_M \approx \log K_D^{R_nM}$ ; que

corresponde a una recta de pendiente cero y de ordenada al origen  $\log K_D^{R_nM}$ .

A partir de esta aproximación se puede obtener la representación mostrada en la **Figura 3.7** :



**Figura 3.7.** Representación gráfica de  $\log D_M = f(\log C_{org}^{HR})$ , para la extracción de un quelato metálico  $R_nM$  de  $K_D^{R_nM} = 10^3$  y de  $K_f^{R_nM} = 10^6$ , a partir del extractante  $HR$  de  $K_a^{HR} = 10^{-2}$  y de  $K_D^{HR} = 10^2$ , a  $pH = 2$  y para distintos valores de  $n$ .

En la **Figura 3.7** se incluyen, tanto las gráficas obtenidas al considerar todos los términos que conforman  $D_M$  (curvas  $n=1$ ,  $n=2$ ,  $n=3$  y  $n=4$ ), como las representaciones obtenidas a partir de la aproximación planteada anteriormente (curvas Ap1, Ap2, Ap3 y Ap4), para distintos valores de  $n$ . Se puede observar que, para cationes con carga +1, la aproximación aún presenta grandes diferencias en los valores obtenidos de  $D_M$ , para los casos en que  $\log C_{org}^{HR} < -3$ , con respecto a los valores obtenidos al tomar en cuenta todos los términos de la expresión. Para cationes metálicos con carga igual o mayor que +2, la aproximación parece bastante buena, y se vuelve más representativa conforme  $n$  aumenta. A medida que la carga del catión aumenta, se requieren más moléculas de extractante para saturarla, y por lo tanto el efecto de la concentración se hace sentir más rápidamente. De ahí que, la concentración de reactivo debe ser suficiente para no interferir en la tasa de distribución del quelato y, por lo tanto, en el rendimiento de extracción.

Cabe mencionar que el cociente  $\left( \frac{K_D^{HR}}{(K_a^{HR})(C_{org}^{HR})} \right)^n$  tiene un valor constante para un  $HR$  dado de concentración bien definida.

2) de la naturaleza del complejo  $R_nM$  (por ende de la del catión metálico)

En este caso  $K_f^{R_nM}$  depende únicamente de la naturaleza del complejo metálico formado entre el catión metálico y el extractante desprotonado, y corresponde igualmente a un valor constante bajo condiciones específicas.

3) del  $pH$  de la fase acuosa

Para una concentración de reactivo dada, y para un conjunto quelatante, ión metálico y solvente dados, la única variable es el  $pH$ . De ahí que:

$$\log D_M = \log K_D^{R_nM} - \log(1 + H_R [H^+]^n) \quad \dots(3.43)$$

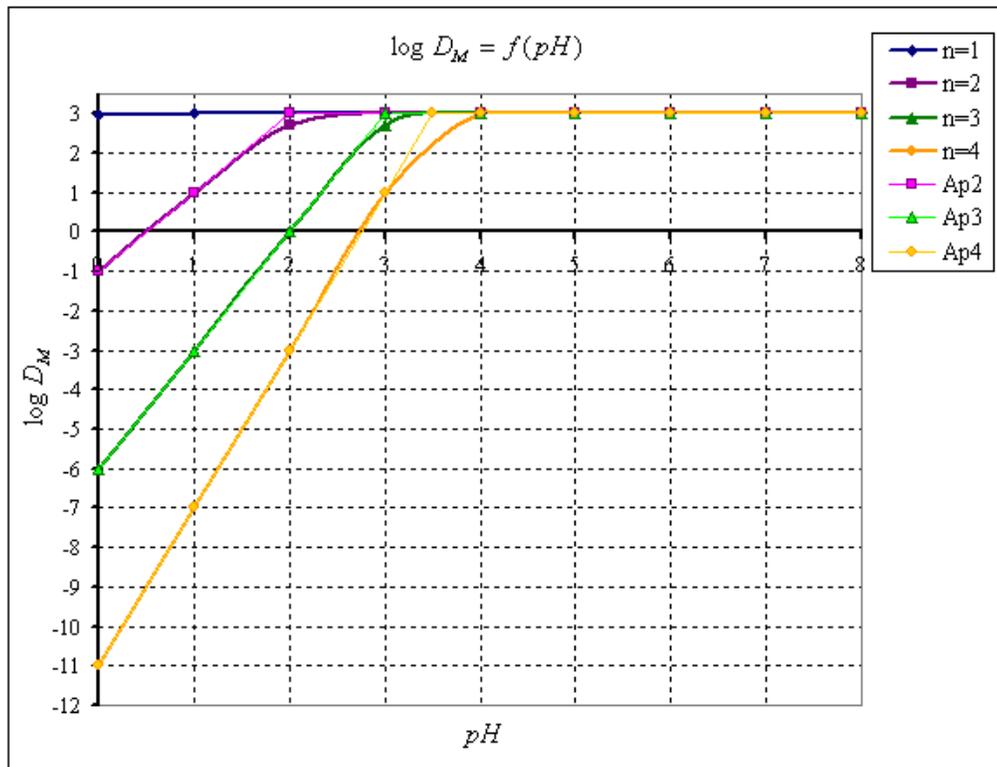
donde  $H_R$  es una constante que engloba al producto  $\left( \frac{K_D^{HR}}{(K_a^{HR})(C_{org}^{HR})} \right)^n \left( \frac{1}{K_f^{R_nM}} \right)$ ; el

subíndice  $R$  indica que depende de los parámetros del conjunto catión metálico-quelatante. Con base en esto también surgen dos casos a estudiar:

- (i) Si el  $pH$  es alto,  $[H^+]$  es pequeña, se tiene que  $H_R [H^+]^2 \ll 1$ , y entonces  $\log D_M \approx \log K_D^{R_nM} = -pK_D^{R_nM}$ ; que corresponde a una recta de pendiente cero y de ordenada al origen igual a  $-pK_D^{R_nM}$ .
- (ii) Si el  $pH$  es bajo,  $[H^+]$  es grande, se tiene que  $H_R [H^+]^2 \gg 1$ , y entonces  $\log D_M \approx \log K_D^{R_nM} - \log H_R + npH$ ; que corresponde a una recta de pendiente  $n$  y de ordenada al origen igual a  $\log K_D^{R_nM} - \log H_R$ .

A partir de la aproximación planteada se puede obtener una gráfica como la que se muestra en la **Figura 3.8**. En ella se incluyen, tanto las representaciones gráficas obtenidas al tomar en cuenta todos los términos que componen  $D_M$  (curvas  $n=1$ ,  $n=2$ ,  $n=3$  y  $n=4$ ), como las resultantes a partir de la aproximación planteada con anterioridad (curvas Ap2, Ap3 y Ap4). Para el catión metálico de carga +1 propuesto, la aproximación no puede llevarse a cabo, ya que en este caso, a  $pH$  bajos, la condición  $H_R [H^+]^2 \gg 1$  no se cumple. Es por eso que como ya se dijo anteriormente  $H_R$  depende de los parámetros impuestos por el conjunto catión metálico-quelatante, los cuales deberán ser estudiados con cuidado antes de llevar a cabo cualquier aproximación, con el fin de asegurarse que ésta sea realmente representativa del caso que se desea analizar.

Como bien puede observarse en la Figura 3.8, a mayor carga del catión metálico, más rápido se hace sentir el efecto del  $pH$ . En el caso en que  $n = 2$ ,  $\log D_M$  puede variar de  $-1$  a  $3$ , y  $D_M$  de  $0.1$  a  $1000$ . Para  $D_M = 1000$ , se puede considerar que la extracción es prácticamente total en la operación.



**Figura 3.8.** Representación gráfica de  $\log D_M = f(pH)$  para la extracción de un quelato metálico  $R_n M$  de  $K_D^{R_n M} = 10^3$  y de  $K_f^{R_n M} = 10^6$ , a partir del extractante  $HR$  de  $C_{org}^{HR} \approx 0.1$ , de  $K_a^{HR} = 10^{-2}$  y de  $K_D^{HR} = 10^2$ , para distintos valores de  $n$ .

### 3.6.2. $pH_{0.5}$ o $pH_{1/2}$

Puesto que el extractante  $HR$  posee propiedades ácido-base el cociente de distribución de la especie  $M$  depende del  $pH$  de la fase acuosa. En este caso también se define el valor de  $pH$  característico en el que el *cociente de distribución*  $D_M$  toma un valor igual a 1 y  $\log D_M = 0$  (donde  $V_{org} = V_{ac}$ ) en condiciones de equilibrio. Dicho valor se designa como  $pH_{0.5}$  o  $pH_{1/2}$  y corresponde al valor de  $pH$  en el que se ha extraído el 50% del soluto  $M$ .

# Capítulo 4

## Procedimientos experimentales

En este capítulo se presentan los procedimientos experimentales que se emplearon en el desarrollo de la metodología en relación a los objetivos planteados para este trabajo. Estos consisten de cinco etapas principales:

- 1) Determinación del rendimiento de extracción del Cu(II), a partir de soluciones acuosas de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> con una concentración inicial de Cu(II) de 6 ppm ( $\approx 1 \times 10^{-4} M$ ), en función del tiempo de agitación y del pH, tanto para el extractante LIX 84-I, como para el extractante LIX 860-I, en una relación catión metálico/extractante de 1:20. Determinación del rendimiento de despojo a pH=0 en función del pH de extracción. Determinación del valor de pH<sub>1/2</sub> bajo estas condiciones para ambos casos.
- 2) Determinación del efecto de la concentración de la especie metálica Cu<sup>2+</sup> en el tiempo óptimo de agitación y en el rendimiento de la extracción, a partir de soluciones acuosas de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> con una concentración inicial de Cu(II) de 60 ppm ( $\approx 1 \times 10^{-3} M$ ) y 1800 ppm ( $\approx 3 \times 10^{-2} M$ ). La determinación del tiempo óptimo de agitación se llevó a cabo a pH=pH<sub>1/2</sub>-0.5 y pH=pH<sub>1/2</sub>-1 respectivamente (valor previamente establecido en la etapa 1), junto con su correspondiente rendimiento de extracción. Posteriormente se determinó el rendimiento para la extracción a pH=pH<sub>1/2</sub>. En todos los casos se conservó una relación catión metálico/extractante de 1:20.
- 3) Determinación del efecto de la concentración del extractante en el tiempo óptimo de agitación y en el rendimiento de la extracción, a partir de una solución acuosa de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> con una concentración inicial de Cu(II) de 60 ppm ( $\approx 1 \times 10^{-3} M$ ). La determinación del tiempo óptimo de agitación se llevó a cabo a pH=pH<sub>1/2</sub>-0.5 (valor previamente establecido en la etapa 1), junto con su correspondiente rendimiento de extracción. Posteriormente se determinó el rendimiento para la extracción a pH=pH<sub>1/2</sub>, variando la relación catión metálico/extractante.
- 4) Determinación del rendimiento de extracción de Fe(III), a partir de soluciones acuosas de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> con una concentración inicial de Fe(III) de 6 ppm ( $\approx 1.1 \times 10^{-4} M$ ) y 120 ppm ( $\approx 2.2 \times 10^{-3} M$ ), en función del tiempo de agitación y del pH, para ambos extractantes, en una relación catión metálico/extractante de 1:20. Determinación del rendimiento de despojo a pH=0 en función del pH de

extracción. Determinación del valor de  $\text{pH}_{1/2}$  bajo estas condiciones para todos los casos.

- 5) Determinación del rendimiento de la extracción de Cu(II) en presencia de Fe(III) en soluciones acuosas de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , en un proceso de extracción en una y dos etapas, a partir de una mezcla de Cu(II) de 1800 ppm ( $\approx 3 \times 10^{-2} M$ ) y de Fe(III) de 30 000 ppm ( $\approx 0.5 M$ ). La mezcla se encuentran a pH de lixiviación industrial ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  12 g/L).

## 4.1. Reactivos

### 4.1.1. Soluciones de $\text{H}_2\text{SO}_4$

Todas las soluciones de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  se prepararon a partir de ácido sulfúrico (95-97%) MERCK y  $\text{H}_2\text{O}$  nanopura (NP).

### 4.1.2. Soluciones de Cu(II) y Fe(III)

Las soluciones tanto de 6 ppm ( $\approx 1 \times 10^{-4} M$ ), 60 ppm ( $\approx 1 \times 10^{-3} M$ ) y 1800 ppm ( $\approx 3 \times 10^{-2} M$ ) de Cu(II), como las mezclas Cu(II)/Fe(III) se prepararon a partir de sulfato cúprico pentahidratado,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , J.T. BAKER, de ácido sulfúrico  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (95-97%) MERCK y se llevaron al aforo con  $\text{H}_2\text{O}$  NP. De la misma forma las soluciones de 6 ppm ( $\approx 1.1 \times 10^{-4} M$ ) y 120 ppm ( $\approx 2.2 \times 10^{-3} M$ ) de Fe(III) y las mezclas Cu(II)/Fe(III) se prepararon a partir de sulfato de hierro(III) hidratado,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  CARLO ERBA, de ácido sulfúrico  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (95-97%) MERCK y se llevaron al aforo con  $\text{H}_2\text{O}$  nanopura (NP).

### 4.1.3. Soluciones de LIX 84-I y LIX 860-I

Las soluciones se prepararon en concentraciones de  $2 \times 10^{-3} M$ ,  $1 \times 10^{-2} M$ ,  $2 \times 10^{-2} M$ ,  $3 \times 10^{-2} M$ ,  $4 \times 10^{-2} M$  y  $6 \times 10^{-1} M$  tomando en cuenta la pureza y el peso molecular promedio de los reactivos en ambos casos, a partir del LIX 84-I, 2-hidroxi-5-nonil-fenoacetooxima  $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{OCNOHCH}_3$  (PM=277.408 g/mol y 60% p/p) COGNIS, del LIX 860-I, 2-hidroxi-5-dodecil-fenosalicilaldoxima  $\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{OCNOHH}$  (PM=305.448 g/mol y 65% p/p) COGNIS y queroseno (combinación compleja de destilados del petróleo y de la hulla) PEMEX.

### 4.1.4. Buffer de ácido fórmico/formiato pH=3.3 y pH=3.6

En este caso la solución se preparó a partir de ácido fórmico, HCOOH, MALLINKRODT (88%) y de una disolución de hidróxido de sodio, NaOH J.T. BAKER, 0.1 M. La solución se llevó al aforo con H<sub>2</sub>O NP.

#### **4.1.5. Estándares de Cu(II) y Fe(III)**

Las soluciones estándar se prepararon a partir de estándares certificados de Cu y Fe FISHER SCIENTIFIC 1000 ppm  $\pm$  1% en HNO<sub>3</sub> al 2% , de ácido sulfúrico H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (95-97%) MERCK y se llevaron al aforo con H<sub>2</sub>O NP

## **4.2. Procedimiento general**

En esta sección se presenta el procedimiento experimental seguido para los primeros cuatro pasos de cada uno de los experimentos realizados:

### **4.2.1. Temperatura**

Todos los experimentos se realizaron a temperatura ambiente.

### **4.2.2. Relación de fases orgánica y acuosa**

La relación de volúmenes  $r$  empleada durante cada uno de los procedimientos fue de 1:1, con un volumen de 5 mL para cada fase, tanto para la etapa de extracción como la de despojo.

### **4.2.3. Tiempo de contacto y separación**

El tiempo de contacto se cronometró desde el momento en que las dos fases se pusieron en contacto bajo agitación. Al cabo del tiempo preestablecido las muestras se separaron; el mismo procedimiento se realizó con las pruebas de despojo.

### **4.2.4. Agitación**

Los embudos se colocaron en un agitador mecánico BURRELL 75 y se agitaron con un nivel de agitación igual a 6.

### 4.3. Rendimiento de extracción de Cu(II) en función del tiempo de agitación y del pH

Después de realizado el procedimiento general (sección 4.2.) bajo las condiciones señaladas se llevan a cabo los siguientes experimentos:

#### 4.3.1. Tiempo óptimo de agitación para el LIX 84-I

En este caso se prepararon soluciones de Cu(II) de 6 ppm ( $\approx 1 \times 10^{-4} M$ ) en  $H_2SO_4$  a pH=2.5, valor que se eligió con base en la información provista por el fabricante del extractante y tomando en cuenta la que se encuentra en la literatura. El extractante LIX 84-I se preparó en queroseno con una concentración de  $2 \times 10^{-3} M$ . Las dos fases se confinaron en embudos de separación de vidrio con una capacidad de 100 mL, los cuales fueron colocados en el agitador mecánico, eligiendo como tiempos de agitación 5, 10, 20, 30 y 40 minutos. Además se realizó un experimento en blanco, colocando 5 mL de la solución de LIX 84-I  $2 \times 10^{-3} M$ , junto con 5 mL de una disolución de  $H_2SO_4$  pH=2.5 en un embudo de separación, el cual se agitó durante 40 minutos (tiempo máximo de agitación elegido). Al cabo de cada tiempo preestablecido, se separaron las fases y se llevaron a cabo las diluciones pertinentes para la determinación por FAAS del rendimiento de extracción de Cu(II) en función del tiempo de agitación, a pH fijo.

#### 4.3.2. Extracción en función del pH para el LIX 84-I

Después de haber establecido el tiempo óptimo de agitación se realizaron las isotermas de extracción para la extracción de Cu(II) en una sola etapa, partiendo de soluciones de concentración inicial de Cu(II) de 6 ppm ( $\approx 1 \times 10^{-4} M$ ) para los siguientes valores de pH: 1, 1.5, 2, 2.5 y 3.6, y de la solución de LIX 84-I  $2 \times 10^{-3} M$  en queroseno. En el caso de la solución de Cu(II) 6 ppm pH=3.6, este valor se fijó con un amortiguador de ácido fórmico/formiato  $5 \times 10^{-3} M$ . Las dos fases se confinaron en embudos de separación de vidrio con una capacidad de 100 mL, los cuales fueron colocados durante el tiempo preestablecido en el agitador mecánico. Se efectuaron 3 réplicas del experimento para cada valor de pH de extracción. Además se realizó un experimento en blanco, colocando 5 mL de la solución de LIX 84-I  $2 \times 10^{-3} M$ , junto con 5 mL de la disolución de  $H_2SO_4$  correspondiente en un embudo de separación y agitándolo durante el mismo periodo de tiempo. Posteriormente se separaron las fases, y se llevaron a cabo las diluciones pertinentes para la determinación por FAAS del rendimiento de extracción de Cu(II) en función del pH. A partir de la curva  $\log D_{Cu} = f(pH)$  se determinó el valor de  $pH_{1/2}$ .

#### 4.3.3. Tiempo óptimo de agitación para el LIX 860-I

En este caso se prepararon soluciones de Cu(II) de 6 ppm ( $\approx 1 \times 10^{-4} M$ ) en  $H_2SO_4$  a pH=1.6, valor que se eligió con base en la información provista por el fabricante del extractante y tomando en cuenta la que se encuentra en la literatura. El extractante LIX 860-I se preparó en queroseno con una concentración de  $2 \times 10^{-3} M$ . Las dos fases se colocaron en embudos de separación de vidrio con una capacidad de 100 mL, los cuales fueron colocados en el agitador mecánico, eligiendo como tiempos de agitación 2, 4, 5, 10, 15, 20, 25 y 30 minutos. Además se realizó un experimento en blanco, colocando 5 mL de la solución de LIX 860-I  $2 \times 10^{-3} M$ , junto con 5 mL de una disolución de  $H_2SO_4$  pH=1.6 en un embudo de separación, el cual se agitó durante 30 minutos (tiempo máximo de agitación elegido). Al cabo de cada tiempo preestablecido, se separaron las fases y se llevaron a cabo las diluciones pertinentes para la determinación por FAAS, del rendimiento de extracción de Cu(II) en función del tiempo de agitación, a pH fijo.

#### **4.3.4. Extracción en función del pH para el LIX 860-I**

Después de haber establecido el tiempo óptimo de agitación se realizaron las isotermas de extracción para la extracción de Cu(II) en una sola etapa, partiendo de soluciones de concentración inicial de Cu(II) de 6 ppm ( $\approx 1 \times 10^{-4} M$ ) para los siguientes valores de pH: 1, 1.2, 1.5, 1.7, 2, 2.2, 2.5 y 3.3, y de la solución de LIX 860-I  $2 \times 10^{-3} M$  en queroseno. En el caso de la solución de Cu(II) 6 ppm pH=3.3, este valor se fijó con un amortiguador de ácido fórmico/formiato  $5 \times 10^{-3} M$ . A partir de este momento se siguió el mismo procedimiento descrito en la sección 4.3.2.

#### **4.3.5. Despojo a pH=0 en función del pH de extracción para el LIX 84-I y el LIX 860-I**

Después de haber determinado el tiempo óptimo de agitación, se llevó a cabo el despojo con una solución de  $H_2SO_4$  1 M, para cada valor de pH. Las fases orgánicas “cargadas” se agitaron junto con 5 mL de  $H_2SO_4$  1 M, durante el tiempo preestablecido para cada extractante en el agitador mecánico (el blanco incluido). Posteriormente se separaron las fases, y se llevaron a cabo las diluciones pertinentes para la determinación por FAAS del rendimiento de despojo de Cu(II) a pH=0 en función del pH de extracción.

#### **4.3.6. Volumen**

Para el muestreo de la determinación del tiempo óptimo de agitación, se tomaron muestras de 0.5 g de las fases acuosas en viales de plástico con una capacidad de 2 mL, a las cuales se les agregó 1.5 g de la solución de  $H_2SO_4$  correspondiente.

#### **4.3.7. Análisis de muestras**

Después de separar las fases, se tomaron alícuotas de la fase acuosa de extracción y despojo, se llevaron al aforo y se analizaron en un espectrómetro de absorción atómica

PERKIN ELMER 3100 EDS. Las soluciones de partida de Cu(II) de 6 ppm se estandarizaron a partir de una curva de calibración, utilizando estándares de Cu(II) de 0.5, 1, 1.5, 2 y 2.5 ppm, preparados al valor de pH de cada determinación. Mediante los resultados obtenidos se pudo conocer la cantidad de metal extraído a partir de la solución inicial.

#### **4.4. Determinación del efecto de la concentración del catión metálico Cu(II) en el rendimiento de extracción**

Después de realizado el procedimiento general (sección 4.2.) bajo las condiciones señaladas se llevan a cabo los siguientes experimentos:

##### **4.4.1. Determinación del efecto de la concentración de Cu(II) en el tiempo óptimo de agitación para el proceso de extracción con el LIX 84-I y el LIX 860-I**

Se estableció el tiempo óptimo de agitación para la extracción de Cu(II) de 60 ppm ( $\approx 1 \times 10^{-3} M$ ) y 1800 ppm ( $\approx 3 \times 10^{-2} M$ ) en  $H_2SO_4$ , tanto para el LIX 84-I como para el LIX 860-I, a  $pH=pH_{1/2}-0.5$  y a  $pH=pH_{1/2}-1$  respectivamente, valores determinados previamente en las etapas 4.3.2 y 4.3.4. Los agentes quelatantes se prepararon en queroseno con concentraciones de  $2 \times 10^{-2} M$  y  $6 \times 10^{-1} M$ , guardando la relación catión metálico/extractante de 1:20 respectivamente. Las dos fases se confinaron en embudos de separación de vidrio con una capacidad de 100 mL, los cuales fueron colocados en el agitador mecánico, eligiendo como tiempos de agitación 10, 15, 20, 25, 30, 35 y 40 minutos. Al cabo de cada tiempo preestablecido, se separaron las fases y se llevaron a cabo las diluciones pertinentes para la determinación por FAAS, del rendimiento de extracción de Cu(II) en función del tiempo de agitación, a pH fijo.

