



00582  
1

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

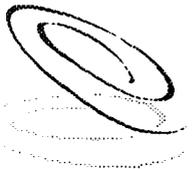
**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS  
QUÍMICAS**

**Recuperación de As (V) mediante compuestos organofosforados de matrices ácidas.**

TESIS  
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

**DOCTOR EN CIENCIAS** *Químicas*

PRESENTA  
Ma. de Lourdes Ballinas Casarrubias



Ciencias  
Químicas

TUTOR: Josefina de Gyves Marciniak

AÑO: 2003

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

1



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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

**TESIS  
CON  
FALLA DE  
ORIGEN**

# **PAGINACIÓN DISCONTINUA**

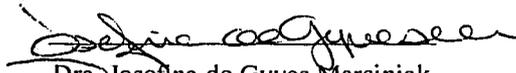
## JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE	Dr. Hugo Torrens Miquel
PRIMER VOCAL	Dr. José M. Saniger Blesa
SEGUNDO VOCAL	Dra. María Aurora Armienta Hernández
TERCER VOCAL	Dra. María Muñoz Tapia
SECRETARIO	Dra. Verónica García Montalvo
PRIMER SUPLENTE	Dra. Gabriela Vargas Martínez
SEGUNDO SUPLENTE	Dra. Patricia E. García y García

### LUGAR DONDE SE DESARROLLÓ EL TRABAJO:

Laboratorio 113, División de Estudios de Posgrado, Facultad de Química, UNAM.

### ASESOR:



Dra. Josefina de Gyves Marciniak

### SUSTENTANTE:



M. en C. Ma. de Lourdes Ballinas Casarrubias

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## **AGRADECIMIENTOS**

Al CONACyT (Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología) por el apoyo financiero concedido en el proyecto J32490-U.

A la DGPA-UNAM (Dirección General de Asuntos del Personal Académico) por el apoyo financiero concedido en el proyecto IN106000.

A la DGEP-UNAM (Dirección General de Estudios de Posgrado) por la beca doctoral recibida.

A la Dra. Josefina de Gyves Marciniak por su dirección, análisis, y evaluación de la presente tesis.

Al Dr. Eduardo Rodríguez de San Miguel Guerrero por el seguimiento y la revisión efectuada del trabajo.

A la M. en C. Ma. Teresa de Jesús Rodríguez Salazar por el apoyo técnico y análisis efectuados por ICP-AES.

Al Dr. Jose M. Saniger Blesa y al Fís. José Guadalupe Bañuelos Muñeton del Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico por los estudios en AFM efectuados.

Al Dr. Guillermo González por el análisis del modelo cinético.

A los H. Miembros del Jurado por la revisión y contribuciones efectuadas a la presente tesis.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

*A mi padre, A mi madre, A mi esposo y A nuestro hijito, por ser la expresión máxima del Amor de Dios en mi vida y porque sin éste nada sería posible en ella...*

<b>I. Resumen.</b>	<b>I</b>
<b>II. Abstract.</b>	<b>IV</b>
<b>III. Antecedentes.</b>	
<u>III.1 Arsénico.</u>	
1.1 Generalidades.	1
1.2 Metalurgia del cobre.	3
1.2.1 Generalidades.	
1.2.2 Electrolito de refinación.	6
1.2.3 Extracción líquido-líquido de As(V) del electrolito de refinación de cobre.	
1.3 Determinación.	9
1.4 Toxicidad.	9
1.5 Usos y aspectos económicos.	10
<u>III.2 Compuestos organofosforados.</u>	
2.1 Generalidades.	11
2.2 Propiedades.	12
2.3 Sinergismo.	18
<u>III.3 Membranas sintéticas.</u>	
3.1 Generalidades.	22
3.2. Membranas líquidas.	23
3.2.1 Membranas líquidas aplicadas al transporte de arsénico.	26
3.2.2 Agentes organofosforados como acarreadores en membranas líquidas.	27
3.2.3 Permeabilidad, selectividad y estabilidad en membranas líquidas.	28
3.3 Membranas poliméricas de inclusión.	30
<b>V. Objetivos e hipótesis de trabajo.</b>	<b>32</b>
V.1 Objetivo general.	
V.2 Objetivos específicos.	
V.3 Hipótesis de trabajo.	32
<b>IV. Marco teórico.</b>	
<u>IV.1 Extracción líquido-líquido (SX).</u>	
1.1 Análisis fenomenológico.	33
1.1.1 Equilibrio de distribución.	
1.1.2 Empleo del programa LETAGROP-DISTR para el cálculo de las constantes de extracción.	36
1.2 Evaluación del proceso de extracción líquido-líquido a nivel laboratorio.	38
1.2.1 Factores de estudio.	38
1.2.2 Proceso multietapas.	40
1.2.3 Método de Mc-Cabe Thiele.	41
<u>IV.2 Membranas sintéticas.</u>	
2.1 Transporte facilitado en membranas.	46
<b>VII. Desarrollo experimental.</b>	
VII.1 Reactivos.	50
VII.2 Procedimientos y equipos.	51
2.1 Extracción líquido-líquido.	51
2.2 Membranas sintéticas.	56

