

00579



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

4

EQUILIBRIO LIQUIDO - LIQUIDO DEL SISTEMA:
AGUA - ACIDO FOSFORICO - ETER DIISOPROPILICO

293417

T E S I S

PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRO EN INGENIERIA QUIMICA
(PROCESOS)

P R E S E N T A:

CARLOS HORACIO HARRISON BERISTAIN

ASESOR: DR. PEDRO ROQUERO TEJEDA



México, D.F.

2001



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Que sirva este trabajo como una muestra de mi agradecimiento a:

La Facultad de Química, UNAM.

Por su invaluable aportación a mi vida profesional.

Al Dr. Pedro Roquero Tejeda.

Por su valioso apoyo a la realización de este trabajo.

Al Dr. Sergio Trejo Martínez.

Por sus valiosos consejos.

**QUIERO AGRADECER A MI SEÑORA MADRE
DOÑA HERLINDA BERISTAIN HERNANDEZ POR
SU INCONDICIONAL APOYO A MI DESARROLLO
PROFESIONAL Y PERSONAL, POR TODO SU
CARIÑO, SU PACIENCIA Y SU CONFIANZA.**

MUCHAS GRACIAS.

EQUILIBRIO LIQUIDO - LIQUIDO DEL SISTEMA:

AGUA - ACIDO FOSFORICO - ETER DIISOPROPILICO

INDICE

	Página.
INDICE.	i
RESUMEN	iii
OBJETIVO	iv
INTRODUCCION	v
1. GENERALIDADES.	1
1.1.Generalidades del ácido fosfórico.	2
1.1.1.Usos del ácido fosfórico.	2
1.1.2.Historia del ácido fosfórico.	4
1.1.3.Propiedades físicas y químicas.	5
1.2.Proceso de obtención del ácido fosfórico por vía húmeda.	7
1.3.Aplicaciones de la extracción.	12
1.4.Aspectos teóricos del equilibrio líquido – líquido.	14
1.4.1.Representación gráfica de un sistema ternario.	14
1.4.2.Clasificación de sistemas ternarios.	17
1.4.3.La curva binodal.	18
1.4.4.El coeficiente de reparto.	22
1.4.5.Tratamiento empírico de datos.	24
1.5.Regla de Schreinemakers.	26
1.6.Regla de las fases.	30

INDICE

	Página.
2.EXPERIMENTACION.	34
2.1Reactivos utilizados.	35
2.2.Método usado.	35
2.2.1.El método de análisis de fases en equilibrio.	35
2.2.2.El método de titulación.	36
2.2.3.El método de construcción.	37
2.3.Métodos analíticos	37
2.3.1.Titulación acidimétrica.	37
2.3.2.Método de Karl Fisher.	38
2.3.3.Resonancia Magnética Nuclear.	38
2.4.Determinación del tiempo para alcanzar el equilibrio.	40
2.5.Equipo usado	40
2.6.Procedimiento.	41
3. RESULTADOS	44
3.1. Equilibrio líquido – líquido.	45
3.2. Diagramas ternarios.	54
4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.	64
GLOSARIO	67
BIBLIOGRAFIA	68
APENDICE, Espectros de RMN.	77

RESUMEN

El presente trabajo expone la investigación experimental realizada para determinar el equilibrio líquido – líquido del sistema: agua – ácido fosfórico – éter diisopropílico.

El estudio se realizó a presión atmosférica (585 mmHg), variando los parámetros de temperatura y concentración para generar los diagramas ternarios a 0, 10 y 20°C. Se encontró que el solvente seleccionado (éter diisopropílico) posee características que lo hacen adecuado para utilizarlo en la purificación del ácido fosfórico vía húmeda por extracción.

Las técnicas analíticas empleadas fueron, titulación acidimétrica, Karl Fisher, RMN y emisión de plasma.

Los diagramas generados para el sistema ternario no violan la regla de Schreinemakers.

También se realizaron algunos experimentos para conocer la distribución de Hierro en el sistema ternario estudiado a 20 °C. Se utilizó fosfato de hierro y se encontró que la distribución del hierro tiende a ser menor que la del ácido fosfórico. La selectividad del éter diisopropílico por el ácido con respecto al Fe^{3+} se encontró que es alta, por lo tanto se puede utilizar éter diisopropílico para la purificación del ácido fosfórico.

OBJETIVO

El objetivo del presente trabajo es:

Establecer las condiciones de equilibrio del sistema (A) Agua, (B) éter diisopropílico, (C) ácido fosfórico, en la región líquido – líquido a presión atmosférica (585 mmHg) y a 0, 10 y 20 °C. Además, determinar la evolución del dominio de coexistencia trifásica como una función de la temperatura.

También, determinar la distribución de Fe^{3+} en el sistema en equilibrio a 20°C para concluir si el éter diisopropílico puede ser adecuado para la purificación del ácido fosfórico.

INTRODUCCION

El ácido fosfórico es, junto con el ácido nítrico, el ácido clorhídrico y el ácido sulfúrico, uno de los ácidos inorgánicos más importantes por la magnitud de los volúmenes producidos y consumidos en el sector industrial.

En México, el ácido fosfórico se elabora en diferentes grados de pureza y concentración, siendo los más utilizados el grado mercantil o grado fertilizante y el grado técnico, que tiene su mayor aplicación en la industria química.

El ácido grado fertilizante tiene una concentración menor al 52% base P_2O_5 y contiene una serie de impurezas que no lo hacen útil a la industria en general ^{1,2}, por lo anterior se requiere de otro tipo de ácido, o sea el grado técnico, para cubrir el mercado industrial.

El ácido fosfórico grado técnico se produce por dos procesos que parten de una misma materia prima (roca fosfórica) pero que siguen dos caminos diferentes; uno es el proceso vía húmeda donde la roca se acidula y reacciona con un ácido fuerte, generalmente ácido sulfúrico, produciéndose el ácido mercantil, el cual finalmente se concentra por precipitación o extracción por solventes.³⁻⁵

El otro es el proceso vía horno, en donde por reducción térmica de la roca fosfórica con grandes cantidades de energía (proceso de tostación), se produce fósforo elemental, el cual posteriormente se oxida y se hidrata para formar el ácido grado técnico.

La decisión para seguir uno u otro camino plantea un problema y para resolverlo se toman en cuenta una serie de factores técnicos, así como las condiciones económicas tanto del momento, como del lugar, que influyen de manera importante.

A nivel mundial, el proceso de obtención del ácido fosfórico vía húmeda tiende a desplazar al proceso de horno, aun cuando el ácido que se obtiene es por lo general de inferior calidad.⁶⁻⁸

Entre las principales impurezas del ácido fosfórico vía húmeda se encuentran: Uranio,⁹⁻¹¹ Cadmio,¹² Fierro,^{13,14} Fluor,¹⁵ Zinc,¹⁶ Calcio, Aluminio, Magnesio y Materia orgánica¹⁷ principalmente.

Pero la demanda del ácido fosfórico grado técnico se está incrementando constantemente.

De ahí la importancia de desarrollar procesos alternos de alta eficiencia y de bajo costo, uno de ellos definitivamente es la purificación por extracción,¹⁸⁻²¹ y como un primer paso es necesario obtener el equilibrio líquido - líquido.²²

CAPITULO I

GENERALIDADES

1.1. GENERALIDADES DEL ACIDO FOSFORICO

1.1.1. USOS DEL ACIDO FOSFORICO

El ácido fosfórico grado técnico cuenta con un gran número de aplicaciones, las más importantes se enumeran a continuación.

- a) En la fabricación industrial de fosfatos de sodio, los cuales tiene su principal aplicación en jabones y detergentes sintéticos (tripolifosfato de sodio, pirofosfato de sodio); también se utilizan en el procesamiento de alimentos, en la preparación de cerámica, en la perforación de pozos y como agentes desfloculantes y de limpieza, y en fibras químicas como clarificador.
- b) En la producción de fosfatos de calcio, usados principalmente en dentífricos y productos alimenticios para animales y extintores de polvo.
- c) El ácido fosfórico se utiliza como agente de enlace en la fabricación de tabiques refractarios con alto contenido de alúmina y en general en la producción de tabiques a partir de magnesio, circonio y carbón.
- d) El ácido fosfórico grado técnico puede purificarse precipitando el arsénico, metales pesados y tierras raras, desprendiendo flúor. Este ácido se utiliza en la elaboración de productos farmacéuticos, alimenticios y en bebidas gaseosas.
- e) Como retardante de flama (inhibidor de la combustión), el ácido fosfórico se ha utilizado para tratar fibras textiles.
- f) Como agente activante para habilitar al carbón activado.²³

- g) El ácido fosfórico se utiliza en el tratamiento de metales, tales como el aluminio, el cobre, el latón.²⁴
- h) Este ácido se utiliza también para eliminar grasas o depósitos de carbonato que se acumulan en calderas y equipos de los procesos lácteos, ofreciendo la ventaja de ser un ácido no tóxico y proteger de la oxidación, al fosfatizar las superficies.
- i) Películas de fosfatos de fierro, zinc o magnesio y níquel se aplican a artículos de acero, principalmente aluminio, zinc, magnesio y latón, antes de pintarlos para reducir la corrosión y mejorar la adhesión de la pintura, dada su naturaleza absorbente.
- j) El ácido fosfórico es útil en la síntesis de compuestos orgánicos tales como el ácido glicerofosfórico utilizado en medicina. Como catalizador en la síntesis del etileno, materiales asfálticos, etc.
- k) Otra aplicación del ácido fosfórico es la de agregársele a la arcilla en la construcción de cimientos con el fin de cimentar y formar una masa sólida que resiste la acción desintegrante del agua.
- l) El ácido fosfórico grado técnico mezclado en un 60% con el ácido fosfórico grado mercantil sirve en la producción de fertilizantes líquidos (El 8% del ácido fosfórico grado técnico se utiliza para fabricación de fertilizantes líquidos).
- m) Otro sector importante es la producción de polvos químicos para extintores a base de fosfatos diamoniacales.
- n) En la industria de aceites comestibles y grasas a base de ácido esteárico, el H_3PO_4 funge como eliminador de resinas, en el proceso de clarificado del aceite.

1.1.2. HISTORIA DEL ACIDO FOSFORICO.

El fósforo es un elemento que fue identificado en 1669 por Henning Brandt. Por muchos años la producción de fósforo fue mantenida en secreto por los alquimistas. En el año de 1812 en Lyon, Francia, se constituyó la sociedad Coignet para producir derivados del fósforo; y en 1838 se produjo en Inglaterra y Francia fósforo para cerillos.

El interés por el ácido fosfórico se inició con la publicación en 1840 del libro escrito por von Liebig donde establecía que los fosfatos insolubles encontrados en huesos y minas, tratados con ácido sulfúrico, podían ser convertidos a una forma útil como nutriente para las plantas, 11 años después fue fundada la compañía Albright and Wilson, Ltd en Inglaterra, una importante productora de ácido fosfórico hasta nuestros días.

En algunos métodos de aquellas épocas se utilizaba ácido nítrico en lugar de ácido sulfúrico para reaccionar el mineral, estos métodos son la base de los diferentes procesos en la actualidad para obtener ácido fosfórico vía húmeda.

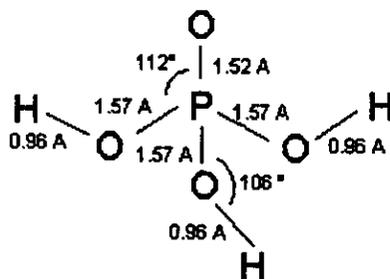
Los estudios llevados a cabo a mediados y fines del siglo XIX para la obtención de fósforo elemental fueron la base para el desarrollo de los procesos para producir ácido fosfórico vía horno ya que este ácido es relativamente fácil de obtener a partir del fósforo. El principal obstáculo para obtener el fósforo directamente de la roca es el suministro de calor requerido para la reacción, por lo que la contribución del escocés Readman en 1888 de aplicar energía eléctrica para suministrar calor hizo que este método fuera económicamente viable, sobre todo donde la energía eléctrica es abundante y barata.

1.1.3. PROPIEDADES FISICAS Y QUIMICAS.

El ácido ortofosfórico puro, H_3PO_4 , de peso molecular 98, es un sólido cristalino (en forma de prismas ortorrómbicos), incoloro con un peso específico 1.88, punto de fusión $42.4\text{ }^\circ\text{C}$, muy soluble en agua $670\text{g}/100\text{g}$ de agua a 25°C y con un contenido de P_2O_5 de 72.4%.



La estructura del ácido ortofosfórico anhídrido es tetrahédrica con el átomo de fósforo en el centro con ángulos O-P-OH de 112° y H-O-POH de 106° y las siguientes distancias:



Cuando la concentración del ácido es menor al 50%, los aniones fosfatos se encuentran unidos mediante enlaces de hidrógeno o de moléculas de agua y no entre sí, como sucede en soluciones concentradas.

El ácido ortofosfórico tiene tres hidrógenos reemplazables, cada uno de ellos está unido por enlace covalente, compartiendo un par de electrones entre el hidrógeno y el oxígeno.

El ácido ortofosfórico disuelve a los metales más lentamente que el ácido sulfúrico o el ácido clorhídrico a temperaturas alrededor de 25°C, sin embargo, a elevadas temperaturas es muy activo hacia metales y óxidos, incluso ataca algunos óxidos refractarios como el cuarzo y a metales nobles como el oro y el platino.

El ácido ortofosfórico es poco volátil y por lo tanto estable a altas temperaturas.⁵² El ácido ortofosfórico concentrado tiene propiedades catalíticas y es un poderoso deshidratante aunque no reacciona de forma violenta con muchos compuestos orgánicos.

En la figura 1.1 se muestra el diagrama de fases líquido – sólido, para el sistema $H_3PO_4 - H_2O$, en ella se puede ver que, a 20 °C, aproximadamente hasta 88% se cuenta con una sola fase mientras a mayores concentraciones de H_3PO_4 se cuenta con un sistema a dos fases, lo que muestra que el H_2O y H_3PO_4 no son miscibles en todo el intervalo de concentración.

Cuando el ácido fosfórico reacciona con una superficie metálica, esta se cubre de una película de fosfatos, este efecto se debe a la insolubilidad de las sales de metales pesados y se usa en la industria para proteger superficies metálicas.

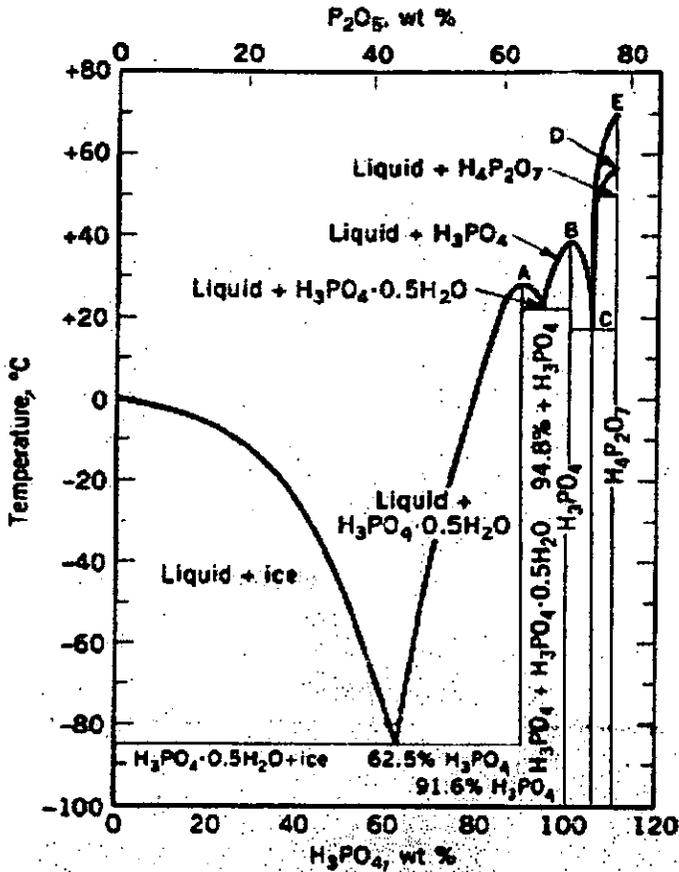


Figura 1.1. Diagrama de fases líquido - sólido para el sistema $\text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$.

1.2 PROCESO DE OBTENCION DEL ÁCIDO FOSFORICO. POR VIA HUMEDA.

En esta parte se discutirá el proceso vía húmeda en el cual la primera fase es producir un ácido grado mercantil para la producción de fertilizantes y la segunda fase es la concentración de este ácido a las especificaciones de venta (aproximadamente 55% P_2O_5).

En la primer fase, la producción de ácido fosfórico por vía húmeda se lleva a cabo por la acción de un ácido inorgánico sobre roca fosfórica produciéndose ácido fosfórico y la sal de calcio según el ácido usado. En México el ácido sulfúrico ha sido hasta ahora el único ácido utilizado con este propósito, esto se debe a que el país es un gran productor de azufre (precios bajos en comparación con ácido clorhídrico o ácido nítrico) y que el sulfato de calcio es un subproducto insoluble que se puede filtrar, lo que facilita su separación. La utilización de ácido clorhídrico o ácido nítrico produce nitrato de calcio o cloruro de calcio que por su solubilidad involucra técnicas de separación mucho más complejas y tecnologías con un costo elevado.²⁵

El sulfato de calcio puede precipitar como dihidrato ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), hemihidrato ($2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) ó anhídrido (CaSO_4). El proceso más comercial es en el que se precipita el dihidrato debido a que utiliza menores temperaturas en los diferentes pasos del proceso,⁵¹ condiciones de operación menos severas, existe menos corrosión y su control es más fácil, aunque podemos decir que las nuevas plantas productoras en el mundo tienden a desplazar al proceso del dihidrato por el hemihidrato. La desventaja del dihidrato es que la concentración con que sale el ácido de la primera etapa es mucho menor que con el proceso hemihidrato y por lo tanto se requiere de un proceso de concentración con el consiguiente consumo de energía para quitar el agua.

Existe otro proceso que combina los métodos hemihidrato y dihidrato, este método demostró ser mejor en cuanto a la operación a los procesos originales, su principal desventaja radica en que la doble cristalización²⁶ requiere de equipo adicional más sofisticado que incrementa los costos de inversión.

En principio una planta para la fabricación de ácido fosfórico comprende solo dos etapas: un reactor, en el cual la roca fosfórica y el ácido sulfúrico son introducidos y un filtro para remover el sulfato

de calcio, pero esto no es tan sencillo, ya que, la roca fosfórica no solo es fósforo y calcio y la reacción involucra una serie de condiciones para obtener la concentración y la pureza deseada.

Dividiremos este proceso en las dos etapas ya mencionadas:

- a) Producción de ácido fosfórico grado mercantil.
- b) Concentración.

A) PRODUCCION DE ACIDO FOSFORICO GRADO MERCANTIL - PROCESO DEL DIHIDRATO.

El proceso principia con la molienda, entre más fina se encuentre la roca la reacción se facilitará, por lo que antes de entrar al reactor el material pasa por unos molinos que pueden ser de bolas o rodillos donde se muele en seco o húmedo. Si es en seco, se utilizan ciclones que separan los finos. Estos molinos se prefieren cerca de la zona de reacción ya que el material pulverizado es llevado al reactor por bandas pesadoras que suministran la cantidad exacta de material al reactor.

El ácido sulfúrico concentrado es suministrado al reactor por medio de bombas que pueden ser centrifugas, la medición exacta se controla por medio de algún rotámetro. La cantidad libre de ácido en el reactor es de suma importancia, esta cantidad libre de ácido es el exceso de ácido sulfúrico además del requerido para que reaccione toda la roca.

Si el contenido de ácido sulfúrico libre es bajo se forma una pasta gelatinosa de impurezas como el ácido silícico (que se forma a partir de la acidulación de las impurezas de SiO_2) que tapan al filtro, si el contenido es alto la corrosión en el sistema es alta y el ácido se desperdicia.

La reacción principal en el proceso del dihidrato era llevada anteriormente en una serie de tanques agitados colocados en serie donde se daba tiempo a la digestión de la roca. En los últimos tiempos se ha desarrollado el proceso con un solo tanque el cual requiere menos espacio y menor costo de operación.

En la primera sección de agitación la roca es humedecida con ácido fosfórico recirculado con el fin de que el ataque del ácido sulfúrico sea más selectivo, El ácido sulfúrico se agrega a partir de la segunda sección agitada y la reacción continua progresivamente en las siguientes secciones agitadas hasta llegar a la última, de donde el líquido viscoso se derrama al tanque central, y de aquí se va al filtro.

Ya que la reacción entre la roca y el ácido sulfúrico es exotérmica, se sopla aire a la zona de reacción con el fin de enfriar y evitar mayor corrosión. Los gases y vapor de agua salen por una chimenea que usualmente se conecta con un lavador de gases.

Las temperaturas en el reactor están en el intervalo de 75 a 80 °C.

Los materiales de construcción más comunes en la zona de reacción son láminas de acero recubiertas con hules especiales, ladrillo antiácido, bloques de grafito y aleaciones especiales que cada proveedor especifica según su propia experiencia.

El tamaño y la forma de los cristales de sulfato de calcio son muy importantes para una filtración y lavado adecuado, los cristales deseados son rómbicos o en racimos, no deseados en forma de agujas o planos, debido a que son frágiles y difíciles de filtrar.

Los filtros comerciales encontrados en el mercado son los filtros de charolas viajeras, los filtros inclinados y los filtros rotatorios horizontales. Los filtros más comunes son del tipo rotatorio horizontal. Las dos variables del proceso de filtrado que deben mantenerse bajo control son el espesor de la torta (que es función

directa de la velocidad de filtrado) y el vacío disponible en la superficie de la torta.

El ácido concentrado de las primeras secciones del filtro se almacenan en dos tanques, una que recircula ácido al reactor y otro que almacena el ácido que va a los departamentos de concentración.

B) CONCENTRACION.

Las razones para limitar el contenido de P_2O_5 a un máximo de 33% en la etapa de acidulación son básicamente las siguientes:

- Los requerimientos de enfriamiento para prevenir la formación del hemihidrato son excesivos.
- A más alta concentración, los cristales del sulfato son más pequeños y difíciles de separar.
- Los cristales de sulfato tienden a aglomerarse haciendo su lavado más complicado.
- Más altas viscosidades y densidades que dificultan también el filtrado.

Por lo tanto, la concentración a un ácido comercial con una aproximación del 55% al 60% de P_2O_5 se hace en una etapa aparte.

Existen dos métodos para concentrar el ácido, evaporación al vacío o contacto con gases calientes. El proceso más usado hoy en día es la evaporación al vacío con circulación forzada.

Este método se basa en la evaporación de una solución de ácido fosfórico que contiene de 25% a 32% de P_2O_5 (35% a 45% H_3PO_4); 1% a 5% de ácido sulfúrico; 1% a 4% de ácido hidrofúosilícico y fuosilicatos y de 1% a 2% de sulfato de calcio (todo en por ciento en peso), para dar un ácido fosfórico con una concentración del 60% de P_2O_5 . En cada efecto de la evaporación simple, el ácido débil se introduce con la ayuda de una bomba al vaporizador hasta que se

alcanza un cierto nivel. La energía se da en cantidad suficiente por medio de vapor tal que proporcione el calor sensible necesario para la evaporación del agua. El licor entre la succión y la salida provee una zona de decantación que sirve para retener sólidos cristalinos que ayudan a su vez aumentando el área para la evaporación. Estos sólidos se extraen de tiempo en tiempo. Las plantas que concentran utilizan varios efectos simples en serie que eficientizan la operación.

Para reducir la cantidad del ácido sulfúrico, se le agrega una solución de fosfato monocalcico (CaHPO_4) al ácido débil, formándose sulfato de calcio y ácido fosfórico. El sulfato de calcio cristaliza en la evaporación eliminándose con los sólidos.

1.3 APLICACIONES DE LA EXTRACCION.

Cuando es preciso efectuar la separación de dos o más componentes que se hallen en una mezcla, se ha de optar por un método de separación químico, mecánico o físico. La extracción es una operación unitaria que se clasifica entre los métodos físicos, puesto que posee la característica distintiva de estos métodos. Esto es, no hay cambio químico durante el proceso de separación en los materiales alimentados.

La extracción líquido - líquido es una operación que está basada en la separación de dos o más componentes que forman una mezcla homogénea, mediante su distribución en dos fases formadas al agregar un líquido inmiscible.²⁷

Como método físico, la extracción tiene importantes ventajas sobre los métodos químicos,²⁸ como por ejemplo:

- La ausencia de cambios químicos y formación de subproductos que con frecuencia son difíciles de separar, por lo que los productos obtenidos por separación física son de mejor calidad.

- Generalmente este método es más barato en comparación con los métodos químicos, puesto que los costos de operación están casi exclusivamente relacionados a los requerimientos de calor. Los costos de operación de un proceso químico son frecuentemente dependientes del consumo de químicos relativamente caros.

Entre los métodos de separación física, la destilación es el más empleado y usualmente el más barato. Sin embargo, para que pueda ser llevada a cabo una destilación, los componentes a separar deben tener una diferencia considerable en sus volatilidades absolutas. Cuando esta condición no es satisfactoria, la extracción es más conveniente,²⁹ siempre que los componentes muestren una solubilidad absoluta y una diferencia en solubilidad suficiente en un líquido inmiscible externo al sistema.³⁰

Los factores que determinan la solubilidad de un componente son su tamaño molecular y su potencialidad de interacción molecular que está relacionado a su naturaleza química. Las diferencias de solubilidad están determinados principalmente por las propiedades físicas las cuales dependen de la estructura química (elementos involucrados, tamaño de molécula, ramificaciones, etc.) de la molécula.

En cada proceso de extracción es esencial que el disolvente sea un líquido.³¹ La mezcla sujeta a extracción puede ser gaseosa, líquida o sólida. La extracción de un gas con un líquido usualmente se le refiere como una absorción física.

1.3.1. EJEMPLOS DE APLICACIONES DE LA EXTRACCION.

A continuación se enumeran ciertos campos representativos en donde se ha demostrado que la extracción en fase líquida tiene propiedades únicas como método de separación.

1.- En sustitución de métodos más directos, cuando estos son más costosos.

- a) Separación de líquidos de puntos de ebullición próximos.
- b) En sustitución de la destilación en alto vacío, para mezclas cuyos puntos de ebullición son tan altos que han de ser destiladas de esta manera.
- c) En sustitución de evaporación costosa.
- d) En sustitución de cristalización fraccionada.

2.- Como medio de separación cuando fallan los métodos directos.

- a) Separación de sustancias sensibles al calor.
- b) Separación de mezclas que forman azeótropos.
- c) Separación por el tipo químico, cuando los puntos de ebullición son semejantes.

3.- En sustitución de métodos químicos costosos.

1.4. ASPECTOS TEORICOS DEL EQUILIBRIO LIQUIDO-LIQUIDO.

En un diagrama ternario se pueden representar diferentes características de un sistema ternario, como por ejemplo la curva binodal, las líneas de unión, solutropía, etc., características que influyen en el diseño de un proceso de extracción, y que a continuación se explican.

1.4.1. REPRESENTACION GRAFICA DE UN SISTEMA TERNARIO.

No es complicado mostrar composiciones de 3 componentes en un diagrama plano triangular (ver figura 1.4.1). La restricción de que las composiciones deben sumar 100%, reduce las dimensiones a 2. Cada lado del triángulo es un sistema binario (a una temperatura y presión específicas). En la figura 1.4.1. A, B, C indican componentes puros. Un punto P dentro del triángulo indica una mezcla ternaria de 30% de A, 20% de B y 50% de C. Cada uno es medido por la distancia perpendicular al lado opuesto, lo que indica

una proporción a la altura del triángulo, las gráficas presentadas en este trabajo son en por ciento en peso.

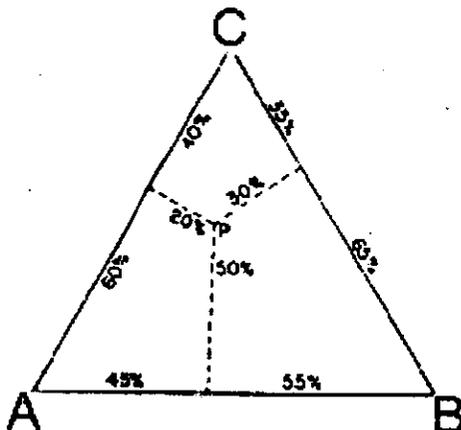


Figura 1.4.1. Gráfica de un sistema ternario.

El líquido en el cual el soluto se encuentra originalmente es llamado el diluyente y el otro líquido es el disolvente.