##### **4.4.2. Determinación del efecto de la concentración de Cu(II) en el rendimiento de extracción para el proceso de extracción con el LIX 84-I y el LIX 860-I**

En este caso se determinó el rendimiento de extracción para el proceso a partir de dos soluciones de Cu(II) de 60 ppm ( $\approx 1 \times 10^{-3} M$ ) y 1800 ppm ( $\approx 3 \times 10^{-2} M$ ) en  $H_2SO_4$ , tanto para el LIX 84-I como para el LIX 860-I, a  $pH=pH_{1/2}$ , valores determinados en las etapas 4.3.2 y 4.3.4. Los agentes quelatantes se prepararon en queroseno con concentraciones de  $2 \times 10^{-2} M$  y  $6 \times 10^{-1} M$ , guardando la relación catión metálico/extractante de 1:20 respectivamente. Las dos fases se confinaron en 3 embudos de separación de 100 mL, los cuales fueron colocados bajo agitación durante los tiempos óptimos preestablecidos en la etapa 4.4.1 para cada extractante. Al terminar la agitación se separaron las fases, y se realizaron las diluciones pertinentes para la determinación por FAAS del rendimiento de extracción de Cu(II) a  $pH=pH_{1/2}$  bajo estas condiciones.

#### **4.4.3. Volumen**

Para el muestreo de la determinación del tiempo óptimo de agitación, en el caso de las soluciones de 60 ppm se tomaron muestras de 1.5 g de las fases acuosas y se llevaron a 50 mL en matraces aforados de esta capacidad; y en el caso de las soluciones de 1800 ppm se tomaron muestras de 0.1 g de las fases acuosas y se llevaron a 100 mL en matraces aforados de esta capacidad. En todos los casos se aforó con la disolución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> correspondiente.

#### **4.4.4. Análisis de muestras**

Después de separar las fases, se tomaron alícuotas de la fase acuosa de extracción y despojo, se llevaron a 50 mL y se analizaron en un espectrómetro de absorción atómica PERKIN ELMER 3100 EDS. Las soluciones de partida de Cu(II) de 60 y 1800 ppm se estandarizaron a partir de una curva de calibración, utilizando estándares de Cu(II) de 0.5, 1, 1.5, 2 y 2.5 ppm, preparados a pH=pH<sub>1/2</sub>, a pH=pH<sub>1/2</sub>-0.5 y a pH=pH<sub>1/2</sub>-1 para cada caso. Mediante los resultados obtenidos se pudo conocer la cantidad de metal extraído a partir de la solución inicial.

### **4.5. Determinación del efecto de la concentración del extractante en el rendimiento de extracción del Cu(II)**

Después de realizado el procedimiento general (sección 4.2.) bajo las condiciones señaladas se llevan a cabo los siguientes experimentos:

#### **4.5.1. Determinación del efecto de la concentración del LIX 84-I y del LIX 860-I en el tiempo óptimo de agitación para el proceso de extracción de Cu(II)**

En este caso se partió de soluciones de 60 ppm ( $\approx 1 \times 10^{-3} M$ ) de Cu(II) en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a pH=pH<sub>1/2</sub>-0.5, valores determinados para cada quelatante en las etapas 4.3.2 y 4.3.4. Estos se prepararon en queroseno con concentraciones 10, 20, 30 y 40 veces mayores a la del catión metálico. Se determinaron tanto el tiempo óptimo de agitación, como el rendimiento de extracción, bajo estas condiciones. Las dos fases se colocaron en embudos de separación de vidrio con una capacidad de 100 mL, los cuales fueron colocados en el agitador mecánico, eligiendo como tiempos de agitación 3, 5, 8, 10, 15, 20 y 25 minutos. Al cabo de cada tiempo preestablecido, se separaron las fases y se llevaron a cabo las diluciones pertinentes para la determinación por FAAS, del rendimiento de extracción de Cu(II) en función del tiempo de agitación, a pH fijo.

#### **4.5.2. Determinación del efecto de la concentración del LIX 84-I y del LIX 860-I en el rendimiento de extracción de Cu(II)**

Durante esta prueba se determinó el rendimiento de extracción para el proceso a partir de soluciones de 60 ppm ( $\approx 1 \times 10^{-3} M$ ) de Cu(II) en  $H_2SO_4$  a  $pH=pH_{1/2}$ , valores determinados para cada quelatante en las etapas **4.3.2** y **4.3.4**. Estos se prepararon en queroseno con concentraciones 10, 20, 30 y 40 veces mayores a la del catión metálico. Las dos fases se confinaron en 3 embudos de separación de 100 mL, los cuales fueron colocados bajo agitación durante el tiempo óptimo preestablecido en la etapa **4.5.1** para cada concentración de ambos extractantes. Se efectuaron 3 réplicas para cada extractante. Al terminar la agitación se separaron las fases, y se realizaron las diluciones pertinentes para la determinación por FAAS del rendimiento de extracción de Cu(II) a  $pH=pH_{1/2}$  bajo estas condiciones.

#### **4.5.3. Volumen**

Para el muestreo de la determinación del tiempo óptimo de agitación, se tomaron muestras de 1.5 g de las fases acuosas y se llevaron a 50 mL en matraces aforados de esta capacidad, con la disolución de  $H_2SO_4$  correspondiente.

#### **4.5.4. Análisis de muestras**

Después de separar las fases, se pesaron alícuotas de la fase acuosa de extracción, se llevaron al aforo y se analizaron en un espectrómetro de absorción atómica PERKIN ELMER 3100 EDS. La solución de partida de Cu(II) de 60 ppm se estandarizó a partir de una curva de calibración, realizada a partir de estándares de Cu(II) de 0.5, 1, 1.5, 2 y 2.5 ppm, preparados a  $pH=pH_{1/2}$  y a  $pH=pH_{1/2}-0.5$ . Mediante los resultados obtenidos se pudo conocer la cantidad de metal extraído a partir de la solución inicial.

### **4.6. Rendimiento de extracción de Fe(III) en función del tiempo de agitación y del pH**

Después de realizado el procedimiento general (**sección 4.2.**) bajo las condiciones señaladas se llevan a cabo los siguientes experimentos:

#### **4.6.1. Tiempo óptimo de agitación para el LIX 84-I**

En este caso se prepararon soluciones de Fe(III) de 6 ppm ( $\approx 1.1 \times 10^{-4} M$ ) y 120 ppm ( $\approx 2.2 \times 10^{-3} M$ ) en  $H_2SO_4$  a  $pH = 2.2$  y  $1.8$  respectivamente, valor que se eligió con base

en la información provista por el fabricante del extractante y tomando en cuenta la que se encuentra en la literatura. El extractante LIX 84-I se preparó en queroseno con una concentración de  $2 \times 10^{-3} \text{ M}$  y  $4 \times 10^{-2} \text{ M}$ , guardando la relación catión metálico/extractante de 1:20 respectivamente. Las dos fases se colocaron en embudos de separación de vidrio con una capacidad de 100 mL, los cuales fueron colocados en el agitador mecánico, eligiendo como tiempos de agitación 10, 20, 25, 30, 35, 40 y 45 minutos. Además se realizó un experimento en blanco, colocando 5 mL de la solución de LIX 84-I, junto con 5 mL de una disolución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pH=2.2 ó pH=1.8, dependiendo el caso, en un embudo de separación, el cual se agitó durante el tiempo máximo de agitación elegido. Al cabo de cada tiempo preestablecido, se separaron las fases y se llevaron a cabo las diluciones pertinentes para la determinación por FAAS, del rendimiento de extracción de Fe(III) en función del tiempo de agitación, a pH fijo.

#### **4.6.2. Tiempo óptimo de agitación para el LIX 860-I**

En este caso se prepararon soluciones de Fe(III) de 6 ppm ( $\approx 1.1 \times 10^{-4} \text{ M}$ ) y 120 ppm ( $\approx 2.2 \times 10^{-3} \text{ M}$ ) en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a pH = 2.2 y 1.8 respectivamente, valor que se eligió con base en la información provista por el fabricante del extractante y tomando en cuenta la que se encuentra en la literatura. El extractante LIX 860-I se preparó en queroseno con una concentración de  $2 \times 10^{-3} \text{ M}$  y  $4 \times 10^{-2} \text{ M}$  guardando la relación catión metálico/extractante de 1:20 respectivamente. Las dos fases se colocaron en embudos de separación de vidrio con una capacidad de 100 mL, los cuales fueron colocados en el agitador mecánico, eligiendo como tiempos de agitación 1, 3, 5, 8, 10, 12 y 18 minutos. A partir de este momento se siguió el mismo procedimiento descrito en la sección 4.6.1.

#### **4.6.3. Extracción en función del pH para el LIX 84-I y el LIX 860-I**

Después de haber establecido el tiempo óptimo de agitación para cada extractante se realizaron las isotermas de extracción para la extracción de Fe(III) en una sola etapa, partiendo de soluciones de concentración inicial de Fe(III) de 6 ppm ( $\approx 1.1 \times 10^{-4} \text{ M}$ ) en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a pH=2.2, 2 y 1.8, y de concentración inicial de Fe(III) de 120 ppm ( $\approx 2.2 \times 10^{-3} \text{ M}$ ) en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a pH=1.8. Las dos fases se confinaron en embudos de separación de vidrio con una capacidad de 100 mL, los cuales fueron colocados durante el tiempo preestablecido en el agitador mecánico. Además se realizó un experimento en blanco, colocando 5 mL de extractante, junto con 5 mL de la disolución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  correspondiente en un embudo de separación y agitándolo durante el mismo periodo de tiempo. Se efectuaron 3 réplicas para cada extractante. Posteriormente se separaron las fases, y se llevaron a cabo las diluciones pertinentes para la determinación por FAAS del rendimiento de extracción de Fe(III) en función del pH.

#### **4.6.4. Despojo a pH=0 en función del pH de extracción para el LIX 84-I y el LIX 860-I**

Después de haber determinado el tiempo óptimo de agitación, se llevó a cabo el despojo con una solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M, para cada valor de pH. Las fases orgánicas “cargadas” se agitaron junto con 5 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M, durante el tiempo preestablecido para cada extractante en el agitador mecánico (el blanco incluido). Posteriormente se separaron las fases, y se llevaron a cabo las diluciones pertinentes para la determinación por FAAS del rendimiento de despojo a  $\text{pH}=0$  de  $\text{Fe(III)}$  en función del pH de extracción.

#### **4.6.5. Volumen**

Para el muestreo de la determinación tanto del tiempo óptimo de agitación, como del rendimiento de extracción y despojo, en el caso de las soluciones de 6 ppm se tomaron muestras de 0.5 g de las fases acuosas en viales de plástico con una capacidad de 2 mL, a las cuales se les agregó 1.5 g de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $\text{pH}=1.8$ ; y en el caso de las soluciones de 120 ppm se pesó 1 g de las fases acuosas y se llevó a 50 mL con  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $\text{pH} = 1.8$  en matraces aforados con esta capacidad.

#### **4.6.6. Análisis de muestras**

Después de separar las fases, se tomaron alícuotas de la fase acuosa de extracción y despojo, se llevaron al aforo y se analizaron en un espectrómetro de absorción atómica PERKIN ELMER 3100 EDS. Mediante los resultados obtenidos se pudo conocer la cantidad de metal extraído a partir de la solución inicial. Las soluciones de partida de  $\text{Fe(III)}$  de 6 y 120 ppm se estandarizaron a partir de una curva de calibración, realizada a partir de estándares de  $\text{Fe(III)}$  de 0.5, 1, 1.5, 2 y 2.5 ppm, preparados al valor de pH de cada determinación. Mediante los resultados obtenidos se pudo conocer la cantidad de metal extraído a partir de la solución inicial.

### **4.7. Determinación del efecto de la presencia de $\text{Fe(III)}$ en el rendimiento de extracción del $\text{Cu(II)}$**

Después de realizado el procedimiento general (**sección 4.2.**) bajo las condiciones señaladas se llevan a cabo los siguientes experimentos:

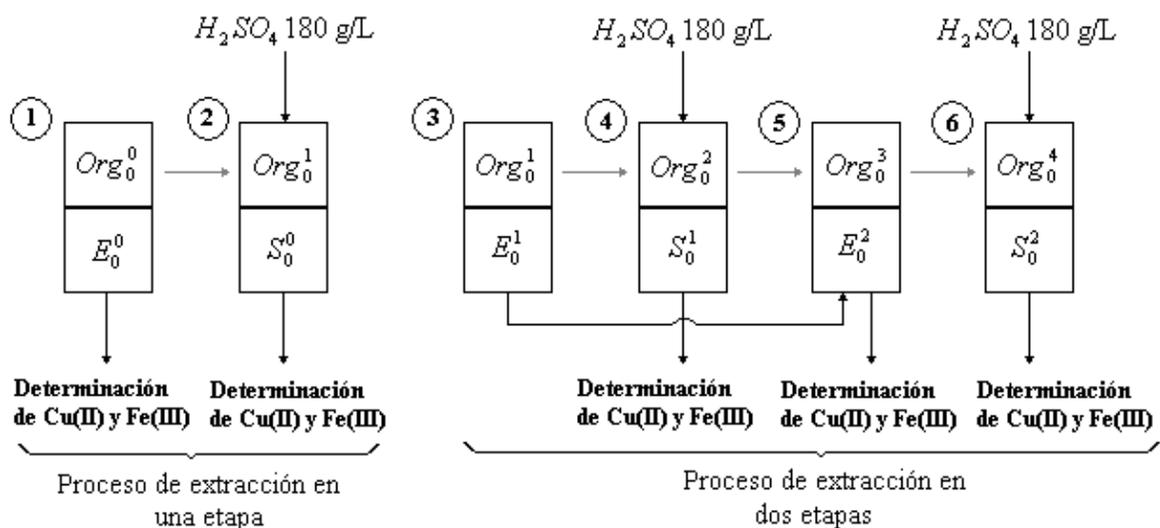
#### **4.7.1. Determinación del efecto de la presencia de $\text{Fe(III)}$ en el rendimiento de extracción del $\text{Cu(II)}$ a partir del LIX 84-I y del LIX 860-I en una y dos etapas de extracción**

Para esta determinación se partió de una mezcla de 1800 ppm ( $\approx 3 \times 10^{-2} M$ ) de  $\text{Cu(II)}$  y de 30 000 ppm ( $\approx 0.5 M$ ) de  $\text{Fe(III)}$  en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  12 g/L  $\text{pH}=0.9$ , el cual corresponde al pH de lixiviación utilizado en la industria. Los agentes quelatantes se prepararon en queroseno

con una concentración de  $6 \times 10^{-1} \text{ M}$ , guardando la relación catión metálico/extractante de 1:20 respectivamente.

El proceso de extracción se llevó a cabo en una y dos etapas de extracción. Las dos fases se confinaron en embudos de separación de vidrio con una capacidad de 100 mL, los cuales fueron colocados en el agitador mecánico durante el tiempo óptimo de agitación correspondiente, previamente establecido en las etapas anteriores, para la concentración de Cu(II) presente en las mezclas. Se realizaron tres réplicas y un experimento en blanco para cada extractante. Terminada la agitación se separaron las fases, dejando la fase orgánica “cargada” dentro del embudo ( $Org_0^0$  en el diagrama 1), para posteriormente realizar el (primer) despojo ( $S_0^0$  en el diagrama 2) con  $H_2SO_4$  180 g/L, agitando de nuevo durante el tiempo óptimo de agitación preestablecido. Este procedimiento corresponde al proceso de extracción en una etapa.

En el caso de la extracción en dos etapas, al terminar la agitación descrita anteriormente, se separaron de nuevo las fases, dejando una vez más la fase orgánica despojada dentro del embudo ( $Org_0^1$  en el diagrama 3). Se repitió entonces el procedimiento anteriormente descrito con una nueva fase acuosa de partida ( $E_0^1$  en el diagrama 3), para llevar a cabo el proceso de extracción/despojo en dos etapas. Al terminar el despojo ( $S_0^1$  en el diagrama 4) y al haber separado las fases, se dejó de nuevo la fase orgánica despojada dentro del embudo ( $Org_0^3$  en el diagrama 5) y se puso en contacto con la fase acuosa obtenida después de llevar a cabo el proceso extracción ( $E_0^2$  en el diagrama 5), para realizar entonces la segunda extracción. Una vez terminada la agitación se separaron las fases, dejando de nuevo la fase orgánica “cargada” dentro del embudo ( $Org_0^4$  en el diagrama 6), para realizar el segundo despojo ( $S_0^2$  en el diagrama 6) con  $H_2SO_4$  180 g/L. Al terminar la agitación se separaron las fases. En el siguiente diagrama se ilustra el procedimiento seguido:



#### **4.7.2. Volumen**

Para el muestreo de la determinación del rendimiento de extracción y despojo ( $\text{pH}=0$ ), para la cuantificación de  $\text{Cu(II)}$  en las fases acuosas se tomaron 0.1 g de las fases acuosas y se llevaron a 100 mL en matraces aforados de esta capacidad, para el caso del  $\text{Fe(III)}$  se realizaron dos diluciones: se pesaron 0.1 g de las fases acuosas y se llevaron a 100 mL y posteriormente se tomaron 3 g de cada una de las disoluciones anteriores y se llevaron a 50 mL. Todas las diluciones se llevaron al aforo con la disolución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  correspondiente.

#### **4.7.3. Análisis de muestras**

Después de separar las fases, se tomaron alícuotas de la fase acuosa de extracción, se llevaron al aforo y se analizaron en un espectrómetro de absorción atómica PERKIN ELMER 3100 EDS. Mediante los resultados obtenidos se pudo conocer la cantidad de metal extraído a partir de la solución inicial.

Con base en los resultados de estas pruebas se busca, no sólo determinar cual de los dos extractantes es el mejor para llevar a cabo la extracción selectiva de  $\text{Cu(II)}$  en presencia de  $\text{Fe(III)}$  a  $\text{pH}$  de lixiviación industrial (muy cercano a 1), sino también el poder caracterizarlos en función de su capacidad para extraer  $\text{Cu(II)}$  bajo una gama diversa de condiciones, para entonces elegir el mejor de ellos en función de las condiciones que presenta el licor de lixiviación a tratar.

# Capítulo 5

## Resultados experimentales

En este capítulo se presentaran los resultados experimentales que se obtuvieron para la determinación de las condiciones óptimas para la extracción selectiva de Cu(II) en solución acuosa de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, en presencia de Fe(III), empleando la cetoxima LIX 84-I y la aldoxima LIX 860-I comercialmente disponibles. Estos consisten de cinco etapas principales:

- 1) Rendimiento de extracción de Cu(II) en función del tiempo y del pH. Estas pruebas se llevaron a cabo para determinar el tiempo óptimo de agitación para la extracción del Cu(II) con cada uno de los extractantes, para posteriormente obtener la isoterma de extracción en función del pH, la de despojo a pH=0 en función del pH de extracción y el valor de pH<sub>1/2</sub> para cada extractante bajo estas condiciones. Como punto de partida se utilizó una solución de baja concentración inicial de Cu(II) para establecer las condiciones más favorables de extracción.
- 2) Determinación del efecto de la concentración del catión metálico Cu(II) en el rendimiento de extracción. Estas pruebas se llevaron a cabo para establecer el efecto de la concentración del catión metálico de interés en el rendimiento de extracción a partir de los dos extractantes estudiados. Para ello se realizó la extracción del Cu(II), a pH fijo, a partir de tres soluciones: la primera que corresponde a la utilizada en la etapa 1, la segunda con una concentración inicial de Cu(II) 10 veces mayor que ésta, y la tercera que contenía 100 veces la concentración inicial de Cu(II) de la primera. En cada una de las tres extracciones se guardó la relación catión metálico/extractante de 1:20 respectivamente. El valor de pH en los tres casos corresponde al valor de pH<sub>1/2</sub> determinado en la etapa 1.
- 3) Determinación del efecto de la concentración del extractante en el rendimiento de la extracción de Cu(II). En este caso se partió de soluciones de Cu(II) de 60 ppm ( $\approx 1 \times 10^{-3} M$ ) en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a pH=pH<sub>1/2</sub>, valor establecido para cada extractante en la etapa 1, y se determinó el rendimiento de extracción obtenido para el proceso al variar la relación catión metálico/extractante de 1:10, a 1:30 y a 1:40.
- 4) Rendimiento de extracción de Fe(III) en función del tiempo y del pH. Estos experimentos se llevaron a cabo para determinar el tiempo óptimo de agitación para la extracción del Fe(III) con cada uno de los extractantes, para posteriormente obtener la isoterma de extracción en función del pH, la de despojo a pH=0 en función del pH de extracción y el valor de pH<sub>1/2</sub> para cada extractante bajo estas condiciones. En este caso también se utilizó una solución de baja concentración de

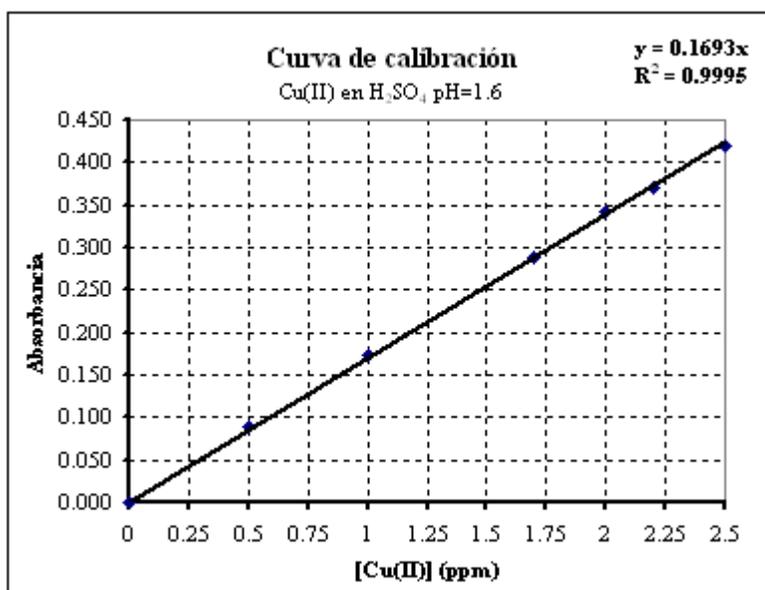
Fe(III) para establecer las condiciones más favorables para la extracción y hacer una comparación con las obtenidas anteriormente para el Cu(II). De la misma forma se realizaron los experimentos con una solución 20 veces más concentrada de Fe(III), ya que, generalmente, la cantidad de esta especie metálica presente en los licores de lixiviación (sobre todo en la industria minera) es entre 15 y 20 veces mayor a la del Cu(II). Se buscó de igual manera comparar estos resultados con los obtenidos en el caso de la solución de baja concentración.

- 5) Determinación del rendimiento de la extracción de Cu(II) en presencia de Fe(III) para ambos extractantes, a partir de soluciones acuosas de  $H_2SO_4$  con una concentración inicial de Cu(II) de 1800 ppm ( $\approx 3 \times 10^{-2} M$ ) y de Fe(III) de 30 000 ppm ( $\approx 0.5 M$ ), a pH de lixiviación industrial.