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

VII.3 Desarrollo de metodología para el análisis de arsénico.	61
<b>VIII. Resultados y discusión.</b>	
<b>VIII.1 Extracción líquido-líquido.</b>	
<i>1.1 Extracción de arsénico(V) mediante compuestos organofosforados , otros agentes solvatantes y mezclas sinérgicas</i>	70
A. Fosfato de tributilo.	71
B. Fosfonato de dibutil butilo.	79
C. CYANEX 923.	85
D. LIX 1104 SM.	87
E. Alcoholes alifáticos.	
F. Fosfato de tributilo- ALIQUAT 336.	89
G. Fosfonato de dibutil butilo-D2EHPA.	92
H. Síntesis de la extracción de arsénico mediante compuestos organofosforados, otros agentes solvatantes y mezclas sinérgicas.	94
<i>1.2 Estudio de la extracción de arsénico con la mezcla sinérgica DBBP-D2EHPA.</i>	
A. Estudio de la cinética de extracción.	97
B. Concentración de los extractantes de la mezcla DBBP-D2EHPA.	98
C. Coextracción de ácido sulfúrico y agua con la mezcla DBBP-D2EHPA.	101
D. Variación de la concentración de ácido sulfúrico en la fase acuosa de extracción	
E. Variación de la concentración de As(V) en la fase acuosa.	104
F. Relación de fases en la extracción de As (V) y extracción de elementos concomitantes.	104
G. Reextracción de As (V).	106
H. Diagrama de Mc Cabe-Thiele.	107
<i>1.3 Especiación del equilibrio de extracción con la mezcla sinérgica DBBP-D2EHPA.</i>	
A. Obtención de la constante de equilibrio y estequiometría de la extracción de arsénico y ácido sulfúrico con DBBP.	108
B. Distribución de la mezcla sinérgica DBBP-D2EHPA en fases acuosas en ausencia de Arsénico y cálculo de la constante de formación del aducto DBBP-D2EHPA.	110
C. Obtención de la constante condicional y estequiometría del equilibrio de extracción de arsénico con la mezcla sinérgica.	112
<b>VIII.2 Membranas sintéticas.</b>	
<b>2.1 Membranas líquidas soportadas.</b>	117
2.1.1 Optimización de la velocidad de agitación.	
2.1.2 Compuestos organofosforados (TBP, DBBP, DBBP-D2EHPA) como acarreadores.	119
A. Optimización de la velocidad de agitación.	
B. Transporte de arsénico en función de la concentración de acarreador y pérdida de acarreador en las fases acuosas.	120
C. Síntesis del transporte de arsénico en sistemas de MLS con compuestos organofosforados.	125

---

<u>2.2 Membranas poliméricas de inclusión.</u>	126
2.2.1 Transporte de As en función de la naturaleza del acarreador.	
a. <i>Compuestos organofosforados como acarreadores.</i>	127
a. TBP.	
b. DBBP.	
b1. Transporte de arsénico y ácido sulfúrico en la membrana de DBBP-CTA.	130
b2. Transporte de arsénico en presencia de ácido sulfúrico a través de la membrana de DBBP-CTA.	135
b3. Transporte acoplado y facilitado de arsénico en la membrana de DBBP-CTA.	137
b4. Transporte de arsénico en membranas de DBBP-CTA plastificadas con TBEP o NPOE.	140
<b>IX. Conclusiones.</b>	<b>148</b>
<b>X. Bibliografía.</b>	<b>150</b>
<b>XI. Apéndice 1.</b>	<b>162</b>
<b>XII. Apéndice 2.</b>	<b>176</b>

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

La industria de la producción de cobre emite anualmente alrededor de 75000 toneladas de arsénico a la atmósfera y al agua. El arsénico además de ser un problema eminentemente ecológico y de salud, presenta serias desventajas en el proceso de producción de cobre; su presencia empobrece la calidad final del producto y ocasiona aumentos en el consumo energético. Debido a esto, importantes investigaciones encaminadas a su remoción de diferentes puntos del proceso han sido y serán efectuadas, principalmente en la obtención del cobre electrolítico. En estos medios el arsénico (5-7 g/L) se encuentra en una matriz compleja de ácido sulfúrico (220 g/L) y cobre concentrados (30 g/L), existiendo además la presencia de elementos como el Ni (II), Bi (II), Sb (III) y Fe (III) (0.5-7 g/L de cada uno de ellos) [Robins, 1988].

En el presente trabajo se realizaron estudios en torno al desarrollo de procesos de separación basados en los métodos de extracción líquido-líquido (SX) y de membranas poliméricas para la remoción de arsénico presente en medios concentrados de ácido sulfúrico en un primer alcance y como impureza de los baños electrolíticos de cobre en un segundo, usando compuestos solvatantes, principalmente organofosforados.

La extracción líquido-líquido es una de las tecnologías de separación más desarrolladas para la separación de especies contaminantes y de valor comercial a nivel industrial. Los ésteres organofosforados, como el fosfato de tributilo (TBP) y sus compuestos homólogos (fosfonatos, fosfinatos y óxidos de fosfina) presentan propiedades atractivas para su aplicación como extractantes: físicas (baja flamabilidad, densidad, viscosidad y solubilidad en hidrocarburos alifáticos) y químicas (estabilidad, reacciones de extracción de cinética rápida, anticorrosivos). Además son extractantes económicos y de fácil adquisición. Por tanto, se realizó un estudio sistemático de algunos extractantes comerciales seleccionados, pertenecientes a los ésteres organofosforados a saber, TBP, dibutil butil fosfonato (DBBP) y Cyanex 923 (mezcla de óxidos de alquil fosfina) en operaciones de extracción líquido-líquido para la recuperación de arsénico, logrando establecer en el primer y segundo caso, el equilibrio condicional de extracción para la reacción de complejación en fase orgánica y conocer algunos parámetros que los caracterizan (por ejemplo pérdidas en fase acuosa del extractante, selectividad, rapidez de las operaciones de extracción y reextracción) con el interés de seleccionar el más adecuado para su aplicación a gran escala. Por otra parte, también fueron estudiados otros compuestos solvatantes comerciales como el LIX 1104 SM (mezcla de ácidos hidroxámicos) y alcoholes alifáticos como el 2-etil hexanol.

isooctanol y decanol, con efectos comparativos respecto a los compuestos organofosforados.