Es decir A = Agua, B= Eter diisopropílico, C=Acido fosfórico.

Las relaciones de composición en un sistema de tres componentes, generalmente son representados en forma gráfica en un triángulo equilátero con uno de sus lados como base. En este tipo de gráficas, la suma de distancias verticales a los tres lados desde cualquier punto dentro del triángulo, es igual a 100%, por lo que al representar los valores de los porcentajes para cualquier par de los componentes del sistema ternario, automáticamente quedará fijado al porcentaje del tercer componente.

Otra característica importante de este tipo de gráficas, es el balance de masa que puede establecerse en los sistemas ternarios, aritmética o geoméricamente. Por ejemplo, cuando Q kg. de la mezcla cuya composición X_{Ci} (para el caso de las composiciones el primer subíndice representa al componente al cual se refiere la

composición, y el segundo se refiere a la fase en la cual se está midiendo esa composición) se representa por el punto I, (ver figura 1.4.2.) se agregan a R kg. de la mezcla cuya composición X_{CK} se representa por el punto K, resultará una mezcla de S kg., cuya composición X_{CJ} se representa en J, la cual está en la línea recta IK (IK representa a la longitud del segmento que une los puntos I y K), de modo que:

$$R/Q = \underline{JI} / \underline{KJ} \quad (1.1)$$

La comprobación de la ecuación 1.1. ha sido establecida con la ayuda de la figura 1.4.2. en la cual están representadas las mezclas K, I, y J. El balance de masa total para el proceso de mezcla es:

$$Q + R = S \quad (1.2)$$

y el correspondiente al componente C es:

$$Q \cdot X_{CI} + R \cdot X_{CK} = S \cdot X_{CJ} \quad (1.3)$$

Sustituyendo S de la ec.1.2 en la ec. 1.3, se obtiene:

$$R/Q = (X_{CJ} - X_{CI}) / (X_{CK} - X_{CI}) \quad (1.4)$$

Pero $X_{CJ} = \underline{JM}$, $X_{CI} = \underline{IL}$ y $X_{CK} = \underline{KN}$, por lo que:

$$R/Q = (\underline{JM} - \underline{IL}) / (\underline{KN} - \underline{JM}) = \underline{OP/KO} = \underline{JI} / \underline{KJ} \quad (1.5)$$

Nótese que la cantidad de R es proporcional a la magnitud del segmento JI y que la cantidad de Q es proporcional a la magnitud del segmento KJ, esto nos sirve para conocer la relación que guarda la masa de una fase con respecto a otra en el equilibrio (Regla de la palanca).

Cabe señalar que para conocer las masas Q y R sólo hay que resolver las ecuaciones 1.1. y 1.2. simultáneamente.

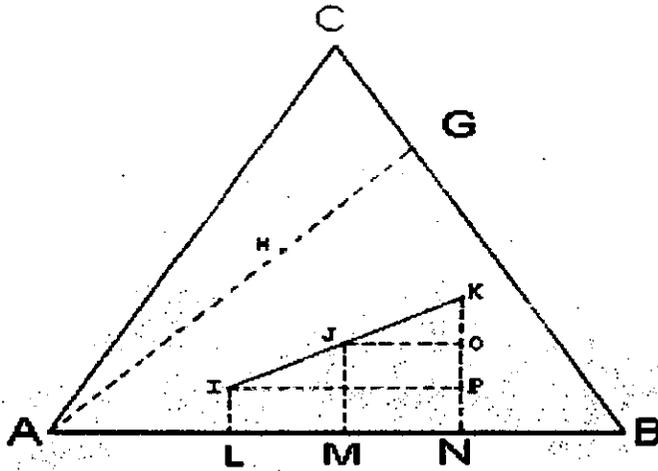


Figura 1.4.2. Regla de las fases.

1.4.2. CLASIFICACION DE SISTEMAS TERNARIOS.

Si los tres componentes se mezclan en todas proporciones, y forman soluciones homogéneas, el sistema carece de importancia para la extracción en fase líquida.³² Los sistemas en que ocurre inmiscibilidad, que son los que interesan para la extracción en fase líquida, pueden clasificarse como sigue:

- Tipo 1: Formación de una región (área dentro del diagrama ternario) en la que coexisten un par de fases líquidas en equilibrio.
- Tipo 2: Formación de dos regiones de dos fases líquidas cada una.
- Tipo 3. Formación de 3 o más regiones de dos fases líquidas cada una.
- Tipo 4 Formación de una región de 3 fases líquidas y 3 zonas de dos fases cada una.
- Tipo 5: Formación de una fase sólida.

El sistema estudiado en el presente trabajo es del tipo 4.

1.4.3. LA CURVA BINODAL.

Para un sistema binario, el cual se separa en 2 fases (par de líquidos parcialmente miscibles), se le representa como una línea (la base del triángulo) y si un tercer componente, que es completamente miscible con cada uno de los otros dos componentes, se le va adicionando gradualmente, este se distribuye entre las dos fases y la miscibilidad mutua entre las fases usualmente se incrementa hasta que las capas son completamente miscibles (ver figura 1.4.3.), la interfase usualmente desaparece en el fondo o en la parte superior del sistema, esto es, una fase disuelve a la otra. Con la cantidad adecuada de componentes, este mezclado (o disolución) de fases ocurre en el punto de pliegue (plait point).

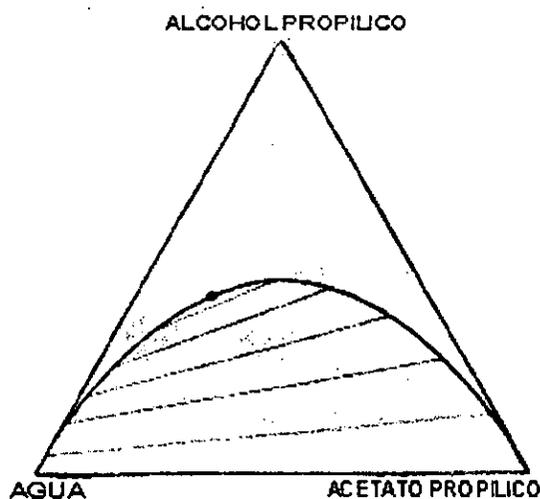


Figura 1.4.3. Diagrama del sistema ternario agua - alcohol n - propílico - acetato de n - propilo.

La orientación de las líneas de interconexión es de gran interés para los Ingenieros Químicos porque determina el coeficiente de distribución o de reparto K_c .

Si las cantidades de diluyente, disolvente y soluto presentes en una mezcla son tales que coexisten dos fases, se dice que las fases están mutuamente saturadas. Una gráfica de las composiciones de las fases, cuando se encuentran en equilibrio una con otra, da lugar a la curva binodal de solubilidad (ASKMB),³³ que se ejemplifica en la figura 1.4.4.

Cualquier punto localizado a la derecha del punto K sobre la línea BMK, representa una solución de soluto en una fase de disolvente saturada con diluyente; cualquier punto a la izquierda del punto K sobre la línea ASK, representa una solución de soluto en una fase de diluyente saturada con disolvente. Ninguna solución que forme fase única, puede tener una composición representada bajo esta línea; los puntos por encima de esta curva representan todas las posibles composiciones que forman una fase única.

El área bajo la curva binodal ASEKDMB (que tiene como base la línea que une los vértices de 100 por ciento de diluyente y 100 por ciento de disolvente) representa todas las mezclas de los tres componentes que forman dos fases en equilibrio. Un punto en la región derecha, dentro de la curva binodal, tiene una relación de fase disolvente a fase diluyente, mayor que la unidad; mientras que un punto dentro de la región izquierda, dentro de la misma curva binodal, la cantidad de fase rica en diluyente es mayor que la cantidad de fase rica en disolvente.

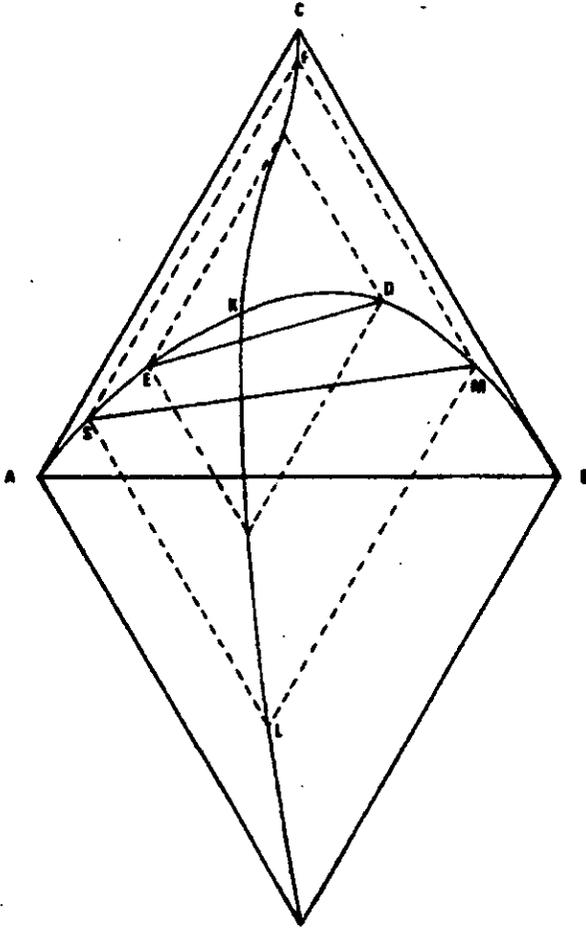


Figura 1.4.4. Diagrama ternario que muestra curva binodal, líneas de unión y curva conjugada.

El punto K, la intersección de las regiones ricas en diluyente y disolvente, bajo la curva, es llamado el punto de pliegue. Este punto tiene características únicas, representa simultáneamente una fase rica en diluyente y una fase rica en disolvente, ya que es un punto en que

ambas fases tienen la misma composición y densidad. Esta curva, aunque prácticamente nunca sobre la cresta de la curva, dado que la curva, es rara vez simétrica debido a la diferencia de cambio de solubilidades mutuas de las dos fases con el cambio de cantidades de soluto presente.

Una línea que conecta puntos sobre las regiones opuestas de la curva de solubilidad, representa fases que coexisten en equilibrio, y es llamada línea de unión o línea de interconexión, ejemplificada con los segmentos SM y ED en la figura 1.4.4. Un punto intermedio sobre cualquier línea de interconexión se encuentra en la región heterogénea y representa una mezcla con dos fases coexistentes, cuyas composiciones son los puntos extremos de la línea de interconexión. La posición de un punto sobre la línea con respecto a sus intersecciones con las regiones de la curva, determina la cantidad de cada capa, de acuerdo con el balance de masa descrito en la sección 1.4.1.

Dado que las líneas de unión no son horizontales o paralelas unas con las otras, un número infinito de ellas se requerirían para mostrar completamente la distribución del soluto entre el disolvente y el diluyente a todas las concentraciones. Para mostrar la distribución del soluto con frecuencia se usa una curva de distribución para representar estas relaciones de equilibrio; esto se hace en una gráfica rectangular donde se representan los porcentajes de soluto en la fase disolvente contra los porcentajes de soluto en la fase rica en diluyente (ver figura 1.4.5.). La línea mostrada en la figura 1.4.4. , que pasa por los puntos FKL, es la línea conjugada, y representa los mismos datos que la figura 1.4.5. pero de una manera diferente, además de ser auxiliar en la localización del punto de pliegue.

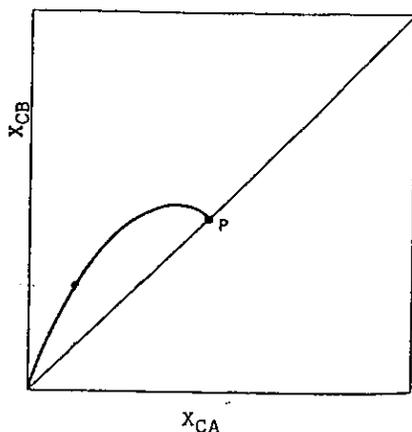


Figura 1.4.5. Curva de distribución típica.

1.4.4. EL COEFICIENTE DE REPARTO.

El coeficiente de reparto K_c , del componente C en un sistema de dos fases, es la relación de concentraciones de este componente en las dos fases, por lo que también se le llama coeficiente de distribución.

En el presente trabajo se convendrá al coeficiente de reparto del componente C, como la relación de la fase rica en disolvente entre la fase rica en diluyente.

$$K_c = \text{Conc. de C fase rica en éter} / \text{conc. de C fase rica en agua} \quad (1.6)$$

El coeficiente de reparto en un sistema ternario, generalmente no es constante y su valor depende de la composición de las fases.⁵⁶ Al coexistir dos fases, uno de los componentes se puede distribuir de tal manera que, al variar la concentración de dicho componente, su coeficiente de reparto cambia de ser menor que la unidad a ser mayor que la unidad. Este fenómeno es conocido como solutropía y

la línea de unión que corresponde al coeficiente de distribución con valor igual a la unidad es llamada solutrópica (ver figura 1.4.6.).

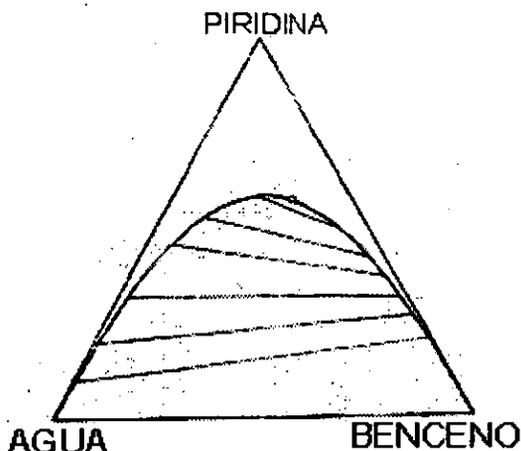


Figura 1.4.6. Sistema ternario que presenta solutrópia.

Un alto valor de K_c asegura una mejor separación que un valor bajo, cuando el valor de K_c está dado por la ecuación 1.6.

Obsérvese que en estos sistemas las líneas de interconexión cerca de la línea base están inclinadas en una dirección, y en concentraciones más altas de soluto, las líneas de interconexión están inclinadas en la otra dirección, como se puede ver en la figura 1.4.6. y la línea solutrópica es paralela a la línea base. A estos sistemas se les llama solutrópicos, los sistemas solutrópicos en realidad no son raros. Los sistemas solutrópicos son encontrados usualmente para sistemas del tipo 1 (tipo mordida, como la mostrada en la figura 1.4.6.).

1.4.5. TRATAMIENTO EMPIRICO DE DATOS.

Aunque K_c a bajas concentraciones de soluto se puede considerar aproximadamente constante, a altas concentraciones de soluto esta consideración es totalmente errónea. La variación de K_c puede atribuirse, al menos en parte al cambio en la solubilidad mutua de A y B (ver figura 1.4.3.) al aumentar la concentración de C y con esta idea se han elaborado varios tratamientos empíricos de los datos de equilibrio.³⁴ Por consiguiente, algunos de estos métodos ponen en primer plano la distribución en equilibrio de las sustancias A y B en vez de la de C.

Antes de continuar es importante aclarar que X_A , X_B y X_C (ver figura 1.4.7) representan a las concentraciones de A, B y C, respectivamente, en cualquier punto sobre la curva binodal, mientras que X_{CA} , X_{CB} , X_{AA} y X_{BB} , representan respectivamente las composiciones de: el componente C en la fase rica en A, el componente C en la fase rica en B, el componente A en la fase rica en A y el componente B en la fase rica en B.

1.4.5.1. El método de Bachman consiste en que los equilibrios en sistemas del tipo 1 pueden describirse frecuentemente por la expresión relativamente sencilla.

$$X_{BB} = r + b(X_{BB} / X_{AA}) \quad (1.7)$$

Donde r y b son constantes. Esto indica que una gráfica de X_{BB} en función de X_{BB}/X_{AA} en coordenadas aritméticas dará una línea recta.

1.4.5.2. El método de Othmer y Tobías consiste en una gráfica de valores conjugados de $(1-X_{AA}) / X_{AA}$ en función de $(1-X_{BB})/X_{BB}$, en coordenadas doble logarítmicas da líneas rectas, útiles para interpolación y extrapolación.³⁵

Los métodos anteriores adolecen principalmente del hecho de que en las coordenadas no se indica la concentración de C, el componente distribuido.

1.4.5.3. El método de Hand consiste en una gráfica doble logarítmica de X_{CA}/X_{AA} en función de X_{CB}/X_{BB} , en el equilibrio, que incluya la concentración de C en las coordenadas, es de ordinario rectilínea. Las líneas rectas pueden representarse por ecuaciones de la forma:

$$X_{CB}/X_{BB} = k (X_{CA}/X_{AA})^r \quad (1.8)$$

Se ha ideado un método sencillo para localizar el punto de pliegue con este método. Si en la misma gráfica de los datos de líneas de unión se traza la gráfica de la curva binodal como X_C/X_B en función de X_C/X_A , se obtiene una sola curva de dos ramas, una de las cuales representa la capa rica en A y la otra capa rica en B (ver figura 1.4.7.). En el punto de pliegue, desaparece la distinción entre las fases rica en A y rica en B, por consiguiente:

$$(X_{CB}/X_{BB})_p = (X_C/X_B)_p \quad (1.9)$$

$$(X_{CA}/X_{AA})_p = (X_C/X_A)_p \quad (1.10)$$

En donde el subíndice p denota que esas composiciones corresponden al punto de pliegue. Como el punto de pliegue representa una línea de interconexión límite, las coordenadas $(X_{CA}/X_{AA})_p$ y $(X_{CB}/X_{BB})_p$ han de caer simultáneamente en la curva binodal. Por lo tanto, la extrapolación de la correlación de líneas de interconexión, como una línea recta, hasta su intersección con la curva binodal, situará el punto de pliegue.³⁶

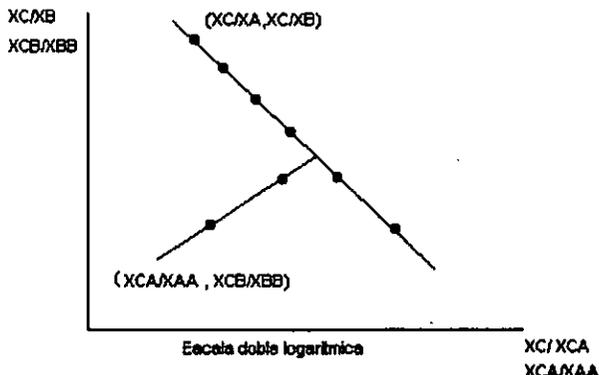


Figura 1.4.7. Cálculo del punto de pliegue por el método de Hand.

1.5 REGLA DE SCHREINEMAKERS.

Para el caso de un disolvente que presenta tres fases, se trata de evitar la aparición de la tercera fase con la adición de un diluyente adicional,³⁷⁻³⁹ pero aun con la presencia de tres fases definitivamente se tendrá que ajustar a la regla de Schreinemakers.

La regla de Schreinemakers se aplica a las esquinas de un triángulo interno mostrando 3 fases en equilibrio, ya sea que se presente una fase sólida, una líquida o ambas. La regla es ilustrada en la figura 1.5.1 y 1.5.2. y su explicación es la siguiente:

Del arreglo mostrado en la figura 1.5.1. las intersecciones a, b y c son posibles y las d, e y f de la figura 1.5.2. son imposibles. Las tangentes de las 2 curvas de solubilidad en sus intersecciones deben ambas yacer dentro o fuera del área isotérmicamente invariante (zona de tres fases), no puede estar una dentro y otra fuera.

"Esto es independiente de la naturaleza de las fases involucradas, sea sólido o líquido o si son componentes puros o soluciones. En la

figura 1.5.1. en el punto a se puede ver que las dos tangentes se proyectan al interior de la zona de 3 fases, mientras que en b y c el par de tangentes están fuera de la zona de 3 fases. Por otro lado, en la figura 1.5.2., los puntos d y f se comportan de diferente manera y esto viola la regla de Schreinemakers y esto en el sentido de que en un líquido binario, por ejemplo, las fugacidades de los 2 componentes deben desviarse de la idealidad en la misma dirección."⁴⁰

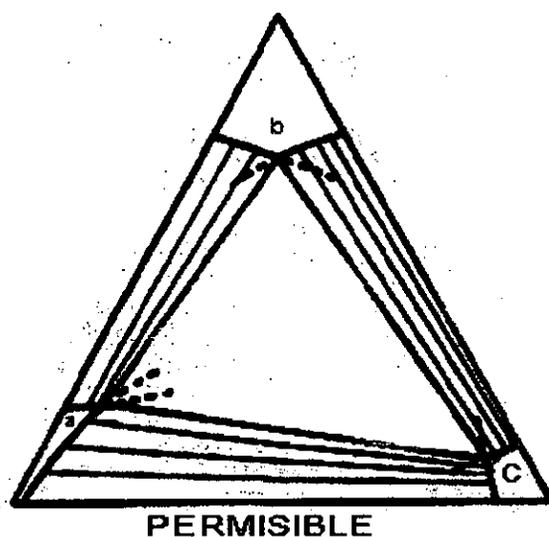


Figura 1.5.1. Gráfica ternaria hipotética para ilustrar las intersecciones permisibles de las fronteras de fases de acuerdo a la regla de Schreinemakers.

Otra parte de la regla de Schreinemakers es que las curvas de solubilidades concurrentes a un punto no deben formar un ángulo mayor a 180° , por lo cual el punto e de la fig. 1.5.2. tampoco es admisible.

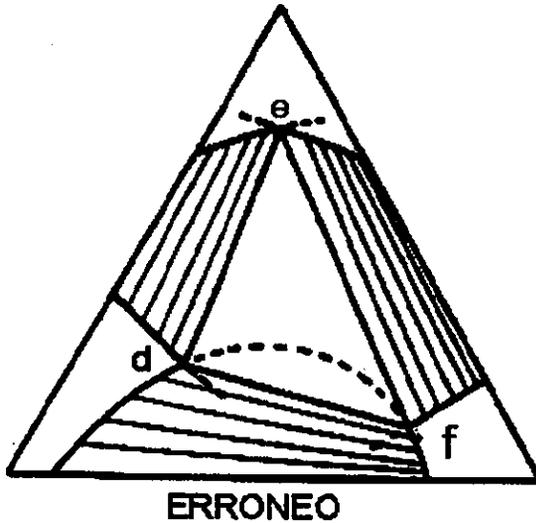


Figura 1.5.2. Gráfica ternaria hipotética para ilustrar intersecciones erróneas de las fronteras de fases.

Es curioso que en muchos artículos y libros donde se reportan diagramas ternarios que muestran la presencia de una zona de tres fases, no se observa el cumplimiento de esta regla.^{41,42}

La regla de Schreinemakers necesariamente será violada cuando 2 curvas binodales convexas se ponen en contacto en puntos diferentes a los del punto de pliegue (plait point) como se muestra en la figura 1.5.3.

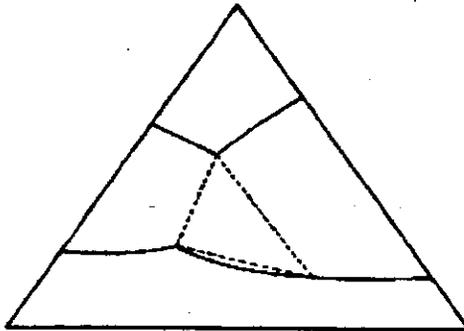


Figura 1.5.3. Gráfica errónea mostrada en varios libros de fisicoquímica.

La importancia de la regla de Schreinemakers se puede explicar por la comparación de las figuras 1.5.4. y 1.5.5. En la primera, las prolongaciones de EJ y DH están necesariamente en el triángulo de la zona de 3 fases, HIJ, mientras que las prolongaciones de PJ y FH están necesariamente fuera de la zona de 3 fases, lo que es una clara violación a la regla de Schreinemakers. En el sistema real de la figura 1.5.5., las prolongaciones correspondientes son todas externas en consistencia con la regla de Schreinemakers.

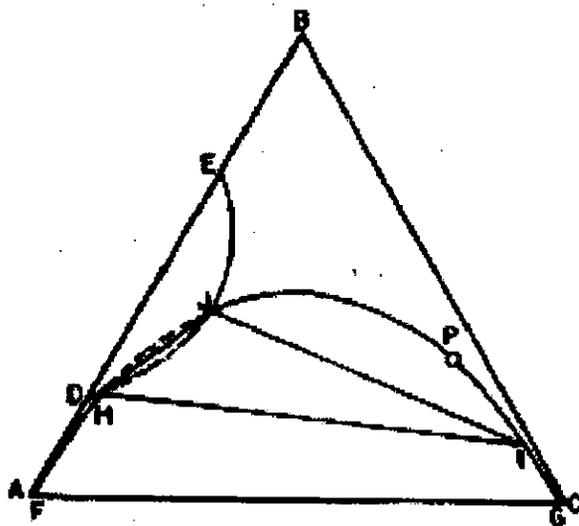


Figura 1.5.4. Gráfica esquemática (y errónea) que muestra el contacto de dos curvas binodales.

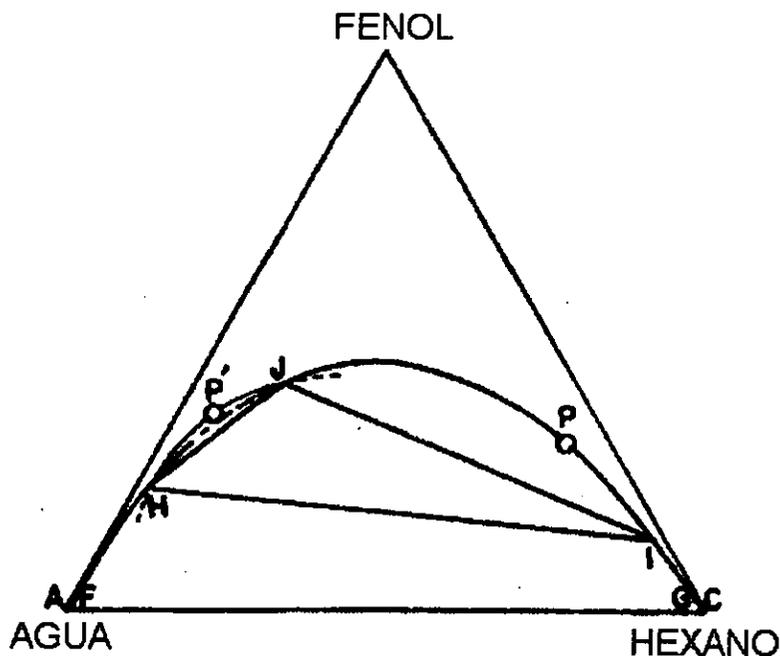


Figura 1.5.5. Sistema real agua - fenol - n - hexano mostrando una pequeña erupción de una nueva curva binodal desde el interior de otra curva binodal.

1.6 REGLA DE LAS FASES.

Por mucho tiempo se ha sabido que si el agua es colocada en un recipiente cerrado, completamente lleno de agua, y que si se aumenta la temperatura, se generará vapor y aumentará la presión. Así cuando el agua es colocada en el barómetro de torricelli, el mercurio es despresurizado y la cantidad de presión aumenta cuando aumenta la temperatura. Pero, aunque la presión del vapor se incrementa cuando la temperatura aumenta, su valor a una temperatura dada es constante, no importa si la cantidad de agua presente o el volumen del vapor es grande o pequeña; y si la presión en el vapor es alterada mientras la temperatura se mantiene constante, el agua o el vapor finalmente desaparecerán.

Por lo tanto, a una temperatura dada y en ciertos límites, el agua y el vapor pueden existir permanentemente en contacto, o como comúnmente se dice, estar en equilibrio solamente cuando la presión tiene un cierto valor definido. De la misma manera se aplica a la presión del vapor a una temperatura fija. Este comportamiento también se cumple en el caso de alcoholes, éteres, benceno y otros líquidos puros.

Es normal preguntarnos ¿Esto se cumple para todos los líquidos? ¿Es válida por ejemplo en el caso de soluciones?

Podemos encontrar la respuesta a estas cuestiones estudiando el comportamiento de una solución, digamos una solución de sal común en agua, colocándola en el barómetro de Torricelli. En este caso, también se observa que la presión de vapor se incrementa cuando la temperatura se incrementa, pero la presión ya no es independiente del volumen específico, si se incrementa el volumen específico, la presión disminuye lentamente. Sin embargo, si sal sólida está presente y en contacto con la solución, entonces la presión otra vez se vuelve constante a una temperatura dada, aún cuando el volumen del vapor es alterado.