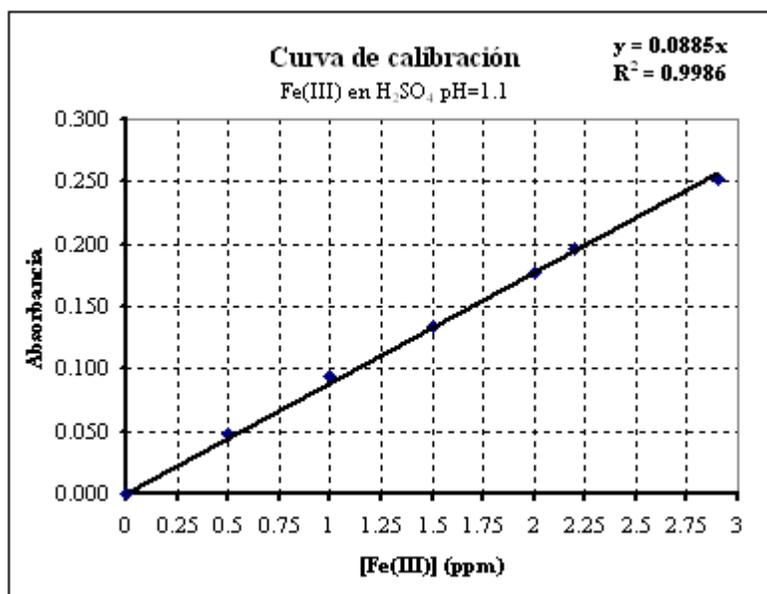
## 5.1. Curvas de calibración

### 5.1.1. Concentración característica

Para llevar a cabo la determinación de la concentración característica y la estandarización de las soluciones iniciales a partir de las cuales se efectuaron las extracciones, tanto para Cu(II) como para Fe(III), se realizaron curvas de calibración por medio de diferentes estándares, a pH igual al de la solución inicial; **figuras 4.1 y 4.2**, respectivamente.



**Figura 4.1.** Curva de calibración para la estandarización de las soluciones iniciales de Cu(II)  $H_2SO_4$  a pH=1.6.



**Figura 5.2.** Curva de calibración para la estandarización de las soluciones iniciales de Fe(III) en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a pH=1.1.

Evidentemente la ecuación de la recta cambia para los diferentes valores de pH utilizados, sin embargo la ecuación obtenida es siempre muy cercana a la que se muestra en ambas figuras, tanto para el Cu(II) como para el Fe(III). A partir de las regresiones lineales se puede calcular el valor de la concentración característica para estas determinaciones. Este parámetro se ha definido como la cantidad de analito, ya sea Cu(II) ó Fe(III), que produce una señal de absorbancia igual a 0.0044. Los valores obtenidos al realizar los cálculos pertinentes se dan en la **Tabla 5.1**:

**Tabla 5.1.** Valores de la concentración característica para la determinación de Cu(II) y Fe(III) por absorción atómica de flama.

Analito	Concentración característica (ppm)
Cu(II)	0.03
Fe(III)	0.05

Los valores calculados muestran que para la determinación de Cu(II) y Fe(III) la concentración mínima cuantificable de estas especies por medio de este método será de 0.03 y 0.05 ppm, respectivamente.

### 5.1.2. Estandarización de las soluciones

Las soluciones de 6 ppm de Cu(II) y de Fe(III) se estandarizaron tomando muestras de 0.5 g de las fases acuosas en viales de plástico con una capacidad de 2 mL, a las cuales se les agregó 1.5 g de la disolución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> correspondiente. La estandarización de las soluciones de Fe(III) de 120 ppm se llevó a cabo pesando 1 g de las soluciones y llevándolos a 50 mL. De la misma forma, las soluciones de Cu(II) de 60 ppm se

estandarizaron pesando 1.5 g de solución y llevándolos a 50 mL; y las de 1800 ppm pesando 0.1 g de solución inicial y llevándolos a 100 mL.

En el caso de la mezcla, para la determinación del rendimiento de extracción del Cu(II) se tomaron 0.1 g de las fases acuosas y se llevaron a 100 mL. En el caso del Fe(III) se realizaron dos diluciones: se pesaron 0.1 g de las fases acuosas y se llevaron a 100 mL y posteriormente se tomaron 3 g de cada una de las disoluciones anteriores y se llevaron a 50 mL. En las **tablas 5.2 a 5.6** se presentan los valores de [Cu(II)] y [Fe(III)] obtenidos para las soluciones empleadas a partir de la estandarización:

**Tabla 5.2.** Estandarización de las soluciones de 6 ppm de Cu(II) utilizadas.

<b>Solución</b>	<b>[Cu(II)] (ppm)</b>
Cu(II) 6 ppm pH=1	5.8
Cu(II) 6 ppm pH=1.2	5.7
Cu(II) 6 ppm pH=1.5	5.8
Cu(II) 6 ppm pH=1.7	5.7
Cu(II) 6 ppm pH=2	5.8
Cu(II) 6 ppm pH=2.2	5.8
Cu(II) 6 ppm pH=2.5	5.7
Cu(II) 6 ppm pH=3	5.6
Cu(II) 6 ppm pH=3.6	6.2
<b>Promedio</b>	<b>5.8</b>
<b>Desviación Estándar</b>	<b>0.2</b>

**Tabla 5.3.** Estandarización de las soluciones de 60 ppm de Cu(II) utilizadas.

<b>Solución</b>	<b>[Cu(II)] (ppm)</b>
Cu(II) 60 ppm pH=1.1	57.7
Cu(II) 60 ppm pH=1.6	57.0
Cu(II) 60 ppm pH=1.7	58.4
Cu(II) 60 ppm pH=2.2	56.4
<b>Promedio</b>	<b>57.4</b>
<b>Desviación Estándar</b>	<b>0.8</b>

**Tabla 5.4.** Estandarización de las soluciones de 1800 ppm de Cu(II) utilizadas.

<b>Solución</b>	<b>[Cu(II)] (ppm)</b>
Cu(II) 1800 ppm pH=0.6	1769.7
Cu(II) 1800 ppm pH=1.2	1759.5
Cu(II) 1800 ppm pH=1.6	1746.3
Cu(II) 1800 ppm pH=2.2	1764.9
<b>Promedio</b>	<b>1758.1</b>
<b>Desviación Estándar</b>	<b>9.8</b>

**Tabla 5.5.** Estandarización de las soluciones de Fe(III) utilizadas.

<b>Solución</b>	<b>[Fe(III)] (ppm)</b>
Fe(III) 6 ppm pH=2.2	5.9
Fe(III) 120 ppm pH=1.8	114.3

**Tabla 5.6.** Estandarización de la mezcla Cu(II)/Fe(III) utilizada.

<b>Mezcla</b>	<b>[Cu(II)] (ppm)</b>	<b>[Fe(III)] (ppm)</b>
Cu(II) 1800 ppm + Fe(III) 30000 ppm H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 12 g/L	1724.3	29273.4

Como se puede observar, no todas las soluciones tienen exactamente la concentración deseada, pero en promedio, la diferencia entre las concentraciones determinadas para cada una de ellas no son significativamente diferentes, por lo que se puede llevar a cabo una comparación entre los resultados obtenidos experimentalmente a partir de cada una de estas soluciones.

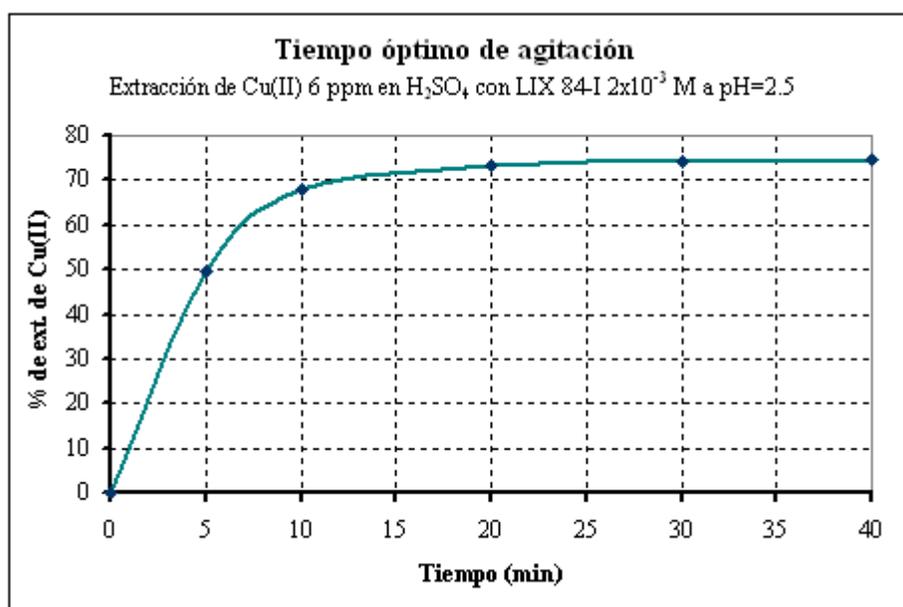
## 5.2. Rendimiento de extracción de Cu(II) en función del tiempo de agitación y del pH.

### 5.2.1. Blanco

Al realizar las lecturas para la determinación de la cantidad de Cu(II) en las fases acuosas correspondientes al experimento en blanco, para ambos extractantes, se observa que tanto para el proceso de extracción, como el de despojo, las muestras no producen señal alguna. Con base en esto se infiere que ninguno de los extractantes libera Cu(II) como impureza durante el proceso.

### 5.2.2. Tiempo óptimo de agitación para el LIX 84-I

Los porcentajes obtenidos para el rendimiento de la extracción de Cu(II) 6 ppm ( $\approx 1 \times 10^{-4} M$ ) a pH=2.5 con el LIX 84-I  $2 \times 10^{-3} M$  en función del tiempo se muestran en la **Figura 5.3:**

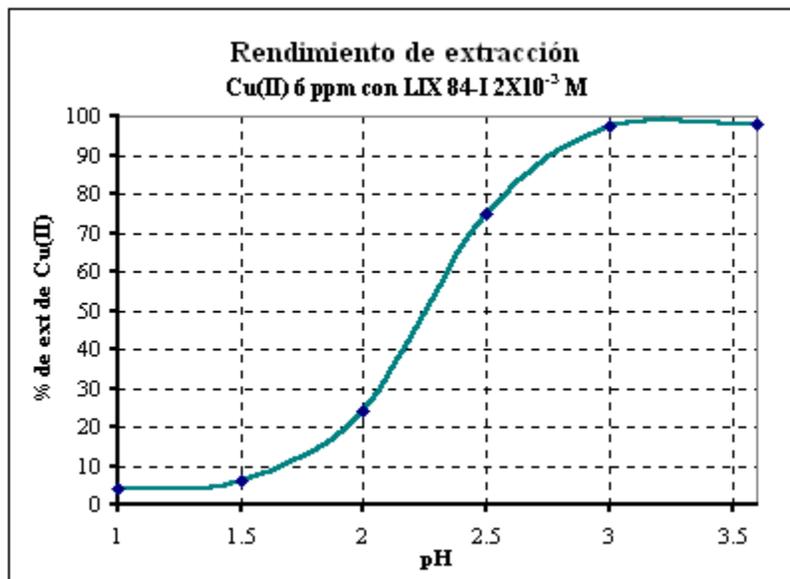


**Figura 5.3.** Representación gráfica del rendimiento de extracción de Cu(II) 6 ppm a pH = 2.5 con el LIX 84-I  $2 \times 10^{-3} M$  en función del tiempo.

Los resultados obtenidos muestran que bajo estas condiciones el equilibrio se alcanza a partir de los 20 minutos aproximadamente, con un porcentaje de extracción cercano al 75%. Con base en esta determinación se elige como tiempo óptimo de agitación, para la extracción de Cu(II) 6 ppm en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> con el LIX 84-I  $2 \times 10^{-3}$  M, 25 minutos.

### 5.2.3. Extracción en función del pH para el LIX 84-I

Los resultados obtenidos para el rendimiento de extracción de Cu(II) 6 ppm ( $\approx 1 \times 10^{-4}$  M), con un tiempo óptimo de agitación de 25 minutos, en función del pH se presentan en la **Figura 5.4**:

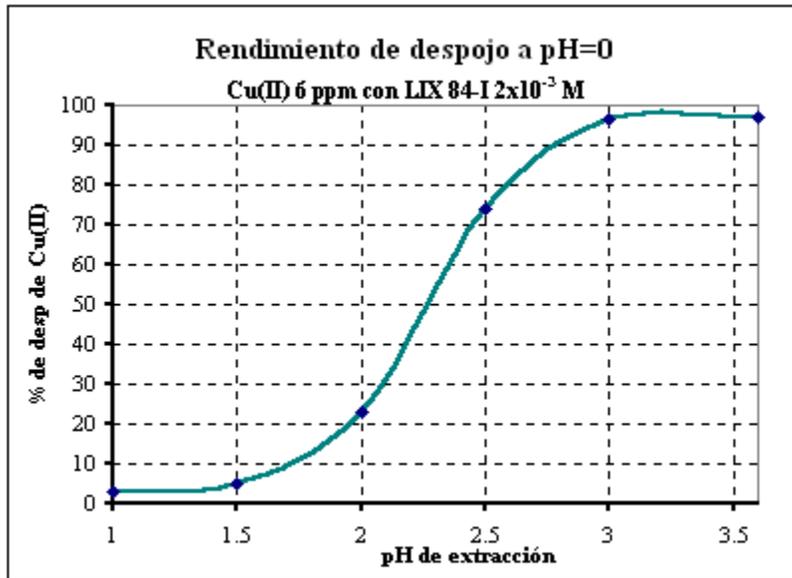


**Figura 5.4.** Representación gráfica del rendimiento de extracción de Cu(II) 6 ppm con el LIX 84-I  $2 \times 10^{-3}$  M, agitando durante 25 minutos, en función del pH.

Como se puede observar en la representación anterior, se logra extraer más del 50% a pH=2.5, y la extracción de prácticamente el 100% del Cu(II) inicial se logra arriba de pH=3; siendo el pH<sub>1/2</sub> (sección 3.6.2) igual a 2.2.

### 5.2.4. Despojo a pH=0 en función del pH de extracción para el LIX 84-I

Los resultados obtenidos para el rendimiento de despojo de Cu(II) 6 ppm ( $\approx 1 \times 10^{-4}$  M) a pH=0, con un tiempo óptimo de agitación de 25 minutos, en función del pH de extracción se presentan en la **Figura 5.5**:

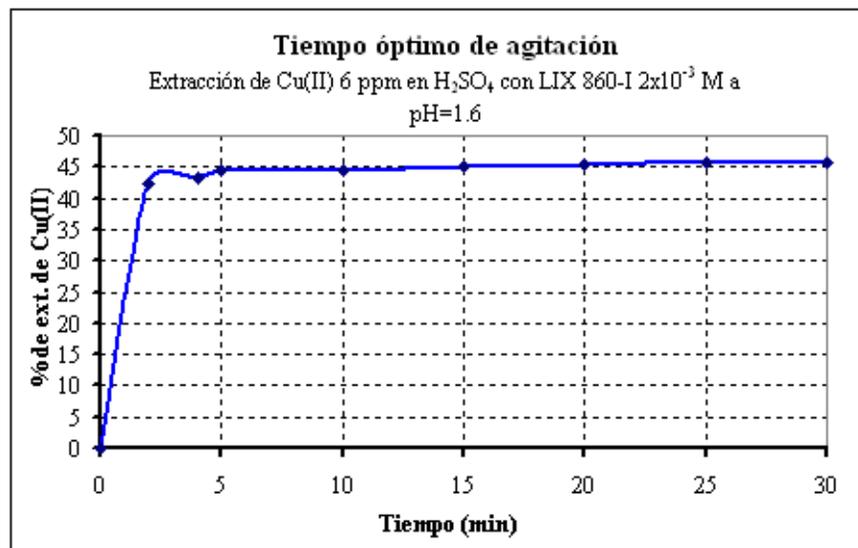


**Figura 5.5.** Representación gráfica del rendimiento de despojo de Cu(II) 6 ppm con el LIX 84-I  $2 \times 10^{-3}$  M, con  $H_2SO_4$  1 M, agitando durante 25 minutos, en función del pH de extracción.

Como se puede observar en la figura anterior se logra despojar más del 50% del Cu(II) inicialmente presente en la fase acuosa (que corresponde a prácticamente el 99% del Cu(II) extraído) cuando la extracción se realiza a pH=2.5, y el despojo del 98% del Cu(II) inicial se logra llevando a cabo la extracción arriba de pH=3.

### 5.2.5. Tiempo óptimo de agitación para el LIX 860-I

Los porcentajes obtenidos para el rendimiento de la extracción de Cu(II) 6 ppm a pH=1.6 con el LIX 860-I  $2 \times 10^{-3}$  M en función del tiempo se presentan en la **Figura 5.6**:

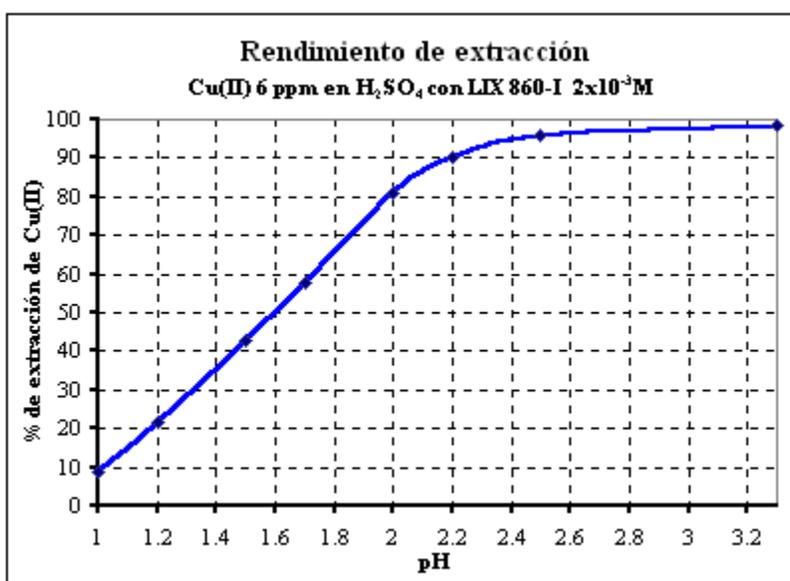


**Figura 5.6.** Representación gráfica del rendimiento de extracción de Cu(II) 6 ppm a pH=1.6 con el LIX 860-I  $2 \times 10^{-3}$  M en función del tiempo.

Los resultados obtenidos muestran que bajo estas condiciones el equilibrio se alcanza a partir de los 10 minutos aproximadamente, con un porcentaje de extracción cercano al 46%. Con base en esta determinación se elige como tiempo óptimo de agitación, para la extracción de Cu(II) 6 ppm en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> con el LIX 860-I  $2 \times 10^{-3}$  M, 15 minutos.

### 5.2.6. Extracción en función del pH para el LIX 860-I

Los resultados obtenidos para el rendimiento de extracción de Cu(II) 6 ppm ( $\approx 1 \times 10^{-4}$  M), con un tiempo óptimo de agitación de 15 minutos, en función del pH son los presentados a continuación en la **Figura 5.7**:

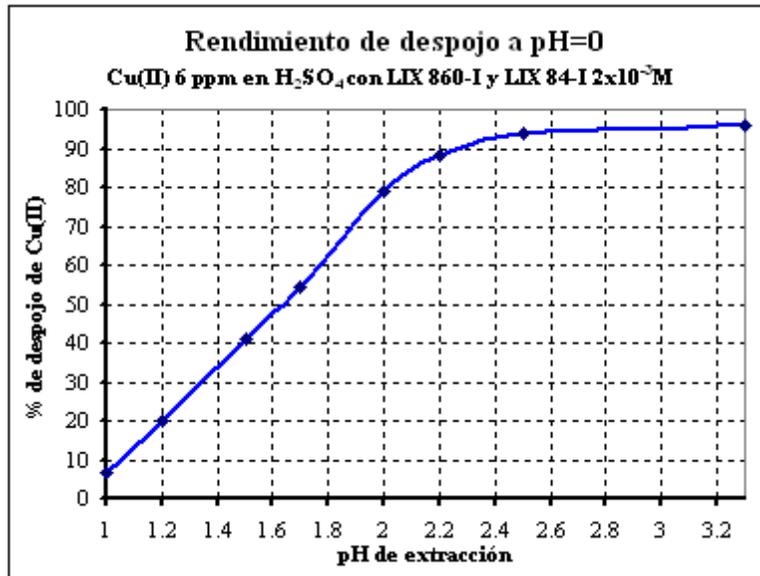


**Figura 5.7.** Representación gráfica del rendimiento de extracción de Cu(II) 6 ppm con el LIX 860-I  $2 \times 10^{-3}$  M, agitando durante 15 minutos, en función del pH.

Con base en los resultados obtenidos y como se puede observar en la figura se logra extraer más del 50% a pH=1.7, y la extracción de prácticamente el 100% del Cu(II) inicial se logra arriba de pH=2.5; siendo el  $pH_{1/2}$  (ver **sección 3.6.2**) igual a 1.6.

### 5.2.7. Despojo a pH=0 en función del pH de extracción para el LIX 860-I

Los resultados obtenidos para el rendimiento de despojo de Cu(II) 6 ppm ( $\approx 1 \times 10^{-4}$  M) a pH=0, con un tiempo óptimo de agitación de 15 minutos, en función del pH de extracción se muestran en la **Figura 5.8**:



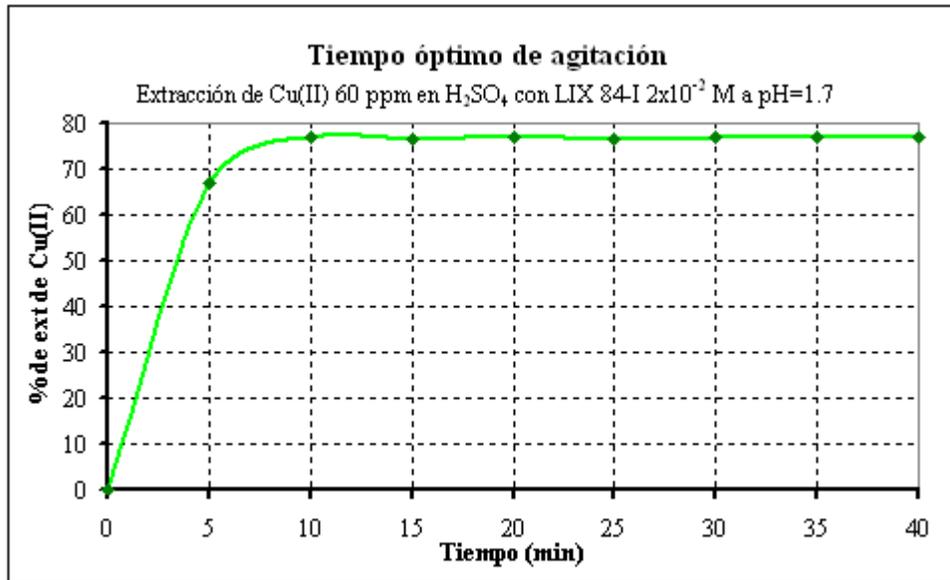
**Figura 5.8.** Representación gráfica del rendimiento de despojo de Cu(II) 6 ppm con el LIX 860-I  $2 \times 10^{-3}$  M, con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M, agitando durante 15 minutos, en función del pH de extracción.