Los ésteres organofosforados también forman mezclas sinérgicas de muy interesante aplicación en sistemas de SX, en particular las formadas con los ácidos organofosforados como el ácido bis (2-etil) hexil fosfórico (D2EHPA). Muchas de las mezclas estudiadas en el desarrollo de la investigación efectuada dieron origen a una patente industrial [de Gyves, 2001]. Como ejemplo, en la presente tesis fue estudiada la mezcla sinérgica formada entre el DBBP y el D2EHPA. De este sistema se obtuvieron, en adición a los datos mencionados anteriormente, resultados de la variación de la capacidad extractiva de la mezcla en función de la concentración de ácido sulfúrico y especies concomitantes. También se obtuvo información de su aplicación en operaciones multietapa a través de diagramas de Mc-Cabe Thiele de un medio de electrorefinación de cobre. Por otra parte, se realizó un estudio detallado para la elucidación de los equilibrios de extracción, el cual conlleva desde la formación de aductos del tipo  $(\text{DBBP})_n(\text{D2EHPA})_n$  hasta la formación de las especies en fase orgánica  $\text{H}_3\text{AsO}_4(\text{DBBP})_n(\text{D2EHPA})_n$ .

El uso de membranas líquidas (ML) como tecnología de separación ha mostrado ciertas ventajas sobre las operaciones de SX. Una de sus aplicaciones más atractivas es la separación de valores metálicos y contaminantes de fluidos hidrometalúrgicos. Con la intención de utilizar los compuestos organofosforados (TBP, DBBP, DBBP-D2EHPA) como acarreadores en membrana se efectuaron algunos estudios de permeabilidad de arsénico en matrices de ácido sulfúrico. Sin embargo, pese a presentar flujos adecuados, la estabilidad de los sistemas fue pobre, por lo que se procedió con el desarrollo de las membranas poliméricas de inclusión (MPI).

En las MPI, el acarreador forma parte de la estructura polimérica del material, la estabilidad por tanto es superior que en el caso de las ML. En el presente trabajo se sintetizaron MPI utilizando triacetato de celulosa y como acarreadores, DBBP y TBP principalmente, en un método de inversión de fase. Se presentan estudios de la estabilidad del material en términos del número de ciclos de operación para el transporte de arsénico. Se encontró que la MPI utilizando DBBP era la más estable y permeable para arsénico. Se estudió la selectividad de la MPI encontrando transporte para arsénico y ácido sulfúrico de manera individual. Los perfiles de concentración transientes de ambas especies se obtuvieron matemáticamente a través de un modelo de transporte que indica si el régimen se encuentra difusivo o cinéticamente controlado. Los resultados

permitieron calcular las constantes cinéticas de las reacciones directa e inversa que ocurren en la interfase membrana-solución de alimentación y determinar que en las condiciones de estudio el régimen se encuentra cinéticamente controlado.

Se estudió el transporte facilitado de arsénico en la MPI de DBBP-CTA en presencia de ácido sulfúrico y se procedió a su estudio sistemático en función de diferentes parámetros que afectan su composición y estructura; tales como concentración del soporte (CTA), extractante (DBBP) y dos plastificantes (o-nitro fenil octil éter, NPOE, y el tris (2-etil hexil) fosfato, TBEP). Se encontraron diferencias importantes entre las MPI con y sin plastificantes en la permeabilidad, selectividad y estructura (estudiada mediante microscopia electrónica de barrido y de fuerza atómica).

Por último, se propone un modelo de transporte acoplado que permite el transporte activo de arsénico, mediante la formación de las especies elucidadas en SX, en una configuración de triple celda de medios de ácido sulfúrico concentrado y cobre 30 000 ppm; con una recuperación del 80% en 800 minutos de operación.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Around 75 000 arsenic ton are evolved to the biosphere annually during the processing of copper. Besides its eminent ecological and health effects, arsenic interferes with the operation of both the smelter and the refinery of copper, its presence alters product quality and increases the energetic process inputs. Consequently, the implementation of arsenic control is necessary and many research groups have focused their work in this topic, mainly for the electrolytic copper production. In this point arsenic is found in high concentrations (5-7 g/L) in a complex media: 30 g/L Cu (II), 220 g/L sulfuric acid and 0.5-7 g/L of Ni (II), Bi (II), Sb (III) and Fe (III).

In this work studies based on solvent extraction and membrane operations for arsenic recovery from acid media have been performed in a first approach and as an impurity in electrolytic copper baths as a second one, using mainly organophosphorous compounds.

Solvent extraction (SX) is one of the preferred techniques used for contaminant and valuable species industrial recovery. Organophosphorous esters as TBP (tributyl phosphonate) and its homologous compounds (phosphinates and oxide phosphines) are attractive as extractants in SX: their physical (low flame point, density, viscosity and high solubility in aliphatic solvents) and chemical (stability, rapid kinetics anticorrosive) properties are adequate and interesting. Besides they are cheap and easy to find commercially. Based on this, systematic studies were performed using selected organophosphorous compounds such as TBP, dibutyl butyl phosphonate (DBBP) and Cyanex 923. Conditional extraction equilibria of the formers have been characterized and other parameters such as extractant losses, arsenic selectivity over concomitant species found in the electrolytic copper bath, kinetics of the extraction and back extraction operations etc. Besides, other commercial extractants were tested in a comparative aim: LIX 1104 SM (a hydroxamic acid mixture), aliphatic alcohols such as 2-ethyl hexanol, iso-octanol and decanol.

Organophosphorous esters form synergic mixtures interesting for solvent extraction implementation, particularly the ones formed with bis (2-ethyl) hexyl phosphoric acid (D2EHPA). Some of the mixtures tested exhibited excellent performance for arsenic recovery so results were patented recently (de Gyves, 2001). As an example of the work done, results obtained with the mixture formed by D2EHPA and DBBP are shown in the present thesis. From this system additional data have been obtained i.e. Mc-Cabe Thiele diagram. Also, equilibria were studied, and the formation

of compounds such as  $(\text{DBBP})_n(\text{D2EHPA})_n$  and  $\text{H}_3\text{AsO}_4(\text{DBBP})_n(\text{D2EHPA})_n$  are reported, with their respective equilibria constants are reported.