Como vemos las soluciones no se comportan de la misma manera que los líquidos puros.

Mas aún, disminuyendo la temperatura del agua, se llega a un punto en el cual empieza a aparecer hielo, y si se empieza a adicionar o retirar calor del sistema, no habrá cambio en la temperatura o presión del vapor hasta que el hielo o el agua hayan desaparecido. Por lo tanto, agua, hielo y vapor pueden estar en equilibrio (los tres) a una temperatura y presión bien definidas.

Entonces vemos que en el caso de algunos sistemas, 2 (en otros solamente una) de las variables independientes (temperatura, presión, concentración) pueden ser alteradas sin destruir la

naturaleza del sistema, mientras que en otros sistemas estas variables tienen todas ellas valores fijos y definidos.

Definiremos los grados de libertad de un sistema como el número de factores variables (temperatura, presión y concentración de los componentes) que deben ser arbitrariamente fijados o establecidos para que la condición del sistema pueda estar perfectamente definida.

Por lo tanto, de las experimentaciones anteriormente mencionadas vemos que describiremos un gas o vapor teniendo 2 grados de libertad. El sistema líquido - vapor teniendo solamente uno, y el sistema sólido - líquido - vapor , sin grados de libertad.

La regla de las fases de Gibbs, la cual define la condición de equilibrio por medio de la relación entre el número de fases coexistentes y componentes, puede ser establecida como sigue:

Un sistema consistente de C componentes puede existir en C + 2 fases solamente cuando la temperatura, la presión total del sistema y la concentración de cada fase han sido fijadas en valores definidos, y ninguna de las variables es arbitraria; si hay C componentes en C + 1 fases, solamente uno de los factores puede ser fijado arbitrariamente, y si hay solamente C fases con C componentes, solo 2 de las variables pueden ser fijadas arbitrariamente.⁴³

Esta regla puede ser convenientemente resumida en la forma de la ecuación:

$$F=C - P + 2 \quad \quad \quad (1.11)$$

Donde:

F= Grados de libertad.

C= El número de los componentes del sistema.

P = El número de fases.

De la ecuación anterior puede ser visto que a mayor número de fases, menor serán los grados de libertad, para un número fijo de componentes. Con el incremento en el número de fases, la condición del sistema se vuelve más definido y menos variable.

Para el sistema el cual estamos estudiando (Agua - Acido fosfórico - éter diisopropílico) se tienen los siguientes grados de libertad, para el caso de dos fases:

$$P = 2$$

$$C = 3$$

$$F = C - P + 2 = 3 - 2 + 2 = 3$$

Que para este sistema serán P y T y una composición.

Para el caso de 3 fases, en nuestro sistema se obtiene:

$$P = 3$$

$$C = 3$$

$$F = C - P + 2 = 3 - 3 + 2 = 2$$

Que sólo dejan a la T y P como grados de libertad. Entonces para este sistema, si se presenta una zona de 3 fases sólo habrá dos grados de libertad en esa zona de tres fases, y por lo tanto a Temperatura y Presión fijadas, las composiciones de este sistema con 3 fases quedarán completamente definidas.

CAPITULO II

EXPERIMENTACION

2.1. REACTIVOS UTILIZADOS.

Los reactivos utilizados para el presente trabajo fueron:

Para la realización de las extracciones:

Acido ortofosfórico al 89% (No. cat. Merck 100564), contenido real de ácido fosfórico es de 88.53%.

Agua deionizada.

Eter diisopropílico (No. cat. Merck 100867), con contenido mínimo de 99%.

FePO₄ (Sigma F1523).

Para los análisis cuantitativos:

NaOH en perlas.

Reactivo de Karl Fisher.

2.2. METODO USADO.

De los métodos existentes para determinar la forma de la curva binodal en un diagrama ternario, los que se usan son los siguientes:

- a) El método de análisis de fases en equilibrio.
- b) El método de titulación.
- c) El método de construcción.

2.2.1. EL METODO DE ANALISIS DE FASES EN EQUILIBRIO.

El principio de este método consiste en que cualquier sistema heterogéneo puede ser separado en las fases que coexisten, después de lo cual estas fases son analizadas por separado. El análisis revela la composición de las fases y por consiguiente su localización en el diagrama ternario.⁴⁴

Las técnicas experimentales para hacer uso de este método, son variadas y dependen del sistema que se vaya a trabajar. Las técnicas analíticas empleadas, varían también de acuerdo al sistema que se estudie. Estas técnicas pueden estar basadas en información obtenida con anterioridad; como por ejemplo una propiedad física (coeficiente de difracción, densidad) de la mezcla binaria diluyente - soluto, o bien dos propiedades físicas que determinan directamente la composición de la fase ternaria. Además, existen muchas formas de la química analítica moderna para determinar la composición de mezclas ternarias, por ejemplo, análisis de ultravioleta e infrarrojo, espectroscopia de masas, cromatografía de gases y líquidos, RMN, etc.

2.2.2. EL METODO DE TITULACION.

Este método consiste esencialmente en la determinación de la curva de solubilidad por titulación, al preparar mezclas binarias (por ejemplo, diluyente - solvente) y alcanzar la saturación al agregar el tercer componente; conocidas las cantidades de las tres sustancias, se calculan las composiciones de las mezclas saturadas. La información que provee el método es solo la forma de la curva binodal, por lo que para determinar la posición de las líneas de interconexión es necesario recurrir a otra técnica. Esta puede consistir en determinar una propiedad física de las mezclas saturadas y representarla gráficamente contra la concentración de dos de los componentes que integran la mezcla ternaria (por ejemplo, contra el par diluyente - solvente). En una etapa posterior se preparan mezclas ternarias que correspondan a la zona heterogénea y, después de que hayan alcanzado el equilibrio, se separan en las dos fases formadas para determinarles la propiedad física seleccionada, y con el auxilio de la gráfica elaborada con anterioridad ese conoce la composición y por ende los puntos extremos de las líneas de unión.

2.2.3. EL METODO DE CONSTRUCCION.

Este método requiere de la medición de al menos dos propiedades físicas de cada fase (para formar un sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas); está basado en la selección de propiedades que puedan ser asumidas como propiedades físicas aditivas para el sistema a tratar. Estas propiedades se determinan inicialmente a los componentes puros y a los sistemas binarios y posteriormente a las fases coexistentes en una mezcla heterogénea. Desviaciones de las propiedades físicas y de su aditividad, pueden conducir a considerable error y su precisión puede ser comprobada por:

- a) La posición de la composición de la mezcla heterogénea con respecto a la línea de unión de ese sistema.
- b) El balance de masa.

2.3. METODOS ANALITICOS.

Para el presente trabajo se utilizó el método de análisis de fases en equilibrio, para el cual se determinaron las siguientes composiciones: Para la fase acuosa se determinaron las concentraciones de ácido y de agua, mientras que para las fases orgánicas se determinaron concentraciones de ácido y de éter.

Para la determinación de Fe^{3+} se utilizó el método de emisión de plasma.

2.3.1. TITULACION ACIDIMETRICA.

El contenido de ácido fosfórico se determinó por medio de la titulación acidimétrica, que consiste básicamente del siguiente procedimiento.

En un vaso de precipitado de 400 ml se adiciona una masa de muestra de 5 gr, se adicionan 100 ml de agua destilada y se hierve la

mezcla, se permite evaporar por 10 minutos para eliminar el contenido de éter, se enfría y se adiciona agua hasta llegar a un volumen aproximado de 100 ml, se ajusta el pH con una solución concentrada de NaOH hasta un valor de 4.3 y se titula con NaOH 1N hasta un pH de 8.8 (esto se hace con ayuda de un potenciómetro) y se aplica la siguiente formula.

$$X_C = 0.1028486 * V * N / P$$

En donde:

X_C = Fracción masa de H_3PO_4 en la muestra.

V = Volumen (ml) gastado en la valoración desde pH 4.3 hasta 8.8

N = Normalidad de la solución de NaOH utilizada para la valoración desde pH 4.3 hasta pH 8.8.

P = Peso de la muestra en gramos.

2.3.2. METODO DE KARL FISCHER.

Para este método se utilizó un titulador automático de Karl Fisher Orion F8, se permite al equipo llegar al punto de vire en el matraz y neutralizar toda la humedad, se Calibra el equipo con 25 microlitros de agua destilada y se titula con reactivo hasta que llegue al punto de vire, se adicionan 50 microlitros de muestra, se registra previamente su peso y se alimentan los datos en el equipo se titula con reactivo hasta llegar al punto de vire y se registra el contenido de agua.

2.3.3. RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR.

La espectroscopia por resonancia magnética nuclear (RMN) es una técnica la cual registra las transiciones entre los niveles de energía de núcleos magnéticos en un campo magnético externo. La espectroscopia de RMN involucra la absorción de la energía de radiación electromagnética en la región de radio - frecuencia por una muestra colocada en un campo magnético externo.⁴⁵ La adsorción es una función de las propiedades magnéticas de algunos núcleos

atómicos en la molécula. Una gráfica de la absorción de energía de radio - frecuencia contra el campo magnético externo da un espectro de RMN.

Para un átomo, el espectro de resonancia magnética dependerá de su ambiente químico, esto es, un protón en un grupo funcional tiene un espectro de resonancia magnética diferente del de otro grupo funcional, y la magnitud de este espectro será proporcional a la cantidad de átomos presentes en la muestra, por lo que una integración del espectro será proporcional a las moles de ese protón presentes en la muestra.⁴⁶

Para nuestro sistema se utilizó como referencia una cantidad conocida de metanol que se adicionó a cada muestra, para que, en base a la cantidad conocida de metanol, calcular la cantidad de éter presente en la muestra por medio de la relación obtenida del espectro de RMN, esto se debe a que los espectros del ácido fosfórico y del agua se enciman, lo que dificulta su lectura, este fenómeno se presenta aún con la presencia del metanol.

En el apéndice se encuentran todos los espectros de RMN realizados en este trabajo.

En el espectro se puede observar tres picos, el primero en forma de una triada, aproximadamente a 3.6 ppm, representa al hidrógeno unido al carbono terciario del éter isopropílico, el segundo pico (aproximadamente a 3.1 ppm) representa al hidrógeno del metanol unido al carbono primario y el tercer pico, en forma de una diada, (aproximadamente a 0.8 ppm) representa al hidrógeno unido al carbono primario del éter diisopropílico, estos datos fueron obtenidos de la literatura[†].

[†] The Aldrich Library of NMR Spectra; Edition II, Volume I; Charles J. Pochert; Aldrich Chemical Company, Inc.; pp. 173-D and 101-A; U.S.A.; 1983.

La suma de las dos contribuciones del éter diisopropílico (3.6 y 0.8 ppm) es el 100% del éter.

2.4. DETERMINACION DEL TIEMPO PARA ALCANZAR EL EQUILIBRIO.

En el presente trabajo se consideró que la separación de fases se alcanza cuando las dos fases son cristalinas (no hay turbidez), por tal motivo se realizó una extracción con la composición global de 33.33 % de cada componente y se encontró que el tiempo en el que se alcanzó la temperatura de estudio fue de 15 minutos y el tiempo en el que las fases se separaron completamente fue de 1 hora, por tal motivo se estableció que los tiempos de mezclado y de separación son de 1 y 2 horas respectivamente.

2.5 EQUIPO USADO.

El equipo usado consiste de un tanque de mezclado de vidrio y enchaquetado para mantener el control de la temperatura del tanque, a través del enchaquetado se hace pasar anticongelante como fluido de control de temperatura, el anticongelante se envía a un baño de temperatura constante, el cual controla la temperatura del sistema, en la figura 2.5.1. se puede apreciar un esquema de aparato usado.

El tanque de mezclado cuenta con una propela conectada a un motor para mantener la agitación, así como un termómetro para corroborar la temperatura del sistema, el sistema se encuentra cerrado (el cerrado no es hermético debido a que el agitador se encuentra unido al motor) para evitar en la medida de lo posible la evaporación del éter.⁴⁷

La tapa del tanque de mezclado cuenta con una boquilla para poder tomar muestras después de alcanzado el equilibrio.

Las muestras se toman con una jeringa de 20 ml, con el cuidado de no mezclar las dos fases ya separadas.

Después de tomadas las muestras, se almacenan y se etiquetan para su análisis.

El remanente se separa en un embudo de separación para su disposición.

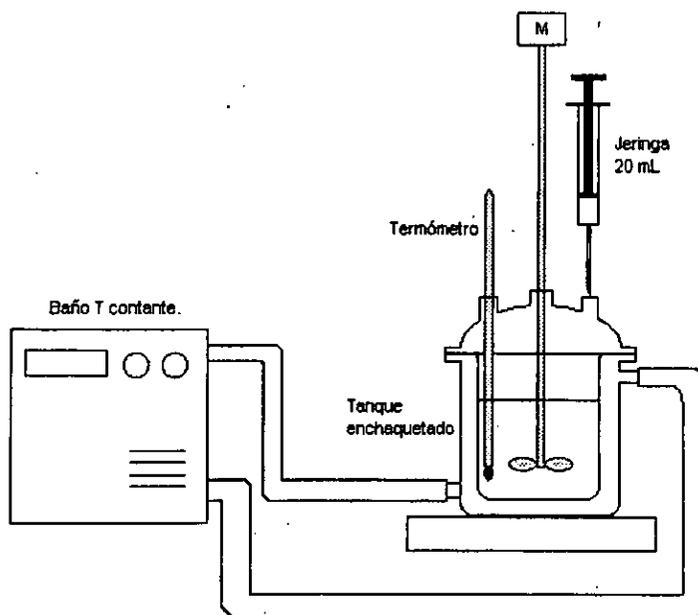


Figura 2.5.1. Aparato usado para la determinación del equilibrio líquido - líquido.

2.6. PROCEDIMIENTO.

1.- Se acondicionó el baño a temperatura constante para que el anticongelante alcanzara la temperatura deseada, ya alcanzada la temperatura deseada se prendió la bomba del baño a temperatura

constante y se hizo circular anticongelante por el enchaquetado del tanque.

2.- Se preparó una muestra de concentración conocida y se introdujo en el tanque de mezclado. La muestra se pesó en un solo vaso de precipitado para evitar pérdidas de reactivo. El orden en que se pesaron los reactivos fueron los siguientes:

- a) Acido fosfórico.
- b) Agua.
- c) Eter diisopropílico.

Se adicionó el éter al último para evitar pérdidas por evaporación; ya que se adicionaron los tres componentes se cerró el tanque, asegurándose de que el termómetro se encontrara sumergido en el líquido, se inició la agitación (se observó un incremento de temperatura) y se esperó hasta que se alcanzó la temperatura deseada y se dejó en agitación hasta cumplir la hora.

3.- Después se detuvo la agitación y se permitió que se separaran las fases existentes, en algunas se presentaron tres fases (el tanque se mantuvo cerrado), esto se notó cuando ambas fases estuvieron completamente cristalinas, este periodo de separación fue de dos horas como mínimo, durante este periodo el control de temperatura por medio del baño se mantuvo.

4.- Con ayuda de la jeringa de 20 ml, se obtuvieron 100 ml de cada fase y se etiquetaron para su posterior análisis.

5.- Se desechó el remanente del tanque de mezclado y se enjuagó con agua destilada.

6.- A las muestras generadas se les determinó el contenido de H_3PO_4 .

A las muestras de fase acuosa se les determinó el contenido de éter.

A las muestras de fase orgánica pesada y ligera se les determinó el contenido de agua.

A las muestras que contienen $FePO_4$ se les determinó el contenido de Fe^{3+} .

7.- Coeficiente de distribución de Fe^{3+} . Para esta parte se realizaron extracciones con un ácido contaminado con 3000 ppm de Fe^{3+} como tal (se utilizaron 8 g de $FePO_4$ en 1 kg. de solución) a $20^\circ C$, y así poder estudiar su distribución en el sistema.⁴⁸⁻⁵⁰

CAPITULO III

RESULTADOS

Los datos que se utilizan para la construcción del diagrama ternario, se obtienen por medio de las pruebas analíticas para determinar el contenido de agua, ácido fosfórico y éter, estas pruebas analíticas ya se mencionaron en el capítulo anterior y los resultados de estas pruebas se mencionan en este capítulo.

Para una mejor comprensión de los resultados obtenidos, es necesario aclarar la nomenclatura usada para cada muestra y la nomenclatura usada fue la siguiente:

Las primeras letras indicarán que tipo de fase se trata, fase acuosa, fase orgánica pesada o fase orgánica ligera.

FA = Fase acuosa

FOL = Fase orgánica ligera.

FOP = Fase orgánica pesada.

Después de estas letras se escribirá un número que indica el orden consecutivo de experimentación.

De este modo FA-1 y FOL-1 son obtenidas del primer sistema en equilibrio para una temperatura dada, en algunos casos serán tres fases las presentes.

3.1 EQUILIBRIO LIQUIDO - LIQUIDO.

En la tabla 3.1 se muestran las composiciones en fracción masa de las mezclas alimentadas al tanque de mezclado para el equilibrio liquido - liquido a 0°C.

En ella se puede observar que la masa total alimentada al tanque de mezclado fue de 1 kilogramo aproximadamente. En la séptima columna se encuentran las cantidades alimentadas de ácido fosfórico al 88.53%.

Tabla 3.1. Composición en fracción masa y masas alimentadas a 0°C.

No.	Fracción masa			Masa alimentada (g)			Masa total.
	H2O	Eter	H3PO4	H2O	Eter	H3PO4	
1	0.4	0.45	0.15	380.54	450	169.49	1000.03
2	0.3	0.39	0.31	212.81	370	417.9	1000.71
3	0.12	0.54	0.34	75.96	540	384.08	1000.04
4	0.2	0.26	0.54	152.68	260	587.76	1000.44
5	0.14	0.38	0.48	77.89	380	542.19	1000.08
6	0.175	0.275	0.55	103.76	275	621.29	1000.05
7	0.165	0.235	0.6	87.28	235	677.73	1000.01
8	0.16	0.21	0.63	78.37	210	711.64	1000.01
9	0.15	0.17	0.58	61.88	170	768.18	1000.06
10	0.11	0.17	0.72	16.72	170	813.3	1000.02

En la tabla 3.2 se muestran los resultados obtenidos para el contenido de las fases en equilibrio a 0°C, en esta tabla se muestra también al coeficiente de reparto para cada experimentación; para este sistema el punto No. 3 está dentro de la zona de 3 fases, además se muestran las composiciones de la zona de 2 fases lateral para la cual sólo se determinó un solo punto debido a la dificultad para trabajar en esta zona ya que no se cuenta con ácido fosfórico puro sino una solución acuosa concentrada.

Como se puede ver en la tabla, el contenido de ácido es mayor en la fase acuosa que en la fase orgánica ligera, en toda la región heterogénea, por lo que las líneas de unión presentarán una pendiente negativa, lo que implicaría un coeficiente de reparto menor a la unidad.

Esto también se cumple para la zona de 3 fases, esto es para las 2 fases orgánicas (FOL y FOP) la composición de ácido fosfórico es menor que el de la fase acuosa.

Con respecto a la zona lateral de 2 fases, el contenido de ácido fosfórico para la fase orgánica pesada es mayor que el correspondiente al de la zona de 3 fases (33.52>31.53).

Tabla 3.2. Composición en el equilibrio a 0°C y coeficiente de reparto.

No.	Fase acuosa (FA)			Fase orgánica ligera (FOL)				
	H2O	Eter	H3PO4	H2O	Eter	H3PO4	Kc	
0	99.25	0.745	0	0.56	99.44	0	**	
1	70.82	0.6	28.58	0.25	99.36	0.39	0.0136	
2	47.82	0.74	51.44	0.31	98.93	0.76	0.0148	
3	32.17	1.13	66.7	1.6	88.87	9.53	0.1429	
4	31.85	1.53	67.02	6.57	53.74	39.69	0.5922	
5	30.75	1.06	68.19	8.43	49.05	42.52	0.6236	
6	28.93	1.82	69.25	8.6	45.92	45.48	0.6568	
7	25.55	2.76	71.69	8.9	40.76	50.34	0.7022	
8	22.08	4.1	73.82	8.95	37.23	53.82	0.7291	
9	21	4.26	74.74	9.68	34.74	55.58	0.7436	
10	19.04	5.13	75.83	9.42	32.28	58.3	0.7688	
Región de tres fases.								
Fase acuosa			Fase orgánica pesada.			fase orgánica ligera.		
H2O	Eter	H3PO4	H2O	Eter	H3PO4	H2O	Eter	H3PO4
32.17	1.13	66.7	6.69	61.78	31.53	1.6	88.87	9.53
Zona de dos fases lateral								
	H2O	Eter	H3PO4	H2O	Eter	H3PO4		
	4.99	61.49	33.52	1.33	91.96	6.71		

En la tabla 3.3 se muestran los logaritmos de las relaciones X_C/X_A y X_C/X_B así como X_{CA}/X_{AA} y X_{CB}/X_{BB} a 0°C, estos datos fueron los utilizados para construir la figura 3.2 que es auxiliar en la determinación del punto de pliegue según la sección 1.4.5.3. en dicha figura sólo se muestran los datos que se encuentran en la zona de 2 fases superior.

Tabla 3.3. Logaritmos de X_C/X_A y X_C/X_B así como X_{CA}/X_{AA} y X_{CB}/X_{BB} a 0°C

No.	Fase acuosa		Fase org ligera		Líneas de unión.	
	X_C/X_A	X_C/X_B	X_C/X_A	X_C/X_B	X_{CA}/X_{AA}	X_{CB}/X_{BB}
3	0.3166	1.771	0.6733	-0.2921	0.3166	-0.2921
4	0.3231	1.6415	0.7811	-0.1316	0.3231	-0.1316
5	0.3459	-1.808	0.7027	-0.062	0.3459	-0.062
6	0.3791	1.5803	0.7233	-0.0042	0.3791	-0.0042
7	0.4481	1.4145	0.7525	0.0917	0.4481	0.0917
8	0.5242	1.2554	0.7791	0.16	0.5242	0.16
9	0.5513	1.2441	0.759	0.2041	0.5513	0.2041
10	0.6002	1.1697	0.7916	0.2567	0.6002	0.2567

En la tabla 3.4 se muestran las composiciones en fracción masa de las mezclas alimentadas al tanque de mezclado para el equilibrio líquido – líquido a 10°C.

En este caso la masa total alimentada para cada muestra también fue de 1 kilogramo aproximadamente y las cantidades de la 7ª columna son de ácido al 88.53%.

No.	Fracción masa			Masa alimentada (g).			Masa total.
	H2O	Eter	H3PO4	H2O	Eter	H3PO4	
1	0.4	0.45	0.15	380.6	450	169.43	1000.03
2	0.25	0.37	0.38	200.71	370	429.49	1000.2
3	0.12	0.54	0.34	76.01	540.2	384.11	1000.32
4	0.175	0.275	0.55	103.72	275.3	621.24	1000.26
5	0.17	0.24	0.59	93.59	239.98	666.14	999.71
6	0.18	0.19	0.63	98.67	189.94	711.41	1000.02
7	0.17	0.15	0.68	81.9	150.01	768.23	1000.14
8	0.17	0.11	0.72	76.73	110.2	813.26	1000.19

En la tabla 3.5 se muestran los resultados obtenidos para el contenido de las fases en equilibrio a 10°C, en la tabla se puede ver el coeficiente de reparto para cada experimentación. Para este sistema a 10°C el punto No. 3 se encuentra en la zona de 3 fases, además se muestran las composiciones de la zona de 2 fases lateral. Como se puede ver el contenido de ácido fosfórico es mayor en la fase acuosa que en las orgánicas por lo que los Kc son menores a 1 en toda la región heterogénea.

En el caso de la zona de 3 fases, las 2 fases orgánicas tienen un contenido de ácido fosfórico menor al de la fase acuosa.

Para la zona lateral de 2 fases el contenido de ácido fosfórico para la fase orgánica pesada es ligeramente mayor que el correspondiente al de la zona de 3 fases (36.27 > 35.47).

Tabla 3.5. Composición en el equilibrio a 10°C y coeficiente de reparto.

No.	Fase acuosa (FA)			Fase orgánica ligera (FOL)				
	H2O	Eter	H3PO4		H2O	Eter	H3PO4	Kc
0	99.21	0.793	0		0.58	99.42	0	**
1	71.65	0.67	27.68		0.27	99.34	0.33	0.0119
2	40.08	1.08	58.84		0.36	98.88	0.45	0.0076
3	30.17	1.2	68.63		1.01	91.64	7.35	0.1071
4	28.83	1.86	69.31		7.98	48.66	43.36	0.6256
5	26.2	2.27	71.53		8.84	42.16	49	0.6850
6	25.17	2.73	72.1		9.41	38.92	51.67	0.7166
7	19.85	5.15	75		9.89	35.26	54.85	0.7313
8	18.9	5.51	75.59		10.4	31.87	57.73	0.7637
Región de tres fases.								
Fase acuosa			Fase orgánica pesada.			fase orgánica ligera.		
H2O	Eter	H3PO4	H2O	Eter	H3PO4	H2O	Eter	H3PO4
30.17	1.2	68.63	7.45	57.08	35.47	1.01	91.64	7.35
Zona de dos fases lateral								
	H2O	Eter	H3PO4	H2O	Eter	H3PO4		
	4.85	58.88	36.27	0.91	94.26	4.83		

En la tabla 3.6 se muestran los logaritmos de las relaciones X_C/X_A y X_C/X_B así como X_{CA}/X_{AA} y X_{CB}/X_{BB} a 10°C, estos datos fueron los utilizados para construir la figura 3.4 que es auxiliar en la determinación del punto de pliegue según la sección 1.4.5.3. en dicha figura sólo se muestran los datos que se encuentran en la zona de 2 fases superior.

Tabla 3.6. Logaritmos de X_C/X_A y X_C/X_B así como X_{CA}/X_{AA} y X_{CB}/X_{BB} a 10°C.

No.	Fase acuosa		Fase org ligera		Lineas de unión.	
	X_C/X_A	X_C/X_B	X_C/X_A	X_C/X_B	X_{CA}/X_{AA}	X_{CB}/X_{BB}
3	0.369	1.7573	0.6777	-0.2066	0.3569	-0.2066
4	0.3809	1.5713	0.7351	-0.0501	0.3809	-0.0501
5	0.4362	1.4985	0.7437	0.0653	0.4362	0.0653
6	0.457	1.4218	0.7396	0.1231	0.457	0.1231
7	0.5848	1.1648	0.744	0.1919	0.5848	0.1919
8	0.5997	1.1368	0.7444	0.258	0.5997	0.258

En la tabla 3.7 se muestran las composiciones en fracción masa de las mezclas alimentadas al tanque de mezclado para el equilibrio líquido – líquido a 20 °C.

En ella podemos observar que la masa total alimentada para cada muestra también fue de 1 kilogramo aproximadamente como en las experimentaciones a 0 y 10°C. También aquí las cantidades que se encuentran en la 7ª columna son de ácido al 88.53%.

Tabla 3.7. Composición en fracción masa y masas alimentadas a 20°C.

No.	Fracción masa			Masa alimentada (g).			Masa total.
	H2O	Eter	H3PO4	H2O	Eter	H3PO4	
1	0.4	0.45	0.15	380.58	450	169.47	1000.05
2	0.25	0.37	0.38	200.69	370	429.51	1000.2
3	0.22	0.26	0.52	152.63	260	587.35	999.98
4	0.175	0.275	0.55	103.71	275	621.4	1000.11
5	0.16	0.24	0.6	82.24	240	677.76	1000
6	0.16	0.2	0.64	77.81	200	722.87	1000.68
7	0.17	0.15	0.68	81.83	150	768.15	999.98
8	0.17	0.11	0.72	76.78	110	813.99	1000.77

En la tabla 3.8 se muestran los resultados obtenidos para el contenido de las fases en equilibrio a 20 °C, en la tabla se pueden ver los coeficientes de reparto para cada experimentación en la última columna de la tabla. Para el sistema a 20°C el punto No. 4 se encuentra en a zona de 3 fases, además se muestran las 3 composiciones correspondientes a la zona de 3 fases y las composiciones de la zona de 2 fases lateral. En la tabla se puede apreciar que el contenido de ácido es mayor en la fase acuosa que en la fase orgánica en la región heterogénea univariante (zona de 2 fases inferior y superior), por lo que los coeficientes de reparto son también menores a 1 en toda la región heterogénea. En el caso de la zona de 3 fases las 2 fases orgánicas tienen un contenido de ácido menor al de la fase acuosa.

Para la zona lateral de 2 fases el contenido de ácido para la fase orgánica pesada es menor que el correspondiente al de la zona de 3 fases (39.84<41.1), contrario a los casos anteriores.