Con base en los resultados obtenidos y como se puede observar en la **Figura 5.8.** a pH=0 se logra despojar más del 50% del Cu(II) inicialmente presente en la fase acuosa (que corresponde a prácticamente el 94% del Cu(II) extraído en fase orgánica) cuando la extracción se realiza a pH=1.7, y el despojo a pH=0 de prácticamente el 98% del Cu(II) inicial se logra llevando a cabo la extracción arriba de pH=2.5.

### 5.3. Determinación del efecto de la concentración del catión metálico Cu(II) en el rendimiento de extracción

#### 5.3.1. Tiempo óptimo de agitación y rendimiento de extracción para Cu(II) 60 ppm ( $\approx 1 \times 10^{-3}$ M) en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pH=1.7 con el LIX 84-I $2 \times 10^{-2}$ M

Los resultados obtenidos para el rendimiento de extracción de Cu(II) 60 ppm en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a pH=1.7, con el LIX 84-I  $2 \times 10^{-2}$  M en queroseno, en función del tiempo se muestran en la **Figura 5.9:**



**Figura 5.9.** Representación gráfica del rendimiento de extracción de Cu(II) 60 ppm a pH=1.7 con el LIX 84-I  $2 \times 10^{-2}$  M en función del tiempo.

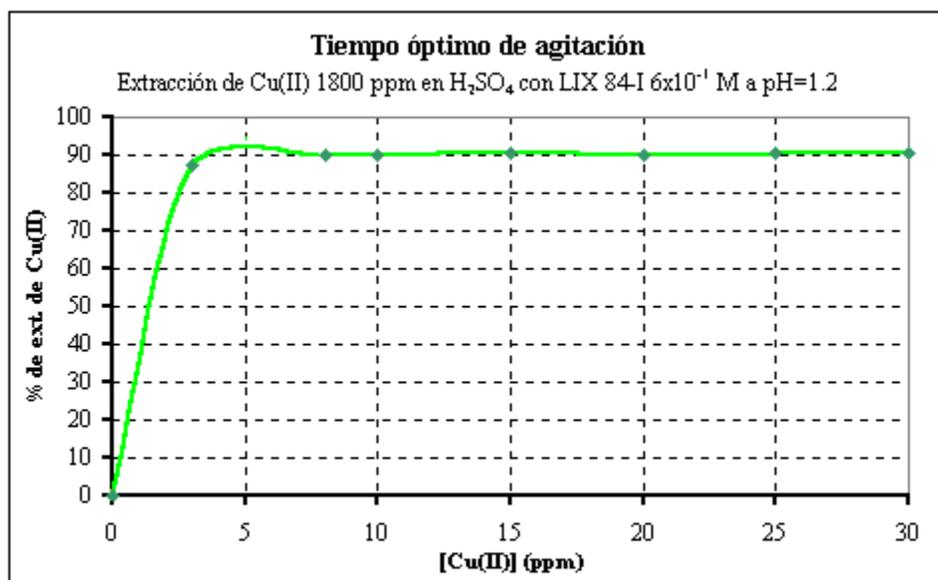
Los resultados obtenidos muestran que bajo estas condiciones el equilibrio se alcanza a partir de los 10 minutos aproximadamente, con un porcentaje de extracción cercano al 79%. Con base en esta determinación se elige como tiempo óptimo de agitación, para la extracción de Cu(II) 60 ppm en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> con el LIX 84-I  $2 \times 10^{-2}$  M, 15 minutos.

### 5.3.2. Rendimiento de extracción para Cu(II) 60 ppm ( $\approx 1 \times 10^{-3}$ M) en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pH=2.2 con el LIX 84-I $2 \times 10^{-2}$ M

En el caso de la extracción a pH=2.2 para el Cu(II) 60 ppm con el LIX 84-I  $2 \times 10^{-2}$  M el promedio de los tres porcentajes obtenidos corresponde a un rendimiento de extracción del 96.7% con una desviación estándar de 0.1%.

### 5.3.3. Tiempo óptimo de agitación y rendimiento de extracción para Cu(II) 1800 ppm ( $\approx 3 \times 10^{-2}$ M) en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pH=1.2 con el LIX 84-I $6 \times 10^{-1}$ M

Los porcentajes obtenidos para el rendimiento de la extracción de Cu(II) 1800 ppm en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a pH=1.2, con el LIX 84-I  $6 \times 10^{-1}$  M en queroseno, en función del tiempo son los presentados en la **Figura 5.10**:



**Figura 5.10.** Representación gráfica del rendimiento de extracción de Cu(II) 1800 ppm a pH=1.2 con el LIX 84-I 6×10<sup>-1</sup> M en función del tiempo.

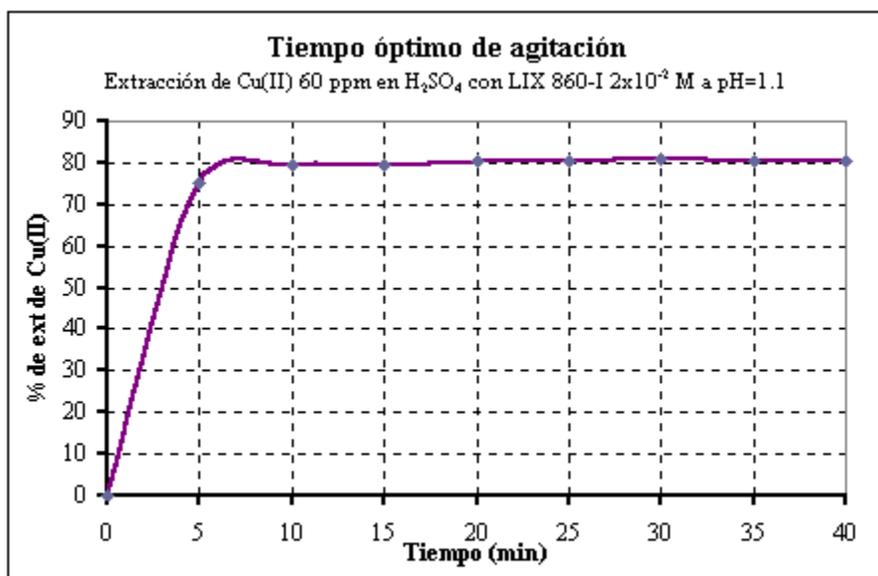
Los resultados obtenidos muestran que, bajo estas condiciones, el equilibrio se alcanza a partir de los 8 minutos aproximadamente, con un porcentaje de extracción cercano al 90.5%. Con base en esta determinación se elige como tiempo óptimo de agitación, para la extracción de Cu(II) 1800 ppm en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> con el LIX 84-I 6×10<sup>-1</sup> M, 10 minutos.

#### 5.3.4. Rendimiento de extracción para Cu(II) 1800 ppm (≈3x10<sup>-2</sup> M) en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pH=2.2 con el LIX 84-I 6x10<sup>-1</sup> M

En el caso de la extracción a pH=2.2 para el Cu(II) 1800 ppm con el LIX 84-I 6×10<sup>-1</sup> M las señales obtenidas a partir de las disoluciones de las fases acuosas resultantes de la extracción producen, en los tres casos, señales de absorbancia cercanas a 0.002. En estos casos esta absorbancia corresponde a una concentración de analito menor a la concentración característica calculada para esta determinación, la cual es igual a 0.03 ppm. Tomando en cuenta este valor y que la concentración inicial de Cu(II) determinada para esta solución es de 1764.9 ppm, se puede considerar que bajo estas condiciones el rendimiento de extracción es superior al 99.9%.

#### 5.3.5. Tiempo óptimo de agitación y rendimiento de extracción para Cu(II) 60 ppm (≈1x10<sup>-3</sup> M) en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pH=1.1 con el LIX 860-I 2x10<sup>-2</sup> M

Los resultados obtenidos para el rendimiento de extracción de Cu(II) 60 ppm en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a pH=1.1, con el LIX 860-I 2×10<sup>-2</sup> M en queroseno, en función del tiempo son los mostrados en la **Figura 5.11**:



**Figura 5.11.** Representación gráfica del rendimiento de extracción de Cu(II) 60 ppm a pH=1.1 con el LIX 860-I 2×10<sup>-2</sup> M en función del tiempo.

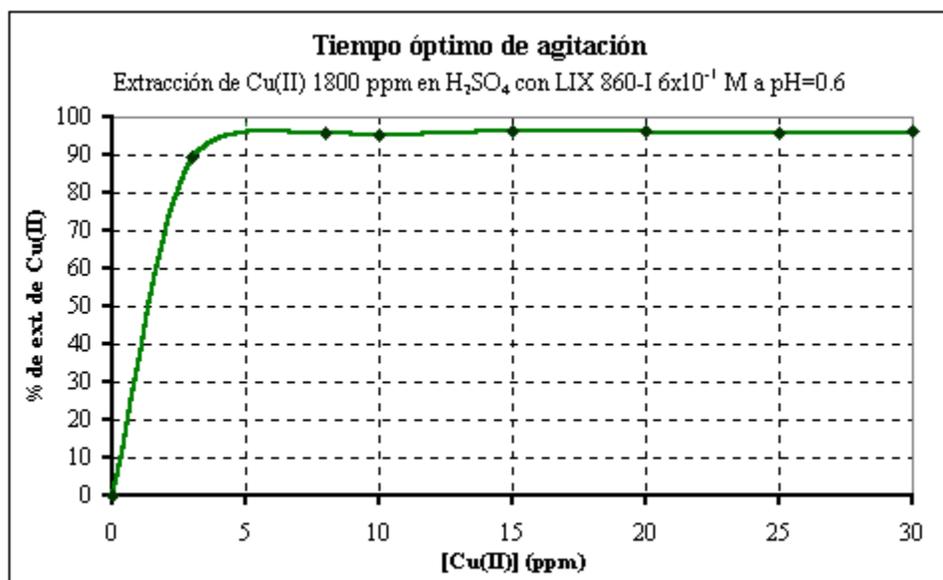
Los resultados obtenidos muestran que bajo estas condiciones el equilibrio se alcanza a partir de los 10 minutos aproximadamente, con un porcentaje de extracción cercano al 81%. Con base en esta determinación se elige como tiempo óptimo de agitación, para la extracción de Cu(II) 60 ppm en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> con el LIX 860-I 2×10<sup>-2</sup> M, 15 minutos.

### 5.3.6. Rendimiento de extracción para Cu(II) 60 ppm (≈1x10<sup>-3</sup> M) en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pH=1.6 con el LIX 860-I 2x10<sup>-2</sup> M

En el caso de la extracción a pH=1.6 para el Cu(II) 60 ppm con el LIX 860-I 2×10<sup>-2</sup> M, el promedio de los tres porcentajes obtenidos corresponde a un rendimiento de extracción del 96.2%, con una desviación estándar de 0.2%.

### 5.3.7. Tiempo óptimo de agitación y rendimiento de extracción para Cu(II) 1800 ppm (≈3x10<sup>-2</sup> M) en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pH=0.6 con el LIX 860-I 6x10<sup>-1</sup> M

Los porcentajes obtenidos para el rendimiento de la extracción de Cu(II) 1800 ppm en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a pH=0.6, con el LIX 860-I 6×10<sup>-1</sup> M en queroseno, en función del tiempo se muestran en la **Figura 5.12**:



**Figura 5.12.** Representación gráfica del rendimiento de extracción de Cu(II) 1800 ppm a pH=0.6 con el LIX 860-I 6×10<sup>-1</sup> M en función del tiempo.

Los resultados obtenidos muestran que bajo estas condiciones el equilibrio se alcanza a partir de los 8 minutos aproximadamente, con un porcentaje de extracción cercano al 96.5%. Con base en esta determinación se elige como tiempo óptimo de agitación, para la extracción de Cu(II) 1800 ppm en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> con el LIX 860-I 6×10<sup>-1</sup> M, 10 minutos.

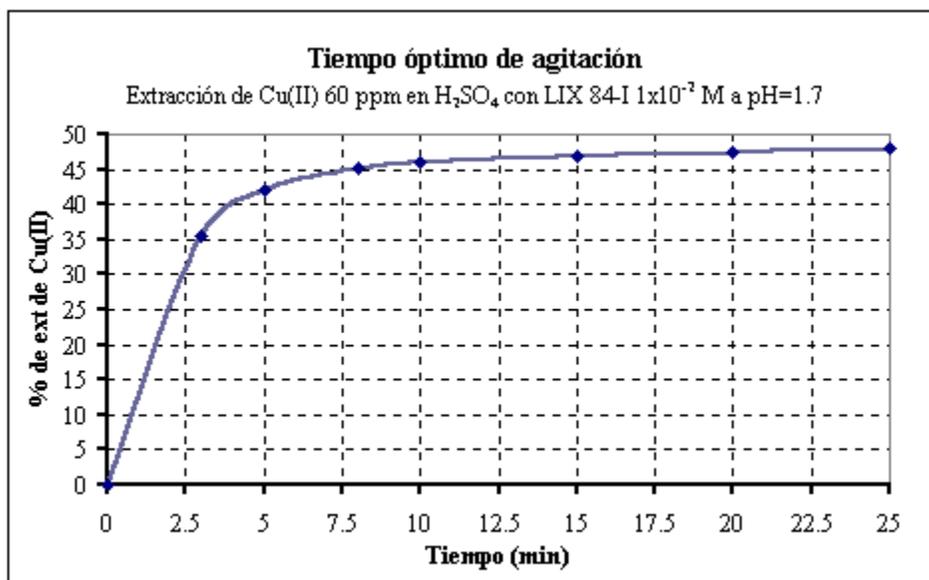
#### 5.3.8. Rendimiento de extracción para Cu(II) 1800 ppm (≈3x10<sup>-2</sup> M) en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pH=1.6 con el LIX 860-I 6x10<sup>-1</sup> M

En el caso de la extracción a pH=1.6 para el Cu(II) 1800 ppm con el LIX 860-I 6×10<sup>-1</sup> M las señales obtenidas a partir de las disoluciones de las fases acuosas resultantes de la extracción producen, en los tres casos, señales de absorbancia cercanas a 0.001. En estos casos esta absorbancia corresponde a una concentración de analito menor a la concentración característica calculada para esta determinación, la cual es igual a 0.03 ppm. Tomando en cuenta este valor y que la concentración inicial de Cu(II) determinada para esta solución es de 1769.7 ppm, se puede considerar que bajo estas condiciones el rendimiento de extracción es superior al 99.9%.

### 5.4. Determinación del efecto de la concentración del extractante en el rendimiento de extracción del Cu(II)

#### 5.4.1. Tiempo óptimo de agitación y rendimiento de extracción para Cu(II) 60 ppm (≈1x10<sup>-3</sup> M) en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pH=1.7 con el LIX 84-I 1x10<sup>-2</sup> M

Los porcentajes obtenidos para el rendimiento de la extracción de Cu(II) 60 ppm en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a pH=1.7, con el LIX 84-I 1×10<sup>-2</sup> M en queroseno, en función del tiempo se presentan en la **Figura 5.13**:



**Figura 5.13.** Representación gráfica del rendimiento de extracción de Cu(II) 60 ppm a pH=1.7 con el LIX 84-I 1×10<sup>-2</sup> M en función del tiempo.

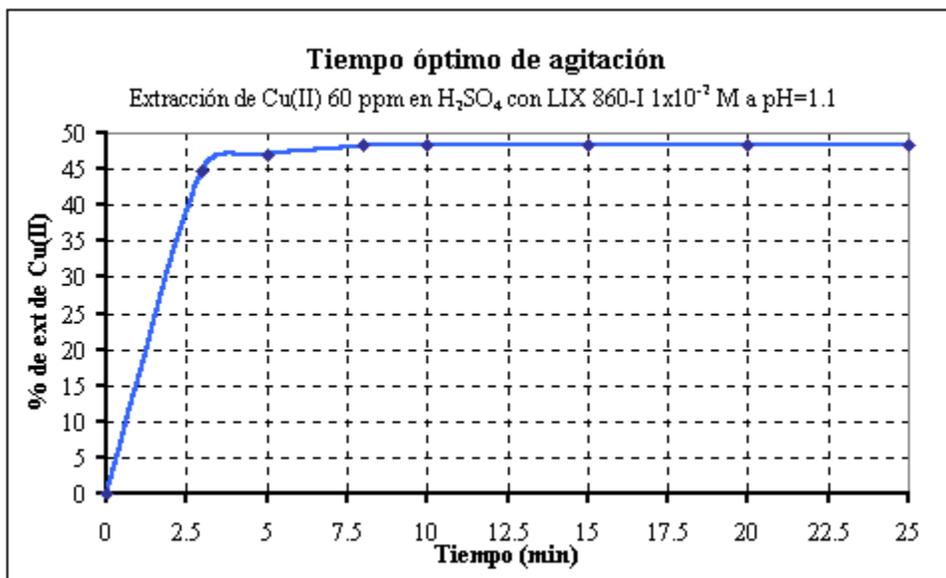
Los resultados obtenidos muestran que bajo estas condiciones el equilibrio se alcanza a partir de los 15 minutos aproximadamente, con un porcentaje de extracción cercano al 48%. Con base en esta determinación se elige como tiempo óptimo de agitación, para la extracción de Cu(II) 60 ppm en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> con el LIX 84-I 1×10<sup>-2</sup> M, 20 minutos.

#### 5.4.2. Rendimiento de extracción para Cu(II) 60 ppm (≈1×10<sup>-3</sup> M) en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pH=2.2 con el LIX 84-I 1×10<sup>-2</sup> M

En el caso de la extracción a pH=2.2 para el Cu(II) 60 ppm con el LIX 84-I 1×10<sup>-2</sup> M, el promedio de los tres porcentajes obtenidos corresponde a un rendimiento de extracción del 82.2% con una desviación estándar de 0.5%.

#### 5.4.3. Tiempo óptimo de agitación y rendimiento de extracción para Cu(II) 60 ppm (≈1×10<sup>-3</sup> M) en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pH=1.1 con el LIX 860-I 1×10<sup>-2</sup> M

Los porcentajes obtenidos para el rendimiento de la extracción de Cu(II) 60 ppm en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a pH=1.1, con el LIX 860-I 1×10<sup>-2</sup> M en queroseno, en función del tiempo son los mostrados en la **Figura 5.14**:



**Figura 5.14.** Representación gráfica del rendimiento de extracción de Cu(II) 60 ppm a pH=1.7 con el LIX 860-I  $1 \times 10^{-2}$  M en función del tiempo.

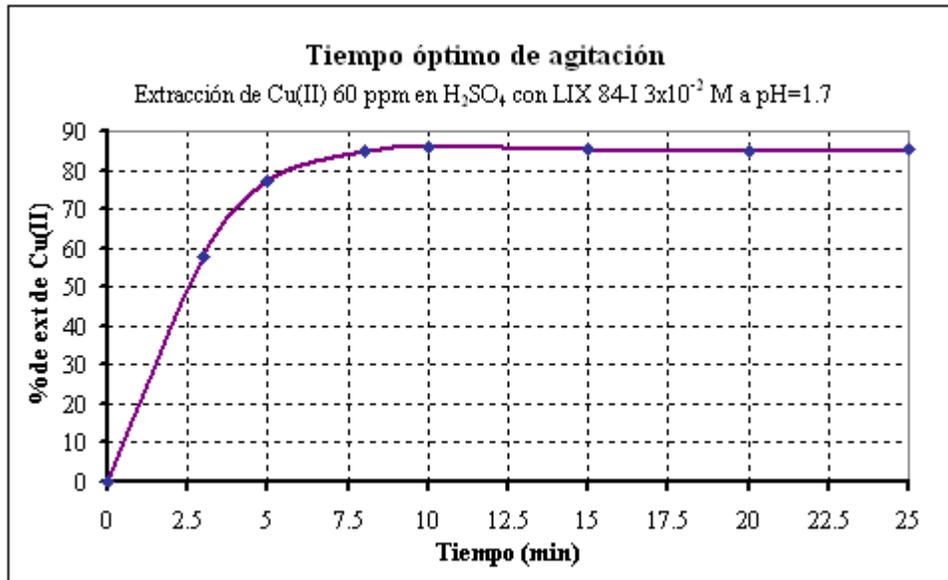
Los resultados obtenidos muestran que bajo estas condiciones el equilibrio se alcanza a partir de los 10 minutos aproximadamente, con un porcentaje de extracción cercano al 48.5%. Con base en esta determinación se elige como tiempo óptimo de agitación, para la extracción de Cu(II) 60 ppm en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> con el LIX 860-I  $1 \times 10^{-2}$  M, 15 minutos.

#### 5.4.4. Rendimiento de extracción para Cu(II) 60 ppm ( $\approx 1 \times 10^{-3}$ M) en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pH=1.6 con el LIX 860-I $1 \times 10^{-2}$ M

En el caso de la extracción a pH=1.6 para el Cu(II) 60 ppm con el LIX 860-I  $1 \times 10^{-2}$  M, el promedio de los tres porcentajes obtenidos corresponde a un rendimiento de extracción del 86.2% con una desviación estándar de 0.5%.

#### 5.4.5. Tiempo óptimo de agitación y rendimiento de extracción para Cu(II) 60 ppm ( $\approx 1 \times 10^{-3}$ M) en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pH=1.7 con el LIX 84-I $3 \times 10^{-2}$ M

Los porcentajes obtenidos para el rendimiento de la extracción de Cu(II) 60 ppm en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a pH=1.7, con el LIX 84-I  $3 \times 10^{-2}$  M en queroseno, en función del tiempo se muestran en la **Figura 5.15:**



**Figura 5.15.** Representación gráfica del rendimiento de extracción de Cu(II) 60 ppm a pH=1.7 con el LIX 84-I 3×10<sup>-2</sup> M en función del tiempo.

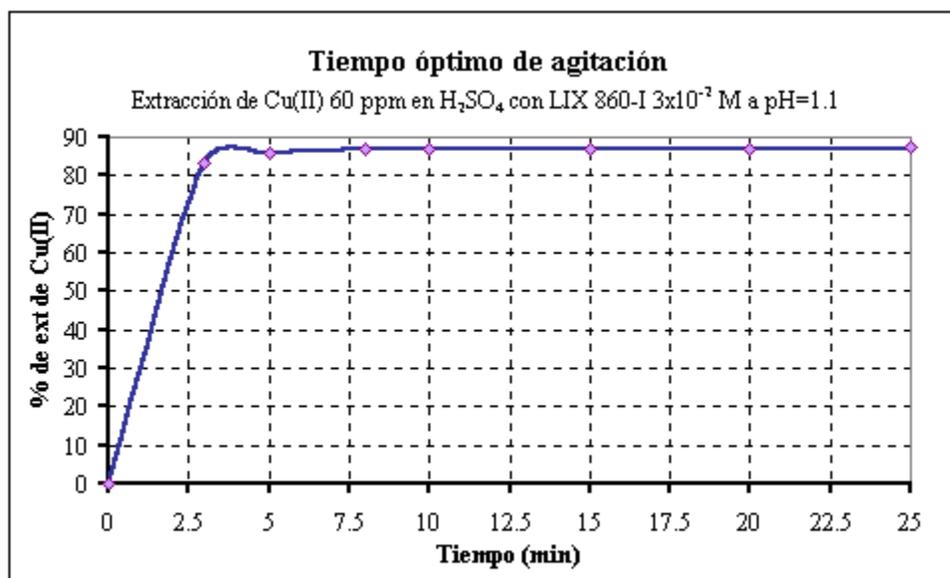
Los resultados obtenidos muestran que bajo estas condiciones el equilibrio se alcanza a partir de los 10 minutos aproximadamente, con un porcentaje de extracción cercano al 86%. Con base en esta determinación se elige como tiempo óptimo de agitación, para la extracción de Cu(II) 60 ppm en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> con el LIX 84-I 3×10<sup>-2</sup> M, 15 minutos.