Furthermore, as it is well known, liquid membranes (LM) present some advantages over solvent extraction techniques. One of their more interesting applications is the recovery of contaminants from hydrometallurgical fluids. With the aim of using organophosphorous compounds, tested as extractants in SX operations, as carriers in ML systems, studies on arsenic permeability from sulfuric acid media were done. Nevertheless, fluxes and stability of the ML system were not adequate so that polymeric inclusion membranes (PIM) were implemented for arsenic transport.

In the PIM systems studied, carrier was imbibed in a polymeric structure formed of CTA. DBBP and TBP were used as carriers. Membranes were synthesized using a phase inversion procedure. PIM membrane using DBBP as carrier proved to be the most stable and permeable for arsenic in sulfuric acid media. Both species ( $\text{As (V)}$  and  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) migrate in an independent way. Concentration profiles were obtained and data were adjusted to a transient transport model. It was established that a kinetic regime controls transport process. Results allowed to calculate direct and inverse reaction constants for both systems.

Facilitated transport for arsenic was achieved with the CTA-DBBP membrane. Transport was studied in terms of different variables: polymer (CTA) and carrier (DBBP) concentration, plasticizer (NPOE, TBEP) effect, feed and stripping solutions composition. Important differences were observed between CTA-DBBP and CTA-DBBP-NPOE or TBEP systems, corroborated by SEM and AFM analysis.

Finally a coupled transport model was proposed for arsenic and sulfuric acid transport. By adjusting experimental conditions (triple cell configuration) active arsenic transport was achieved in presence of 30 g/L Cu (II) and recovery of 80% in 800 minutes was obtained.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

### III.1 ARSÉNICO

#### **1.1 GENERALIDADES.**

El arsénico es un elemento que se encuentra con relativa abundancia en la corteza terrestre (6%) formando cerca de 300 minerales. Los más importantes son la arsenopirita ( $\text{FeAsS}$ ), la ( $\text{FeAs}_2\text{S}$ ), el oropimento ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ), y el realgar ( $\text{AsS}$ ). Sus contenidos en arsénico son de 46, 73, 61 y 70% en peso, respectivamente.

El arsénico se presenta en los minerales en sus cuatro estados de oxidación: (V), (III), (0), (-III). La arsina ( $\text{AsH}_3$ ) es capaz de reaccionar con los minerales superficialmente para dar lugar a los arsenuros (por ejemplo, la lollingita) o minerales sulfídicos como la proustita ( $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ ). En condiciones reductoras, la arsina se disuelve en pequeña concentración reaccionando con metales como el hierro, el níquel y el cobalto para formar minerales como la arsenopirita, la cobaltita ( $\text{CoAsS}$ ) y la nicolita ( $\text{NiAs}$ ). El arsénico nativo (grado de oxidación 0) se presenta en muy baja proporción, usualmente asociado a otros minerales que contienen oro, plata, cobalto, níquel y antimonio. En el estado de oxidación III+, el arsénico forma compuestos simples como los óxidos ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ), muy solubles en agua, los sulfuros como el realgar y el oropimento y las sulfosales como la enargita ( $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ ). Finalmente, a los arsenatos ( $\text{As}$  (V)), se les encuentra en condiciones oxidantes. Los más comunes son la escorodita ( $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) y la annabergita ( $\text{Ni}(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ). Además de los minerales primarios, el arsénico también forma asociaciones más complejas con metales como la plata, el oro, níquel, cobalto y cobre. De este último, los principales minerales con los que se deposita son la piritita, la calcopirita y la tetrahedrita [Reddy, 1988].

Dada la ocurrencia y variabilidad de minerales que contienen arsénico, y su eminente relación con metales de interés económico, existe una relación indisoluble entre su metalurgia y la subproducción de concentrados en arsénico. La introducción antropogénica por estas razones, incrementa los niveles de arsénico en agua, aire y suelo. Si son descargados en medio acuoso, provocan la contaminación de aguas superficiales. Adicionalmente, la contribución por agentes pesticidas arsenicales y preservativos de madera que contienen arsénico en su composición es importante.

La presencia de arsénico en agua también está determinada por el proceso de lixiviación natural de los minerales [Armienta, 2001], las más de las veces difícil de controlar, siendo una de las causas de catástrofes como la ocurrida en Bangladesh, donde miles de personas

sufrieron intoxicación por arsénico presente en fuentes de abastecimiento [Bhattacharya, 1997; Chatterjee, 1995]. Por tanto, en agua, la concentración de arsénico varía dependiendo de las condiciones geoquímicas del medio. La presencia de agentes precipitantes o adsorbentes naturales como arcillas con altos contenidos de hidróxidos de hierro, permiten la remoción del arsénico presente [Ferguson, 1972; Frost, 1993].

Por otra parte, las condiciones de acidez y potencial controlan la especiación de arsénico y la presencia de uno u otro grado de oxidación (principalmente V+ y III+). En medios muy ácidos predominan el ácido arsénico ( $H_3AsO_4$ ) y el ácido arsenioso, aunque aún no es claro si el ácido arsenioso en agua existe como  $H_3AsO_3$ , o como el hexahidroxiácido  $H_3[As(OH)_6]$  [Baes y Mesmer, 1976]. En el estado de oxidación III+ también se encuentra el ion  $AsO^+$  en muy baja concentración. A valores de pH más elevados, predominan las especies desprotonadas de cada uno de los ácidos. En el estado de oxidación III+ se forma preferentemente el ion arsenito diácido,  $H_2AsO_3^-$ , que coexiste en pequeñas cantidades con el  $HAsO_3^{2-}$  y  $AsO_3^{3-}$ . De hecho, los equilibrios de acidez del ácido arsénico son parecidos a los del ácido fosfórico, con la formación de las especies  $H_2AsO_4^-$ ,  $HAsO_4^{2-}$ ,  $AsO_4^{3-}$  ( $pK_{a_i} = 2.25, 6.76, 11.52$ ), al ir aumentando el pH del medio, causa por la cual el arsénico fácilmente se introduce en ciclos metabólicos como el de la producción de ATP.