Tabla 3.8. Composición en el equilibrio a 20°C y coeficiente de reparto.

No.	Fase acuosa (FA)			Fase orgánica ligera (FOL)				Kc
	H2O	Eter	H3PO4	H2O	Eter	H3PO4		
0	99.13	0.872	0	0.821	99.18	0	**	
1	71.98	0.42	27.6	0.69	99.08	0.23	0.0083	
2	39.62	0.35	60.03	0.87	98.71	0.42	0.0070	
3	28.21	1.8	69.99	0.93	97.94	3.1	0.0443	
4	26.89	2.55	70.61	0.96	93.5	5.54	0.0785	
5	24.74	2.88	72.38	8.75	42.85	48.4	0.6687	
6	22.71	4.17	73.12	9.69	38.58	51.73	0.7075	
7	20.88	5.14	73.98	10.14	36.76	53.1	0.7178	
8	18.84	6.32	74.84	10.2	33.51	56.29	0.7521	
Región de tres fases.								
Fase acuosa			Fase orgánica pesada.			fase orgánica ligera.		
H2O	Eter	H3PO4	H2O	Eter	H3PO4	H2O	Eter	H3PO4
26.89	2.55	70.61	7.18	51.72	41.1	0.96	93.5	5.54
Zona de dos fases lateral								
	H2O	Eter	H3PO4	H2O	Eter	H3PO4		
	4.41	55.75	39.84	0.94	95.09	3.97		

En la tabla 3.9 se muestran los logaritmos de las relaciones X_C/X_A y X_C/X_B así como X_{CA}/X_{AA} y X_{CB}/X_{BB} a 20°C, estos datos fueron los utilizados para construir la figura 3.6 que es auxiliar en la determinación del punto de pliegue según la sección 1.4.5.3. en dicha figura sólo se muestran los datos que se encuentran en la zona de 2 fases superior.

Tabla 3.9. Logaritmos de X_C/X_A , X_C/X_B , X_{CA}/X_{AA} y X_{CB}/X_{BB} a 20°C.

No.	Fase acuosa		Fase org ligera		Líneas de unión.	
	X_C/X_A	X_C/X_B	X_C/X_A	X_C/X_B	X_{CA}/X_{AA}	X_{CB}/X_{BB}
4	0.4193.	1.4423	0.7577	-0.0998	0.4193	-0.0998
5	0.4662	1.4002	0.7428	0.0529	0.4662	0.0529
6	0.5194	1.1855	0.7274	0.1274	0.5194	0.1274
7	0.5417	1.1906	0.7191	0.1597	0.5417	0.1597
8	0.599	1.0734	0.7418	0.2253	0.599	0.2253

En la tabla 3.10 se encuentra la relación de éter - metanol y pesos de las muestras de fases acuosas para las diferentes temperaturas de estudio.

Tabla 3.10. Contenido de éter en muestra de fase acuosa (FA).					
Contenido de éter en muestras de fase acuosa a 0°C por RMN (gr)					
No.	%mol metanol, lectura RMN	Peso muestra.	Peso metanol.	Peso éter.	% en peso, éter.
1	85.13	10.1840	0.1091	0.06074	0.60
2	82.33	10.1096	0.1099	0.07518	0.74
3	83.71	10.0390	0.1709	0.10601	1.06
4	68.84	10.0210	0.1060	0.15294	1.53
5	76.1	10.3462	0.1165	0.11662	1.13
6	63.65	10.0438	0.1004	0.18276	1.82
7	58.49	10.0353	0.1223	0.27666	2.76
8	43.91	10.7146	0.1078	0.43900	4.16
9	44.1	10.1156	0.1067	0.43111	4.26
10	39.3	10.3546	0.1079	0.53121	5.13
Contenido de éter en muestras de fase acuosa a 10°C por RMN (gr)					
1	57.70	5.1429	0.0435	0.1016	0.67
2	44.40	5.0316	0.0404	0.1612	1.08
3	46.19	5.0902	0.0485	0.1801	1.13
4	71.72	11.4254	0.1693	0.2128	1.86
5	56.59	10.2639	0.0955	0.2335	2.27
6	57.89	11.2539	0.1326	0.3074	2.73
7	40.39	5.0441	0.0553	0.2601	5.15
8	46.92	5.0068	0.0766	0.2762	5.51
Contenido de éter en muestras de fase acuosa a 20°C por RMN (gr)					
1	88.18	5.2623	0.0524	0.02239	0.42
2	88.25	5.5633	0.0387	0.01966	0.35
3	48.52	7.4915	0.0398	0.1346	1.78
4	53.95	5.5666	0.0521	0.14175	2.55
5	51.65	5.6261	0.0543	0.1620	2.88
6	48.98	5.8922	0.0741	0.2460	4.17
7	66.16	5.2347	0.1668	0.2690	5.14
8	77.62	5.6832	0.0648	0.3592	6.32

En el apéndice se encuentran los espectros de RMN para las fases acuosas, obtenidos para las diferentes muestras generadas del equilibrio líquido – líquido del presente estudio, con la relación molar dada en la base del espectro se conocen las cantidades presentes de cada componente.

En la tabla 3.11 se encuentran las composiciones en fracción masa de las mezclas alimentadas al tanque de mezclado para el equilibrio líquido – líquido a 20°C. pero esta vez el ácido utilizado contiene 3000 ppm de Fe^{3+} , este ácido fue preparado con FePO_4 (Sigma F1523).

Como puede verse la masa total alimentada para cada muestra también fue de 1 kilogramo aproximadamente, aquí solo se hicieron experimentaciones en la zona de 2 fases superior debido a que es la zona en donde hay una alta recuperación de ácido comparada con la zona de 2 fases inferior.

Tabla 3.11. Composición en % peso y masas alimentadas a 20°C. y 3000 ppm de Fe^{3+}

No.	Fracción masa			Masa alimentada (g).			Masa total.
	H2O	Eter	H3PO4	H2O	Eter	H3PO4	
1	0.12	0.54	0.34	75.95	540.75	384.09	1000.79
2	0.175	0.275	0.55	103.75	275.09	621.26	1000.1
3	0.18	0.19	0.63	99.64	189.14	711.44	1000.22
4	0.2	0.08	0.72	106.45	72.44	813.88	992.77

En la tabla 3.12 se encuentran los resultados obtenidos para el contenido de H_3PO_4 y Fe^{3+} de las fases en equilibrio a 20°C cuyo ácido contiene 3000 ppm de Fe^{3+} .

Como se puede ver que mientras los coeficientes de reparto para el ácido fosfórico son de un valor aproximadamente de 0.6, lo coeficientes de reparto para Fe^{3+} con de un valor aproximado de 0.02, esto propicia una selectividad mucho mayor a 1, aproximadamente de 31.

Esto quiere decir que el solvente es afín con el ácido fosfórico y muy poco con el Fe^{3+} , por lo tanto el éter diisopropílico puede ser usado para la purificación del ácido fosfórico vía húmeda.

No.	Fase acuosa (FA)		Fase orgánica ligera.			K Fe^{3+}	Selectividad
	H 3PO_4	Fe $^{3+}$	H 3PO_4	Fe $^{3+}$	Kc		
1	69.96	3817	6.62	5	0.5237	0.01127	46.49
2	69.8	3248	38.54	51.4	0.5521	0.01583	34.89
3	72.49	3325	49.61	79.7	0.6844	0.02397	28.55
4	76.68	2967	61.19	173.7	0.7980	0.05854	13.63
Región de tres fases.							
Fase acuosa.		Fase org. Pesada.		Fase org. Ligera.			
H 3PO_4	Fe $^{3+}$ (ppm)	H 3PO_4	Fe $^{3+}$ (ppm)	H 3PO_4	Fe $^{3+}$ (ppm)		
69.96	3817	36.64	43	6.62	5		

3.2 DIAGRAMAS TERNARIOS.

En las figuras 3.1 se muestra el diagrama ternario a 0°C para el sistema agua - ácido fosfórico - éter diisopropílico. En ella se puede apreciar una zona heterogénea de 3 fases (Dominio de coexistencia trifásica) enmarcada por el triángulo EFG, en la parte superior se encuentra una zona de 2 fases enmarcada por el lado EF del triángulo y la curva binodal EHF.

El punto H representa al punto de pliegue encontrado por el método de HAND de la sección 1.4.5.3. y cuya gráfica se encuentra en la figura 3.2, en esta figura se puede apreciar el punto de intersección de las 2 curvas (Binodal y líneas de unión), también marcado como el punto H.

El punto de pliegue encontrado a 0°C fue el siguiente:

Punto de pliegue a 0°C, en % peso.		
H $_2\text{O}$	Eter	H $_3\text{PO}_4$
10.69	19.64	69.67

En la figura 3.1 se aprecia además una zona de 2 fases lateral, cuyas líneas de unión son casi paralelas a la línea FG. También se parecía una zona de 2 fases inferior enmarcada por la base del diagrama ternario y la línea EG.

En esta zona de 2 fases la recuperación de ácido es realmente pobre, esto se puede ver con las dos líneas de unión que se encuentran dibujadas en esa zona.

En la misma figura también se puede apreciar que las tangentes de los puntos E y G se proyectan fuera de la zona de 3 fases y que las tangentes del punto F se proyectan al interior de la zona de 3 fases, cumpliendo así la regla de Schreinemakers.

En la figura 3.3. se muestra el diagrama ternario a 10°C para el sistema agua – ácido fosfórico éter diisopropílico. En el se puede ver nuevamente una zona de 3 fases enmarcada por el triángulo EFG, también hay 2 zonas de 2 fases, una superior y otra inferior, nuevamente la zona superior de 2 fases presenta una alta recuperación de ácido, al contrario de la zona inferior de 2 fases.

Se puede observar que las tangentes de los puntos E y G se proyectan hacia fuera de la zona de 3 fases mientras que las del punto F se proyectan hacia adentro de la zona de 3 fases, este diagrama también cumple la regla de Schreinemakers.

Nuevamente el punto H representa al punto de pliegue en la figura 3.4. En esta figura se puede apreciar el punto de intersección de las 2 curvas, marcado como el punto H.

El punto de pliegue encontrado a 10°C fué el siguiente:

Punto de pliegue a 10°C, en % peso.		
H ₂ O	Eter	H ₃ PO ₄
11.89	21.54	66.57

En la figura 3.5 se muestra el diagrama ternario a 20°C para el sistema agua – ácido fosfórico éter diisopropílico. Nuevamente aparece la zona de 3 fases y 3 zonas de 2 fases, el punto de pliegue encontrado a 20°C por medio de la figura 3.6 del método de HAND fue:

Punto de pliegue a 20°C, en % peso.		
H ₂ O	Eter	H ₃ PO ₄
12.79	23.84	63.37

De la figura 3.5, se puede observar que las tangentes de los puntos E y G se proyectan fuera de la zona de 3 fases, mientras que las tangentes del punto F se proyectan dentro de la zona de 3 fases, cumpliendo así la regla de Schreinemakers.

El punto H en la figura 3.6 representa la intersección de las 2 curvas, que es en realidad el punto de pliegue.

También al disminuir la temperatura la pendiente de la curva superior de la zona lateral de 2 fases, que contiene el punto F, tiende a aumentar, a 20 °C es negativa, a 10°C ligeramente mayor a cero y a 0°C francamente positiva, ligeramente mayor a 1.

Es de tomarse en cuenta que el área de la zona superior de 2 fases enmarcada por la curva binodal EHF tiende a disminuir al aumentar la temperatura, lo que indica un aumento en la solubilidad de las fases mutuamente saturadas, mientras que sucede lo contrario con al zona de 3 fases.

La fase acuosa representada por el punto F en los diagramas ternarios (figs. 3.1, 3.3, 3.5) tiende a aumentar su contenido de éter y ácido fosfórico al aumentar la Temperatura.

El éter diisopropílico presenta una desventaja, como se puede ver en los diagramas, el ácido a purificar tiene que tener una concentración de ácido fosfórico mayor o igual al de la fase acusa de la zona de tres fases (es decir $>67\%$ de H_3PO_4), si no se trabaja de esta manera no habría recuperación de ácido pues se estaría trabajando en la zona inferior de 2 fases.

También se encontró que las composiciones de ácido fosfórico de las fases orgánicas ligera y pesada se ajustan con la temperatura a una línea recta con buena precisión (coeficiente de correlación de 0,996 para fase orgánica ligera), lo que permitió encontrar la temperatura en la cual las dos composiciones de las fases orgánicas coinciden, que resultó ser a $-30\text{ }^\circ\text{C}$ y por lo tanto se espera que la zona de tres fases desaparezca.

Por medio de las figuras 3.2, 3.4 y 3.6 se puede observar que el ajuste de los datos experimentales es bueno y por lo tanto los diagramas de Hand pueden ser utilizados para la interpolación de las líneas de unión.

Diagrama ternario a 0°C ácido fosfórico-eter diisopropílico-agua

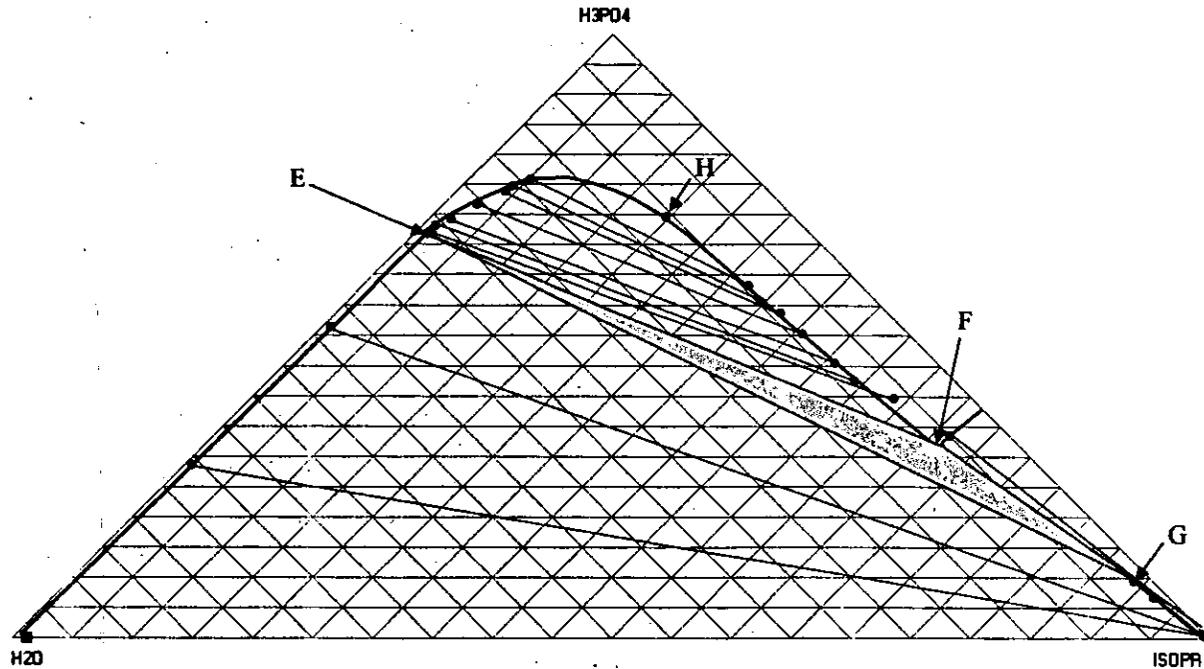


FIGURA 3.1 Diagrama ternario a 0°C, ácido fosfórico-eter diisopropílico-agua.

Figura 3.2 Grafica de logaritmos del sistema a 0 °C :

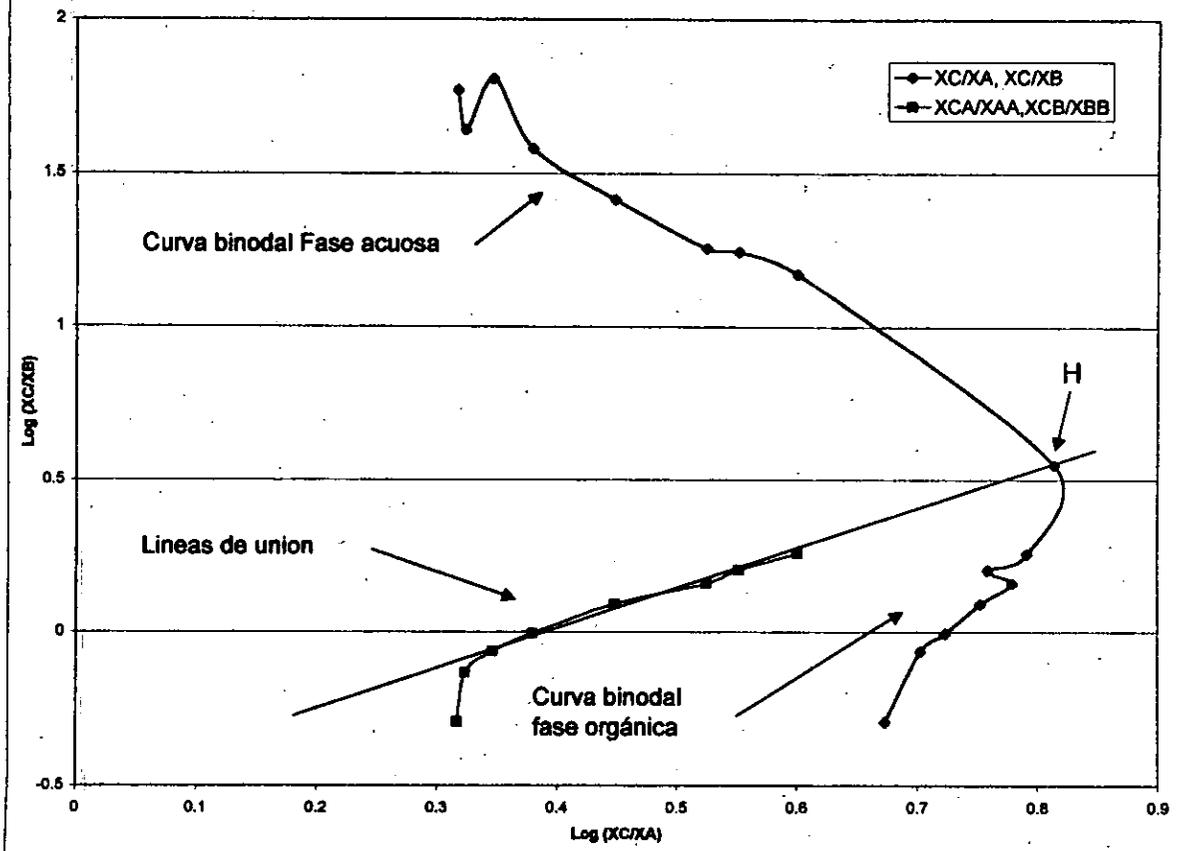


Diagrama ternario a 10°C ácido fosfórico-eter diisopropílico-agua

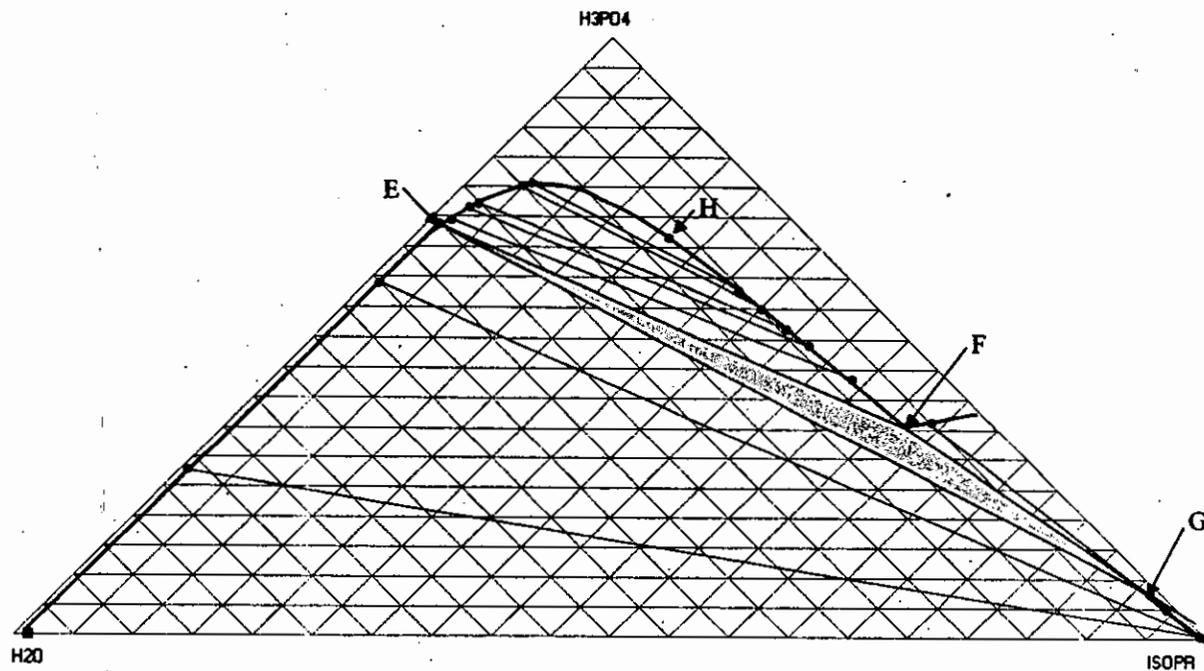


FIGURA 3.3 Diagrama ternario a 10°C, ácido fosfórico-eter diisopropílico-agua.

Figura 3.4 Grafica de logaritmos del sistema a 10 °C

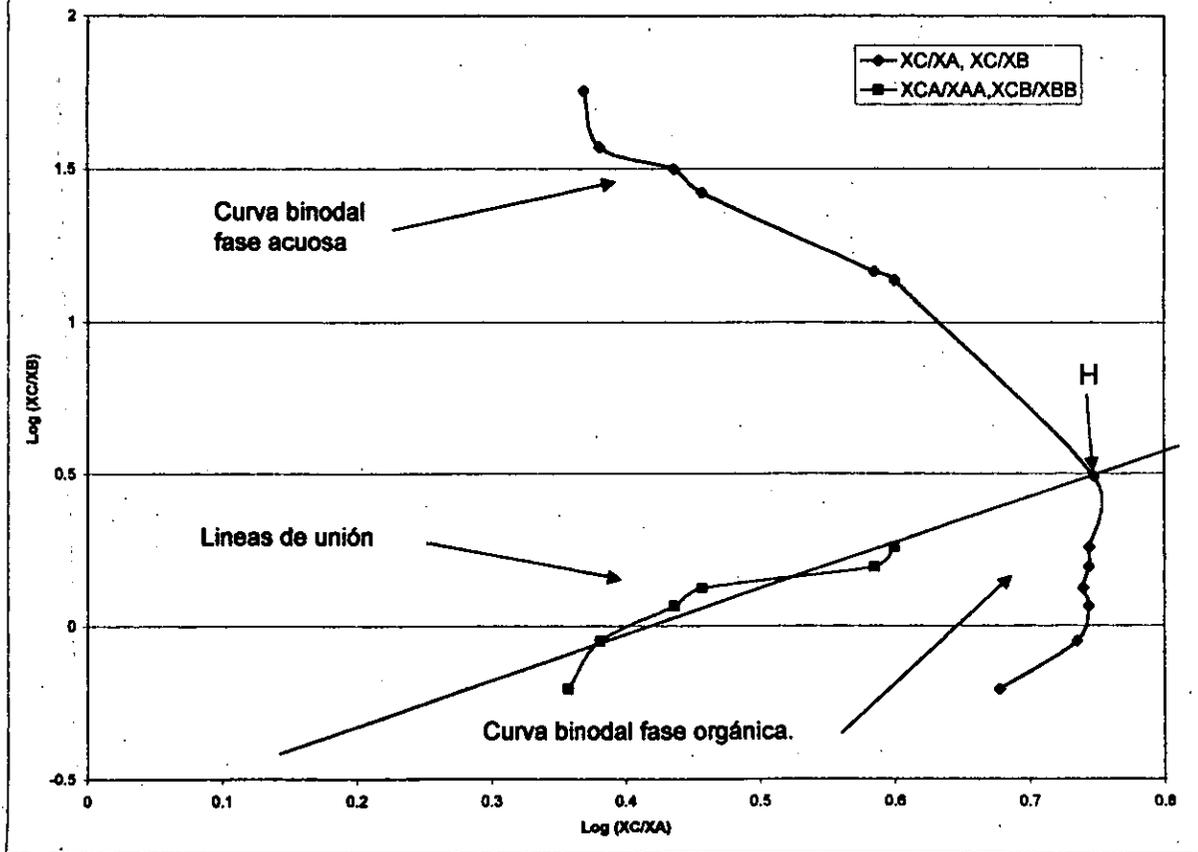


Diagrama ternario a 20°C ácido fosfórico-eter diisopropílico-agua

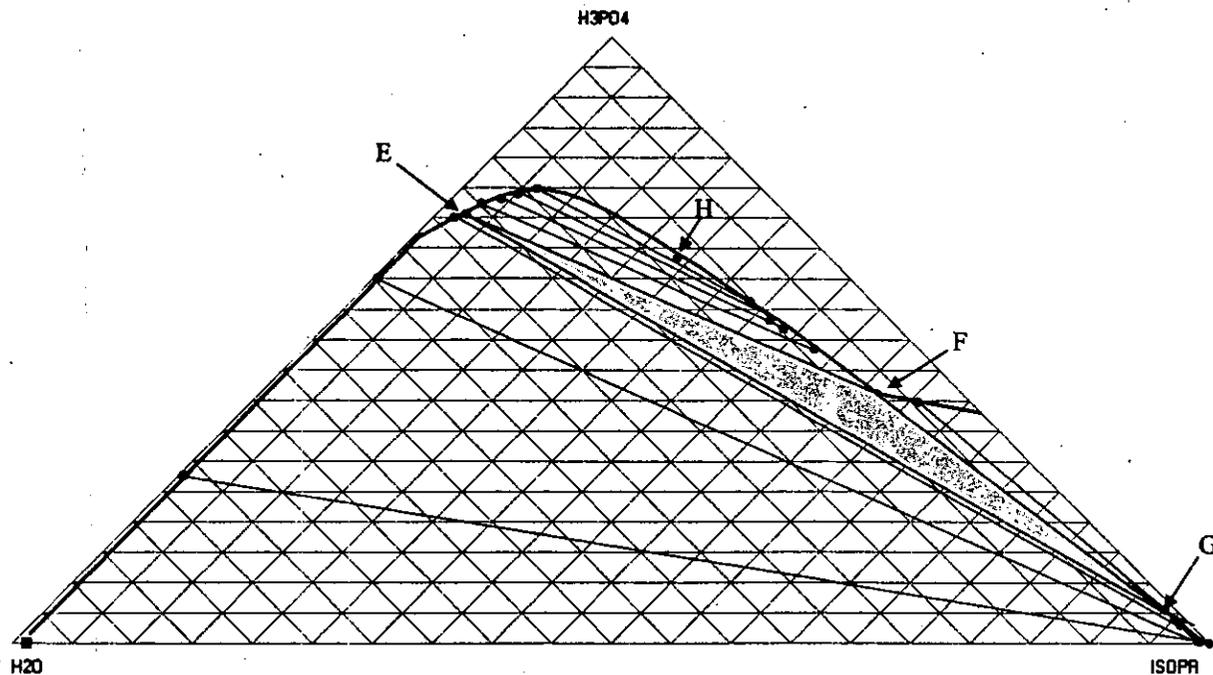
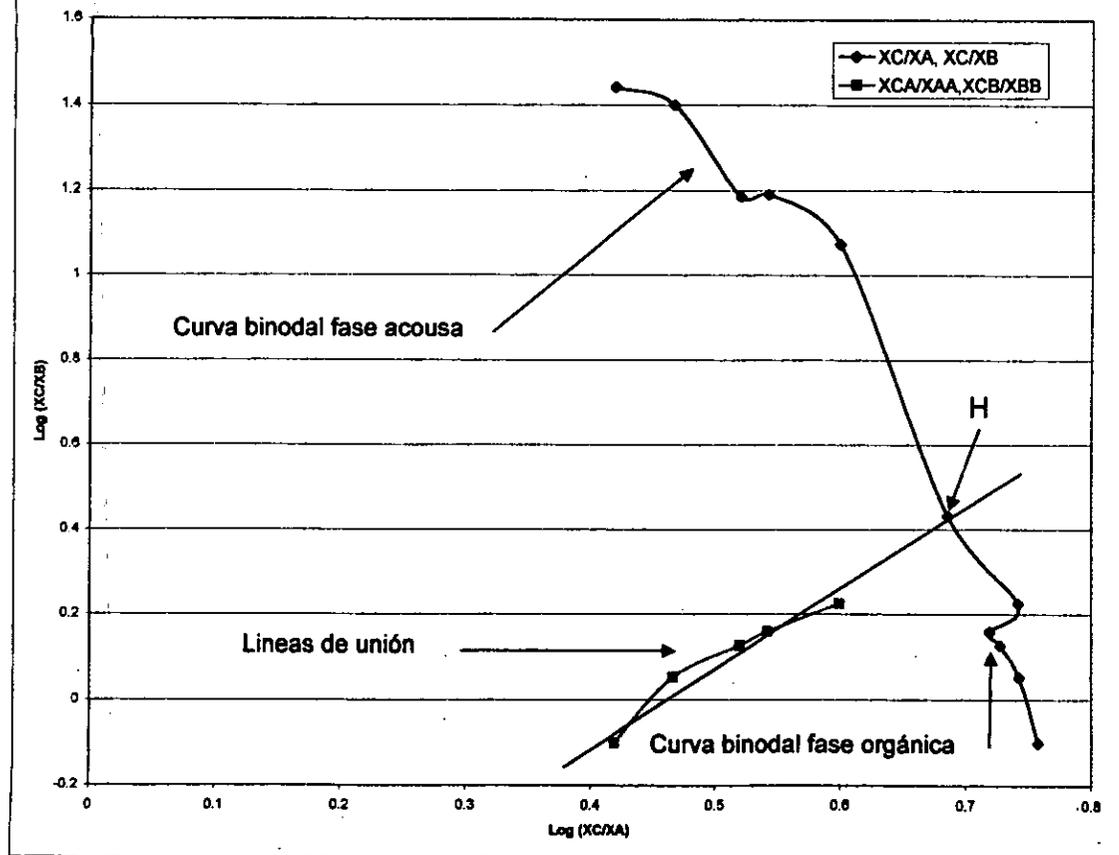


FIGURA 3.5 Diagrama ternario a 20°C, ácido fosfórico-eter diisopropílico-aqua.