#### 5.4.6. Rendimiento de extracción para Cu(II) 60 ppm (≈1x10<sup>-3</sup> M) en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pH=2.2 con el LIX 84-I 3x10<sup>-2</sup> M

En el caso de la extracción a pH=2.2 para el Cu(II) 60 ppm con el LIX 84-I 3×10<sup>-2</sup> M, el promedio de los tres porcentajes obtenidos corresponde a un rendimiento de extracción del 97.4% con una desviación estándar de 0.5%.

#### 5.4.7. Tiempo óptimo de agitación y rendimiento de extracción para Cu(II) 60 ppm (≈1x10<sup>-3</sup> M) en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pH=1.1 con el LIX 860-I 3x10<sup>-2</sup> M

Los porcentajes obtenidos para el rendimiento de la extracción de Cu(II) 60 ppm en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a pH=1.1, con el LIX 860-I 3×10<sup>-2</sup> M en queroseno, en función del tiempo son los presentados en la **Figura 5.16**:



**Figura 5.16.** Representación gráfica del rendimiento de extracción de Cu(II) 60 ppm a pH=1.1 con el LIX 860-I 3×10<sup>-2</sup> M en función del tiempo.

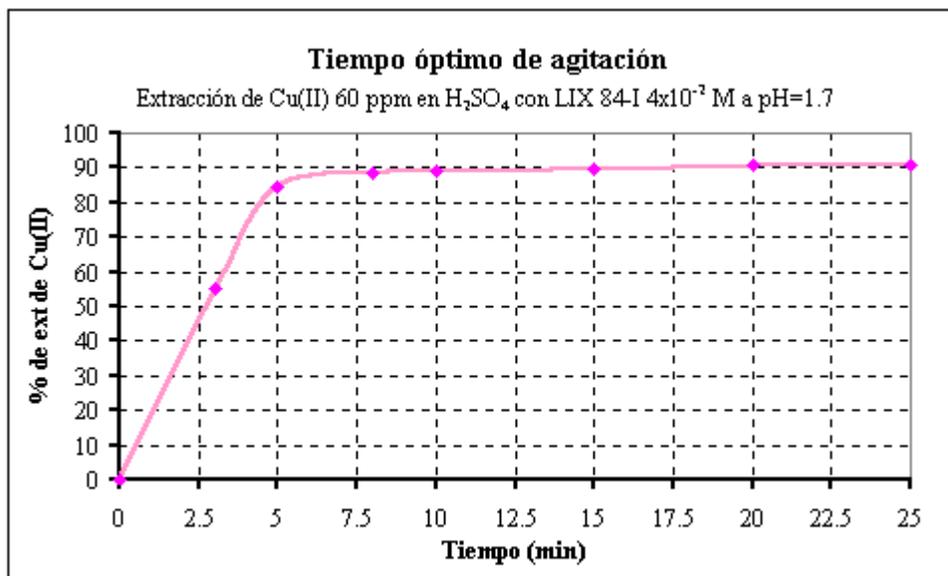
Los resultados obtenidos muestran que bajo estas condiciones el equilibrio se alcanza a partir de los 8 minutos aproximadamente, con un porcentaje de extracción cercano al 87%. Con base en esta determinación se elige como tiempo óptimo de agitación, para la extracción de Cu(II) 60 ppm en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> con el LIX 860-I 3×10<sup>-2</sup> M, 10 minutos.

#### 5.4.8. Rendimiento de extracción para Cu(II) 60 ppm (≈1x10<sup>-3</sup> M) en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pH=1.6 con el LIX 860-I 3x10<sup>-2</sup> M

En el caso de la extracción a pH=1.6 para el Cu(II) 60 ppm con el LIX 860-I 3×10<sup>-2</sup> M las señales obtenidas a partir de las disoluciones de las fases acuosas resultantes de la extracción producen, en los tres casos, señales de absorbancia cercanas a 0.004. En estos casos esta absorbancia corresponde a una concentración de analito menor a la concentración característica calculada para esta determinación, la cual es igual a 0.03 ppm. Considerando este valor y que la concentración inicial de Cu(II) determinada para esta solución es de 57.0 ppm, se puede considerar que bajo estas condiciones el rendimiento de extracción es superior al 99.9%.

#### 5.4.9. Tiempo óptimo de agitación y rendimiento de extracción para Cu(II) 60 ppm (≈1x10<sup>-3</sup> M) en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pH=1.7 con el LIX 84-I 4x10<sup>-2</sup> M

Los porcentajes obtenidos para el rendimiento de la extracción de Cu(II) 60 ppm en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a pH=1.7, con el LIX 84-I 4×10<sup>-2</sup> M en queroseno, en función del tiempo son los mostrados en la **Figura 5.17**:



**Figura 5.17.** Representación gráfica del rendimiento de extracción de Cu(II) 60 ppm a pH=1.7 con el LIX 84-I 4×10<sup>-2</sup> M en función del tiempo.

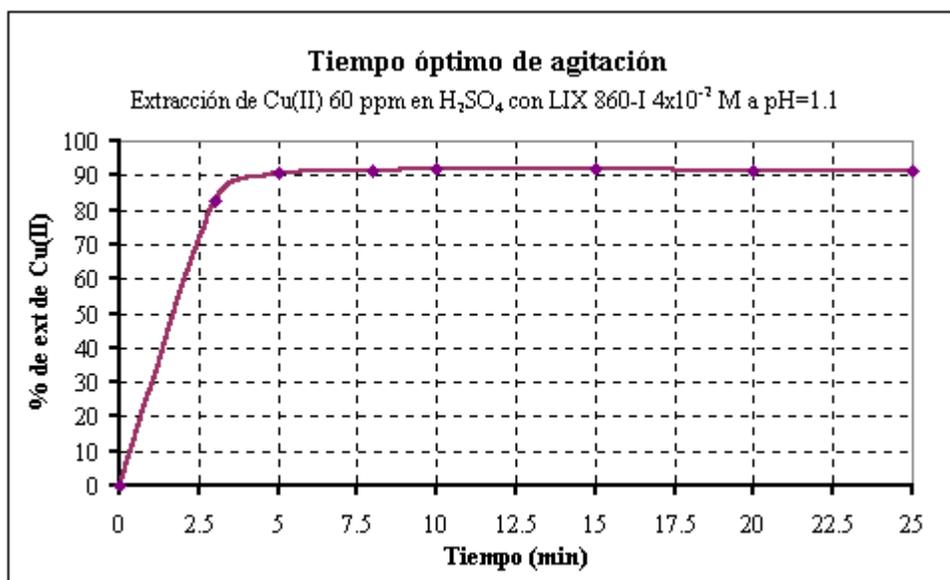
Los resultados obtenidos muestran que bajo estas condiciones el equilibrio se alcanza a partir de los 8 minutos aproximadamente, con un porcentaje de extracción cercano al 91%. Con base en esta determinación se elige como tiempo óptimo de agitación, para la extracción de Cu(II) 60 ppm en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> con el LIX 84-I 4×10<sup>-2</sup> M, 10 minutos.

#### **5.4.10. Rendimiento de extracción para Cu(II) 60 ppm (≈1x10<sup>-3</sup> M) en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pH=2.2 con el LIX 84-I 4x10<sup>-2</sup> M**

En el caso de la extracción a pH=2.2 para el Cu(II) 60 ppm con el LIX 84-I 4×10<sup>-2</sup> M las señales obtenidas a partir de las disoluciones de las fases acuosas resultantes de la extracción producen, en los tres casos, señales de absorbancia cercanas a 0.004. En estos casos esta absorbancia corresponde a una concentración de analito menor a la concentración característica calculada para esta determinación, la cual es igual a 0.03 ppm. Considerando este valor y que la concentración inicial de Cu(II) determinada para esta solución es de 58.4 ppm, se puede considerar que bajo estas condiciones el rendimiento de extracción es superior al 99.9%.

#### **5.4.11. Tiempo óptimo de agitación y rendimiento de extracción para Cu(II) 60 ppm (≈1x10<sup>-3</sup> M) en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pH=1.1 con el LIX 860-I 4x10<sup>-2</sup> M**

Los porcentajes obtenidos para el rendimiento de la extracción de Cu(II) 60 ppm en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a pH=1.1, con el LIX 860-I 4×10<sup>-2</sup> M en queroseno, en función del tiempo se presentan en la **Figura 5.18**:



**Figura 5.18.** Representación gráfica del rendimiento de extracción de Cu(II) 60 ppm a pH=1.1 con el LIX 860-I 4×10<sup>-2</sup> M en función del tiempo.

Los resultados obtenidos muestran que bajo estas condiciones el equilibrio se alcanza a partir de los 5 minutos aproximadamente, con un porcentaje de extracción cercano al 92%. Con base en esta determinación se elige como tiempo óptimo de agitación, para la extracción de Cu(II) 60 ppm en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> con el LIX 860-I 4×10<sup>-2</sup> M, 8 minutos.

#### **5.4.12. Rendimiento de extracción para Cu(II) 60 ppm (≈1x10<sup>-3</sup> M) en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pH=1.6 con el LIX 860-I 4x10<sup>-2</sup> M**

En el caso de la extracción a pH=1.6 para el Cu(II) 60 ppm con el LIX 860-I 4×10<sup>-2</sup> M las señales obtenidas a partir de las disoluciones de las fases acuosas resultantes de la extracción producen, en los tres casos, señales de absorbancia cercanas a 0.002. En estos casos esta absorbancia corresponde a una concentración de analito menor a la concentración característica calculada para esta determinación, la cual es igual a 0.03 ppm. Considerando este valor y que la concentración inicial de Cu(II) determinada para esta solución es de 57.0 ppm, se puede considerar que bajo estas condiciones el rendimiento de extracción es superior al 99.9%.

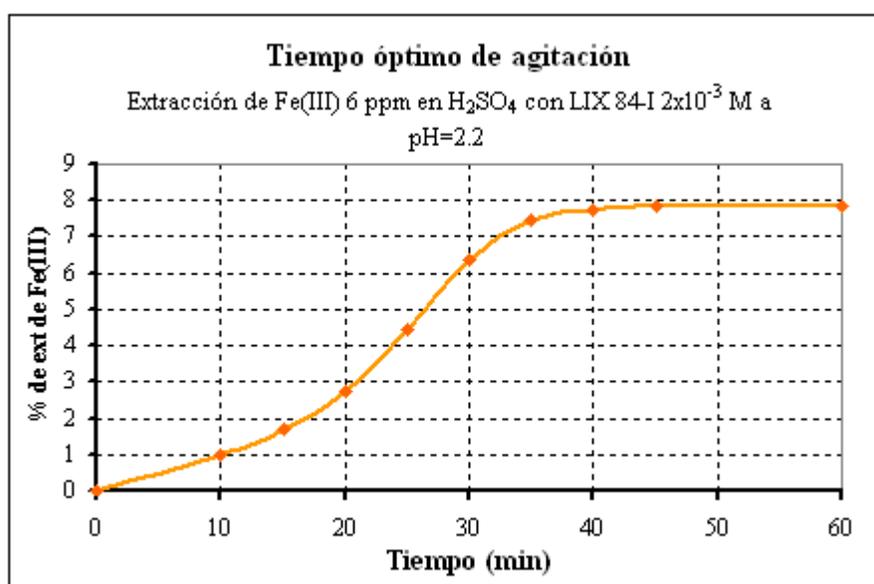
### **5.5. Rendimiento de extracción de Fe(III) en función del tiempo de agitación y del pH.**

#### **5.5.1. Blanco**

En los experimentos correspondientes a la extracción de Fe(III) 6 ppm a pH=1.8 y 2.2, al realizar la lecturas para la determinación de la cantidad de Fe(III) en las fases acuosas correspondiente al experimento en blanco se observa que, para ambos extractantes, las disoluciones resultantes de las fases acuosas obtenidas durante el proceso de extracción y despojo producen una señal promedio de absorbancia de 0.021, la cual es mayor a 0.0044 y se resta a los valores obtenidos.

### 5.5.2. Tiempo óptimo de agitación para el LIX 84-I

Los porcentajes obtenidos para el rendimiento de la extracción de Fe(III) 6 ppm ( $\approx 1.1 \times 10^{-4} M$ ) a pH=2.2 con el LIX 84-I  $2 \times 10^{-3} M$  en función del tiempo son los mostrados en la **Figura 5.19**:



**Figura 5.19.** Representación gráfica del rendimiento de extracción de Fe(III) 6 ppm a pH = 2.2 con el LIX 84-I  $2 \times 10^{-3} M$  en función del tiempo.

Los resultados obtenidos muestran que bajo estas condiciones el equilibrio se alcanza a partir de los 40 minutos aproximadamente, con un porcentaje de extracción cercano al 8%. Con base en esta determinación se elige como tiempo óptimo de agitación, para la extracción de Fe(III) 6 ppm en  $H_2SO_4$  con el LIX 84-I  $2 \times 10^{-3} M$ , 40 minutos.

Sin embargo hay que considerar que el porcentaje de extracción es muy pequeño, de tal forma que, por ejemplo, después de 40 minutos de agitación, la fase acuosa resultante de la extracción posee una concentración de 5.4 ppm, frente a la de 5.9 ppm de la solución de partida. La diferencia de concentración entre estas dos soluciones es realmente muy pequeña, una produce una señal de absorbancia promedio de 0.076 y la otra de 0.080, y la diferencia corresponde a un valor de absorbancia de 0.004, el cual representa una concentración menor a la característica anteriormente calculada para esta determinación. Es por ello que el error en esta determinación debe ser muy grande, sobre todo para los tiempos de agitación más cortos, los cuales poseen rendimientos de extracción aún más

bajos. Se puede considerar que el extractante en estas condiciones prácticamente no extrae Fe(III).

En el caso del rendimiento de la extracción de Fe(III) 120 ppm ( $\approx 2.2 \times 10^{-3} M$ ) a pH=1.8 con el LIX 84-I  $4 \times 10^{-2} M$  en función del tiempo de agitación, con un tiempo máximo de agitación de 60 minutos, se tiene que bajo estas condiciones el extractante no extrae Fe(III).

### **5.5.3. Extracción en función del pH para el LIX 84-I**

Con base en los resultados se tiene que para la extracción a partir de la solución de Fe(III) 6 ppm ( $\approx 1.1 \times 10^{-4} M$ ) en  $H_2SO_4$  pH=2.2, con el LIX 84-I  $2 \times 10^{-3} M$  en queroseno y agitando durante 40 minutos, se extrae cerca del 8% del Fe(III) inicial. Esto hace las determinaciones de la cantidad de Fe(III) sin extraer difíciles de realizar y por ello no se llevó a cabo la determinación del rendimiento de extracción para los valores de pH=1.8 y 2, ya que a esos valores de pH el rendimiento de extracción será aún más bajo.

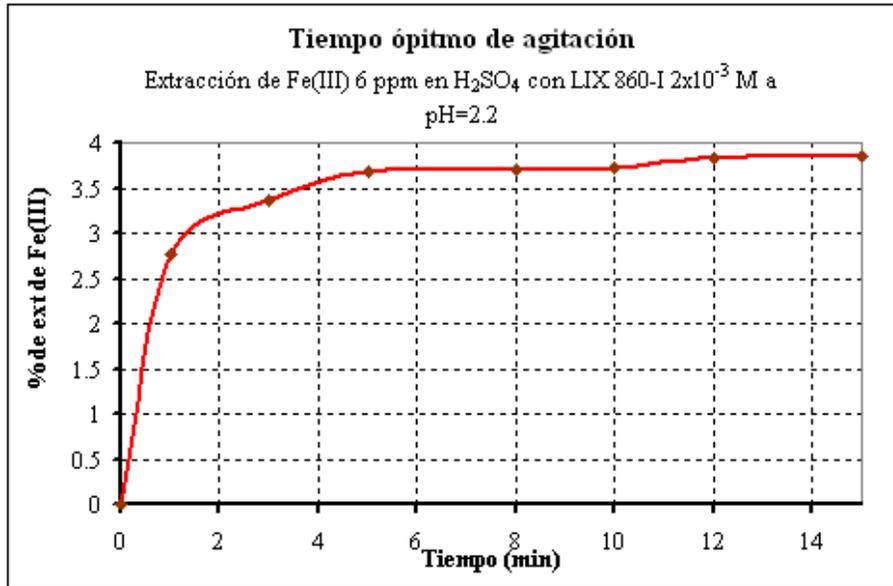
En cuanto a la extracción a partir de la solución de Fe(III) 120 ppm ( $\approx 2.2 \times 10^{-3} M$ ) en  $H_2SO_4$  pH=1.8, con el LIX 84-I  $4 \times 10^{-2} M$  en queroseno y con un tiempo de agitación de 40 minutos, los resultados muestran que no se extrae Fe(III) bajo estas condiciones. Debido a esto en este caso tampoco se llevó a cabo la extracción a pH más bajos.

### **5.5.4. Despojo a pH=0 para el LIX 84-I**

Debido a que el rendimiento de extracción para el proceso realizado a partir de la solución de Fe(III) 6 ppm ( $\approx 1.1 \times 10^{-4} M$ ) en  $H_2SO_4$  pH=2.2, con el LIX 84-I  $2 \times 10^{-3} M$  en queroseno, es tan bajo, se tiene que las fases acuosas resultantes del despojo, producen señales de absorbancia muy débiles ( $\sim 0.001$ ), a tal grado que la sensibilidad del aparato no hace posible la cuantificación de la cantidad de Fe(III) reextraído.

### **5.5.5. Tiempo óptimo de agitación para el LIX 860-I**

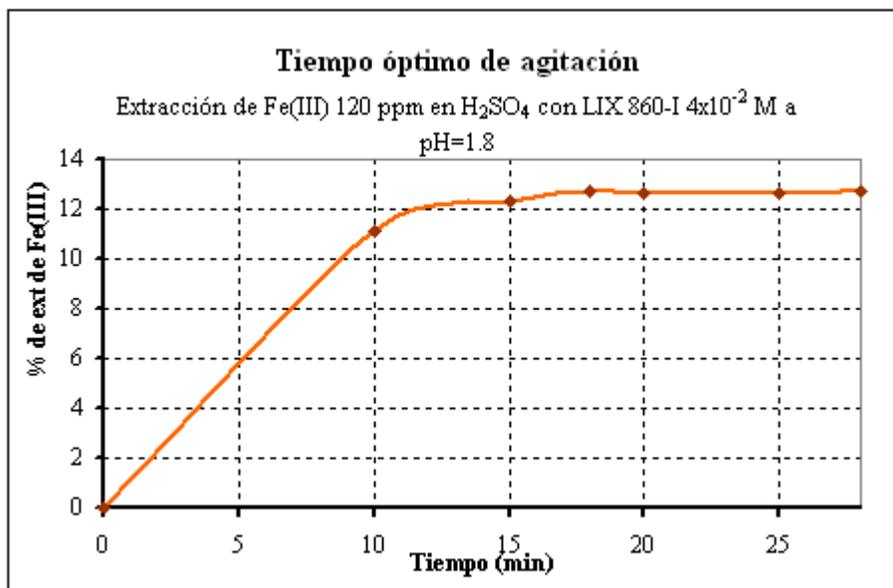
Los porcentajes obtenidos para el rendimiento de la extracción de Fe(III) 6 ppm ( $\approx 1.1 \times 10^{-4} M$ ) a pH=2.2 con el LIX 860-I  $2 \times 10^{-3} M$  en función del tiempo se presentan en la **Figura 5.20**:



**Figura 5.20.** Representación gráfica del rendimiento de extracción de Fe(III) 6 ppm a pH=2.2 con el LIX 860-I  $2 \times 10^{-3}$  M en función del tiempo.

Los resultados obtenidos muestran que bajo estas condiciones el equilibrio se alcanza a partir de los 8 minutos aproximadamente, con un porcentaje de extracción cercano al 4%. Con base en esta determinación se elige como tiempo óptimo de agitación, para la extracción de Fe(III) 6 ppm en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> con el LIX 860-I  $2 \times 10^{-3}$  M, 12 minutos.

Los porcentajes obtenidos para el rendimiento de la extracción de Fe(III) 120 ppm ( $\approx 2.2 \times 10^{-3}$  M) a pH=1.8 con el LIX 860-I  $4 \times 10^{-2}$  M en función del tiempo se muestran en la **Figura 5.21**:



**Figura 5.21.** Representación gráfica del rendimiento de extracción de Fe(III) 120 ppm a pH=1.8 con el LIX 860-I  $4 \times 10^{-2}$  M en función del tiempo.

Como se puede observar se tiene que, bajo estas condiciones, el equilibrio se alcanza a partir de los 10 minutos aproximadamente, con un porcentaje de extracción cercano al 13%. Con base en esta determinación se elige como tiempo óptimo de agitación, para la extracción de Fe(III) 120 ppm en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> con el LIX 860-I  $4 \times 10^{-2}$  M, 15 minutos.

#### **5.5.6. Extracción en función del pH para el LIX 860-I**

Con base en los resultados se tiene que para la extracción a partir de la solución de Fe(III) 6 ppm ( $\approx 1.1 \times 10^{-4}$  M) en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pH=2.2, con el LIX 860-I  $2 \times 10^{-3}$  M en queroseno, se extrae cerca del 4% del Fe(III) inicial. Se decidió no llevar a cabo la determinación del rendimiento de extracción para los valores de pH=1.8 y 2, ya que a esos valores de pH el rendimiento de extracción será aún más bajo, lo que complica la determinación de la cantidad de Fe(III) sin extraer.

En cuanto a la extracción a partir de la solución de Fe(III) 120 ppm ( $\approx 2.2 \times 10^{-3}$  M) en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pH=1.8, con el LIX 860-I  $4 \times 10^{-2}$  M en queroseno, los resultados muestran que se extrae cerca del 13% del Fe(III) inicial. La extracción a pH más bajos no se llevó a cabo por las razones anteriormente mencionadas.

#### **5.5.7. Despojo a pH=0 para el LIX 860-I**

Debido a que el rendimiento de extracción para el proceso realizado a partir de la solución de Fe(III) 6 ppm ( $\approx 1.1 \times 10^{-4}$  M) en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pH=2.2, con el LIX 860-I  $2 \times 10^{-3}$  M en queroseno, es tan bajo, se tiene que las fases acuosas resultantes del despojo, producen señales de absorbancia muy débiles ( $\sim 0.002$ ), a tal grado que la sensibilidad del aparato no hace posible la cuantificación de la cantidad de Fe(III) reextraído.