El sistema As (V)/As (III) presenta un potencial próximo a 0.6 V en medio ácido y del orden de -0.7 V en medio alcalino, por consiguiente se comportará como oxidante en medio ácido y como reductor en medio neutro o básico. Las reacciones de óxido-reducción son de importancia en la hidrometalurgia del As. En condiciones ambientales el oxígeno no oxida al As (III) a As (V). Sin embargo, dicha reacción ocurre catalizada por el cobre y en medios alcalinos o a temperaturas y presiones elevadas. La reducción de As (V) a As (III) se lleva a cabo con sulfito o dióxido de azufre, para la obtención de As (III) como producto comercial.

En la remoción de As de efluentes hidrometalúrgicos existen numerosas especies insolubles de arsenato y arsenito dentro de las cuales las más importantes son el arsenato de calcio y de hierro ( $pK_s=18.6$  y  $20.24$ , respectivamente). El trabajo más completo realizado en torno a medición de la solubilidad de los compuestos de arsénico fue realizado por

Chukhlantsev [Robins, 1977]. Otros arsenatos de interés son los de cobre, cobalto, níquel, zinc y plomo.

## 1.2 METALURGIA DEL COBRE.

### 1.2.1 Generalidades.

El arsénico es un subproducto indeseable de la metalurgia de minerales de interés económico y, usualmente, se encuentra concentrado en diferentes partes de los procesos. En el caso de los minerales de cobre y de zinc, el arsénico es concentrado en un 30% en peso, respecto de la cantidad inicial en el mineral de partida. En particular, generalmente, el licor de cobre contiene de un 0.5 a un 1% de arsénico [Chuchalin, 1980] y un máximo de 8%. Cabe señalar que en México y Sudamérica se producen concentrados de cobre y plomo ricos en arsénico con una producción anual de 12 859 toneladas de cobre en el 2000 [Inegi, 2000].

El arsénico debe de ser separado tan pronto como sea posible en los procesos metalúrgicos. Su presencia complica las operaciones pirometalúrgicas e hidrometalúrgicas. Es una especie no deseada en los metales puesto que altera en forma adversa las propiedades físicas de los mismos, por ejemplo conductividad, y propiedades mecánicas como la maleabilidad [Ullman, 4ª ed.].

En la producción de cobre, la principal vía de circulación del arsénico se encuentra en los polvos de los gases de emisión (35-80%) y la escoria (20-65%) [Chuchalin, 1980]. Durante el procesamiento de los concentrados de cobre, el arsénico interfiere tanto en las operaciones del proceso de fundición como en las de refinación [Demaerel, 1987]. El proceso de lixiviación del arsénico de concentrados de cobre (generalmente procedentes de minerales sulfurados), comienza en el sitio de explotación donde el mineral es flotado. Debido a la acción bacteriana en el proceso de flotación, se producen grandes cantidades de ácido sulfúrico, que disuelven al arsénico y otros metales. Este efluente ácido (AMD) es una de las primeras descargas con altos contenidos del metal, las cuales deben de ser tratadas convenientemente para su adecuada disposición [Piret, 1999]. Uno de los tratamientos actualmente implementados, se refiere a la obtención de lodos de alta densidad, con altos contenidos de As, principalmente en la forma de arsenato de hierro básico [Lawrence, 1999]. Por otra parte, durante el fundido del cobre, el arsénico se volatiliza como  $As_4O_6$ . Actualmente es posible removerlo de los efluentes gaseosos, hasta

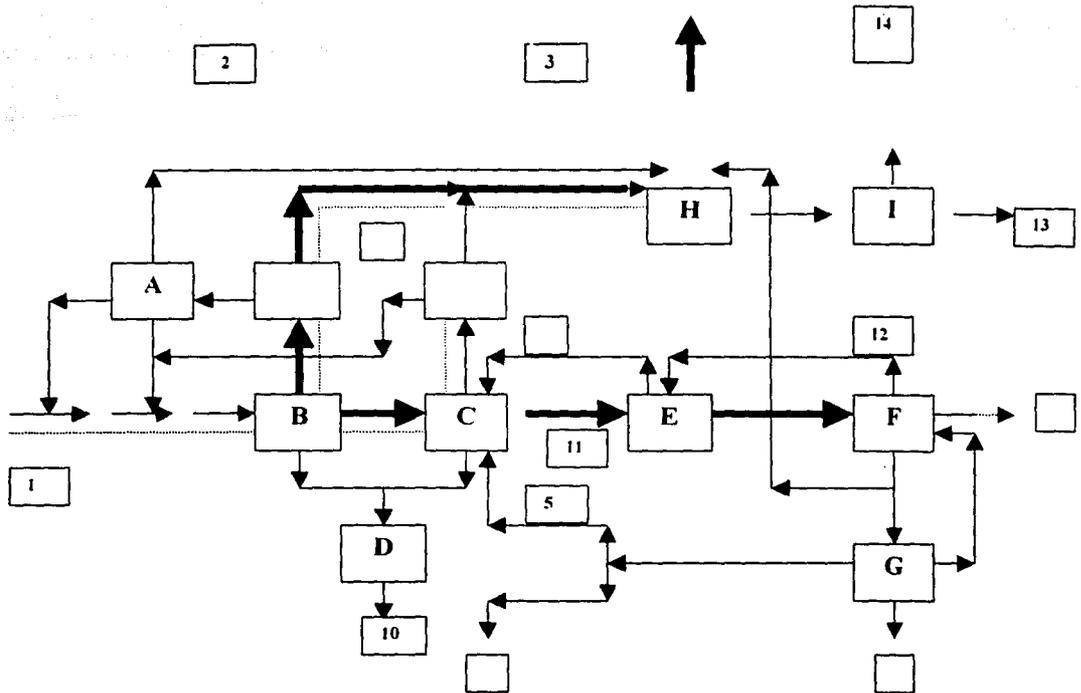
niveles por debajo de los 0.5 mg/Nm<sup>3</sup> [Dalewski, 1999]. En la figura III.1.1 se esquematiza la ruta común del arsénico en el proceso de obtención de cobre de alta pureza.