Figura 3.6 Grafica de logaritmos del sistema a 20 °C



CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

CONCLUSIONES

En base a los resultados obtenidos en el presente trabajo se concluye lo siguiente:

1.- Con relación al equilibrio líquido – líquido del sistema agua – ácido fosfórico – éter diisopropílico, al estudiar su comportamiento con respecto a la temperatura, se encontró que el dominio de coexistencia trifásica disminuye al disminuir la temperatura.

2.- El efecto de la temperatura, como es posible observar al comparar las gráficas de los diagramas ternarios, se puede considerar significativa, y se debe apuntar dos cosas a este respecto:

A) el área de tres fases tiende a disminuir al disminuir la temperatura y se espera que desaparezca a $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$, como se mencionó en la sección 3.2.

B) el coeficiente de reparto toma valores cercanos ligeramente mayores con la disminución de la temperatura (ver tablas 3.2, 3.5. y 3.8.).

CONCLUSIONES

3.- La gráfica utilizada para la interpolación de líneas de unión y localización del punto de pliegue (coordenadas de HAND), es adecuada en la descripción de la curva binodal.

4.- Los diagramas ternarios obtenidos no violan la regla de Schreinemakers.

5.- El solvente (éter) tiene una alta selectividad por el H_3PO_4 con respecto a Fe^{3+} , por lo cual puede considerarse como adecuado para la extracción de H_3PO_4 , ya que para ello, es necesario que el valor de la selectividad del H_3PO_4 sea mucho mayor que la unidad (ver tabla 3.12).

RECOMENDACIONES

1.- Se propone estudiar el efecto de la temperatura en la zona de tres fases, a temperaturas menores a 0°C , con el fin de establecer si esta zona efectivamente desaparece.

2.- Se recomienda la investigación detallada del efecto de las principales impurezas, que acompañan al ácido fosfórico vía húmeda en el equilibrio líquido – líquido del sistema estudiado, y así averiguar la selectividad del ácido con respecto a cada impureza para conocer la factibilidad del éter como disolvente para purificar ácido fosfórico vía húmeda.

GLOSARIO.

TRIPOLIFOSFATO DE SODIO.- Fórmula $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, polvo blanco, usado para ablandamiento de aguas, secuestrante, desfloculante o texturizante.

PIROFOSFATO DE SODIO.- Fórmula $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, cristales incoloros, usado para ablandamiento de aguas, formador de jabones y detergentes, agente dispersante, limpiadores de metal, tratamiento de aguas para calderas y aditivos de alimentos.

ACIDO FOSFORICO GRADO MERCANTIL.- Acido fosfórico con un alto contenido de impurezas y con un 70% de ácido fosfórico.

ACIDO FOSFORICO GRADO TECNICO.- Acido fosfórico con un bajo contenido de impurezas y con 85% de ácido fosfórico.

DISOLVENTE.- Sustancia capaz de disolver otra sustancia (soluto), que se encuentra disuelta en otro líquido (diluyente) del cual se quiere extraer el soluto.

DILUENTE.- Sustancia capaz de disolver otra sustancia (soluto), la cual se desea separar por medio de extracción.

SOLUTO.- Uno o más sustancias disueltas en otra sustancia llamada disolvente, el soluto está dispersado uniformemente en el disolvente en forma de moléculas (azúcar) o de iones (sal), siendo la mezcla resultante la disolución.

FASE.- Región de uniformidad en un sistema, es decir, una región de composición química uniforme y propiedades físicas uniformes.

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

- 1.- LIQUID-LIQUID EQUILIBRIUM OF THE WATER-PHOSPHORIC ACID-3-PENTANONE SYSTEM AT 25 DEG C. A COMPARATIVE STUDY OF THE EXTRACTION POWER OF DIFFERENT SOLVENTS, Marcilla, A. Ruiz, F. Martinez-Pons, D; Solvent Extraction & Ion Exchange, Vol. 11, No. 3, pp. 469-485, 1993.
- 2.- PURIFICATION OF WET PROCESS PHOSPHORIC ACID BY EXTRACTION WITH 3-PENTANONE, STUDY OF THE IMPURITIES DISTRIBUTION, COMMENTS ON THE PURIFICATION BEHAVIOR OF DIFFERENT SOLVENTS, Marcilla, A. Ruiz, F. Martinez-Pons, D, Solvent Extraction & Ion Exchange, Vol. 11, No. 3, pp. 455-467, 1993.
- 3.- SOLVENT EXTRACTION UPGRADES WET - PROCESS PHOSPHORIC ACID, Igal Raz, Chem. Eng. Vol 81, No. 12, pp. 52-53, 1974.
- 4.- PURIFICATION OF WET PROCESS PHOSPHORIC ACID BY SOLVENT EXTRACTION LIQUID - LIQUID EQUILIBRIUM AT 25 AND 40 °C OF THE SYSTEM WATER - PHOSPHORIC ACID - METHYLISOBUTYLKETONE, M. Feki, M. Fourati, M. M. Chaabouni, H. F. Ayedi, The canadian Journal of Chemical Engineering, Vol. 72, October, pp. 939-944, 1974.
- 5.- EXTRACTION OF LANTHANIDE IONS FROM AQUEOUS SOLUTION BY MODIFIED SUPERCRITICAL CO₂: TRI-N-BUTYLPHOSPHATE PLUS CO₂ AND BIS-2-ETHYLHEXYL PHOSPHORIC ACID PLUS CO₂, Joung, SN; Yoon, SJ; Kim, SY; Yoo, KP, Journal of supercritical fluids, Vol. 18: No. 2, pp. 157-166, 2000.
- 6.- THE PRAYON PROCESS FOR WET ACID PURIFICATION, A. Davister and M. Peeterbroeck. Chem. Eng. Process, March, pp. 35-39, 1982.
- 7.- AN INTEGRATED PROCESS FOR THE REMOVAL OF Cd AND U FROM WET PHOSPHORIC ACID, I. Ortiz, A. Alonso, A. Urriaga, M. Demirciugiu, N. Kocacik, N. Kabay. Vol. 38., pp. 2450-2459, 1999.

BIBLIOGRAFIA

8.- LIQUID - LIQUID EXTRACTION OF URANIUM FROM PHOSPHORIC ACID BY HDEHP-CYANEX-921 MIXTURE, S. A. El-Reefy, N. S. Awwad, H. F. Aly., J. Chem. Tech. Biotechnol, Vol. 69, pp. 271-275, 1997.

9.- EXTRACTION MECHANISM OF URANIUM(VI) WITH DI(1-METHYLHEPTYL) PHOSPHORIC ACID, S. Guo-Xin, C. Yu, et. al; Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Vol. 246, No. 2, pp. 431-432, 2000.

10.- EXTRACTION KINETICS OF URANIUM(VI) WITH DI(2-ETHYLHEXYL) PHOSPHORIC ACID USING A HOLLOW FIBER MEMBRANE EXTRACTOR, Xian-Bo Sun, Hui-Fang Du, Zhu-Xian Yang, Zu-Ming Zhou; Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Vol 245, No. 2, pp. 421-424, 2000.

11.- PROCESS FOR PREPARATION OF WET PHOSPHORIC ACID, Armand Mamourian, Francois Bousquet, Jacques Helgorsky, 1981, US patent 4,285,921.

12.- CADMIUM(II) EXTRACTION FROM PHOSPHORIC MEDIA BY BIS(2,4,4-TRIMETHYLPENTYL) THIOPHOSPHINIC ACID (CYANEX 302), Almela, A.; Elizalde, M.P.; Gómez, J.M., Fluid Phase Equilibria, Vol: 145, No. 2, pp. 301-310, April, 1998.

13.- EXTRACTION OF IRON(III) WITH BIS(2-ETHYL HEXYL) PHOSPHINIC ACID AND BIS(2-ETHYL HEXYL) PHOSPHORIC ACID: EXPERIMENTAL EQUILIBRIUM STUDY, Naik, MT; Dhadke, PM, :Journal of chemical and Eng. Data, Vol. 44: No. 5, pp.1037-1040, 1999.

14.- DETERMINATION OF ALUMINIUM, TITANIUM AND IRON OXIDES IN WET-PROCESSED PHOSPHORIC ACID BY EXTRACTION SPECTROPHOTOMETRY. Costadinnova, L. Elenkova, N. Nedeltcheva, T.; Analyst, Vol. 119, No. 8, pp. 1887-1889, 1994.

15.- PROCESS FOR THE PURIFICATION OF WET PHOPHORIC ACID, Armand Mamourian, Francois Bousquet, 1982, US patent 4,315,899.

BIBLIOGRAFIA

- 16.- EXTRACTION EQUILIBRIA OF ZINC WITH BIS(2-ETHYLHEXYL)PHOSPHORIC ACID; Morters, M.; Bart, H.-J., Journal of Chemical and Engineering Data, Vol 45, No. 1, pp. 82-85, 2000.
- 17.- ADSORPTION OF ORGANIC MATTER CONTAINED IN INDUSTRIAL H₃PO₄ ONTO BENTONITE: BATCH-CONTACT TIME AND KINETIC STUDY, Boualia, A; Mellah, A; Aissaoui, T; Menacer, K; Silem, A., Applied Clay Science, Vol. 7, No. 6, pp. 431-445, 1993
- 18.- THE EXTRACTION OF CADMIUM FROM A MIXTURE OF PHOSPHORIC AND HYDROCLORIC ACIDS, W. A. Rickelton, Solvent Extraction and Ion Exchange, Vol. 17, No. 6, pp. 1507-1513, 1999.
- 19.- EXTRACTION OF IRON(III) WITH BIS(2-ETHYLHEXYL) PHOSPHINIC ACID AND BIS(2-ETHYLHEXYL) PHOSPHORIC ACID: EXPERIMENTAL EQUILIBRIUM STUDY, N. T. Mandar, D. M. Purshottam., J. Chem. Eng. Data, 44, pp. 1037-1040, 1999.
- 20.- DESIGN RULES FOR SOLVENT EXTRACTION, R. A. Leonard, Solvent Extraction and Ion Exchange, Vol. 17, No. 3, pp. 597-612, 1999.
- 21.- STUDY ON SOLVENT EXTRACTION OF PHOSPHORIC ACID FROM PHOSPHATE ORES-HCl DIGESTION LIQUOR USING PURE AND MIXED SOLVENT, A.E.A. Eid, A. A. Hanna, N. S. Youssef, E. A. M. El-Zahany, Asian Journal of Chemistry, Vol. 11 No. 1, pp 213-224, 1999.
- 22.- PURIFICATION OF PHOSPHORIC ACID BY EXTRACTION WITH 2-ETHYL-1-HEXANOL: EQUILIBRIUM DATA AND MASS TRANSFER, A. Gomez, F. Ruiz, J. Fernandez, Ind. Eng. Chem. Res. Vol. 40, No. 3, pp. 892-897, 2001.

BIBLIOGRAFIA

23.- PHOSPHORIC ACID ACTIVATION OF AGRICULTURAL RESIDUES AND BAGASSE FROM SUGAR CANE. INFLUENCE OF THE EXPERIMENTAL CONDITIONS ON ADSORPTION CHARACTERISTICS OF ACTIVATED CARBONS, J. B. Castro, P. R. Bonelli, *Ind. Eng. Chem. Res.* Vol. 39, No. 11, pp.4166-4172, 2000.

24.- ADSORPTION STUDIES OF THE EFFECT OF THIOSEMICARBAZIDES ON THE CORROSION OF STEEL IN PHOSPHORIC ACID, M.A. Ameer, E. Khamis; G. Al-Senani; *Adsorption Science and Technology*, Vol 18, No. 3, pp.177-194, 2000.

25.-ANALISIS Y DIFERENCIAS DE LOS PROCESOS PARA PRODUCIR EN MEXICO ACIDO FOSFORICO GRADO TECNICO, Juan Arturo Paulsen Dondé, *Fac. Química, UNAM*, 1987.

26.- EFFECT OF SURFACTANTS ON PHOSPHOGYPSUM CRYSTALLIZATION AND FILTRATION DURING WET-PROCESS PHOSPHORIC ACID PRODUCTION, H. el-Shall; E. A. Abdel-Aal; B. M. Moudgil; *Separation Science and Technology*, Vol 35, No 3, pp. 395-410, 2000.

27.- DETERMINATION OF ACTUAL DROP VELOCITIES IN AGITATED EXTRACTION COLUMNS, J. Weiss, L. Steiner, S. Hartland., *Chemical Eng. Sci.* Vol. 50, No. 2, pp 255-261, 1995.

28.- EQUILIBRIO LIQUIDO - LIQUIDO DEL SISTEMA AGUA CICLOHEXANOL - TRIMETILOLPROPANO, Juan Manuel Castañeda Arriaga, *Fac. Química, UNAM*, 1978.

29.- APPLY LIQUID - LIQUID EXTRACTION TO TODAY'S PROBLEMS, R. W. Cusak, D. J. Glatz, *Chem. Eng.*, July, pp. 94-103, 1996.

30.- PERFORMANCE OF DEMULSIONS:ENTRAINMENT PROBLEMS IN SOLVENT EXTRACTION, A. M. Spasic, N. N. Djokovic, M. D. Babic, M. M. Marinko, G. N. Jovanovic, *Chemical Eng. Sci.* Vol. 52, No. 5, pp 657-675, 1997.

- 31.- THE EXTRACTION OF SULPHURIC ACID BY SOME BINARY EXTRACTANTS, B. K. Tait, *Hydrometallurgy*, Vol. 33, pp 245-251, 1993.
- 32.- LIQUID - LIQUID EXTRACTION THEORY AND LABORATORY PRACTICE, L. Alders, Elsevier Publishing company, Amsterdam, The Netherlands, 1959.
- 33.- THE RELEVANCE OF BINODAL CURVE DATA IN TERNARY LIQUID - LIQUID EQUILIBRIA, Stefano Brandani, *Shorter Communications, Chem. Eng. Sci.*, Vol 49, No. 9, pp. 1469-11471, 1994.
- 34.- MODELING PHASE EQUILIBRIA, THERMODYNAMIC BACKGROUND AND PRACTICAL TOOLS, Stanislaw Malanowski, Andrzej Anderko, John Wiley and Sons, Inc. USA, 1992.
- 35.- EQUILIBRIO LIQUIDO - LIQUIDO, SU MEDICION Y CORRELACION, PARTE I-SISTEMAS BINARIOS, Ascención Romero Martínez, Arturo Trejo Rodríguez, Instituto Mexicano del Petroleo, México D. F. 1989.
- 36.- CORRELATION OF TERNARY LIQUID - LIQUID EQUILIBRIA IN SYSTEM ISOBUTYL ACETATE-ACETIC ACID-WATER, J. Prochazka, A. Heyberger, *Chemical Eng. Sci.* Vol. 51, No. 6, pp 893-903, 1996.
- 37.- INTERFACIAL ACTIVITY OF BIS(2-ETHYLHEXYL) PHOSPHORIC ACID IN MODEL LIQUID-LIQUID EXTRACTION SYSTEMS, J. Szymanowski, G. Cote, I Blondet, C. Bouvier, D. Bauer, J. L. Sabot, *Hydrometallurgy* Vol. 44, pp. 163-178, 1997.
- 38.- SOLVENT AND SALT EFFECTS ON THE FORMATION OF THIRD LIQUID PHASE AND THE REACTION MECHANISMS IN THE PHASE TRANSFER CATALYSIS SYSTEM - REACTION BETWEEN N-BUTYL BROMIDE AND SODIUM PHENOLATE, D. Wang, H. Weng., *Chemical Eng. Sci.* Vol. 50, No. 21, pp 3477-3486, 1995.-
- 39.- HYDROFLUORIC ACID EXTRACTION BY TBP AND BY AMINES. I. A CRITICAL REVIEW OF THE HF-H₂O-EXTRACTANT SYSTEM, Eyal, Aharon M AF., *Solvent Extraction Ion Exch.*, vol. 7, no. 6, pp. 951-969, 1989

40.- LIQUID - LIQUID EQUILIBRIUMS, Alfred W. Francis, Interscience publishers, John Wiley and Sons, USA 1963.

41.- LIQUID - LIQUID EQUILIBRIUM OF THE SYSTEM WATER - PHOSPHORIC ACID - DI - N - PROPYL ETHER AT 25 AND 40 °C, INFLUENCE OF THE ISOMER PROPYL - ISOPROPYL ETHER ON THE APPEARANCE OF THREE LIQUID PHASES AT EQUILIBRIUM, F. Ruiz, A. Marcilla, A. M. Ancheta, C. Rico, Solvent Extraction and Ion Exchange, Vol. 4, No. 4, pp. 771-787, 1986.

42.- EXTRACTION OF CITRIC ACID WITH TERTIARY AMINE, THIRD PHASE FORMATION, A. Heyberger, J. Prochazka, E. Volaufova. Chemical Eng. Sci. Vol. 53, No. 3, pp 515-521, 1998.

43.- THE PHASE RULE AND ITS APPLICATIONS, Alexander Findlay, 9th edition, Dover publications, Inc., New York, USA, 1951.

44.- LIQUID - LIQUID EXTRACTION DATA, D. F. Othmer, R. E. White, E. Trueger, Ind. and Eng. Chem., Vol. 33, No. 10, October, pp. 1240-1248, 1941.

45.- MASS TRANSPORT OF PHOSPHORIC ACID IN WATER: A 1H AND 31P PULSED GRADIENT SPIN-ECHO NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE STUDY, S. H. Chung ; Journal of Chemical Physics, Vol 112, No. 19, pp. 8515-8521, 2000.

46.- EXPERIMENTAL METHODS IN POLYMER CHEMISTRY, PHYSICAL PRINCIPLES AND APPLICATIONS, Jan F. Rabek., John Wiley and Sons, Avon, UK. 1980.

47.- A NOVEL TECHNIQUE FOR RAPID MEASUREMENT OF LIQUID - LIQUID - VAPOUR EQUILIBRIUM, L. Sever, j Lieto, A. Boudehen, J. Bousquet. Chemical Eng. Sci. Vol. 53, No. 14, pp 2587-2594, 1998.

48.- SOLVENT EXTRACTION OF Fe³⁺ FROM CHLORIDE SOLUTION BY D2EHPA IN KEROSENE, R.K. Biswas, D. A. Begum, Hydrometallurgy, Vol. 50, pp. 153-168, 1998.

BIBLIOGRAFIA

- 49.- SYNERGISTIC EXTRACTION OF IRON(III) AT HIGHER CONCENTRATIONS IN D2EHPA-TBP MIXED SOLVENT SYSTEMS, K. K. Sahu, R. P. Das, Metallurgical and Materials Transactions B, Vol. 28B, pp. 181-189. April 1997.
- 50.- EXTRACTION OF Fe(III) FROM PHOSPHORIC ACID BY HDDNSA., Mohammad I. El-Khaiary, Chem. Eng. Technol, Vol. 20, pp. 338-341, 1997.
- 51.- PHOSPHATES AND PHOSPHORIC ACID, RAW MATERIALS, TECHNOLOGY AND ECONOMICS OF THE WET PROCESS, 2nd Edition, Pierre Becker, USA, 1989.
- 52.- THERMODYNAMICS OF AQUEOUS PHOSPHORIC ACID SOLUTION AT 25 °C, Chengfa Jiang, Chem. Eng. Sci. Vol. 51, No. 5, pp. 689-693, 1996.
- 53.- EQUILIBRIO DE FASES DEL SISTEMA ACIDO FOSFORICO - AGUA - ETER DI - ISOPROPILICO A 20°C, F. J. Lozano, F. J. Garfias, Rev. Soc. Quim. Mex., Vol. 22, No. 6, Noviembre - Diciembre., pp. 436-437, 1978.
- 54.- MEASUREMENT OF PHASE DIAGRAMS FOR NEW AQUEOUS TWO-PHASE SYSTEMS AND PREDICTION BY A GENERALIZED MULTICOMPONENT OSMOTIC VIRIAL EQUATION, M. L. Zi-Qiang Zhu, Y. T. Wu, D. Q. Lin, Chemical Eng. Sci. Vol. 53, No. 15, pp 2755-2767, 1998.
- 55.- THREE-PHASE MASS TRANSFER: ONE-DIMENSIONAL HETEROGENEOUS MODEL, Endre Nagy, Chemical Eng. Sci. Vol. 50, No. 5, pp 827-836, 1995.
- 56.- MODELING, SIMULATION AND CONTROL OF LIQUID-LIQUID EXTRACTION COLUMNS, O. Weinstein, R. Semiat, D. R. Lewin, Chemical Eng. Sci. Vol. 53, No. 2, pp 325-339, 1998.
- 57.- THE RELATIONSHIP BETWEEN THE PEAK SHAPE OF A DTA CURVE AND THE SHAPE OF A PHASE DIAGRAM., s. Chen, C. Huang, Chemical Eng. Sci. Vol. 50, No. 3, pp 417-431, 1995.

BIBLIOGRAFIA

58.- URANIUM EXTRACTION FROM PURIFIED WET PROCESS JORDANIAN PHOSPHORIC ACID: A DEVELOPMENT STUDY, Rawajfeh, KM; Al-Matar, AK , Hydrometallurgy, Vol. 56, No.3, pp. 309-322, 2000.

59.- RECOVERY OF LIQUID PHASES FROM THREE PHASE EMULSIONS FORMED IN SOLVENT EXTRACTION PROCESS, T. A. Headington, 1988, US patent 4,759,913.

60.- NOVEL CONTINUOUS MULTISTAGE EXTRACTION COLUMN BASED ON PHASE TRANSITION OF CRITICAL SOLUTION MIXTURES, Chemical Eng. Sci. Vol. 52, No. 4, pp 567-581, 1997.

WEB SITES.

61.- <http://www.bartec-phosphate.com/accuei/htm>

62.- http://physchem.ox.ac.uk/MSDS/P/phosphoric_acid.html

63.- <http://www1.proaxis.com/~skaugset/phosacid/uses.htm>

64.- <http://www.financialexpress.com/fe/daily/19991217/fed17077.html>

65.- <http://www.phosphorus.us.rhodia.com/brochures/acid/page11.htm>

66.- <http://process-economics.com/reviews/92-3-2.htm>

APENDICE

**ESPECTROS DE RMN
PARA LAS MUESTRAS EN FASE ACUOSA.**

ESPECTROS DE RESONANCIA MAGNETICA.

En el presente apéndice se encuentran los espectros de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de la fase acuosa del sistema Agua – Acido Fosfórico – Eter diisopropílico a 0, 10 y 20 °C.

En la siguiente tabla se encuentra la ubicación de los espectros de RMN de las fases acuosas a 0°C, el número consecutivo es el mismo usado en la tabla 3.2.

No.	Figura	Pág.
1	A1	80
2	A2	81
3	A3	82
4	A4	83
5	A5	84
6	A6	85
7	A7	86
8	A8	87
9	A9	88
10	A10	89

En la siguiente tabla se encuentra la ubicación de los espectros de RMN de las fases acuosas a 10°C, el número consecutivo es el mismo usado en la tabla 3.5.

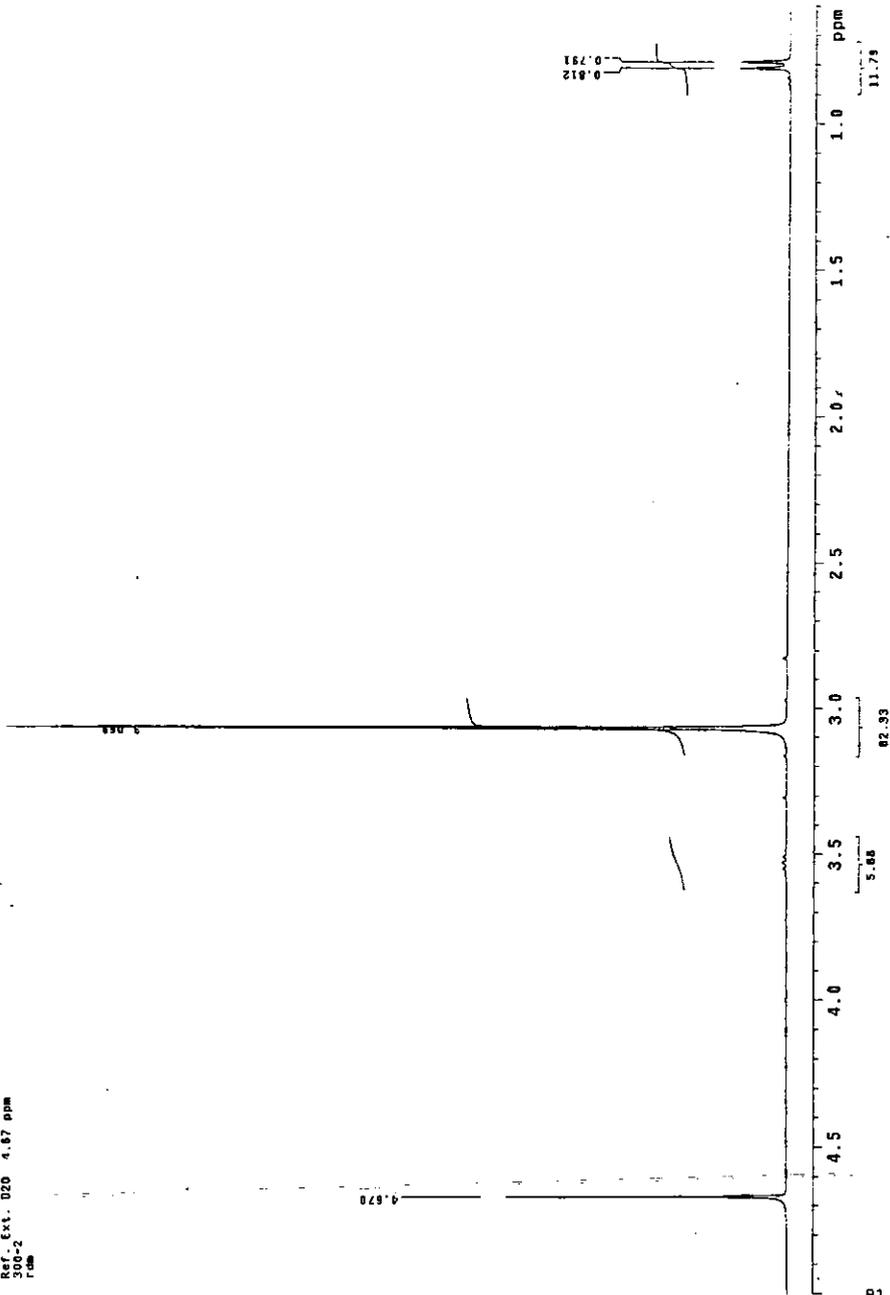
No.	Figura	Pág.
1	A11	90
2	A12	91
3	A13	92
4	A14	93
5	A15	94
6	A16	95
7	A17	96
8	A18	97

En la siguiente tabla se encuentra la ubicación de los espectros de RMN de las fases acuosas a 20°C, el número consecutivo es el mismo usado en la tabla 3.8.