En el caso del proceso realizado a partir de la solución de Fe(III) 120 ppm ( $\approx 2.2 \times 10^{-3}$  M) en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pH=1.8 el rendimiento de reextracción corresponde a un 10.8%.

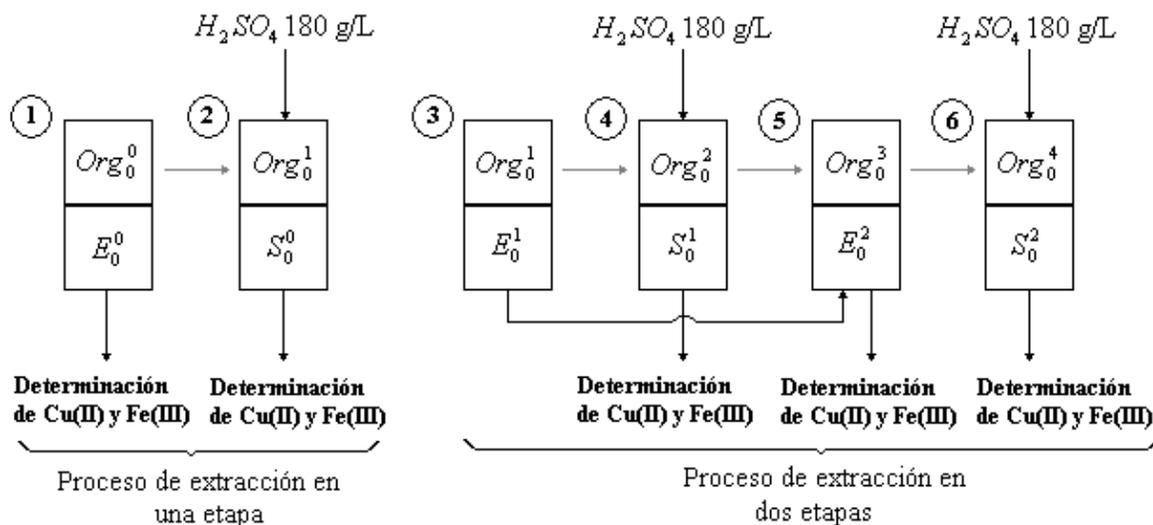
### **5.6. Determinación del efecto de la presencia de Fe(III) en el rendimiento de extracción del Cu(II)**

#### **5.6.1. Blanco**

Al realizar la lecturas para la determinación de la cantidad de Fe(III) en las fases acuosas correspondiente al experimento en blanco se observa que, para ambos extractantes, las disoluciones resultantes de las fases acuosas obtenidas durante el proceso de extracción y despojo producen una señal promedio de absorbancia de 0.012 y 0.020 para el LIX 84-I y 0.008 y 0.017 para el LIX 860-I, la cual se resta a los valores obtenidos.

### 5.6.2. Esquema del procedimiento

Con el fin de hacer más rápida la identificación de las fases acuosas a partir de la nomenclatura utilizada se incluye el siguiente esquema:



Como se puede observar el procedimiento consiste en una extracción y un despojo en una sola etapa, previos a una extracción y un despojo en dos etapas.

### 5.6.3. Extracción y despojo de Cu(II) y Fe(III) a partir de la mezcla Cu(II) 1800 (≈3x10<sup>-2</sup> M) ppm/Fe(III) 30 000 ppm (≈0.5 M) en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 12 g/L con LIX 84-I 6x10<sup>-1</sup> M

#### 5.6.3.1. Determinación del rendimiento de extracción y despojo de Cu(II)

Los resultados obtenidos para el rendimiento de extracción en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 12 g/L (pH=0.9) y despojo con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 180 g/L (pH=-0.3) se presentan a continuación en la **Tabla 5.7**:

**Tabla 5.7.** Rendimiento de extracción y despojo de Cu(II) obtenidos a partir de la mezcla de Cu(II) 1800 ppm y Fe(III) 30 000 ppm con el LIX 84-I 6×10<sup>-1</sup> M.

Réplica	% Cu(II) con respecto al inicial					Total despojado
	E <sup>0</sup>	S <sup>0</sup>	E <sup>2</sup>	S <sup>1</sup>	S <sup>2</sup>	
1	58.5	57.7	74.3	54.6	18.9	73.5
2	61.3	60.3	74.8	53.2	20.3	73.5
3	57.9	57.0	78.5	54.4	22.6	77.0
<b>Promedio</b>	<b>59.2</b>	<b>58.3</b>	<b>75.9</b>	<b>54.1</b>	<b>20.6</b>	<b>74.7</b>
<b>DesvEst</b>	<b>1.8</b>	<b>1.7</b>	<b>2.3</b>	<b>0.8</b>	<b>1.9</b>	<b>2.0</b>

Los resultados obtenidos muestran, por un lado que, el rendimiento de extracción de Cu(II) en dos etapas es un 16.7% mayor que el obtenido en el proceso en una sola etapa. Por otro lado, el rendimiento de reextracción aumenta en un 16.4% al pasar del proceso de extracción y despojo en una sola etapa a uno en dos etapas. Como se puede observar la

diferencia entre el porcentaje de Cu(II) extraído y el reextraído es de 0.9% para el proceso en una sola etapa, y de un 1.2% para el realizado en dos etapas, que dentro del error experimental, no constituye muy seguramente ninguna diferencia.

### 5.6.3.2. Determinación del rendimiento de extracción y despojo de Fe(III)

Los resultados obtenidos para el rendimiento de extracción en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 12 g/L (pH=0.9) y despojo con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 180 g/L (pH=-0.3) se presentan a continuación en la **Tabla 5.8**:

**Tabla 5.8.** Rendimiento de extracción y despojo de Fe(III) obtenidos a partir de la mezcla de Cu(II) 1800 ppm y Fe(III) 30 000 ppm con el LIX 84-I  $6 \times 10^{-1}$  M.

Réplica	% Fe(III) con respecto al inicial				
	$E_0^0$	$S_0^0$	$E_0^2$	$S_0^1$	$S_0^2$
1	0.0	0.0	3.2	0.0	0.0
2	0.0	0.0	4.6	0.0	0.0
3	0.0	0.0	4.1	0.0	0.0
<b>Promedio</b>	<b>0.0</b>	<b>0.0</b>	<b>4.0</b>	<b>0.0</b>	<b>0.0</b>
<b>DesvEst</b>	<b>0.0</b>	<b>0.0</b>	<b>0.7</b>	<b>0.0</b>	<b>0.0</b>

Con base en los resultados obtenidos se tiene que para el proceso de extracción y despojo en una sola etapa, el LIX 84-I no extrae Fe(III). Sin embargo, al reutilizar la fase orgánica despojada para llevar a cabo el proceso en dos etapas, ésta comienza a extraer una cierta cantidad de Fe(III) (aproximadamente un 4%). Al realizar las diluciones pertinentes para la determinación por FAAS, la cantidad de Fe(III) presente en ellas es tan pequeña que no se puede determinar el porcentaje de hierro reextraído, ya que en todos los casos la señal de absorbancia producida por la disoluciones de las fases acuosas de despojo es menor a 0.0044. Tomando en cuenta que la concentración de Fe(III) de la mezcla de partida es de 29,273 ppm y que la concentración característica de esta especie calculada para esta determinación es de 0.05 ppm, se tiene que en todos los casos el rendimiento de reextracción es menor al  $1.7 \times 10^{-4}$  %.

### 5.6.4. Extracción y despojo de Cu(II) y Fe(III) a partir de la mezcla Cu(II) 1800 ppm/Fe(III) 30 000 ppm en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 12 g/L con LIX 860-I $6 \times 10^{-1}$ M

#### 5.6.4.1. Determinación del rendimiento de extracción y despojo de Cu(II)

Los resultados obtenidos para el rendimiento de extracción en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 12 g/L (pH=0.9) y despojo con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 180 g/L (pH=-0.3) se presentan a continuación en la **Tabla 5.9**:

**Tabla 5.9.** Rendimiento de extracción y despojo de Cu(II) obtenidos a partir de la mezcla de Cu(II) 1800 ppm y Fe(III) 30 000 ppm con el LIX 860-I  $6 \times 10^{-1}$  M.

Réplica	% Cu(II) con respecto al inicial					Total despojado
	$E_0^0$	$S_0^0$	$E_0^2$	$S_0^1$	$S_0^2$	
1	96.5	68.3	96.0	87.4	25.9	113.3
2	95.8	68.7	96.5	85.5	26.1	111.6
3	90.2	64.6	95.3	83.0	27.5	110.5
<b>Promedio</b>	<b>94.2</b>	<b>67.2</b>	<b>95.9</b>	<b>85.3</b>	<b>26.5</b>	<b>111.8</b>
<b>DesvEst</b>	<b>3.5</b>	<b>2.3</b>	<b>0.6</b>	<b>2.2</b>	<b>0.9</b>	<b>1.4</b>

Los resultados obtenidos muestran, por un lado que, el rendimiento de extracción de Cu(II) en dos etapas es un 1.7% mayor que el obtenido en el proceso en una sola etapa. Por otro lado, si se observan los resultados obtenidos para el despojo en una sola etapa, se puede observar que la diferencia entre el porcentaje de Cu(II) extraído y el reextraído es de un 27%, porcentaje que corresponde a la cantidad de Cu(II) que permanece en la fase orgánica después del despojo. Esto explica los resultados obtenidos para el proceso en dos etapas, ya que si se suman los dos porcentajes de Cu(II) obtenidos para las fases acuosas correspondientes a los dos despojos, se obtiene un porcentaje mayor al rendimiento de extracción en dos etapas obtenido a partir de la fase acuosa  $E_1$  resultante después de efectuadas las dos extracciones. Sin embargo, si restamos este 27% a la suma de los dos porcentajes de reextracción se obtiene un rendimiento de despojo promedio del 84.8%. La diferencia entonces entre la concentración extraída y reextraída de Cu(II) es igual al 11.1%.

#### 5.6.4.2. Determinación del rendimiento de extracción y despojo de Fe(III)

Los resultados obtenidos para el rendimiento de extracción en  $H_2SO_4$  12 g/L (pH=0.9) y despojo con  $H_2SO_4$  180 g/L (pH=-0.3) se presentan a continuación en la **Tabla 5.10**

**Tabla 5.10.** Rendimiento de extracción y despojo de Fe(III) obtenidos a partir de la mezcla de Cu(II) 1800 ppm y Fe(III) 30 000 ppm con el LIX 860-I  $6 \times 10^{-1}$  M.

Réplica	% Fe(III) con respecto al inicial				
	$E_0^0$	$S_0^0$	$E_0^1$	$S_0^1$	$S_0^2$
1	5.2	0.0	8.0	0.0	0.0
2	5.7	0.0	8.6	0.0	0.0
3	5.7	0.0	9.0	0.0	0.0
<b>Promedio</b>	<b>5.5</b>	<b>0.0</b>	<b>8.5</b>	<b>0.0</b>	<b>0.0</b>
<b>DesvEst</b>	<b>0.3</b>	<b>0.0</b>	<b>0.5</b>	<b>0.0</b>	<b>0.0</b>

Con base en los resultados obtenidos se tiene que para el proceso de extracción y despojo en una sola etapa, el LIX 860-I extrae un 5.5% del Fe(III) inicial. También se observa que, al reutilizar la fase orgánica despojada para llevar a cabo el proceso en dos etapas, ésta

comienza a extraer un mayor porcentaje de Fe(III) (un 8.5%). En ambos casos, al realizar las diluciones pertinentes para la determinación por FAAS, la cantidad de Fe(III) presente en ellas es tan pequeña que no se puede determinar el porcentaje de hierro reextraído, ya que en todos los casos la señal de absorbancia producida por la disoluciones de las fases acuosas de despojo es menor a 0.0044. Tomando en cuenta que la concentración de Fe(III) de la mezcla de partida es de 29,273 ppm y que la concentración característica de esta especie calculada para esta determinación es de 0.05 ppm, se tiene que en todos los casos el rendimiento de reextracción es menor al  $1.7 \times 10^{-4}\%$  .

# Capítulo 6

## Análisis de resultados

En este capítulo se presenta el análisis de los resultados obtenidos experimentalmente para la determinación de las condiciones óptimas para la extracción selectiva de Cu(II) en solución acuosa de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en presencia de Fe(III) empleando la cetoxima LIX 84-I y la aldoxima LIX 860-I comercialmente disponibles. Este estudio comprende los siguientes aspectos: pruebas cinéticas para la extracción y despojo, rendimiento de extracción en función del pH y determinación del valor de pH<sub>1/2</sub> para cada caso, rendimiento de despojo a pH=0 en función del pH de extracción, influencia de la concentración del catión metálico y del extractante en el rendimiento de extracción, y extracción selectiva de Cu(II) en presencia de Fe(III), simulando la martiz de un licor de lixiviación industrial.

### 6.1. Rendimiento de extracción de Cu(II) y Fe(III) en función del tiempo de agitación

Como se pudo observar en el capítulo anterior, con base en los resultados obtenidos para el tiempo óptimo de agitación bajo cada una de las condiciones estudiadas, esto es a concentración de catión metálico, concentración de extractante y pH definidos, este valor varía en función de cada una de estas tres variables. Aunque cabe mencionar que al definir las concentraciones de catión metálico y extractante, el tiempo óptimo de agitación deberá ser el mismo, independientemente del pH, para el proceso de extracción de Cu(II). En la **Tabla 6.1.** se resumen los valores determinados para cada caso:

**Tabla 6.1.** Tiempo óptimo de agitación para cada una de las condiciones estudiadas.

	[Cación] (ppm)	[Extractante] (M)	Tiempo óptimo de agitación (min)		pH de extracción	
			LIX 84-I	LIX 860-I	LIX 84-I	LIX 860-I
Cu(II)	6	2 x 10 <sup>-3</sup>	25	15	2.5	1.6
	60	1 x 10 <sup>-2</sup>	15	15	1.7	1.1
	60	2 x 10 <sup>-2</sup>	15	15	1.7	1.1
	60	3 x 10 <sup>-2</sup>	15	10	1.7	1.1
	60	4 x 10 <sup>-2</sup>	10	8	1.7	1.1
	1800	6 x 10 <sup>-1</sup>	10	10	1.2	0.6
Fe(III)	6	2 x 10 <sup>-3</sup>	40	12	2.2	2.2
	120	4 x 10 <sup>-2</sup>	---	15	---	1.8

Con base en los resultados podemos observar que para todos los casos, el tiempo óptimo de agitación para la extracción a partir del LIX 84-I es siempre mayor al que corresponde al mismo proceso para el LIX 860-I. Esto confirma la información encontrada en la literatura, la cual describe la cinética de extracción para las cetoximas, como un proceso mucho más lento que para las aldoximas, alcanzando el equilibrio de extracción mucho más rápidamente para este tipo de extractantes.

Además se observa que para las soluciones de Cu(II) 60 ppm ( $\approx 1 \times 10^{-3} M$ ) y 1800 ppm ( $\approx 3 \times 10^{-2} M$ ) en las cuales se conserva la relación catión metálico/extractante de 1:20, respectivamente, el equilibrio se alcanza en un lapso de tiempo menor conforme aumenta la concentración del catión metálico. Lo mismo sucede para el Fe(III).

En cuanto a los experimentos realizados variando la concentración de extractante y manteniendo la del catión metálico constante, se observa que, en todos los casos, el equilibrio se alcanza en un tiempo menor conforme aumenta la concentración de extractante.

## 6.2. Rendimiento de extracción de Cu(II) en función del pH.

### 6.2.1. Rendimientos de extracción y despojo

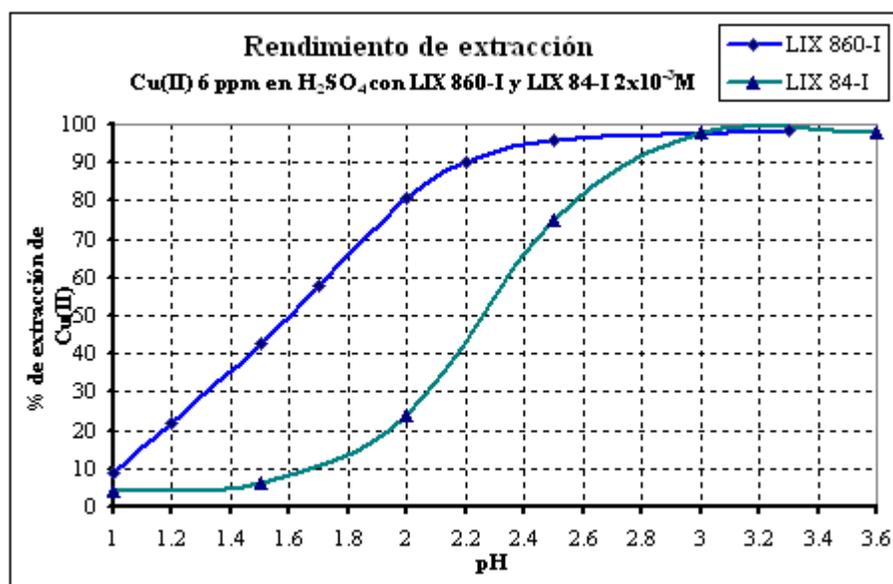
Los resultados obtenidos en esta sección corresponden a las curvas del rendimiento de extracción en función del pH y a las curvas del rendimiento de despojo a pH=0 en función del pH de extracción, para cada extractante en una concentración de  $2 \times 10^{-3} M$  en queroseno de una solución de Cu(II) 6 ppm ( $\approx 1 \times 10^{-4} M$ ) en  $H_2SO_4$ . Si agrupamos estos dos tipos de curvas en dos gráficas para poder compararlas, obtenemos los datos presentados en las **Tablas 6.2** y **6.3**, y las representaciones gráficas mostradas en la **Figura 6.1**.

**Tabla 6.2.** Rendimientos de extracción y despojo (pH=0) para Cu(II) 6 ppm en  $H_2SO_4$  con LIX 84-I  $2 \times 10^{-3} M$  en función del pH inicial de equilibrio.

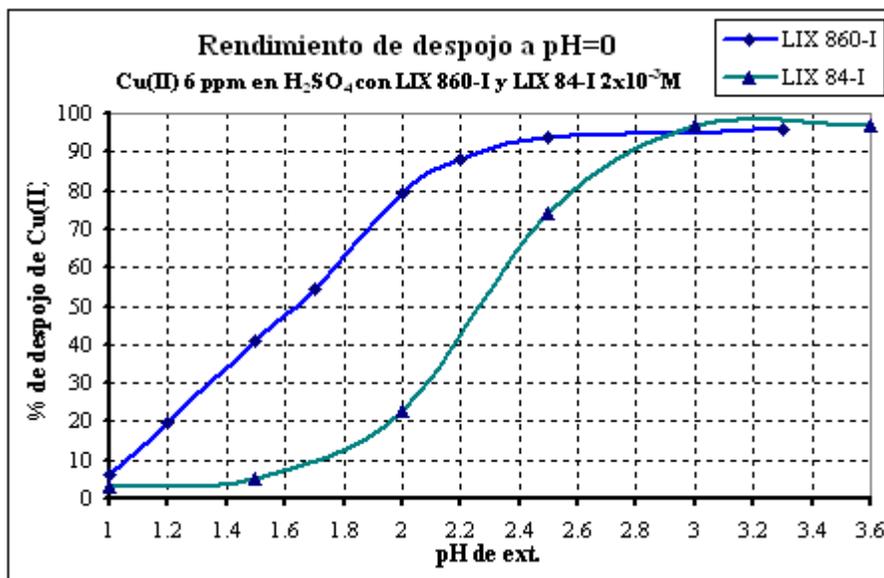
pH de ext	% ext Cu(II)	% desp Cu(II)	Diferencia
1	4.15	3.19	0.96
1.5	6.35	5.07	1.28
2	24.08	22.96	1.12
2.5	74.86	73.92	0.94
3	97.67	96.75	0.92
3.6	98.06	97.01	1.05
<b>Promedio</b>			1.05
<b>DesvEst</b>			0.14

**Tabla 6.3.** Rendimientos de extracción y despojo (pH=0) para Cu(II) 6 ppm en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> con LIX 860-I 2×10<sup>-3</sup> M en función del pH inicial de equilibrio.

pH de ext	% ext Cu(II)	% desp Cu(II)	Diferencia
1	8.70	6.43	2.27
1.2	21.76	19.94	1.82
1.5	42.95	40.87	2.08
1.7	57.90	54.45	3.45
2	80.89	79.06	1.83
2.2	90.23	88.07	2.16
2.5	95.76	93.64	2.12
3.3	98.32	96.08	2.24
<b>Promedio</b>			2.25
<b>DesvEst</b>			0.48



**Figura 6.1.** Rendimiento de extracción para el proceso a partir de Cu(II) 6 ppm en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para ambos extractantes en función del pH.



**Figura 6.2.** Rendimiento de despojo a pH=0 para el proceso a partir de Cu(II) 6 ppm en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para ambos extractantes en función del pH de extracción.

Observando los resultados podemos inferir que la aldoxima LIX 860-I comienza a extraer Cu(II) a valores de pH mucho más bajos que la cetoxima LIX 84-I. Por ejemplo, a pH=2.2, cuando el LIX 84-I ha extraído más del 40% del Cu(II) inicial, para el LIX 860-I se observa un rendimiento de extracción cercano al 90%.

Sin embargo, la curva para el LIX 84-I muestra que, para una variación de 1 unidad de pH (de pH=2 a pH=3), se pasa de un porcentaje de extracción de alrededor del 20% a un porcentaje cercano al 98%, con un ganancia del 78%; mientras que para el LIX 860-I se pasa del 80% de Cu(II) extraído al 98%, con una ganancia del 18%. Se podría decir que, de alguna manera, el “rango de pH de trabajo” del LIX 84-I es más estrecho (de 1.6 a 3 aproximadamente) que el del LIX 860-I (de 1 a 2.8 aproximadamente), y que este último abarca valores de pH bastante bajos, como los que caracterizan a los licores de lixiviación industriales (cercanos a 1). Esta es la razón por la cual, para elaborar las curvas del rendimiento tanto de extracción como de despojo, para este extractante se debió llevar a cabo el proceso para un número mayor de valores de pH, que en el caso del LIX 84-I.