Uno de los procesos más empleados, para la remoción de arsénico de efluentes hidrometalúrgicos es el de precipitación de los arsenatos, comúnmente en forma de sales de calcio y hierro. En un proceso multietapas, el arsénico es precipitado con el plomo y otros metales preciosos, que después se disuelven mediante lixiviados alcalinos de donde es cristalizado como la sal sódica. El arsénico remanente en disolución se precipita como arsenato de hierro, para su posterior separación [Hazen, 1981]. Otras de las técnicas desarrolladas para la separación de arsénico de efluentes se muestran en la Tabla III.1.1. La remoción y disposición de los residuos de arsénico será un problema cada vez de mayor urgencia a medida que sean procesados minerales con mayor contenido en el elemento.

**Tabla III.1.1.** Principales métodos de separación de As de efluentes y aguas residuales [Robins,1988].

Método de separación
<b>PRECIPITACIÓN</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Neutralización con carbonato de calcio y precipitación de arsenato de calcio.</li> <li>▪ Precipitación de arsenato de hierro.</li> <li>▪ Precipitación de arsenato de plomo.</li> <li>▪ Precipitación de As<sub>2</sub>S<sub>3</sub></li> </ul>
<b>PRECIPITACIÓN TÉRMICA</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Arsenato de hierro (solubilidad reducida).</li> </ul>
<b>ADSORCIÓN</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Hidróxido de hierro como adsorbente de As (V).</li> <li>▪ Hidróxido de aluminio y carbón.</li> </ul>
<b>ELECTROLISIS</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Electrólisis alcalina, producción de As metálico.</li> </ul>
<b>INTERCAMBIO IÓNICO</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Intercambio aniónico.</li> <li>▪ Resinas cargadas.</li> </ul>
<b>EXTRACCIÓN LÍQUIDO-LÍQUIDO</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Agentes organofosforados como extractantes.</li> <li>▪ Alcoholes.</li> </ul>
<b>SEPARACIÓN CON MEMBRANAS</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Microfiltración</li> </ul>
<b>FLOTACIÓN</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ En hidróxido de hierro adsorbido</li> </ul>
<b>FLOTACIÓN IÓNICA</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Flotación aniónica</li> </ul>
<b>PROCESOS BIOLÓGICOS</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Organismos acuáticos (algas)</li> </ul>

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



A:Lixiviado selectivo de Arsénico.

B:Fundidor.

C:Convertidor.

D:Limpieza de lodos.

E:Horno de anodos.

F:Electrorefinación.

G:Purificación del electrolito.

H:Limpiador de gases húmedo.

I: Planta de ácido sulfúrico.

1. Concentrado en cobre (30%).

2. Solución del lixiviado con As.

3. Solución del lavado de los gases (Principal salida del As).

4. Enfriadores de gas y limpiadores de gas en caliente.

5. Cobre impuro con As, Sb y Bi.

6. Lodo de refinación.

7. Cátodos de cobre.

8. Sulfato de níquel.

9. Trióxido de arsénico.

10. Lodos finales con As 0.04-0.06%.

11. Cobre blister.

12. Ánodos gastados.

13. Acido sulfúrico <math><0.5\text{ ppm}</math> de As.

14. Gas residual.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Figura III.1.1. Proceso de obtención de cobre con señalización de las rutas principales para Arsénico.

### 1.2.2. *Electrolito de refinación*

La mayor parte de cobre comercial es producto de un proceso de refinación electrolítica de ánodos previamente fundidos. El material crudo (99.5% de cobre) después de ser refundido y prensado en forma de placas constituye el ánodo de una celda electrolítica para la refinación. El cátodo de esta celda puede ser una placa de cobre, o bien, una placa de acero inoxidable o de titanio. El electrolito es una solución de sulfato cúprico con un alto contenido de ácido sulfúrico. Cuando se hace pasar una corriente eléctrica durante el proceso de refinación, el cobre del ánodo se disuelve y se deposita en el cátodo, dando lugar al metal en un 99.99% de pureza.

El material crudo posee un cierto número de impurezas que se disuelven y pasan a la solución o bien se acumulan en la parte inferior de la celda; la composición final del electrolito depende del mineral de partida, y puede contener los siguientes elementos en los niveles expuestos (g/L): Cu 30-40, Ni 3-20, As 3-8, Sb 0-1, Bi 0-2, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 160-240. A medida que la operación transcurre las impurezas se concentran en el electrolito ocasionando su deposición en el cátodo de cobre. Para controlar los niveles de estas impurezas, y por tanto, la contaminación del producto, generalmente, se sangra una porción del electrolito (Figura III.1.2). Además, debido a que la electrólisis de soluciones con un bajo contenido de cobre y un alto contenido de arsénico presenta el peligro de desprendimiento de arsina, es necesario tomar precauciones especiales.