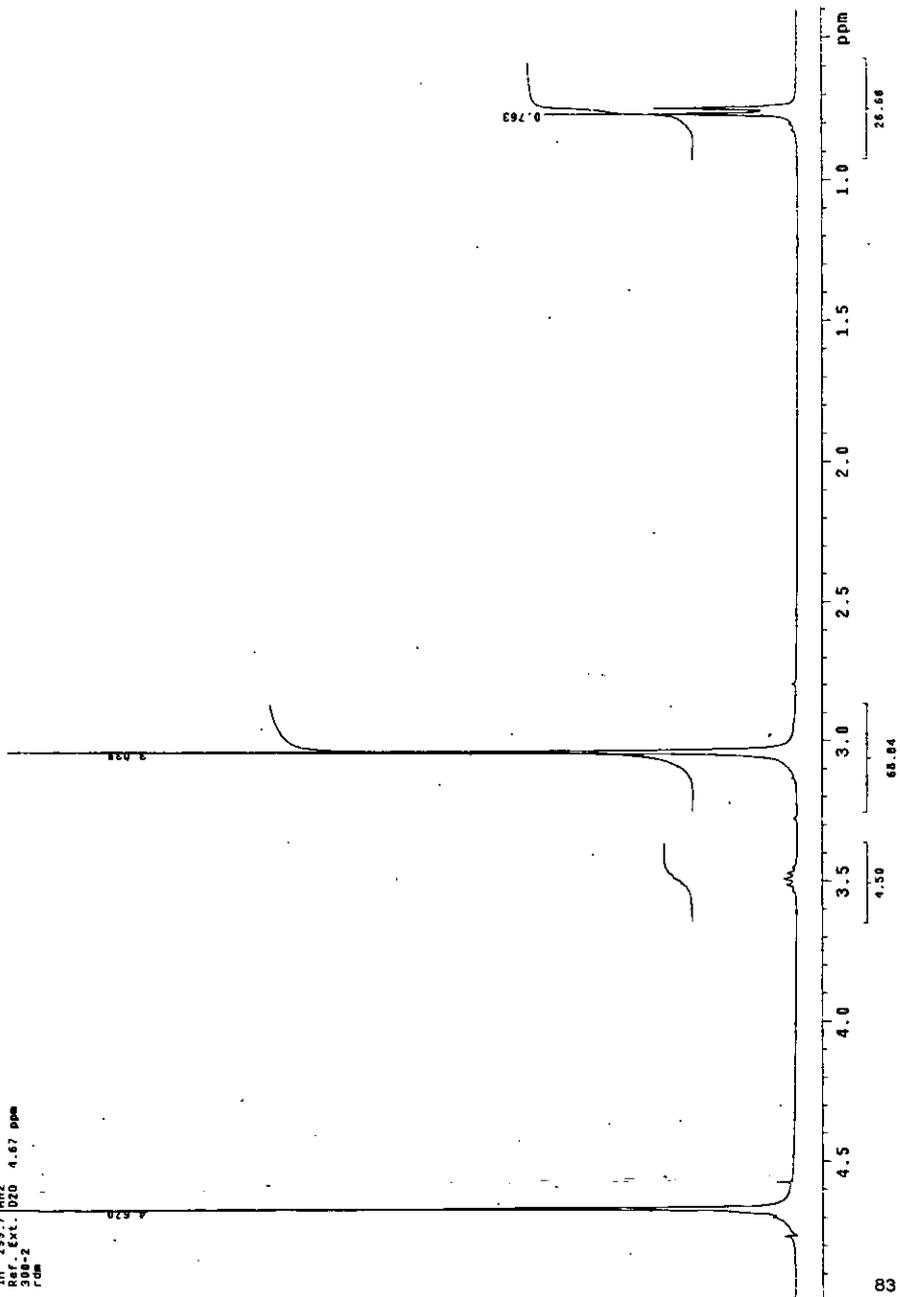
No.	Figura	Pág.
1	A19	98
2	A20	99
3	A21	100
4	A22	101
5	A23	102
6	A24	103
7	A25	104
8	A26	105

**ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA**

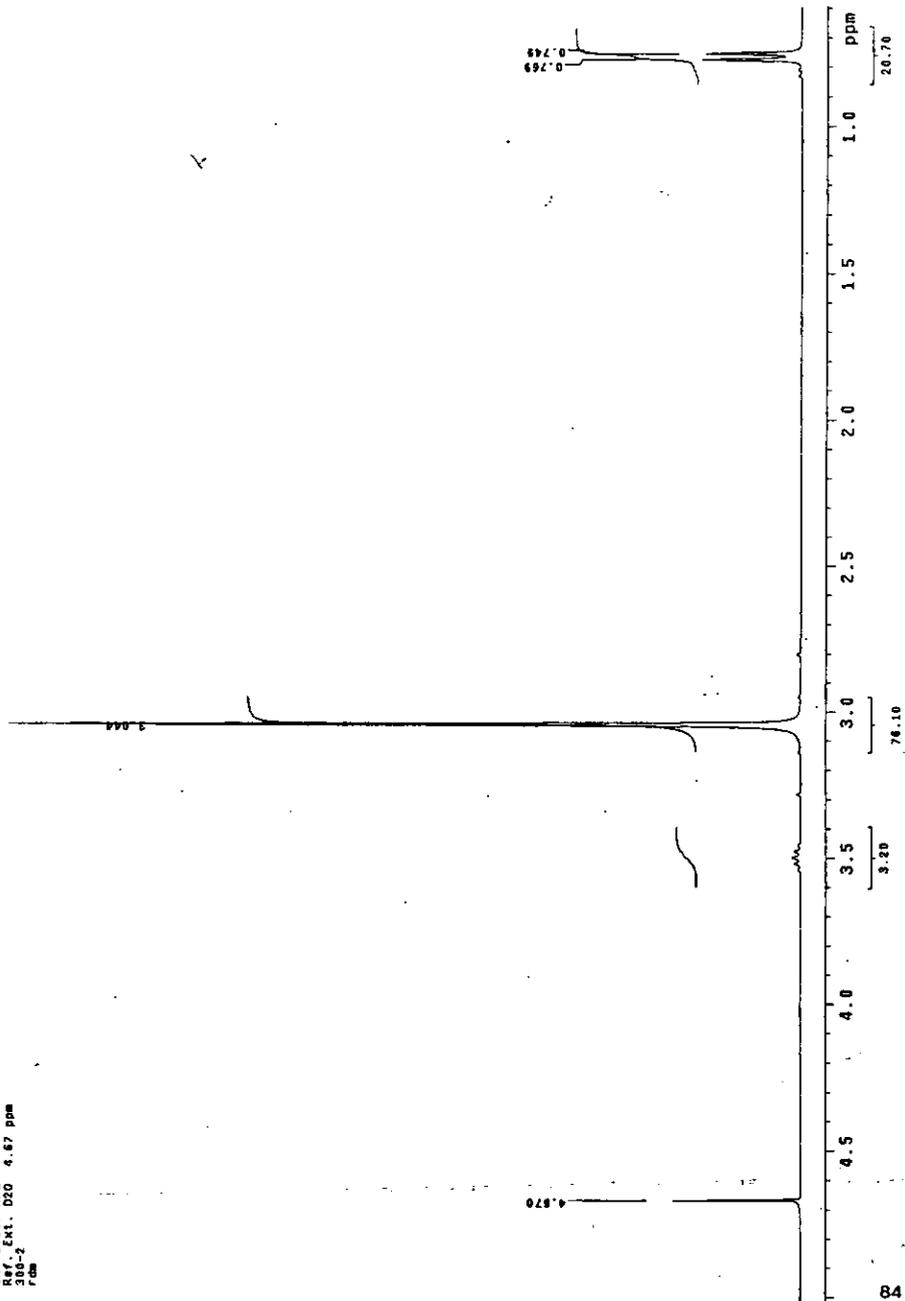
USA1
08/DICIEMBRE/2000
Dr. Pedro Roquero/Carlos Harrison
FAO-2/H2O
Ref. 847 MHz
300-2
300-2
F88



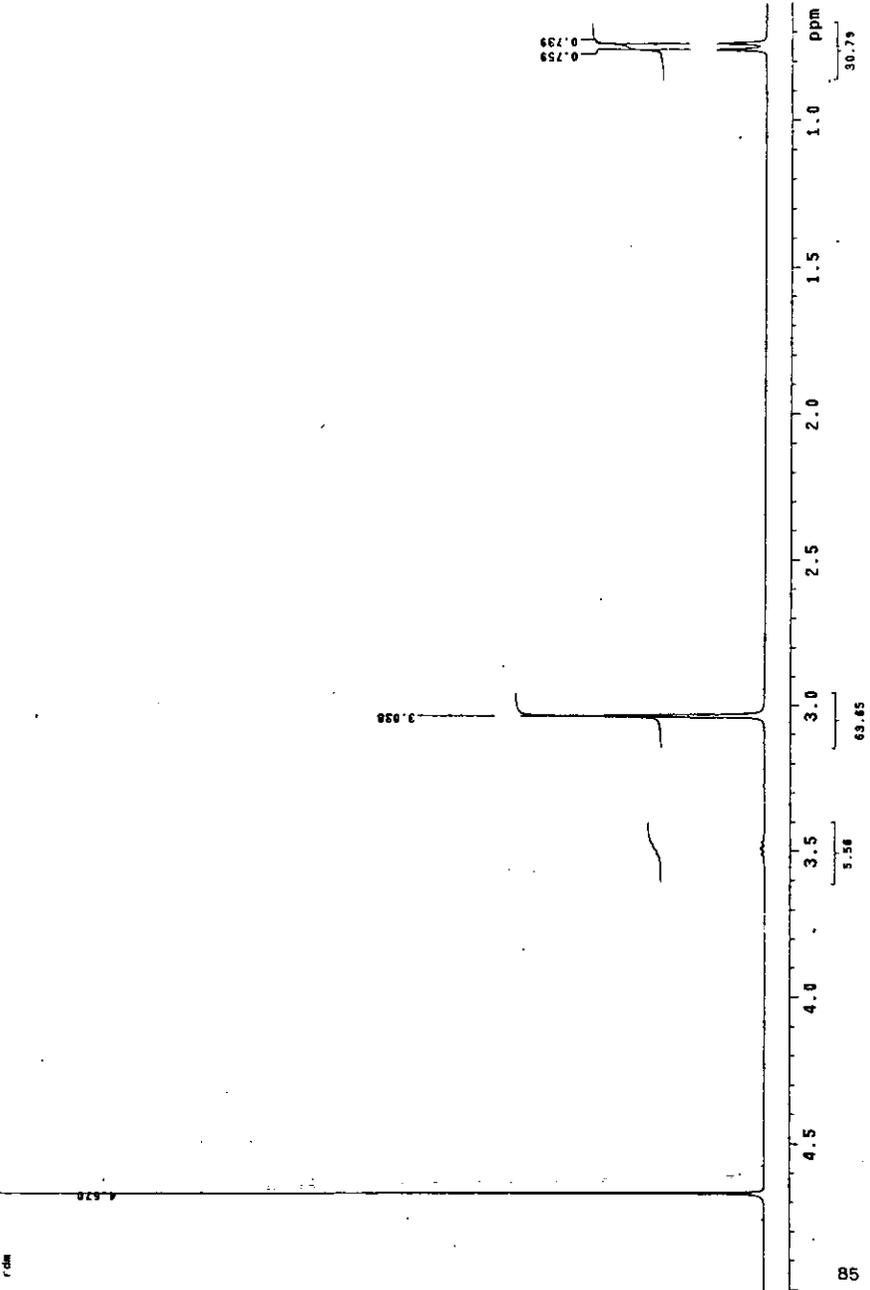
USAJ
08/DICIEMBRE/2000
Dr. Pedro Requero/Carlos Harrison
TAD-2/HD
300-2 EXT. 020
300-2
4.67 ppm
rom



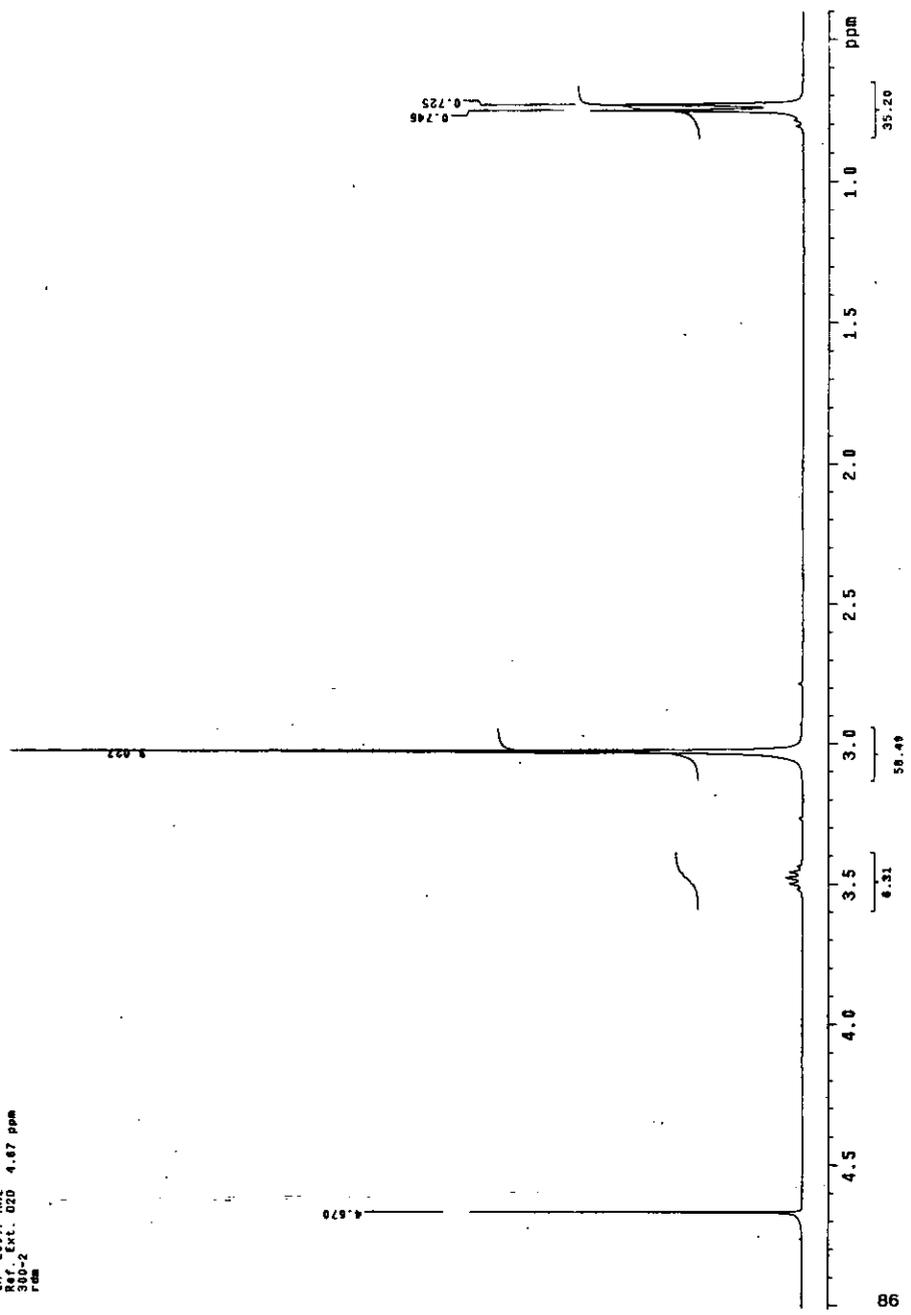
USAI
08/DICIEMBRE/2000
Dr. Pedro Roquero/Carlos Harrison
F40-5/120 MHz
Ref. TMS, D2O 4.67 ppm
386-2
rdb



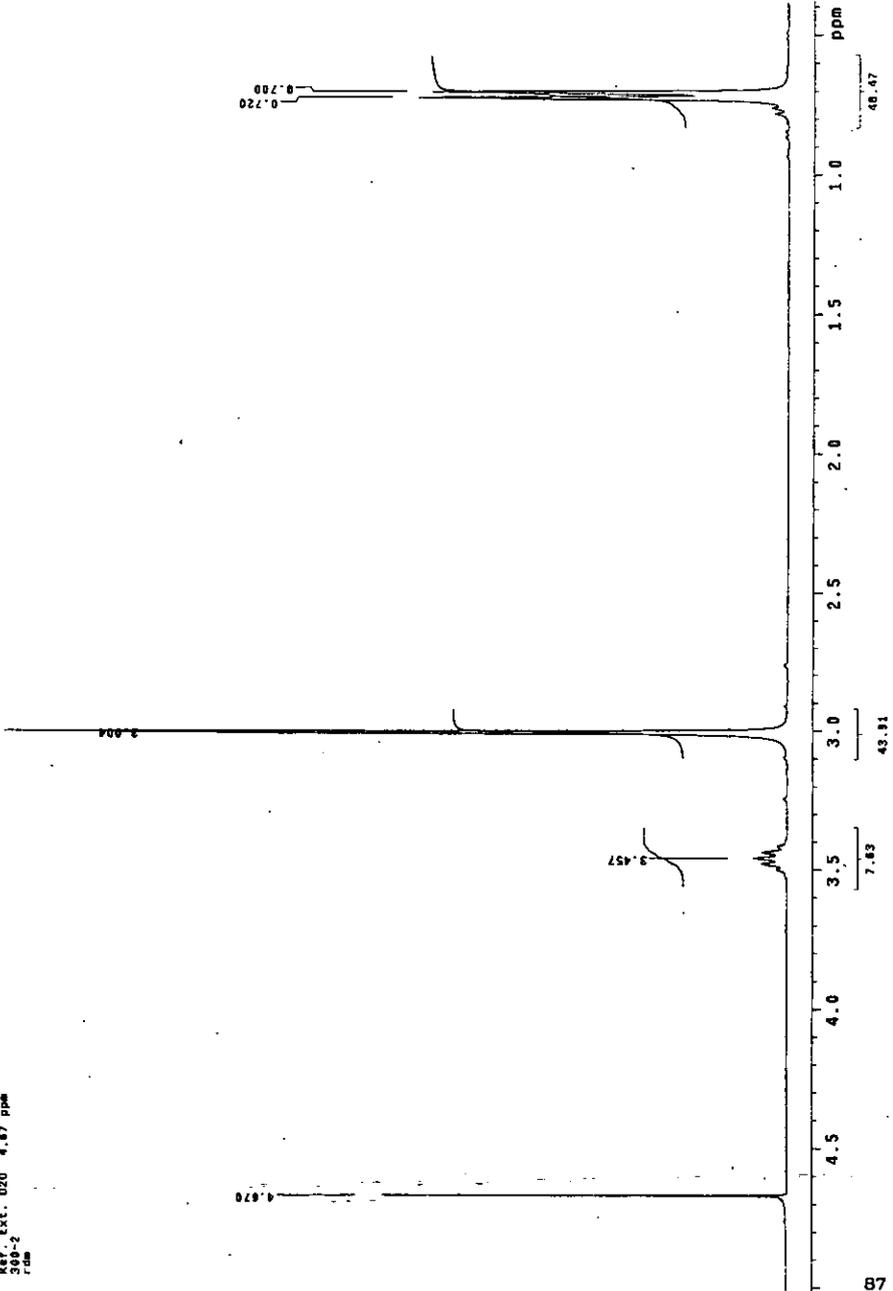
USA1
DECEMBER/2000
Dr. Pedro ROQUEJO/Carlos Harrison
FAO-S/MSO
IN 283.7 MHz
300-2 EXT. 520 4.67 ppm
fcm



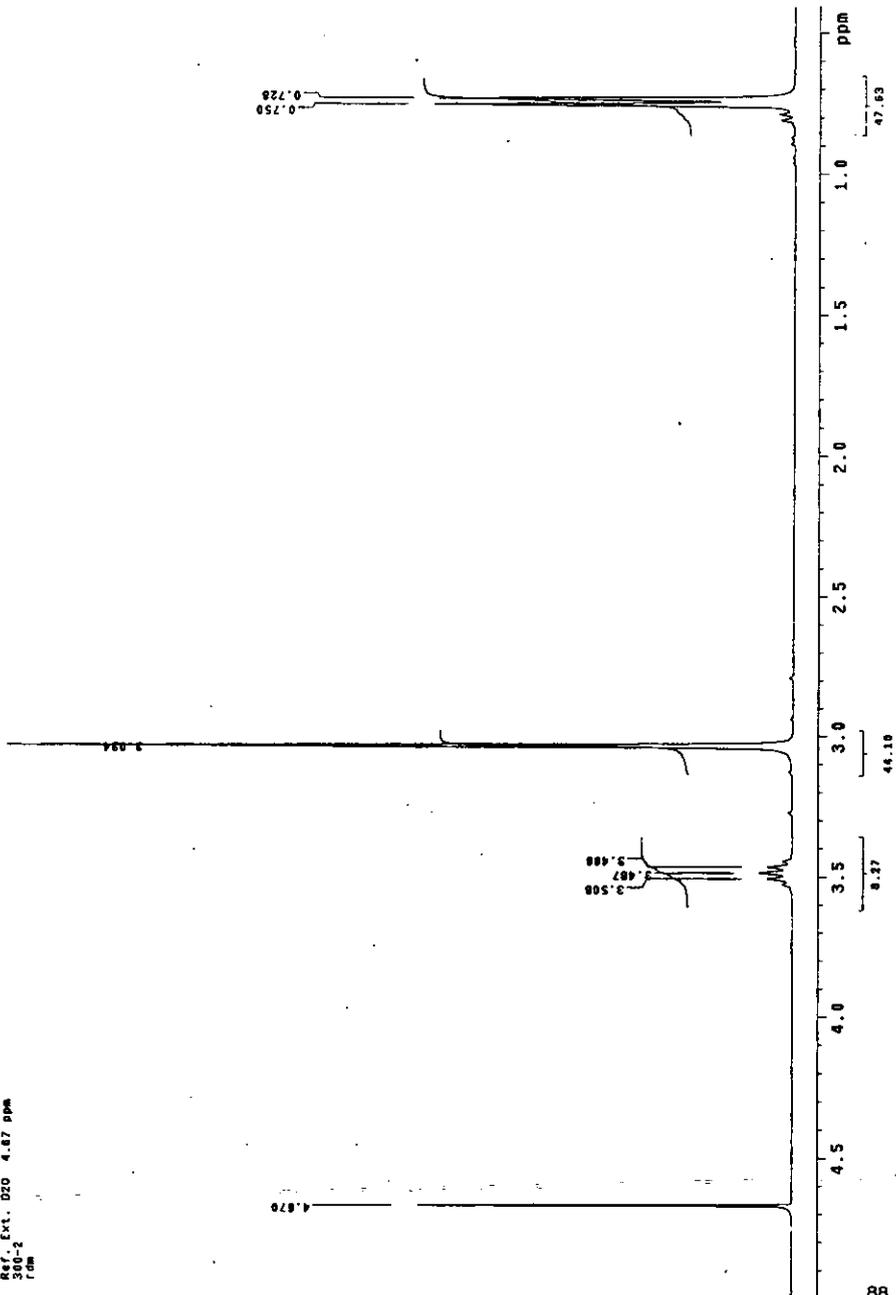
USAI
08/DICIEMBRE/2000
Dr. Pedro Roquero/Carlos Harrison
Exp. 259.7
1H: 259.7 MHz
Ref. Ext. 020 4.87 ppm
300-2
ppm



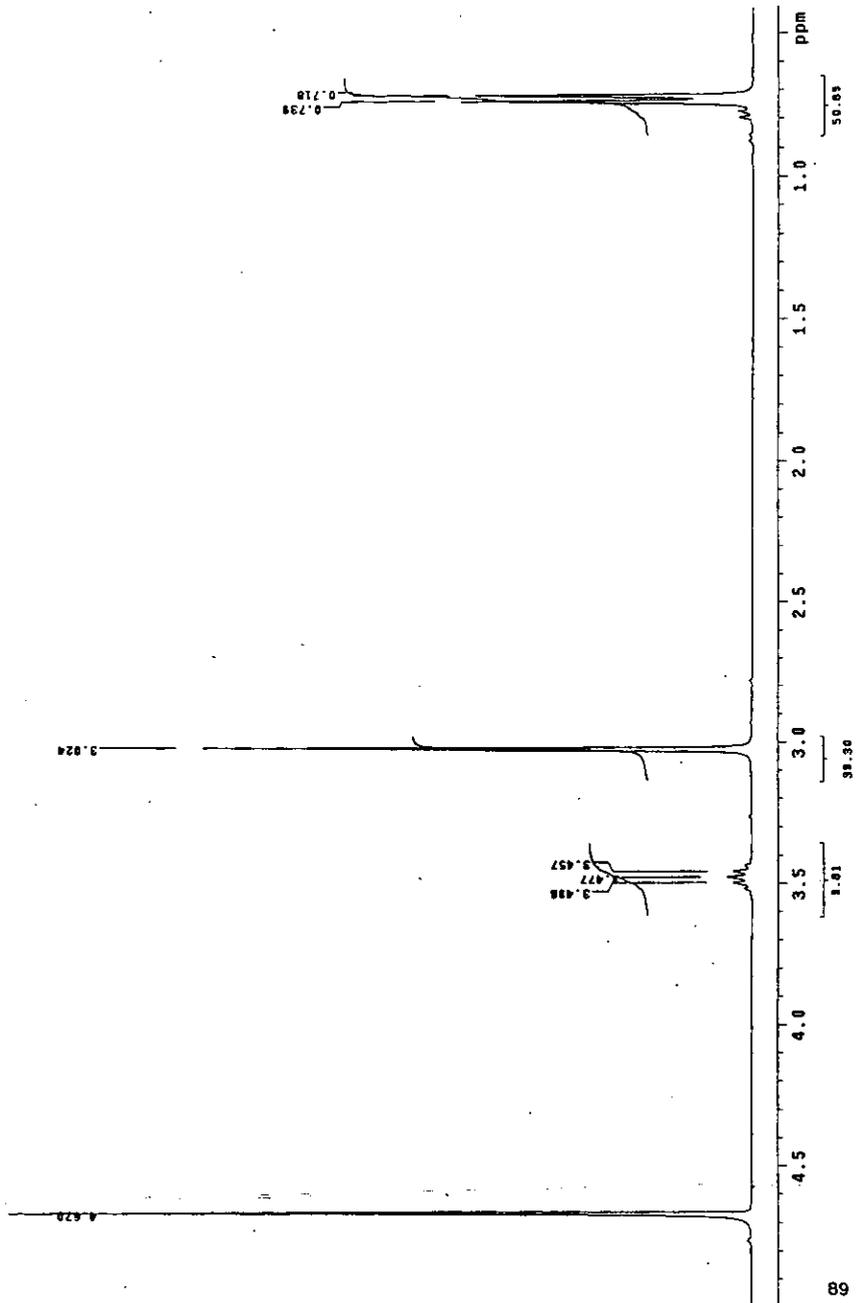
USA1
08/OCTIEMBRE/2000
Petro Riquero/Carlos Morrison
PAO-500
IN 213.7 MHz
Ref. Ext. D2O 4.67 ppm
F2M