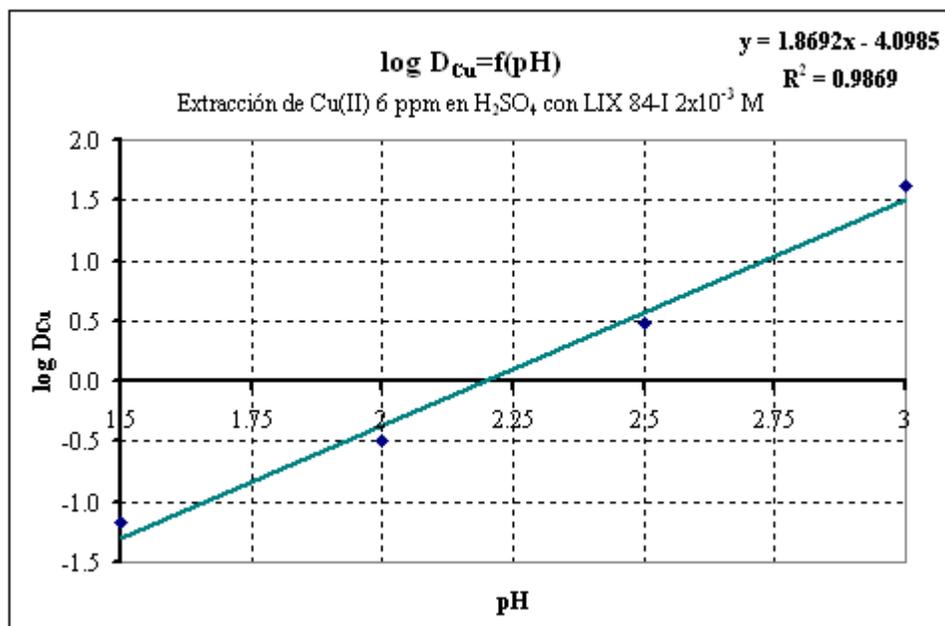
En cuanto al despojo las observaciones que se pueden hacer son muy similares. Aunque cabe destacar que según los resultados mostrados en las **Tablas 6.2** y **6.3**, se tiene que la reextracción del Cu(II) resulta más difícil de llevar a cabo a partir del LIX 860-I, que a partir del LIX 84-I, debido a que la diferencia entre la cantidad extraída y la cantidad reextraída para el LIX 84-I es más pequeña que la correspondiente para el LIX 860-I. Esto puede interpretarse como que la aldoxima, aunque se caracteriza por poseer una cinética de extracción mucho más rápida, es por los mismo más renuente a “liberar” el catión metálico al momento del despojo. Esto también podría traducirse como que el complejo formado por el Cu(II)/LIX 84-I es mucho menos estable que el formado por Cu(II)/LIX 860-I.

### 6.2.2. Determinación del valor de pH<sub>1/2</sub>

El valor de  $pH_{1/2}$  (sección 3.6.2) para cada una de las extracciones con los dos diferentes extractantes se obtiene calculando el punto de intersección de la recta resultante de la representación de  $\log D_{Cu} = f(pH)$ , con el eje de las abscisas. Esto es el valor de  $pH$  para el cual  $\log D_{Cu} = 0$ . A partir de esto y de los resultados obtenidos para  $D_{Cu}$  para ambos extractantes, se pueden obtener los valores en las **Tablas 6.4.** y **6.5.** y las representaciones gráficas de las **Figuras 6.3.** y **6.4.:**

**Tabla 6.4.** Valores de  $\log D_{Cu} = f(pH)$  para la extracción de Cu(II) 6 ppm en  $H_2SO_4$  con LIX 84-I  $2 \times 10^{-3}$  M.

pH	% ext	$D_{Cu}$	$\log D_{Cu}$
1	4.15	0.043	-1.364
1.5	6.35	0.068	-1.169
2	24.08	0.317	-0.499
2.5	74.86	2.978	0.474
3	97.67	41.918	1.622
3.6	98.06	50.546	1.704



**Figura 6.3.** Representación gráfica de  $\log D_{Cu} = f(pH)$  para la extracción de Cu(II) 6 ppm en  $H_2SO_4$  con LIX 84-I  $2 \times 10^{-3}$  M.

Tomando la ecuación resultante de la regresión lineal efectuada para los valores de  $\log D_{Cu}$  en función del pH e igualándola a cero se tiene que:

$$y = 1.8433x - 4.1155 = 0 \quad \dots (6.1)$$

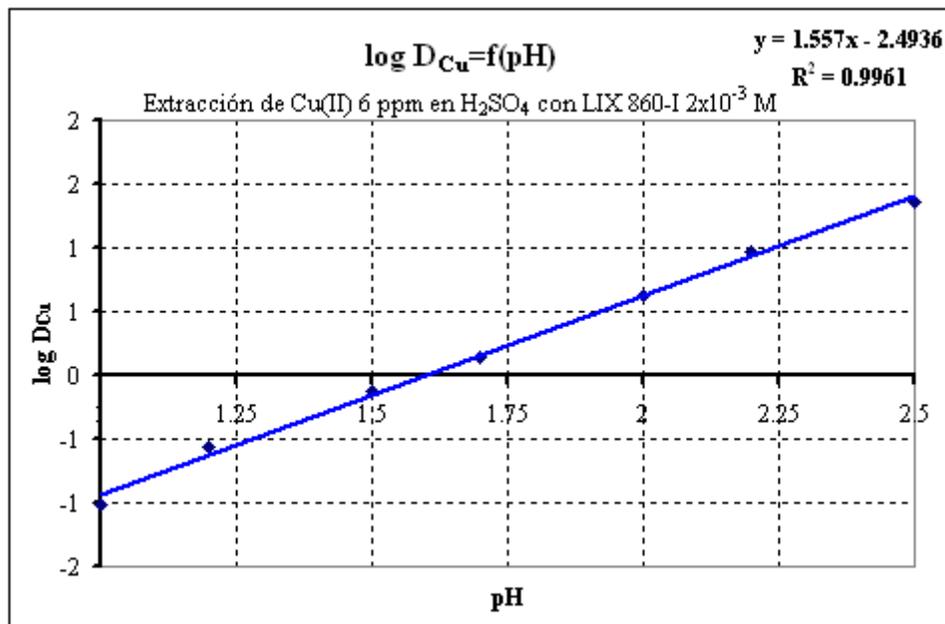
Despejando  $x$  se obtiene que el para la extracción de Cu(II) 6 ppm en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> con LIX 84-I  $2 \times 10^{-3}$  M:

$$pH_{1/2} = 2.2 \quad \dots (6.2)$$

De esta forma se puede deducir a partir del estudio realizado que, bajo estas condiciones, se habrá extraído el 50% del Cu(II) inicialmente presente a pH=2.2 para un proceso de extracción en una sola etapa.

**Tabla 6.5.** Valores de  $\log D_{Cu} = f(pH)$  para la extracción de Cu(II) 6 ppm en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> con LIX 860-I  $2 \times 10^{-3}$  M.

pH	% ext	D <sub>Cu</sub>	log D <sub>Cu</sub>
1	8.70	0.095	-1.021
1.2	21.76	0.278	-0.556
1.5	42.95	0.753	-0.123
1.7	57.90	1.375	0.138
2	80.89	4.233	0.627
2.2	90.23	9.235	0.965
2.5	95.76	22.585	1.354
3.3	98.32	58.524	1.767



**Figura 6.4.** Representación gráfica de  $\log D_{Cu} = f(pH)$  para la extracción de Cu(II) 6 ppm en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> con LIX 860-I  $2 \times 10^{-3}$  M.

A partir de la ecuación resultante de la regresión lineal efectuada para los valores de  $\log D_{Cu}$  en función del pH e igualándola a cero se tiene que:

$$y = 1.557x - 2.4936 = 0 \quad \dots (6.3)$$

Despejando  $x$  se obtiene que el para la extracción de Cu(II) 6 ppm en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> con LIX 860-I  $2 \times 10^{-3}$  M:

$$pH_{1/2} = 1.6 \quad \dots (6.4)$$

De esta forma se puede deducir a partir del estudio realizado que, bajo estas condiciones, se habrá extraído el 50% del Cu(II) inicialmente presente a pH=1.6 para un proceso de extracción en una sola etapa.

Esto concuerda con lo ya anteriormente dicho para el llamado “rango de trabajo” de los extractantes y con las representaciones gráficas de los rendimientos de extracción de éstos. Cabe mencionar que para realizar las regresiones lineales no se han tomado en cuenta todos los valores obtenidos a partir de los resultados para  $\log D_{Cu} = f(pH)$ , sólo aquellos que se encuentran dentro de los recuadros. Esto es porque para ambos casos, y en particular para la extracción con LIX 84-I, los valores que corresponden a rendimientos de extracción o muy bajos o muy altos no ajustan bien dentro de la regresión. Esto se debe a que en estos casos, o las fases acuosas resultantes de la extracción producen una señal de absorbancia muy cercana a la que produce la solución de partida, o éstas generan señales muy débiles, asociadas a concentraciones del analito menores a la concentración característica calculada, cuando la mayoría del Cu(II) ha sido extraído. En estos casos el error asociado a la sensibilidad del aparato es muy significativo.

Los valores de pH<sub>1/2</sub> y el rendimiento de extracción bajo estas condiciones indican que el LIX 860-I es un extractante más fuerte que el LIX 84-I

### 6.2.3. Extracción de más del 99% del Cu(II) inicial

Con base en el estudio hecho en la **Sección 3.6.1.** se puede considerar que la extracción es prácticamente total en la operación cuando  $\log D_{Cu} = 3$ . De ahí que, si deseamos determinar el valor de pH para el cual se obtendrá la extracción de más del 99% del Cu(II) inicial, se debe igualar la recta obtenida para  $\log D_{Cu} = f(pH)$ , a partir de la regresión lineal efectuada, con la recta  $\log D_{Cu} = 3$ , y determinar el punto de intersección para ambos casos. A partir de esto se obtiene para el LIX 84-I los siguientes resultados:

$$y = 1.8433x - 4.1155 = 3 \quad \dots (6.5)$$

Despejando  $x$  se obtiene que el para la extracción de Cu(II) 6 ppm en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> con LIX 84-I  $2 \times 10^{-3}$  M:

$$pH_{+0.99} = 3.9 \quad \dots (6.6)$$

De esta forma se puede deducir a partir del estudio realizado que, bajo estas condiciones, se habrá extraído más del 99% del Cu(II) inicialmente presente a pH=3.9 para un proceso de extracción en una sola etapa.

De la misma forma se tiene que para el LIX 860-I los resultados son:

$$y = 1.557x - 2.4936 = 3 \quad \dots (6.7)$$

Despejando  $x$  se obtiene que el para la extracción de Cu(II) 6 ppm en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> con LIX 860-I  $2 \times 10^{-3}$  M:

$$pH_{+0.99} = 3.5 \quad \dots (6.8)$$

De esta forma se puede deducir a partir del estudio realizado que, bajo estas condiciones, se habrá extraído más del 99% del Cu(II) inicialmente presente a pH=3.5 para un proceso de extracción en una sola etapa.

#### 6.2.4. Extracciones sucesivas

Como ya se indicó en la **Sección 3.4**, otra manera de extraer prácticamente todo el Cu(II) inicial es realizando extracciones sucesivas. Esto es útil para poder llevar a cabo la extracción de más del 99% del Cu(II) original, a valores de pH mucho más bajos que los determinados en la **Sección 6.2.3**, como los que imponen los licores de lixiviación industriales y que son muy cercanos a 1 (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 12 g/L). Esto se puede calcular a partir de la ecuación (6.9) :

$$[Cu(II)]_{a \ n \ extracciones} = \left( \frac{V_{ac}}{V_{org} D_{Cu} + V_{ac}} \right)^n [Cu(II)]_{inicial} \quad \dots (6.9)$$

De esta forma se puede determinar el número de extracciones sucesivas  $n$  que se deben realizar para extraer más del 99% del Cu(II) inicial para cada uno de los casos a pH=1. Cabe mencionar que los resultados obtenidos pueden ser absurdos en lo que respecta la realización del proceso a nivel industrial, pero resulta interesante determinarlos, para posteriormente compararlos. Aunado a esto es importante también señalar que, en general, las concentraciones de Cu(II) de los licores de lixiviación en la industria minera son, por mucho, muy superiores a 6 ppm (~1800 ppm de Cu(II)).

Para el caso del LIX 84-I se tiene que:

$$[Cu(II)]_{inicial} = 6 \text{ ppm} = 1 \times 10^{-4} \text{ M} \quad y \quad [Cu(II)]_{a \ n \ extracciones} = 1 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$V_{org} = V_{ac} = 5 \text{ mL} \quad y \quad D_{Cu} = 0.043 \text{ a } pH = 1$$

De ahí que:

$$1 \times 10^{-6} \text{ M} = \left( \frac{5 \text{ mL}}{5 \text{ mL} \times 0.043 + 5 \text{ mL}} \right)^n (1 \times 10^{-4} \text{ M}) \quad \dots (6.10)$$

Despejando  $n$ :

$$(0.959)^n = 1 \times 10^{-2} \text{ M} \quad \dots (6.11)$$

Y por lo tanto:

$$n \log(0.959) = -2 \quad \dots (6.12)$$

$$n = \frac{-2}{\log(0.959)} = 109.4 \quad \dots (6.13)$$

Con base en este resultado se puede decir que sería necesario realizar 109 extracciones sucesivas para el proceso de extracción de Cu(II) 6 ppm en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> con LIX 84-I 2 × 10<sup>-3</sup> M a pH=1, para obtener un rendimiento de extracción prácticamente igual al 99%.

Realizando los mismos cálculos para el caso del LIX 860-I, donde  $D_{Cu} = 0.095$  a pH=1, se tiene que  $n=50.7$  y sería necesario realizar 51 extracciones sucesivas para el proceso de extracción de Cu(II) 6 ppm en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> con LIX 84-I 2 × 10<sup>-3</sup> M a pH=1, para obtener un rendimiento de extracción superior al 99%.

Cabe destacar que para el caso del LIX 860-I se requieren poco menos de la mitad de extracciones sucesivas  $n$  que en el caso del LIX 84-I, lo cual confirma una vez más que las aldoximas poseen mayor capacidad para extraer Cu(II) que las cetoximas a pH bajos.

Planteemos ahora el caso de un licor de lixiviación resultante del tratamiento de residuos electrónicos que posee un valor de pH mayor (~2.5). En este caso para el LIX 84-I se tiene que  $D_{Cu} = 2.978$  a pH=2.5; llevando a cabo los mismos cálculos se obtiene que  $n=3.3$  y sería necesario realizar 4 extracciones para obtener un rendimiento de extracción superior al 99%. En este caso tal vez resulta interesante calcular cual sería el rendimiento de extracción si sólo se llevaran a cabo 3 extracciones sucesivas:

$$[Cu(II)]_{a \ 3 \text{ extracciones}} = \left( \frac{5 \text{ mL}}{5 \text{ mL} \times 2.978 + 5 \text{ mL}} \right)^3 (1 \times 10^{-4} \text{ M}) \quad \dots (6.14)$$

$$[Cu(II)]_{a \ 3 \text{ extracciones}} = 1.59 \times 10^{-6} \text{ M}$$

Lo cual corresponde a un 1.59% de Cu(II) remanente y a un rendimiento de extracción igual al 98.41% después de realizar 3 extracciones sucesivas a pH=2.5 con el LIX 84-I 2 × 10<sup>-3</sup> M.

Realizando el mismo cálculo para el caso del LIX 860-I, en donde  $D_{Cu}=22.585$  a  $pH=2.5$ , se tiene que  $n=1.5$  y sería necesario realizar 2 extracciones para obtener un rendimiento de extracción mayor al 99%. En este caso también resulta interesante calcular cual sería el rendimiento de extracción si se llevaran a cabo 2 extracciones sucesivas:

$$[Cu(II)]_{a\ 2\ extracciones} = \left( \frac{5mL}{5mL \times 22.585 + 5mL} \right)^2 (1 \times 10^{-4} M) \quad \dots(6.15)$$

$$[Cu(II)]_{a\ 2\ extracciones} = 1.80 \times 10^{-7} M$$

Lo cual corresponde a un 0.18% de Cu(II) remanente y a un rendimiento de extracción igual al 99.82% después de realizar 2 extracciones sucesivas a  $pH=2.5$  con el LIX 860-I  $2 \times 10^{-3} M$ .

Igual que en el caso de las extracciones sucesivas a  $pH=1$ , los resultados muestran que el LIX 860-I representa una opción mucho más rentable para llevar a cabo el proceso de extracción, ya que se necesitan menos operaciones para obtener un rendimiento de extracción cuantitativo, y además, el rendimiento de extracción es un 1% mayor para este extractante.

### **6.3. Determinación del efecto de la concentración del catión metálico Cu(II) en el rendimiento de extracción.**

#### **6.3.1. Efecto sobre el tiempo de agitación**

Como ya se mencionó en la sección **6.1**, el tiempo óptimo de agitación disminuye conforme aumenta la concentración de catión metálico a partir del cual se efectúa la extracción para ambos extractantes, conservando la relación catión metálico/extractante de 1:20 respectivamente. Esto se puede explicar de la siguiente manera: al haber una mayor cantidad de cationes metálicos por unidad de volumen, es mucho más rápido el encuentro entre éstos y las moléculas de extractante desprotonadas en la fase acuosa, haciendo mucho más veloz el proceso de extracción.

#### **6.3.2. Efecto sobre el rendimiento de extracción**

En el caso de la extracción a partir de las soluciones de Cu(II) 60 ppm en  $H_2SO_4$ , tanto para el LIX 84-I, como para el LIX 860-I, el rendimiento de la extracción a  $pH=pH_{1/2}$  (2.2 y 1.6 respectivamente, valores determinados en la sección **6.2.2**), es muy cercano al 97%. Para la extracción a partir de las soluciones de Cu(II) 1800 ppm en  $H_2SO_4$ , se tiene que en ambos casos, el rendimiento de extracción a  $pH=pH_{1/2}$  es superior al 99.9%. De esta forma, con base en los resultados obtenidos se puede inferir que conforme aumenta la concentración

del catión metálico, conservando la relación catión metálico/extractante de 1:20 respectivamente, también aumenta el rendimiento de extracción. Esto se debe a que una mayor concentración de catión metálico en la fase acuosa desplaza el equilibrio de reparto del complejo formado con el extractante hacia una distribución mayor en la fase orgánica.

## 6.4. Determinación del efecto de la concentración del extractante en el rendimiento de extracción del Cu(II).

### 6.4.1. Efecto sobre el tiempo de agitación

Como ya se mencionó en la sección 6.1, en todos los casos, el tiempo óptimo de agitación disminuye para ambos extractantes conforme aumenta la concentración de éstos en la fase orgánica, conservando la concentración de catión metálico constante. Esto se debe a que al haber más moléculas de extractante por unidad de volumen es mucho más rápido el encuentro entre el catión metálico y éstas en la fase acuosa, haciendo mucho más veloz el proceso de extracción.

### 6.4.2. Efecto sobre el rendimiento de extracción

En la **Tabla 6.6** se resume el rendimiento de extracción para cada extractante bajo las diferentes condiciones estudiadas:

**Tabla 6.6.** Rendimientos de extracción para ambos extractantes en función de las diferentes condiciones estudiadas.

[Cu(II)] (ppm)	pH de ext.	[LIX 84-I] (M)	% de ext.	pH de ext.	[LIX 860-I] (M)	% de ext.
60	1.7	$1 \times 10^{-2}$	48.00	1.1	$1 \times 10^{-2}$	48.50
60	1.7	$2 \times 10^{-2}$	79.00	1.1	$2 \times 10^{-2}$	81.00
60	1.7	$3 \times 10^{-2}$	80.00	1.1	$3 \times 10^{-2}$	87.00
60	1.7	$4 \times 10^{-2}$	91.00	1.1	$4 \times 10^{-2}$	92.00
60	2.2	$1 \times 10^{-2}$	82.20	1.6	$1 \times 10^{-2}$	86.20
60	2.2	$2 \times 10^{-2}$	96.70	1.6	$2 \times 10^{-2}$	96.20
60	2.2	$3 \times 10^{-2}$	97.40	1.6	$3 \times 10^{-2}$	>99.90
60	2.2	$4 \times 10^{-2}$	>99.90	1.6	$4 \times 10^{-2}$	>99.90

De manera general se observa que, para ambos extractantes el rendimiento de extracción aumenta conforme aumenta la concentración del extractante, manteniendo la concentración del catión metálico constante. Esto se debe a que una mayor concentración de extractante en la fase orgánica desplaza el equilibrio de reparto del complejo formado con el catión metálico hacia una distribución mayor de éste en la fase orgánica. Cabe mencionar que,

para los resultados obtenidos a  $\text{pH}=\text{pH}_{1/2}$  (últimos cuatro renglones de la tabla) es evidente que el aumento en el rendimiento de extracción no es muy significativo cuando se pasa de una concentración de extractante de  $2 \times 10^{-2} \text{ M}$  a una de  $3 \times 10^{-2} \text{ M}$ , ó incluso a una de  $4 \times 10^{-2} \text{ M}$ . De ahí que, manteniendo la relación catión metálico/extractante de 1:20, respectivamente, se logra obtener un rendimiento de extracción suficientemente cuantitativo; en términos económicos, no vale la pena entonces aumentar esta relación con el fin de alcanzar un rendimiento de extracción superior.

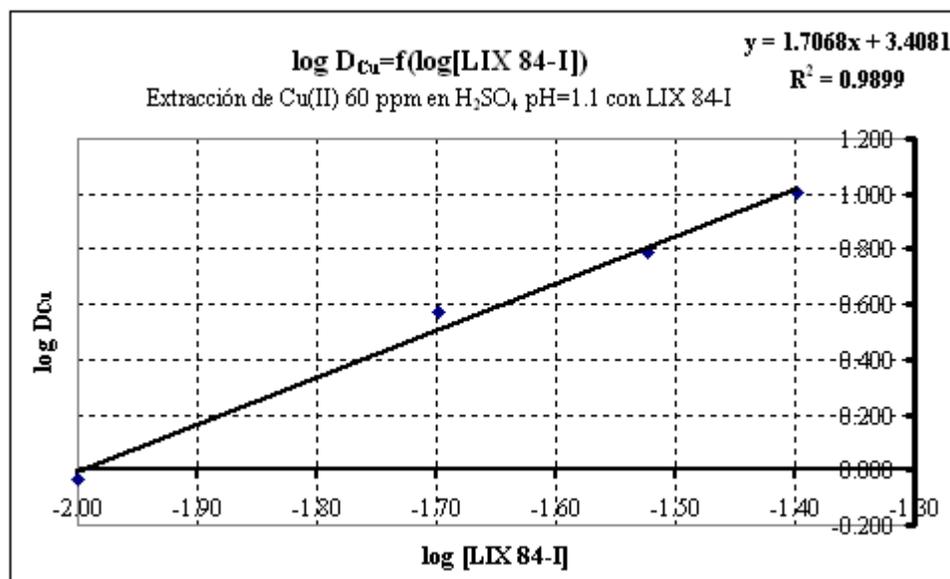
#### 6.4.2.1. Extracción con el LIX 84-I

En la **Tabla 6.7.** se resumen los valores del cociente de distribución  $D_{\text{Cu}}$ , de su logaritmo y del rendimiento de extracción de Cu(II) obtenidos a partir de las soluciones de Cu(II) de 60 ppm en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a  $\text{pH}=\text{pH}_{1/2}-0.5$ , valores determinados en la sección 6.2.2, en función de la concentración del LIX 84-I (calculada a partir del peso molecular promedio y de la pureza reportados por el proveedor para el reactivo) y de su logaritmo:

**Tabla 6.7.** Resultados del rendimiento de extracción y de la razón de distribución  $D_{\text{Cu}}$  en función de la concentración del extractante.