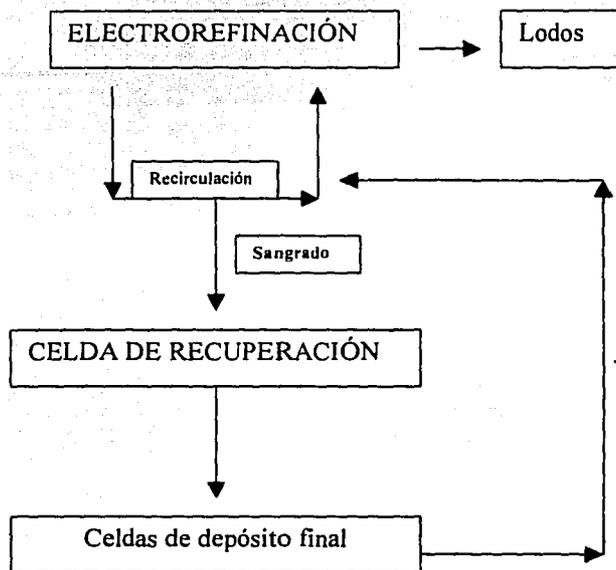
El disponer de métodos de separación de arsénico y de las demás impurezas presentes es, por tanto, de particular interés. Los métodos de separación basados en extracción líquido-líquido son bien conocidos ya que se emplean para tratar el sangrado y posteriormente reintroducirlo al proceso de electrólisis del cobre.

### 1.2.3 *Extracción líquido-líquido de arsénico del electrolito de refinación de cobre.*

El uso del fosfato de tributilo (TBP) como extractante de arsénico a partir de soluciones electrolíticas de cobre se encuentra descrito en diversas patentes [Pat.Canadiense 1,070,504. Pat. Británica No. 1,551,023] de tal forma que ha sido aplicado industrialmente en países como Australia y Bélgica [Bogacki, 1998].

Aún cuando el TBP es el reactivo que más se utiliza en los procesos de recuperación electrolítica del cobre, presenta diversos inconvenientes. En general, son necesarias altas cantidades de los agentes extractantes para tener una recuperación cuantitativa. El

porcentaje de arsénico extraído es relativamente bajo, del orden de 4.5% con una solución en keroseno al 50% en peso [Pat. Británica No. 1,551,023], y de 30% en TBP puro [Bogacki, 1998] lo que conlleva a realizar varias etapas de extracción (4-5).



**Figura III.1.2.** Diagrama de flujo del circuito de electrorefinación de cobre.

Al mismo tiempo se coextrae una alta cantidad de ácido sulfúrico, el cual debe de ser eliminado de la fase orgánica en 2-3 etapas de lavado [Monhemius, 1999]. Por otra parte, en el proceso son necesarias altas cantidades de ácido sulfúrico (400-500 g/L) para elevar el rendimiento de la extracción del arsénico y minimizar la solubilidad del TBP en fase acuosa [Schwab, 1989]. La extracción con TBP es selectiva para el arsénico y puede requerir la adición de modificadores para evitar la formación de terceras fases, principal inconveniente del uso del TBP. Por tanto, continuamente surgen modificaciones en el proceso de SX con TBP y se siguen desarrollando nuevas metodologías empleando extractantes alternativos. Como se describirá a continuación, los compuestos organofosforados son preferencialmente

investigados debido a su versatilidad y propiedades como agentes extractantes (sección III.2).

La patente USA 4,115,512 describe el uso del fosfato de tributilo junto con compuestos de amonio cuaternario (Aliquat 336) en bajas proporciones (15%). El diagrama de Mc-Cabe (sección IV.2) muestra que con una relación de fases 3:1 es posible reducir la concentración de arsénico del electrolito de 3 g/L a 0.2 g/L en 5 etapas teóricas. La patente USA 4,061,564 propone el uso de isodecanol como modificador para prevenir la formación de emulsiones con TBP. Por otra parte en la patente USA 4,503,015 se describe el uso del óxido de trioctilfosfina (TOPO) disuelto en keroseno con un incremento notable en la extracción de arsénico con respecto al TBP, aunque son necesarias altas temperaturas para el proceso de reextracción (alrededor de 70° C). Recientemente se ha descrito en la patente JP11099301 el uso del extractante fosfonato de dibutil butilo (DBBP) para la extracción de arsénico de soluciones electrolíticas de cobre. Por trabajos efectuados por otros autores [Dresinger D.B, 1993] se conoce que los coeficientes de distribución de As siguen el siguiente orden: fosfatos < fosfonatos < óxidos de fosfina; por lo que la extracción con DBBP es superior que con TBP.

También el uso de mezclas de diferentes compuestos organofosforados ha dado lugar a trabajos que han sido publicados. Así por ejemplo, la mezcla de cuatro óxidos de trialquilfosfina ( $R_3P(O)$ ,  $R_2R'P(O)$ ,  $RR'_2P(O)$  y  $R'_3P(O)$ ), donde  $R$ =octilo y  $R'$ = hexilo, es la base del reactivo comercial denominado CYANEX 923, propuesto para la extracción de arsénico de medios de ácido sulfúrico [Bogacki, 1998]. Por su parte, Travkin et al., (1993), reportan el uso de mezclas TBP-DOPPA, TBP-D2EHPA y DOPPA-TAPO (donde DOPPA= ácido di-octil fenil fosfórico, D2EHPA= ácido bis-2etilhexil fosfórico y TAPO= óxido de trialquil fosfina) para los mismos fines.

En la patente US 4,102,976 se estudian mezclas con ácidos fosfónicos del tipo del agente comercial HOSTAREX PO 212 (éster diisobutilico del ácido diisobutil fosfónico), ácidos fosfóricos del tipo de D2EHPA e hidroxiquinoleínas (KELEX 100). Sin embargo, necesitan por lo menos de 7 etapas de extracción para la recuperación del 96% de As y de la adición de modificadores como el isodecanol.