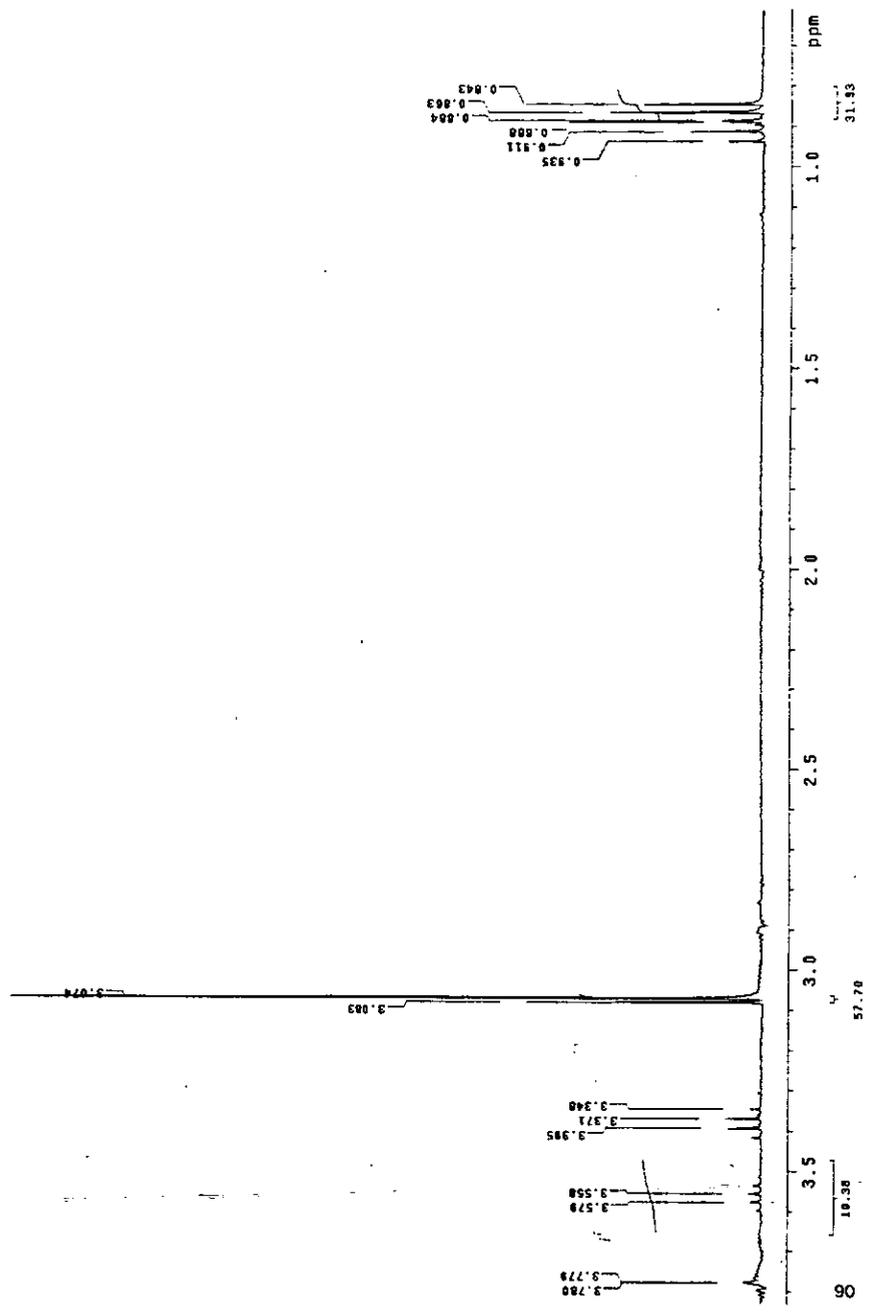
USAT
08/DICIEMBRE/2000
Dr. Pedro Roqueso/Carlos Harrison
10-31960
14-21400 MHz
Ref. Ext. D2O 4.87 ppm
360-2
rom



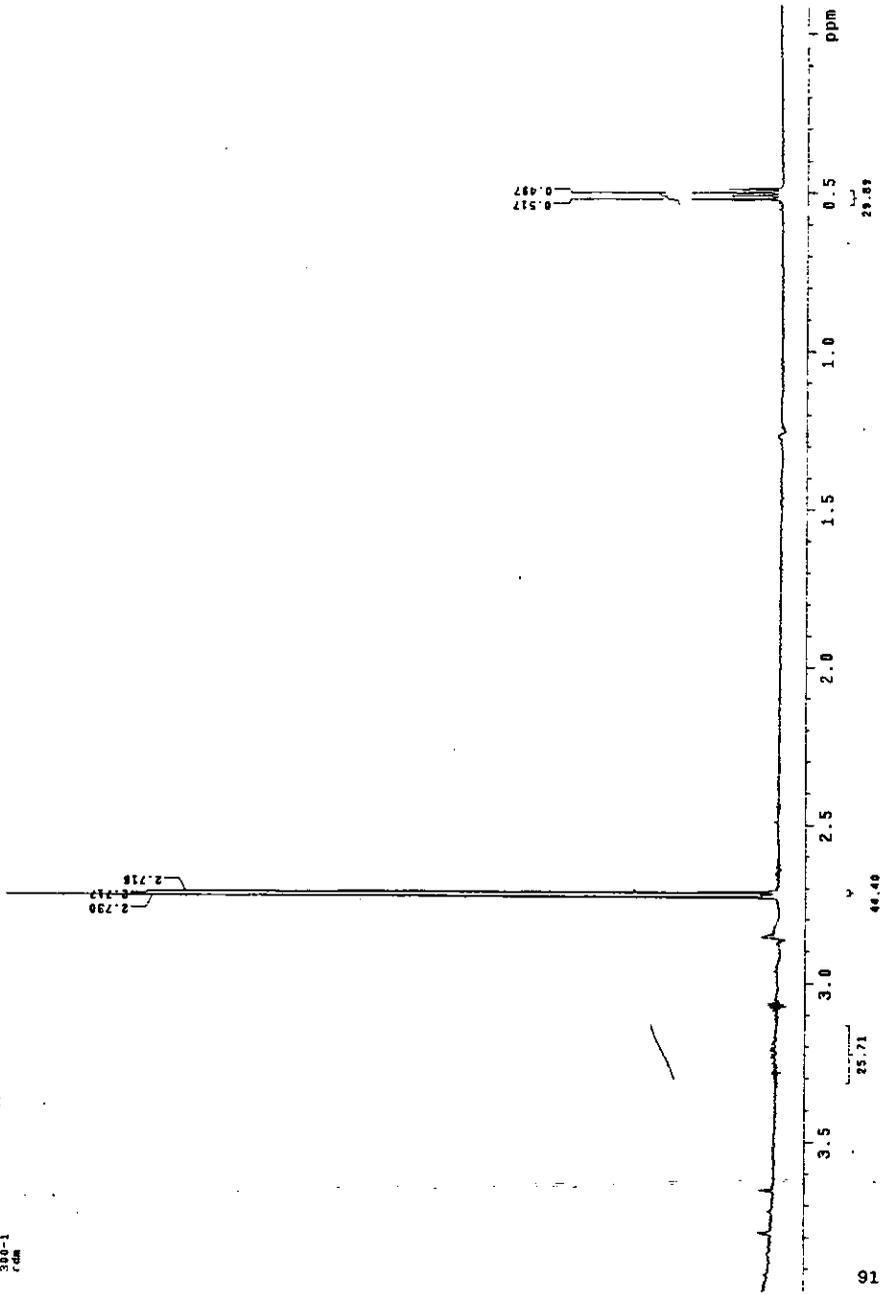
USAI
08/DICIEMBRE/2008
Dr. Pedro Roquero/Carlos Harrison
10-20120
1M 282 MHz
Ref. Est. 020 4.87 ppm
300-2
fmm



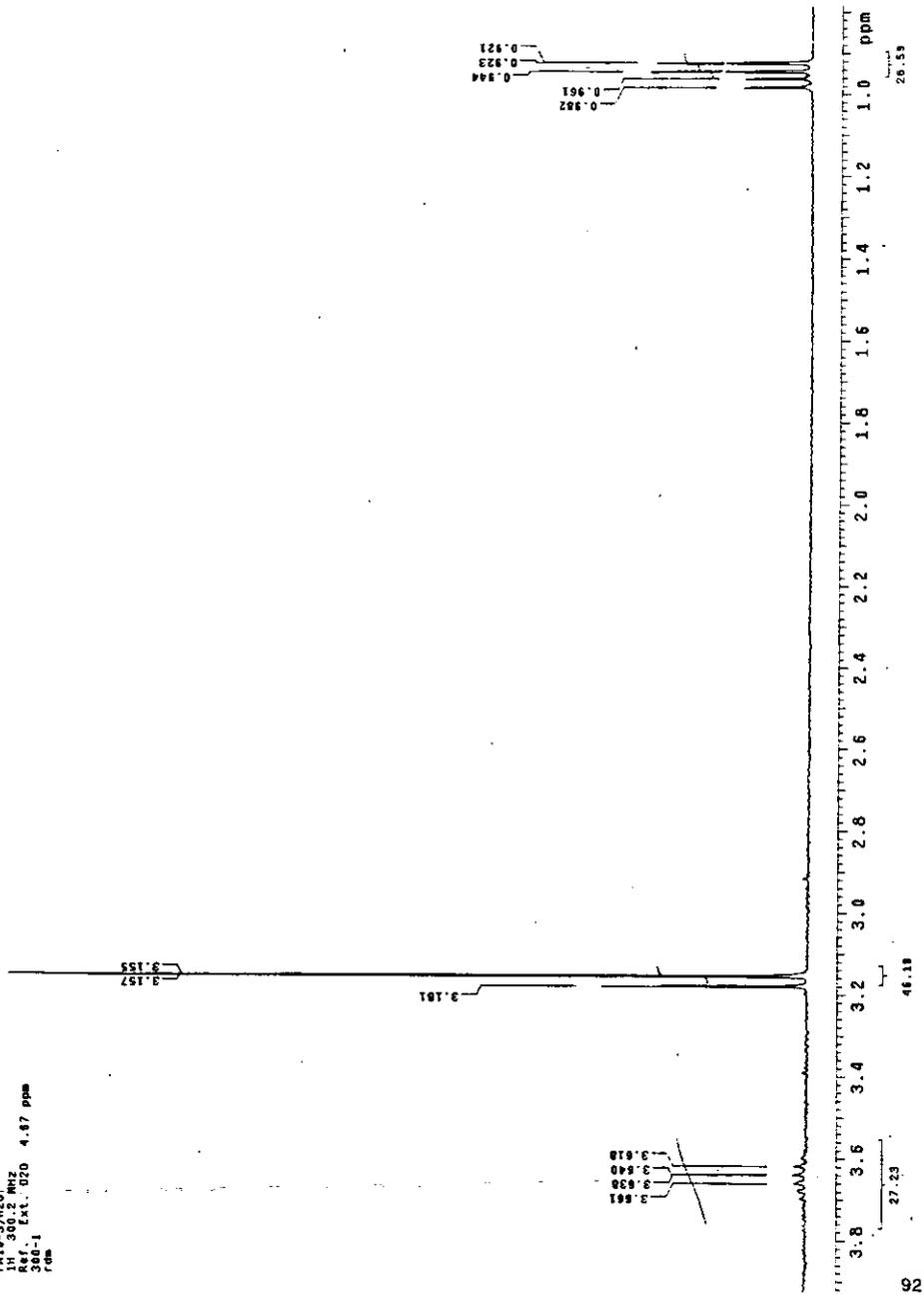
USA1
06/FEBRERO/2001
VIA
C. Guerrero/Carlos Harrison
FA10-1/120
1H 300.2 MHz
Ref. Ext.: D20 4.67 ppm
300-1
ppm



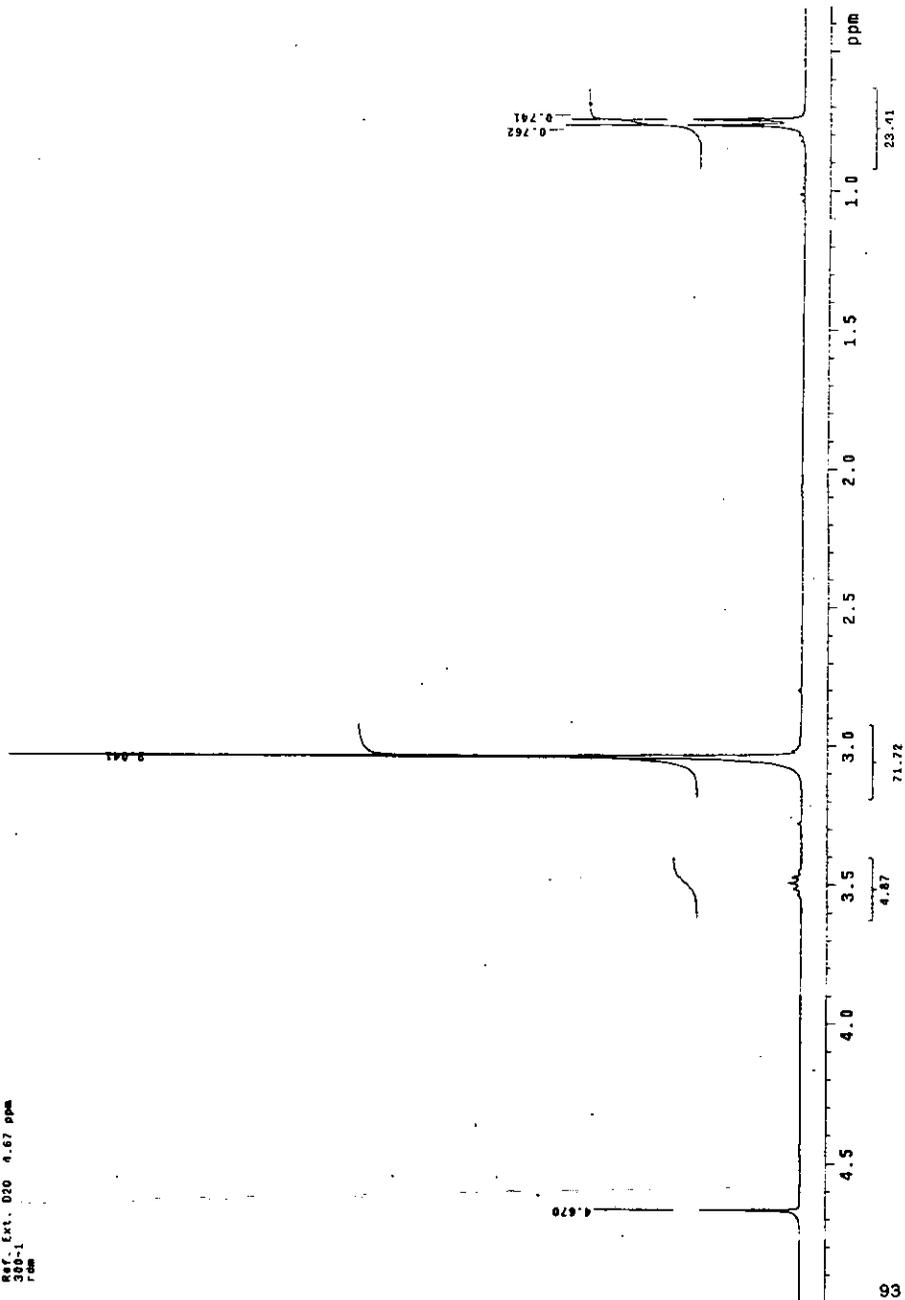
USAI
06/FERRERO/2001
Dr. Pedro Requero/Carlos Marrison
14.35.020
Ref. Ext. D20 4.67 ppm
380-1
rdm



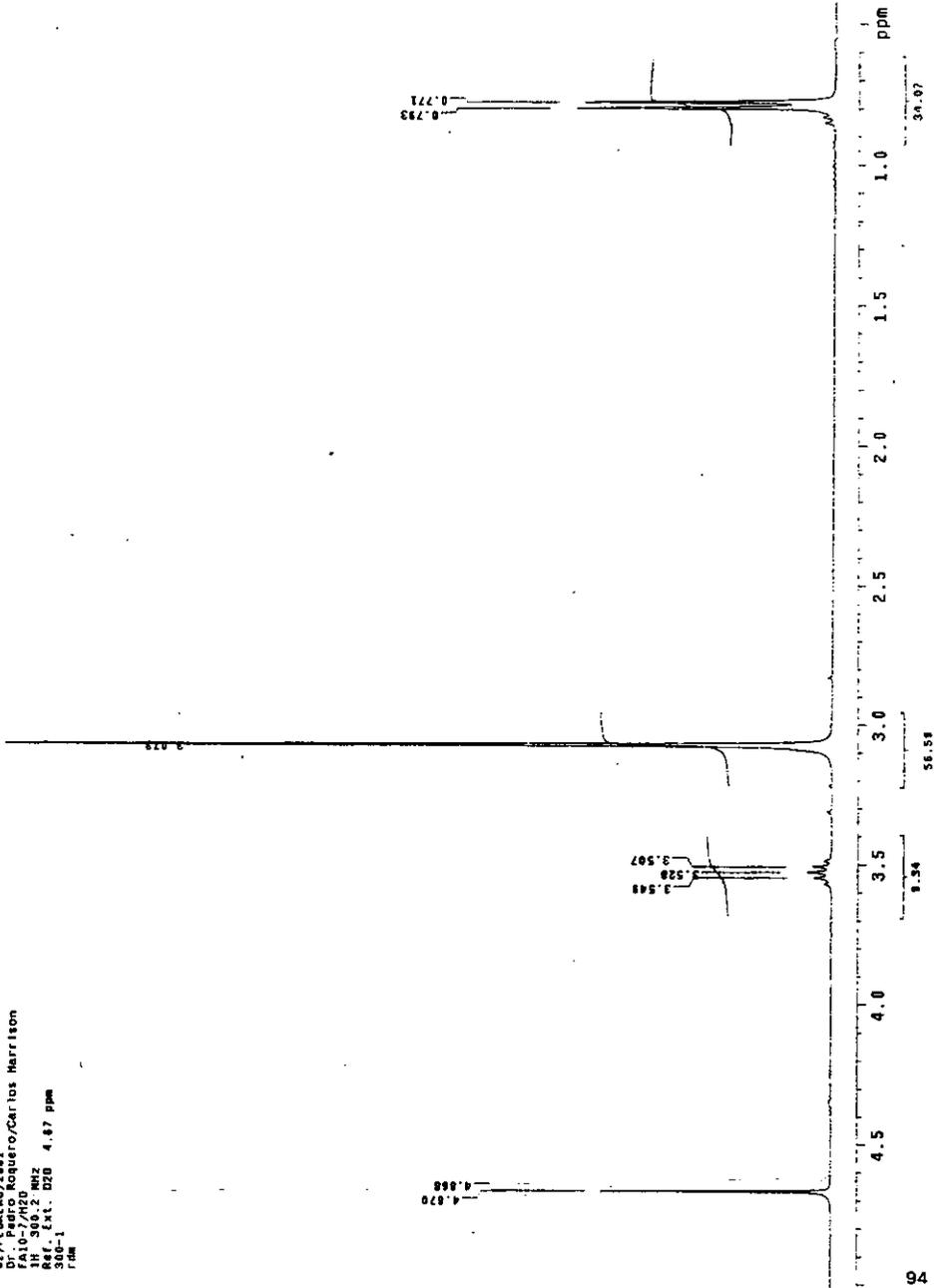
USAI
08/FEBRERO/2001
Dr. Pablo Requero/Carlos Morrison
1H NMR
1H 300.2 MHz
Ref. Ext. D2O 4.87 ppm
300-I
F08



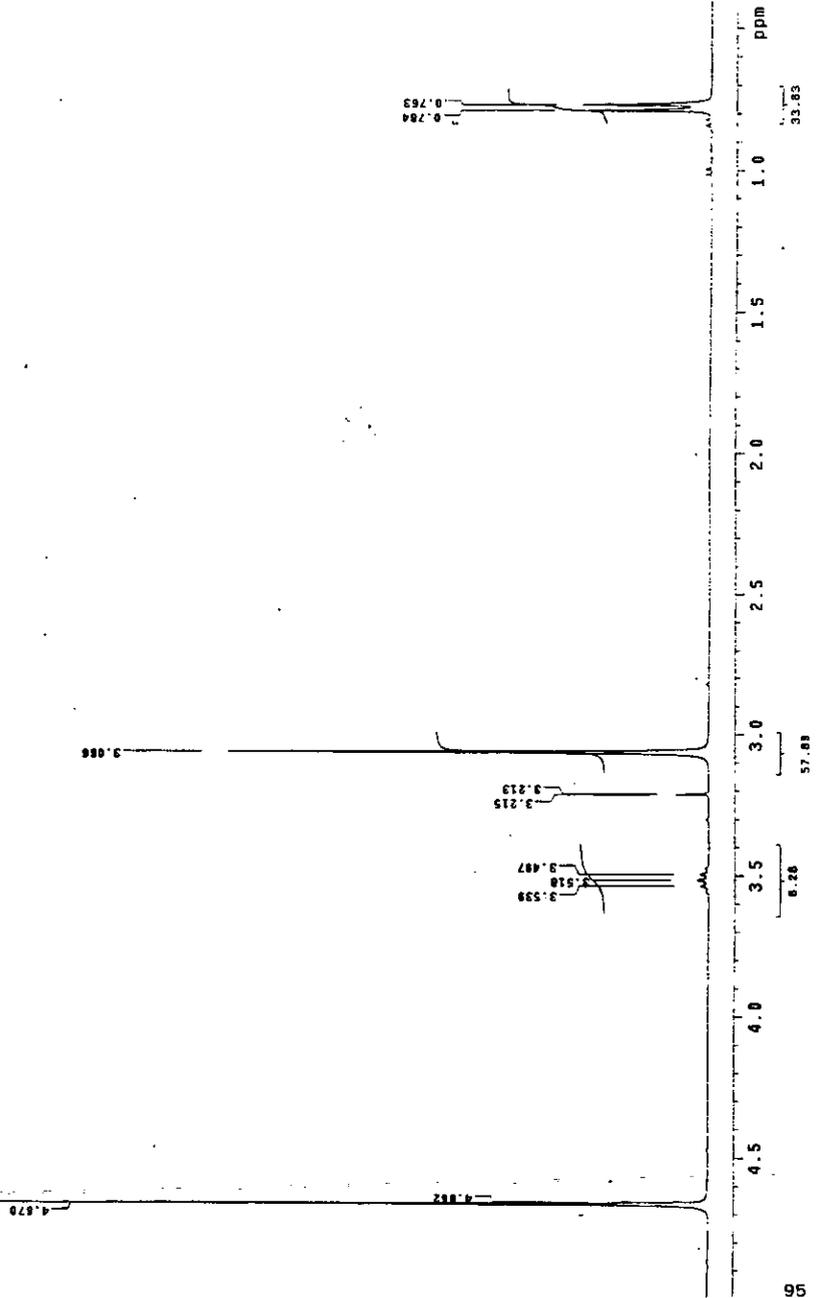
USA1
30/ENERG/2001
FAB-5000
FAB-5000 Roquero/Carlos Harrison
FAB-5000
IH 300.2 MHz
RST. EXT. D20 4.67 ppm
300-1
FAB



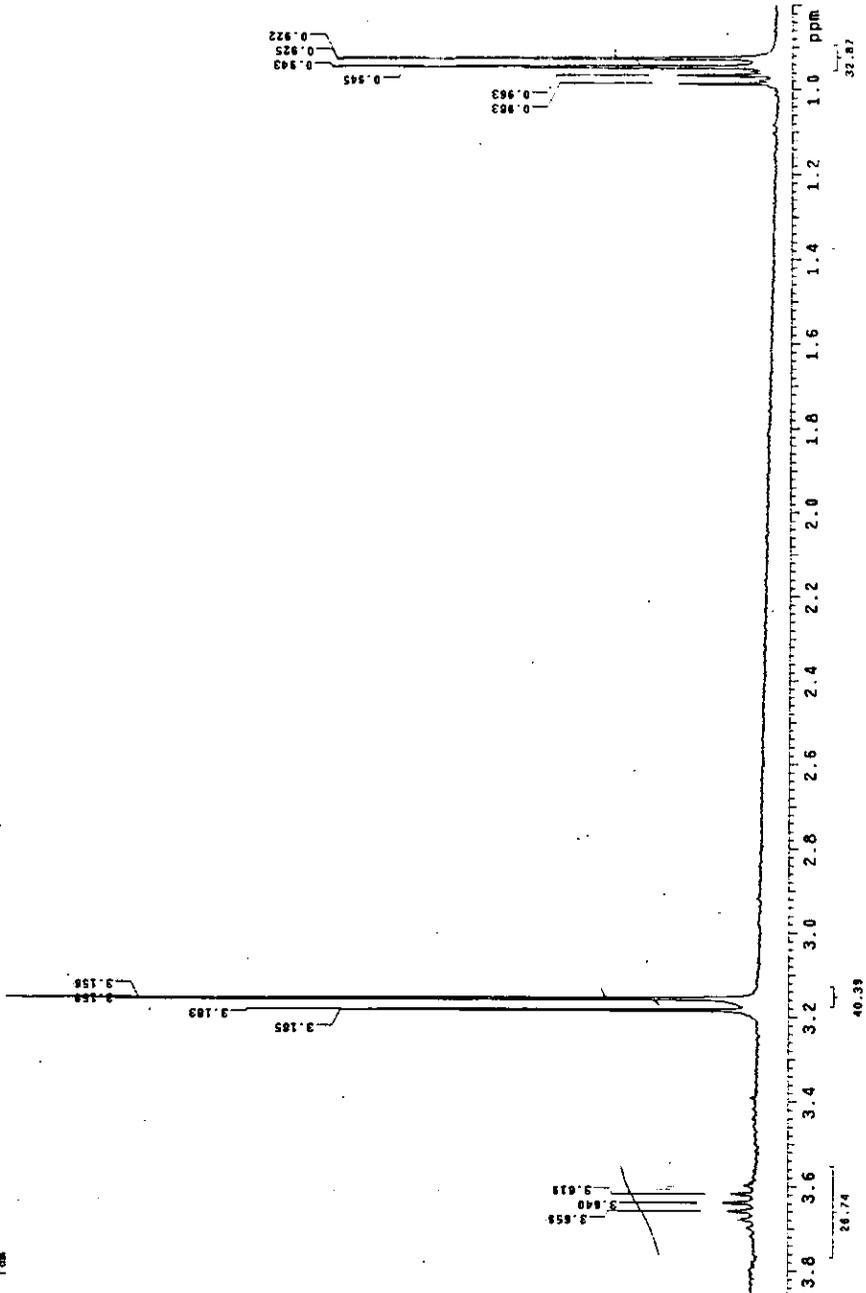
USCAI
02/FEB/80/2881
Dr. Pedro Roquero/Carlos Harrison
FA10-7/MSD
300-1
Ref Est. 020 4.87 ppm
300-1
rhm



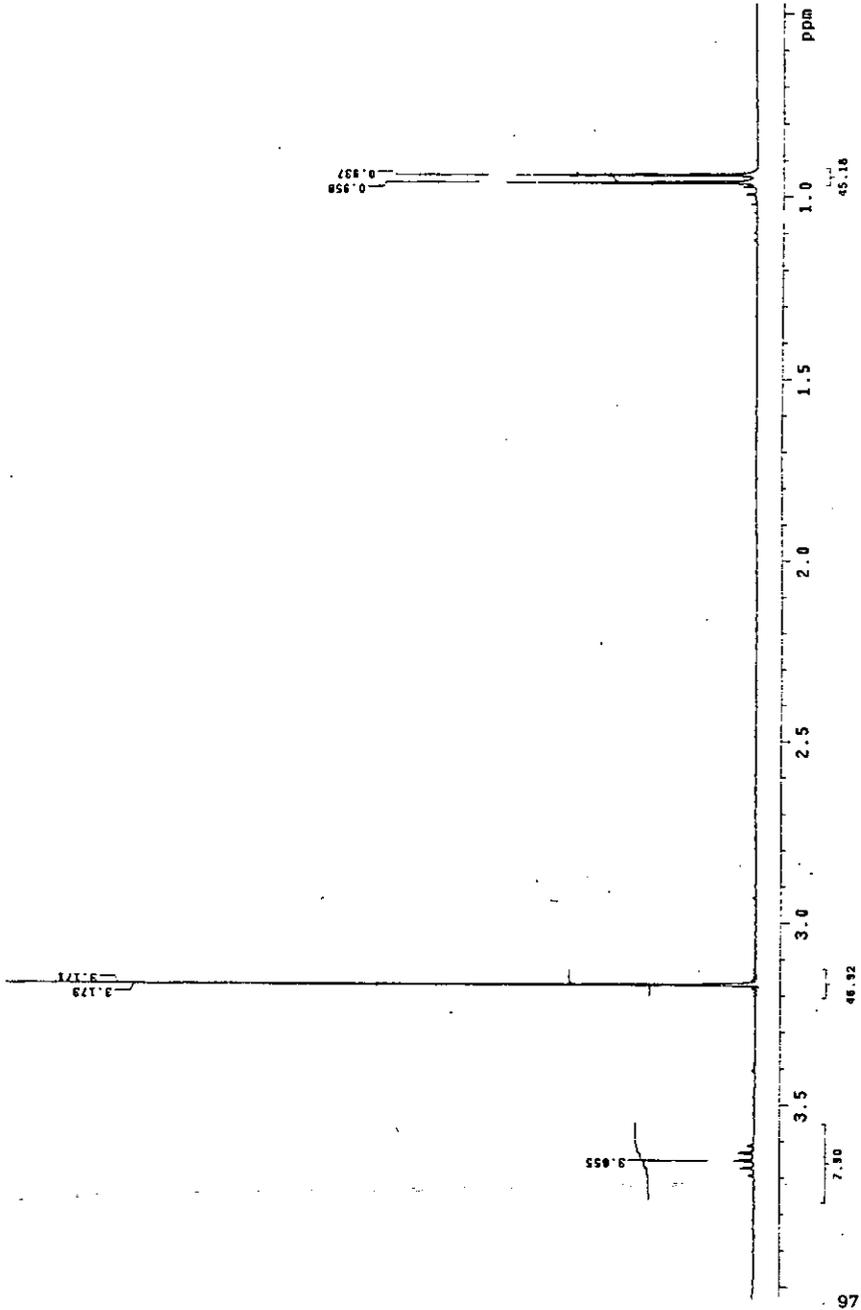
USA1
02/FEB/80/2001
R. Roquero/Carlos Harrison
FA10-8/H2O
IN 300.2 MHZ
Ref. Ext. D2O 4.67 ppm
300-1
7mm