[LIX 84-I] (M)	log [LIX 84-I]	% de ext. Cu(II)	$D_{\text{Cu}}$	log $D_{\text{Cu}}$
0.01	-2.00	48	0.923	-0.035
0.02	-1.70	79	3.762	0.575
0.03	-1.52	86	6.143	0.788
0.04	-1.40	91	10.111	1.005

A partir de estos resultados se obtiene la gráfica presentada en la **Figura 6.5:**



**Figura 6.5.** Representación de  $\log(D_{\text{Cu}})$  en función de  $\log([\text{LIX 84-I}])$ .

Con base en el estudio realizado en la sección 3.6.1. y los resultados obtenidos se tiene entonces que:

$$\log D_{Cu} = \log K_D^{R_2Cu} - \log H_{pH} + n \log C_{org}^{HR} = 1.71 \log C_{org}^{HR} + 3.41 \quad \dots(6.16)$$

donde *HR* corresponde al LIX 84-I,  $R_2Cu$  al complejo formado entre éste y el catión metálico,  $H_{pH}$  a la constante que engloba el valor de las constantes  $K_a^{HR}$ ,  $K_D^{HR}$  y  $K_f^{R_2Cu}$  bajo estas condiciones, la cual depende del pH, y *n* a la carga del catión metálico. Como se puede observar el valor de *n* no es exactamente 2, pero se acerca.

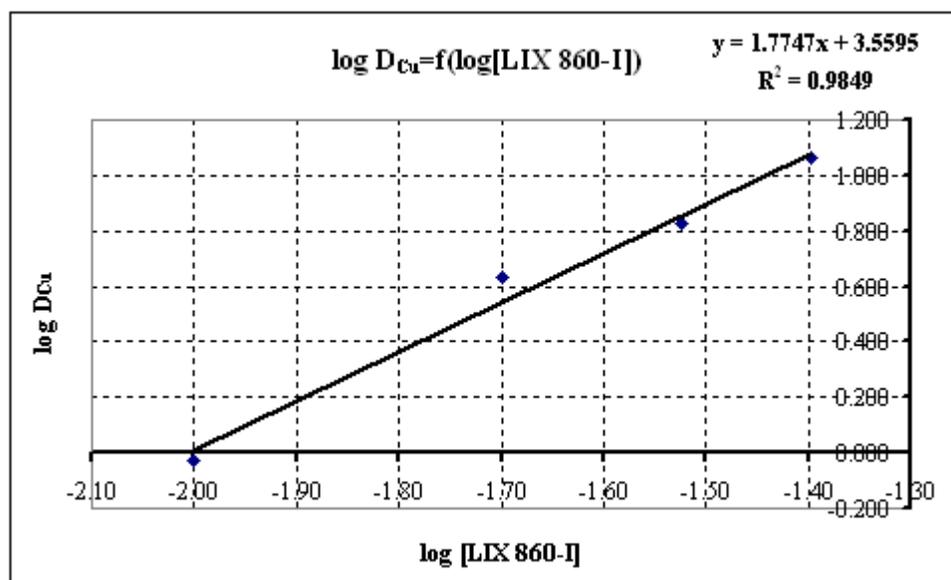
#### 6.4.2.2. Extracción con el LIX 860-I

En la **Tabla 6.8** se resumen los valores del cociente de distribución  $D_{Cu}$ , de su logaritmo y del rendimiento de extracción de Cu(II) obtenidos a partir de las soluciones de Cu(II) de 60 ppm en  $H_2SO_4$  a  $pH=pH_{1/2}-0.5$ , valores determinados para en la sección 6.2.2, en función de la concentración del LIX 860-I (calculada a partir del peso molecular promedio y de la pureza reportados por el proveedor para el reactivo) y de su logaritmo:

**Tabla 6.8.** Resultados del rendimiento de extracción y de la razón de distribución  $D_{Cu}$  en función de la concentración del extractante.

[LIX 860-I] (M)	log [LIX 860-I]	% de ext. Cu(II)	$D_{Cu}$	log $D_{Cu}$
0.01	-2.00	48.5	0.942	-0.026
0.02	-1.70	81	4.263	0.630
0.03	-1.52	87	6.692	0.826
0.04	-1.40	92	11.500	1.061

A partir de estos resultados se obtiene la gráfica presentada en la **Figura 6.6**:



**Figura 6.6.** Representación de  $\log(D_{Cu})$  en función de  $\log([LIX 860-I])$ .

Con base en es estudio realizado en la sección 3.6.1. y los resultados obtenidos se tiene entonces que:

$$\log D_{Cu} = \log K_D^{R_2Cu} - \log H_{pH} + n \log C_{org}^{HR} = 1.77 \log C_{org}^{HR} + 3.56 \quad \dots (6.17)$$

De la misma forma que en la **sección 6.5.2.1**, se tiene que  $n$  no es exactamente 2 pero el valor obtenido se acerca.

## 6.5. Rendimiento de extracción de Fe(III) en función del tiempo de agitación y del pH.

En la **Tabla 6.9** se resume el rendimiento de extracción y despojo de Fe(III) bajo las cuatro diferentes condiciones de extracción estudiadas:

**Tabla 6.9.** Resultados para el rendimiento de extracción de Fe(III) en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a partir de ambos extractantes bajo dos condiciones experimentales diferentes.

	[Fe(III)] (ppm)	pH	[Extractante] (M)	% de ext.	% de desp.
LIX 84-I	6	2.2	$2 \times 10^{-3}$	0	---
	120	1.8	$4 \times 10^{-2}$	0	---
LIX 860-I	6	2.2	$2 \times 10^{-3}$	4	---
	120	1.8	$4 \times 10^{-2}$	13	10.8

Como se puede observar, y como es de esperarse, la cetoxima LIX 84-I no extrae Fe(III) a estos valores de pH; a diferencia de la aldoxima LIX 860-I, la cual extrae alrededor de un 4% del Fe(III) a partir de la solución de Fe(III) 6 ppm en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pH=2.2, y un 13% a partir de la solución de Fe(III) 120 ppm en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pH=1.8. En estos casos sólo pudo determinarse el porcentaje de despojo para este último proceso, con un rendimiento cercano al 11%. Cabe mencionar que en todos los casos se guardó la relación catión metálico/extractante de 1:20 respectivamente.

Con base en estos resultados se puede decir que el extractante LIX 84-I es mucho más selectivo que el LIX 860-I en cuanto a la extracción de Cu(II) en presencia de Fe(III) a partir de soluciones acuosas de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

## 6.6. Determinación del efecto de la presencia de Fe(III) en el rendimiento de extracción de Cu(II).

### 6.6.1. Rendimiento de extracción y despojo de Cu(II)

Con base en los resultados obtenidos se puede establecer que para ambos extractantes, el proceso de extracción y despojo en dos etapas resulta en un rendimiento de extracción y

reextracción mayor que el obtenido para el proceso realizado en una sola etapa. Sin embargo, para el LIX 860-I esta diferencia es solo del 1.2%, mientras que para el LIX 84-I es de un 16.7%. De ahí que, para obtener un rendimiento de extracción significativo para éste último extractante, a este valor de pH, es necesario realizar un proceso de extracción en dos etapas.

Cabe mencionar que aun así el rendimiento de extracción en dos etapas para el LIX 84-I no es mayor al 76% bajo estas condiciones, mientras que el del LIX 860-I corresponde a un valor del 96% aproximadamente, casi un 20% más que para el LIX 84-I. Esto concuerda con lo ya anteriormente dicho sobre la capacidad de extracción de las cetoximas a pH bajos frente a la de las aldoximas. Tanto así que para el caso del LIX 860-I se tiene que el rendimiento de extracción en una sola etapa corresponde al 94.2% (un 35% más que en el caso del LIX 84-I), y es tan grande que no se logra reextraer todo el Cu(II) extraído en una sola etapa de despojo.

Esto último también pone en evidencia el hecho de que las aldoximas, aunque poseen una cinética y una capacidad de extracción mayor que las cetoximas a pH bajos, también son más renuentes a “liberar” el metal en el momento del despojo, ya que forman un complejo con el catión metálico mucho más estable que el formado con las cetoximas. Esto se ve reflejado en el rendimiento de despojo para el LIX 860-I que corresponde a un 67% aproximadamente, tan solo un 8.7% mayor al obtenido en el caso del LIX 84-I. En cambio para éste último, el porcentaje de despojo es solamente un 0.9% menor al de extracción. Otra prueba de ello es que, al momento de llevar a cabo el despojo en dos etapas para la extracción con el LIX 860-I, el rendimiento de despojo excede el 100%, debido a que parte del Cu(II) que no logró ser despojado en la primera etapa, se reextrae al momento de realizar el despojo en dos etapas. De esta forma, así como para el LIX 84-I es necesario llevar a cabo un proceso de extracción en dos etapas, debido a que la capacidad de extracción de las cetoximas a pH bajos no es tan grande como la de las aldoximas, para éstas últimas es necesario realizar el despojo en dos etapas para asegurar un rendimiento de reextracción lo más cuantitativo posible.

De esta forma se puede concluir que, llevando a cabo el proceso de extracción y despojo en dos etapas, el extractante más adecuado para obtener un rendimiento de extracción lo más alto posible bajo estas condiciones es el LIX 860-I. Sin embargo es importante tomar en cuenta que, aunque la cinética es más rápida y la capacidad de extracción es mayor que para el LIX 84-I, el LIX 860-I presenta más dificultades para lograr una reextracción cuantitativa.

### **6.6.2. Rendimiento de extracción y despojo de Fe(III)**

Los resultados muestran que en el caso del LIX 84-I, la extracción del Fe(III) se produce hasta que se lleva a cabo una segunda extracción con la fase orgánica, con un rendimiento de extracción del 4%. La cantidad de Fe(III) reextraída es tan pequeña (menor al  $1.7 \times 10^{-4}\%$ ) que no es posible cuantificarla por medio de este método. Con base en los resultados se supone que, durante la primera extracción una muy pequeña cantidad de Fe(III) es extraída, tan pequeña que el cambio en la concentración de la solución de partida no es perceptible, pero suficiente como para acelerar el proceso al momento de realizar la segunda extracción.

En el caso del LIX 860-I se observa que éste extrae un 5.5% del Fe(III) inicial desde la primera extracción. Esto concuerda una vez más con lo ya anteriormente dicho en cuanto a la cinética y la capacidad de extracción de las aldoximas frente a las de las cetoximas. En el caso de la segunda extracción el rendimiento aumenta en un 3%, lo que nos permite suponer que en este caso sucede lo mismo que para el LIX 84-I: la cantidad de Fe(III) remanente en la fase orgánica después del despojo conduce a un efecto catalítico por parte del complejo de Fe(III) formado, el cual se ve reflejado en un aumento en el rendimiento de extracción durante la segunda extracción. Sin embargo en ninguno de los dos casos el rendimiento de despojo es lo suficientemente grande como para poder determinarlo. Esto se debe también al hecho de que el LIX 860-I tiene una menor capacidad de reextracción que la cetoxima LIX 84-I.

De esta forma se puede establecer que el LIX 860-I tiene una mayor capacidad para extraer Fe(III) a pH bajos que el LIX 84-I.

### 6.6.3. Selectividad Cu(II)/Fe(III)

Con base en los resultados se puede determinar la selectividad Cu(II)/Fe(III) que presenta cada extractante para el proceso de extracción de Cu(II) en presencia a de Fe(III) a partir de una mezcla de estas dos especies en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 12 g/L, donde el Fe(III) se encuentra aproximadamente 17 veces más concentrado que el Cu(II). En la **Tabla 6.9.** se presentan los cocientes de selectividad Cu(II)/Fe(III) para ambos extractantes, tanto para el proceso de extracción en una etapa, como para el proceso de extracción en dos etapas. Estos valores se obtienen a partir del cociente de  $D_{Cu}$  y  $D_{Fe}$  para cada uno de los diferentes procesos de extracción.

**Tabla 6.9.** Cocientes de selectividad  $D_{Cu(II)}/D_{Fe(III)}$  para el proceso de extracción en una y en dos etapas a partir de la mezcla de Cu(II) 1800 ppm y Fe(III) 30 000 ppm en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 12 g/L con el LIX 84-I y el LIX 860-I  $6 \times 10^{-1}$  M.

Extractante	$D_{Cu}$ $E_0^0$	$D_{Fe}$ $E_0^0$	Selectividad $D_{Cu}/D_{Fe}$	$D_{Cu}$ $E_0^1$	$D_{Fe}$ $E_0^1$	Selectividad $D_{Cu}/D_{Fe}$
LIX 84-I	1.45	0.00	>852,939	3.15	0.04	78.75
LIX 860-I	16.20	0.06	279.31	23.39	0.09	259.89

A partir de los resultados se tiene que para el proceso de extracción en una etapa, el extractante que presenta una mayor selectividad Cu(II)/Fe(III) es el LIX 84-I. Sin embargo, aunque el LIX 860-I comienza a extraer Fe(III) desde la primera extracción, para un proceso de extracción en dos etapas es este extractante el que presenta una mayor selectividad. Esto se puede explicar debido a que en este caso el LIX 84-I también comienza a extraer Fe(III) durante la segunda extracción y el rendimiento de extracción para este extractante es un 20% menor que para el LIX 860-I, lo que resulta en una menor selectividad del LIX 84-I para un proceso de extracción en dos etapas. En ambos casos se tiene que la selectividad disminuye conforme aumentan el número de extracciones sucesivas realizadas y cabe mencionar que, dado que el rendimiento de extracción difícilmente será mayor que el obtenido en  $E_0^1$ , aun realizando una tercera extracción, y que

la cantidad de Fe(III) extraída tenderá a aumentar, la selectividad irá disminuyendo conforme aumenten el número de extracciones sucesivas.

En el caso de la primera extracción con el LIX 84-I se ha definido este cociente de selectividad  $D_{\text{Cu(II)}}/D_{\text{Fe(III)}}$  como mayor a 852,939 debido a que el mínimo porcentaje de extracción de Fe(III) que se puede determinar por este método es de  $1.7 \times 10^{-4}\%$ .

Con base en los resultados y el análisis realizado se puede concluir que, en cuanto a la cinética y el rendimiento de extracción, el LIX 860-I representa una mejor opción que el LIX 84-I para llevar a cabo la extracción de Cu(II) a valores de *pH* cercanos a 1. Sin embargo, como la reextracción será más difícil en este caso, es absolutamente necesario realizar el despojo en dos etapas para obtener un rendimiento de extracción cuantitativo. Cabe también mencionar que en este caso la extracción de Cu(II) en presencia de grandes cantidades de Fe(III) (entre 15 y 20 veces más), será mucho menos selectiva para el proceso en una sola etapa a partir del LIX 860-I. De ahí que, el LIX 84-I representa una mejor opción que el LIX 860-I si se desea llevar a cabo una extracción selectiva en una sola etapa de extracción, aunque en este caso el rendimiento de extracción no será tan alto como el que se obtendría a partir del LIX 860-I. Sin embargo, dado que para un proceso de extracción en dos etapas el LIX 860-I posee una mayor selectividad Cu(II)/Fe(III) y que en ambos casos la selectividad va disminuyendo conforme aumentan el número de extracciones sucesivas, para un proceso de extracción en dos etapas, el LIX 860-I representa una opción mucho más viable, ya que en este punto el cociente de selectividad  $D_{\text{Cu(II)}}/D_{\text{Fe(III)}}$  para la aldoxima es cerca de 3 veces el de la cetoxima, y el rendimiento de extracción será mucho más alto que el obtenido a partir de esta última.

# Capítulo 7

## Conclusiones y perspectivas

Con referencia a los objetivos planteados en este trabajo se puede concluir de una manera general en los siguientes términos:

Se determinó el rendimiento de extracción en función del tiempo de agitación y del pH, a partir de soluciones de Cu(II) 6 ppm en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> con el LIX 84-I y el LIX 860-I, en una relación catión metálico/extractante de 1:20, obteniendo el tiempo óptimo de agitación, las isotermas de extracción correspondientes y el valor de  $pH_{1/2}$  en ambos casos.

Se determinó el rendimiento y las isotermas de despojo a pH=0 en función del pH de extracción a partir de la extracción bajo las condiciones anteriores.

Se estudió el efecto de la concentración del catión metálico sobre el tiempo óptimo de agitación y el rendimiento de extracción, manteniendo la relación catión metálico/extractante de 1:20, respectivamente, a partir de soluciones de 60 y 1800 ppm de Cu(II) en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Se estudió el efecto de la concentración del extractante sobre el tiempo óptimo de agitación y el rendimiento de extracción a  $pH_{1/2}$ , a partir de soluciones de Cu(II) 60 ppm en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Se determinó la selectividad Cu(II)/Fe(III) en el proceso de extracción de Cu(II) 1800 ppm en presencia de Fe(III) 30 000 ppm en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 12 g/L (pH=0.9), para el proceso en una y dos etapas de extracción.

A partir de los resultados obtenidos en la parte experimental para el establecimiento de las condiciones óptimas para la extracción selectiva de Cu(II) en solución acuosa de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, en presencia de Fe(III), empleando la cetoxima LIX 84-I y la aldoxima LIX 860-I comercialmente disponibles, se presentan las conclusiones más importantes y de mayor interés:

- 1) La cinética de extracción es mucho más rápida y el rendimiento de extracción mucho más cuantitativo para el LIX 860-I que para el LIX 84-I a un mismo valor de pH, en todos los casos. Esto se traduce en tiempos óptimos de agitación mucho más cortos y porcentajes de extracción mucho más altos para la extracción realizada a partir de la aldoxima, que los que se observan para el proceso realizado a partir de la cetoxima.
- 2) Como resultado es mucho más difícil obtener altos rendimientos de despojo para la extracción de Cu(II) a partir de la aldoxima. De ahí se infiere que, el complejo Cu(II)/LIX 860-I es mucho más estable que complejo Cu(II)/LIX 84-I.
- 3) El LIX 860-I posee un rendimiento de extracción más alto que el LIX 84-I a valores de pH bajos (cerca de 1).

- 4) El valor calculado de  $pH_{1/2}$  para el proceso de extracción de Cu(II) 6 ppm en  $H_2SO_4$  a partir LIX 84-I y LIX 860-I es de 2.2 y 1.6, respectivamente.
- 5) La extracción en una sola etapa de más del 99% del Cu(II) inicialmente presente se obtiene a  $pH=3.9$  para el LIX 84-I y a  $pH=3.5$  para el LIX 860-I.
- 6) En el caso de las extracciones sucesivas los resultados muestran que el LIX 860-I representa una opción mucho más rentable que el LIX 84-I para llevar a cabo el proceso de extracción, ya que se necesitan menos operaciones para obtener un rendimiento de extracción cuantitativo.
- 7) El extractante LIX 84-I no extrae Fe(III), a diferencia del LIX 860-I, para valores de  $pH$  comprendidos entre 1.8 y 2.2.
- 8) El tiempo óptimo de agitación disminuye conforme aumenta la concentración del Cu(II), conservando la relación catión metálico extractante de 1:20 respectivamente.
- 9) El rendimiento de extracción aumenta conforme aumenta la concentración de Cu(II), conservando la relación catión metálico extractante de 1:20 respectivamente.
- 10) El tiempo óptimo de agitación disminuye conforme aumenta la concentración del extractante para una concentración de Cu(II) constante.
- 11) El rendimiento de extracción aumenta conforme aumenta la concentración del extractante para una concentración de Cu(II) constante.
- 12) Utilizando una concentración de extractante igual a 20 veces la concentración del catión metálico se obtiene un rendimiento de extracción suficientemente cuantitativo. En términos del costo de reactivo, no vale la pena aumentar esta relación con el fin de lograr alcanzar un rendimiento de extracción superior, puesto que el aumento en el rendimiento de extracción no será significativo.
- 13) Para el proceso de extracción de Cu(II), tanto en una como en dos etapas de extracción, a partir de la mezcla de Cu(II) 1800 ppm y Fe(III) 30 000 ppm en  $H_2SO_4$  12 g/L, el extractante más adecuado para obtener un rendimiento de extracción lo más alto posible bajo estas condiciones es el LIX 860-I. Sin embargo es importante tomar en cuenta que, aunque la cinética y capacidad de extracción serán mayores que para el LIX 84-I, el LIX 860-I presentará más dificultades para lograr una reextracción cuantitativa, la cual se obtiene únicamente realizando el despojo en dos etapas.
- 14) El LIX 860-I posee una mayor capacidad para extraer Fe(III) a  $pH$  bajos (cerca de 1) que el LIX 84-I. El cociente de selectividad Cu(II)/Fe(III) es mucho más alto para el éste último, tanto para el proceso de extracción en una etapa, como para el realizado en dos etapas.

- 15) Aunque, a diferencia del LIX 84-I, el LIX 860-I comienza a extraer Fe(III) desde la primera extracción, en ambos casos se tiene que la selectividad disminuye conforme aumentan el número de extracciones sucesivas realizadas.
- 16) El LIX 84-I representa una mejor opción para llevar a cabo la extracción selectiva de Cu(II) en una sola etapa, a partir de una mezcla Cu(II)/Fe(III) en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, donde el Fe(III) se encuentra entre 15 y 20 veces más concentrado que el Cu(II).
- 17) El LIX 860-I representa una mejor opción para llevar a cabo la extracción selectiva de Cu(II) en dos etapas, a partir de una mezcla Cu(II)/Fe(III) en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, donde el Fe(III) se encuentra entre 15 y 20 veces más concentrado que el Cu(II).

Se presenta interesante, como continuación de este trabajo, el estudio con diversas mezclas de estos extractantes.

# Referencias

- [1] J. Simpson, P. Navarro, F.J. Alguacil. *Iron(III) Extraction by LIX 860-I and its Influence on Copper(II) from Sulphuric Solutions*. **Hydrometallurgy**, V 42. 13-20. 1995.
- [2] Fathi Habashi. *A Short History of Hydrometallurgy*. **Hydrometallurgy**, V 79. 15-22. 2005.
- [3] P.J. Bartos. *SX-EW Copper and the Technology Cycle*. **Resources Policy**, V 28. 85-94. 2002.
- [4] [www.codelco.com/coleccion/genesis.html](http://www.codelco.com/coleccion/genesis.html)
- [5] [www.inegi.gob.mx/inegi/contenidos.html](http://www.inegi.gob.mx/inegi/contenidos.html)
- [6] [www.cnnexpansion.com/economia/2007.html](http://www.cnnexpansion.com/economia/2007.html)
- [7] [www.mineramexico.com.mx](http://www.mineramexico.com.mx)
- [8] [www.peñoles.com.mx/peñoles/sobre\\_peñoles.php](http://www.peñoles.com.mx/peñoles/sobre_peñoles.php)
- [9] Gary A. Kordosky. *Some Practical Considerations in the Evaluation and Selection of Solvent Extraction Reagents*. **AIME Annual Meeting**. New York, 1970.
- [10] Gary A. Kordosky. *Copper Solvent Extraction Reagents, Past, Present and Future*. **AIME New York**, 2001.
- [11] Cognis Chemical Company. *Copper Solvent Extraction Reagents*. **Data Sheet**. 2000.
- [12] Ricardo Flores Baeza. *Efecto del Ultrasonido Sobre la Extracción de Zinc con Ácido Bis(2,4,4-trimetil pentil) Fosfínico*. **Tesis. Facultad de Química, UNAM. México, 1995**.
- [13] Kenneth A. Rubinson, Judith F. Rubinson. *Análisis Instrumental*. **1ª Edición, Pearson Educación, S.A. Madrid, 2001**.
- [14] Richard D. Beaty, Jack D. Kerber. *Concepts, Instrumentation and Techniques in Atomic Absorption Spectrophotometry*. **The Perkin Elmer Corporation. EUA, 1993**.
- [15] Alain Queret T. *Apuntes de Sobre el Tema "Extracción Líquido-Líquido"*. **Facultad de Química, UNAM. México, 1998**.