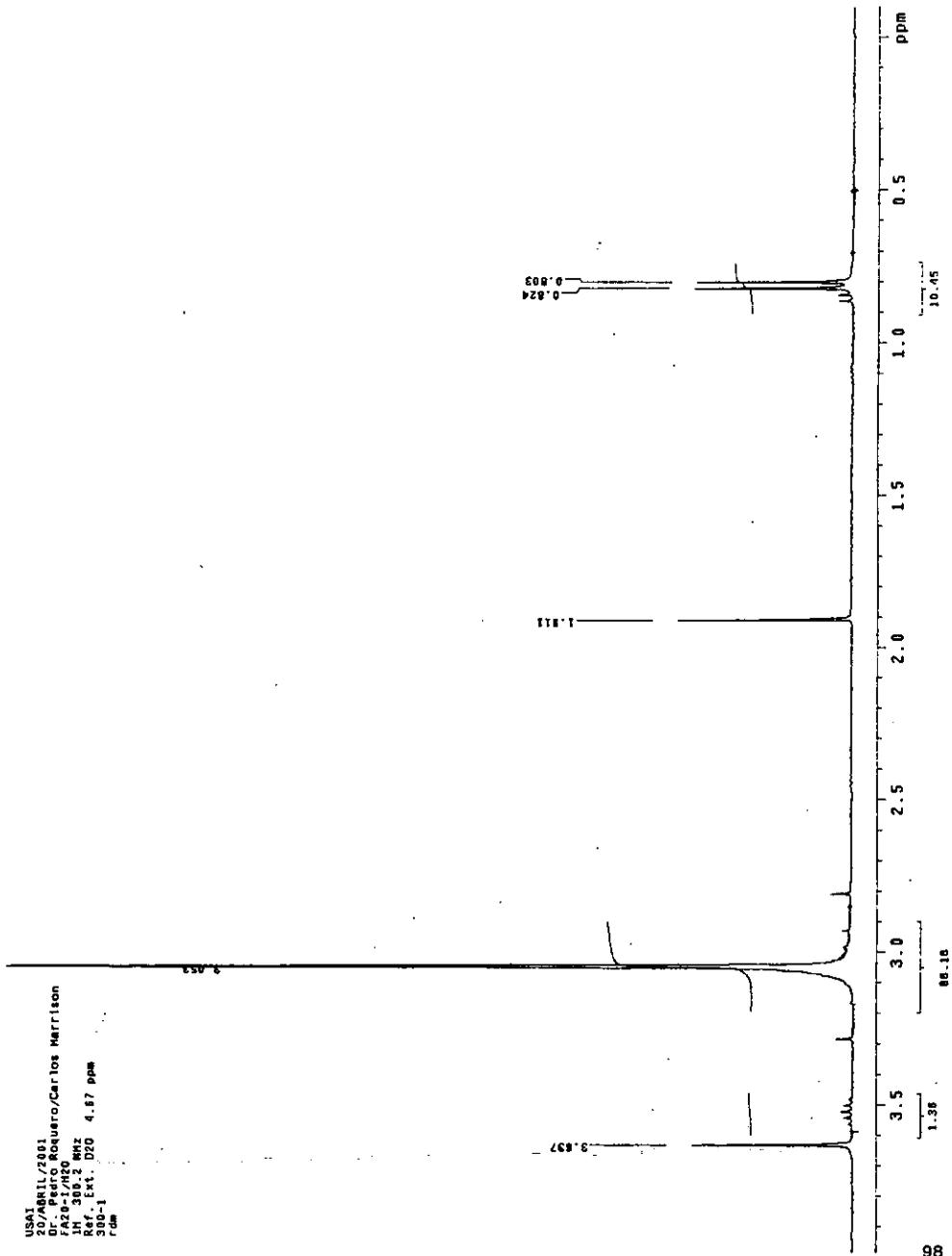
USAI BARRO/0081
DR. PEDRO KOEUNO/Carlos Harrison
FA18-3/H2D
JH 300.2 MHz
300-1 Ext. 320 4.67 ppm
r08



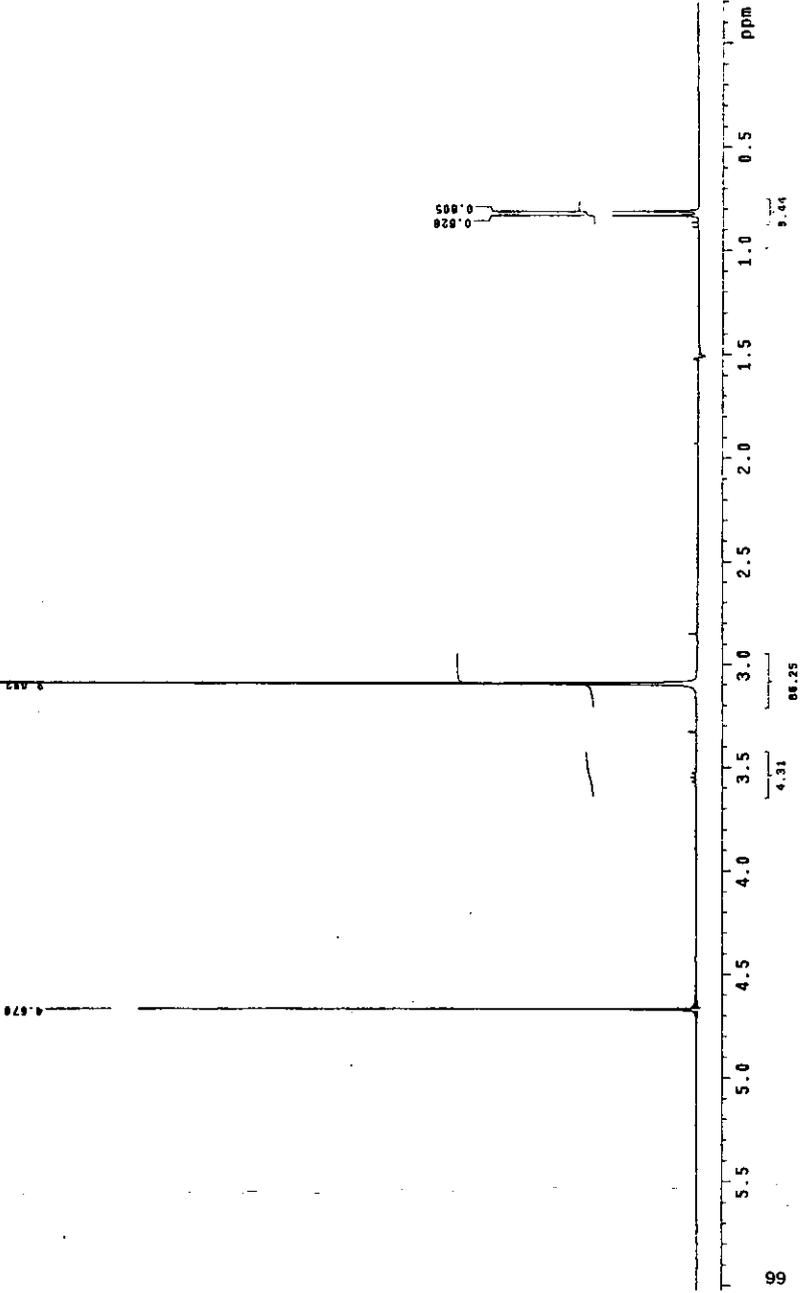
USA1
02/FEBRERO/2001
Dr. Pedro Roquero/Carlos Harrison
FALC-10/1120
300-1 0.000
Ref. 1.47.020 4.67 ppm
cm



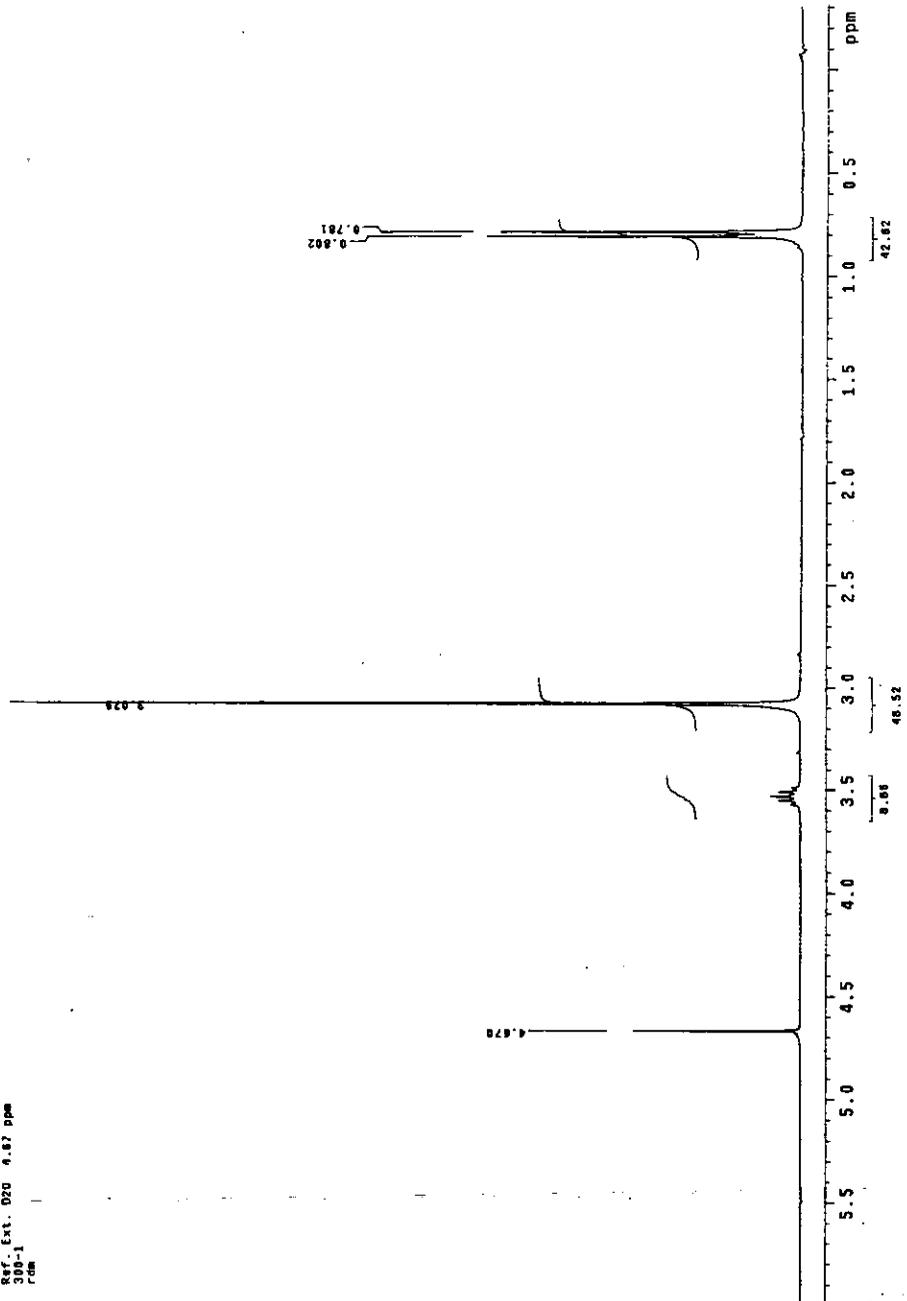
USA1
D://NMR1_7081
D://Petco/Quintero/Carlos Herricon
FA20-1/120
IN 300.2 MHz
Ref. Ext. D2O 4.87 ppm
F20-1
F08



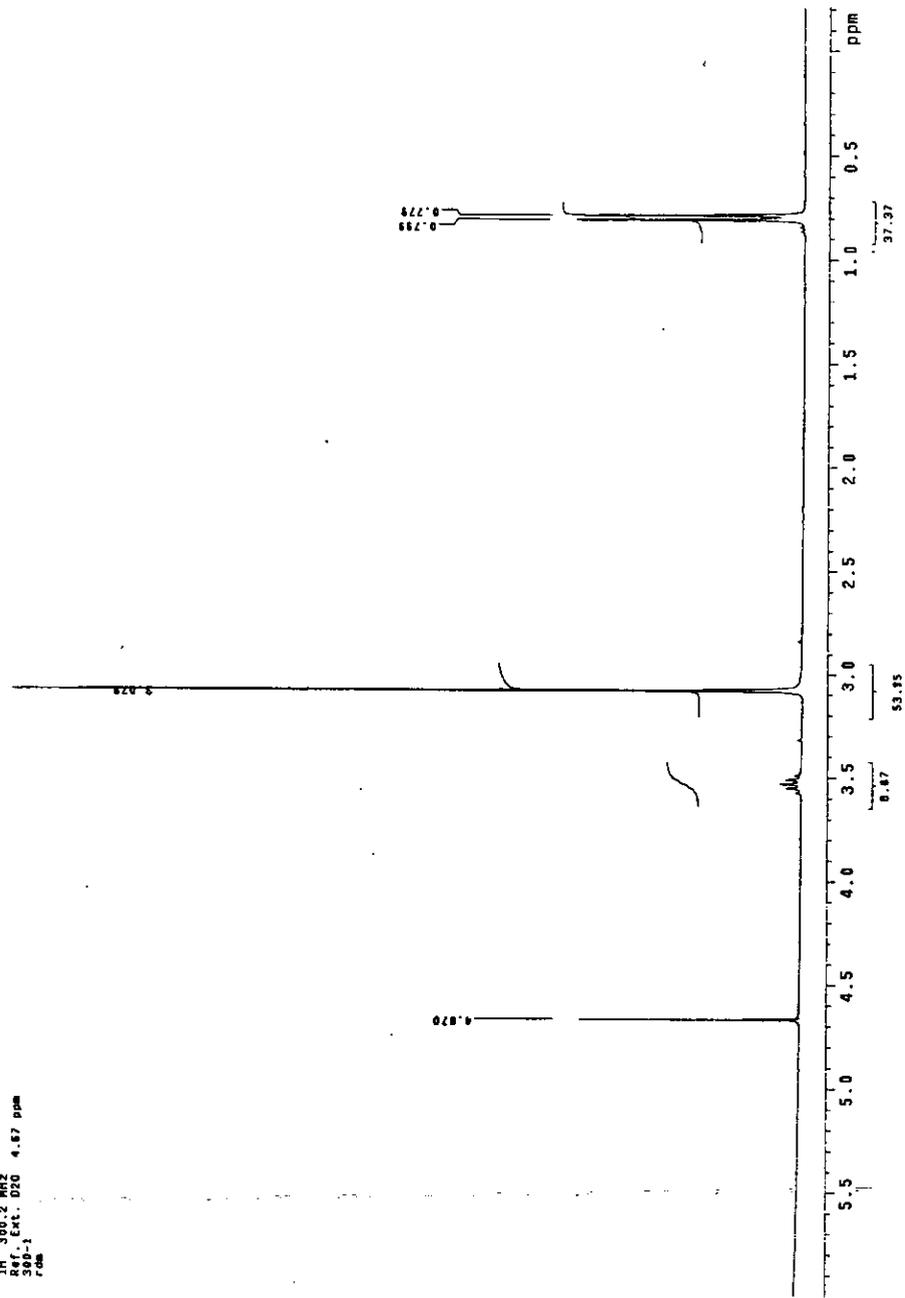
USAI
20/ABRIL/2001
FACI-9502
FACI-9502
IH 300.2 MHz
Ref. Ext. 020 4.87 ppm
300-1
FACI



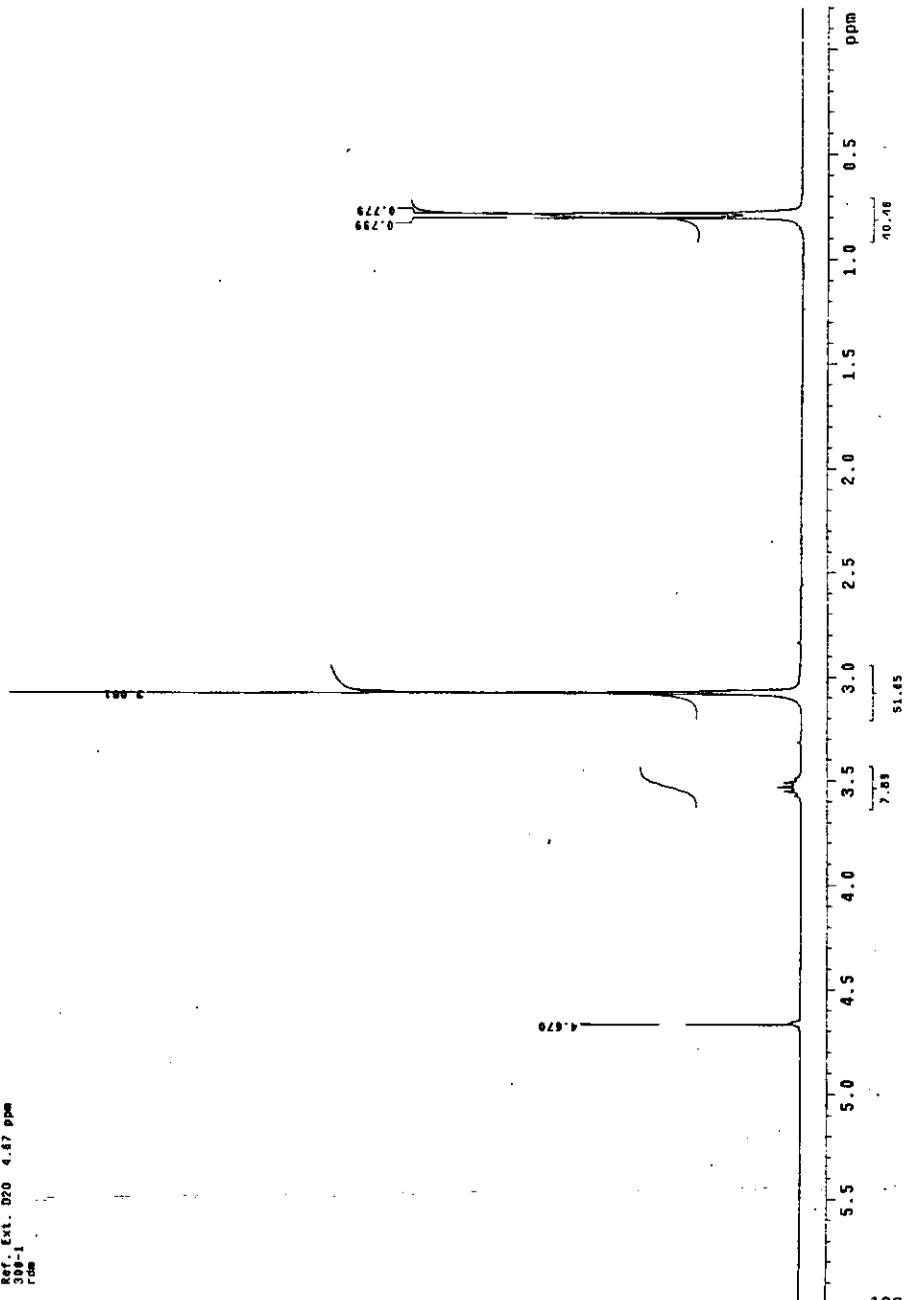
USA1
Dr. ABEL/001
Dr. Pedro Roquero/Carlos Harrison
FA25-3/H2O
IN 300.2 MHZ
300-1 EXT. D2O 4.67 ppm
rom



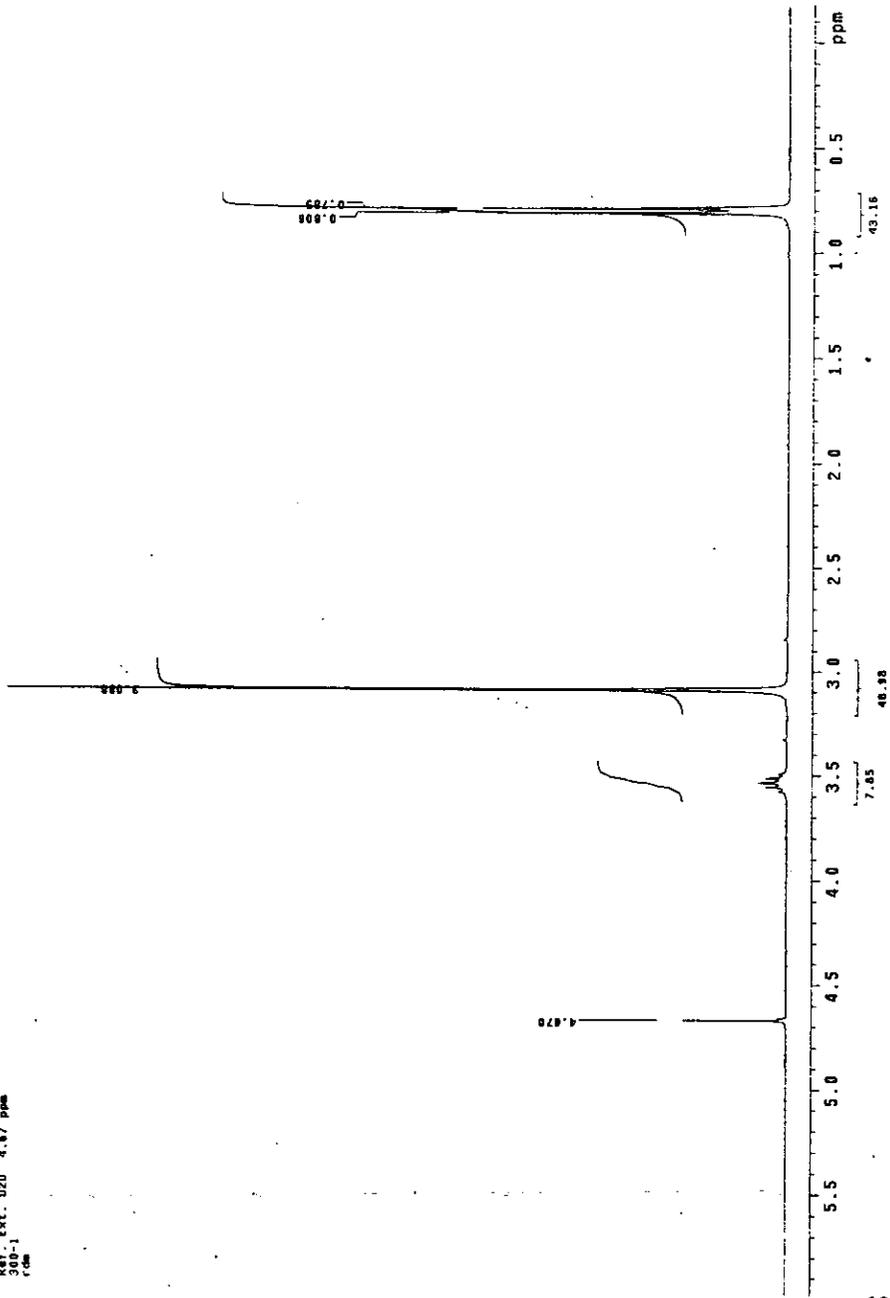
USA1
29/ABRIL/2001
P. de la Torre/Roberto/Carlos Harrison
PA20-4-1000
IH: 300.2 MHz
Ref. Ext. D20 4.87 ppm
389-1
7.00



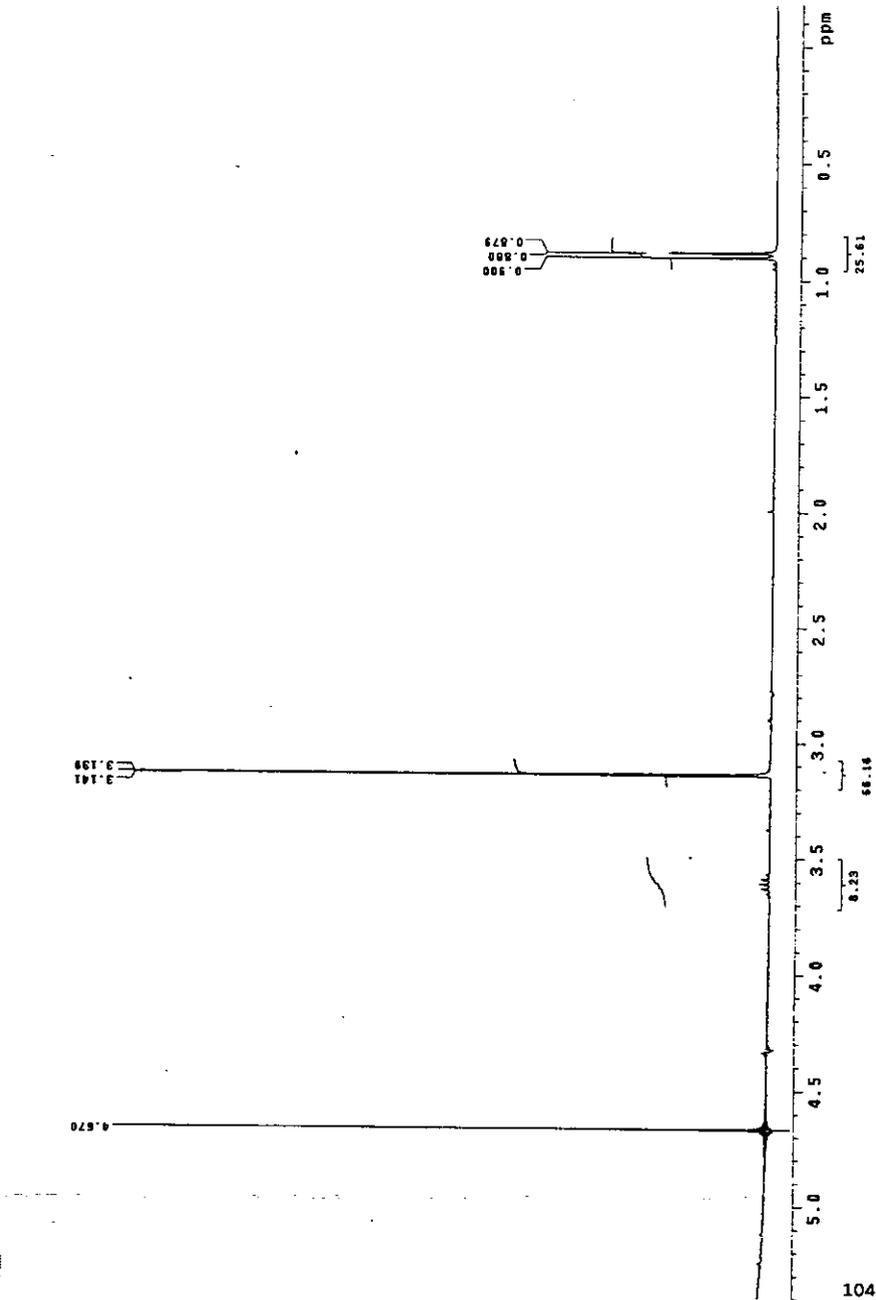
USA1
Dr/ASSTL/0881
Dr/Pedro Roquero/Carlos Harrison
FA20-7/H2O
IN 300.2 MHZ
300. Ext. D2O 4.67 ppm
F08



USAI
20/ABRIL/2001
Dr. Pedro Roquero/Carlos Harrison
1H-300.2 MHz
Ref. Ext. D2O 4.67 ppm
300-1
fcm



USA1
20/ABRIL/2001
Dr. Pedro Roquero/Carlos Harrison
FA28-BA/H2O
IN 300.2 MHz
60K 1x1. 020 4.87 ppm
rdm



USA1
20/ABR11/2001
S. J. ROQUERO/Carlos Harrison
F490-8/H2O
1H 300.2 MHz
Ref. Ext. D2O 4.67 ppm
300-1
F20