Fuera del grupo de los agentes organofosforados se han estudiado otros agentes solvatantes como el LIX 1104 SM (Henkel). Este es un extractante de reciente introducción

en el mercado. Presenta altos rendimientos de extracción, muy buena estabilidad frente a los medios ácidos, pero la reextracción de las impurezas (Sb, As, Bi) es irreversible [Schwab, 1989] y es necesario utilizar precipitación directa de la fase orgánica para obtener los sulfuros de los metales.

Bogacki (1998) señala que en la actualidad el extractante ENIM 100 que contiene una mezcla de alcoholes alifáticos y aromáticos, es el que mejores expectativas ofrece para la separación de As (V) del electrolito. Sin embargo, permanece aún como un reactivo patentado que no es posible adquirir en el mercado. El 2-etil hexanol es un alcohol que ha sido estudiado, extrae en baja cantidad al arsénico (alrededor de un 10% puro) y se reextrae con agua en un 100% en una sola operación [Baradel, 1988].

De lo anteriormente descrito se puede constatar que es de gran interés y actualidad el desarrollo de metodologías alternativas al uso de TBP para la remoción de arsénico mediante operaciones de extracción líquido-líquido y otras tecnologías de separación.

### 1.3 DETERMINACIÓN.

Existen numerosas técnicas analíticas para la determinación de arsénico. Dentro de las técnicas espectrométricas más utilizadas están: UV-Visible [Palanivelu, 1992], absorción atómica, emisión atómica por flama, generación de hidruros, horno de grafito, ICP-AES [Pahlavanpour, 1980] y continuamente se desarrollan metodologías analíticas que permiten la cuantificación y especiación del arsénico y sus compuestos de diferente tipos de matrices acuosas y no acuosas.

La técnica de ICP-MS es una de las más sensibles para la determinación de arsénico. Su límite de detección es de 0.2 ppb [Rodríguez, 2001]. Las técnicas acopladas son en la actualidad de las más desarrolladas para el análisis y especiación de arsénico. Se han reportado trabajos en ETV-ICP-MS [Gregoire, 1997], HG-ICP-MS [Sturgeon, 1989] y otras técnicas que reducen el límite de detección al orden de ppt, y permiten el análisis de arsénico de matrices complejas (salinas y orgánicas).

### 1.4 TOXICIDAD.

Existe una dependencia entre la toxicidad del elemento con su estado de oxidación. La toxicidad de las especies de arsénico [Sturgeon, 1989] varía en el orden: arsenito >

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

arsenato > monometilarsenato (MMA)> dimetilarsenato (DMA), por lo que las especies inorgánicas presentan un mayor riesgo a la salud que las orgánicas.

Existen principalmente dos tipos de toxicidad, la aguda y la crónica. La crónica usualmente ocurre por la ingestión de agua o comida contaminada y requiere atención inmediata. Los síntomas van desde una deshidratación hasta distensiones musculares, anomalías cardíacas, edema facial y choque respiratorio. La toxicidad aguda se manifiesta en los sistemas respiratorio, gastro intestinal, cardio vascular y nervioso. Causa pérdida de apetito, náusea, vómitos, diarrea, debilidad nerviosa, y eritemas. La exposición continua causa eczemas, exfoliación de la piel, pérdida de cabello, uñas quebradizas, etc.

El As (III) es considerado la especie más tóxica, aproximadamente 60 veces más que el As (V) [Ferguson y Davies, 1972]. Los compuestos inorgánicos a su vez, son por lo menos 100 veces más tóxicos que los compuestos orgánicos (DMMA y MMA ). Siendo la metilación biológica una de las principales formas de desintoxicación del organismo humano.

En cuanto a los límites máximos permitidos así como dosis letales (LD), varían dependiendo del medio y de las condiciones en las que se encuentre el arsénico. En agua potable, el límite máximo es de 10 ppb [EPA, 2002]. En la forma de trióxido de arsénico, dosis tan pequeñas como 70 mg son suficientes para producir la muerte.

### 1.5 USOS Y ASPECTOS ECONÓMICOS.

La demanda de arsénico puro es limitada, se utiliza en algunas aleaciones no ferrosas para modificar las propiedades semiconductoras y electrónicas, por ejemplo la producción de diodos con Ga e In, detectores de IR y en láseres. Las sales de arsenato se emplean en la producción de herbicidas, insecticidas, preservativos de madera, aditivos de alimentos y como medicamentos para prevenir infecciones. También se usan en la industria de producción de vidrio, como agentes decolorantes. Sin embargo, dada la toxicidad de los diferentes compuestos de arsénico, su uso ha disminuido progresivamente, sobre todo de productos en donde se pone en riesgo la salud humana y el equilibrio en la biosfera.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

### III.2 COMPUESTOS ORGANOFOSFORADOS

#### 2.1 GENERALIDADES.

El uso de los compuestos organofosforados como extractantes de metales y no metales de diferentes tipos de matrices acuosas, tiene inicio con las primeras aplicaciones prácticas del fosfato de tri-n-butilo (TBP) a mediados de la década de 1940 [Coleman, 1978]. El TBP ocupa una posición única como extractante, presentando aplicaciones en el campo de la separación de la industria nuclear (extracción de uranio, plutonio, neptunio, lantánidos y actínidos), en la industria hidrometalúrgica (extracción de tierras raras, hierro, cobalto, níquel, etc.), en la metal-mecánica (tratamiento de residuos acuosos) además de presentar propiedades anti-oxidantes, anti-espumantes, como catalizador e inhibidor de corrosión y plastificantes.

Dentro del grupo de los ésteres neutros de los oxiácidos del fósforo encontramos otros fosfatos  $(RO)_3PO$ , arílicos y alquílicos, fosfonatos  $(RO)_2RPO$  como el DBBP, fosfinatos  $(RO)R_2PO$  y óxidos de fosfina  $(R_3PO)$ . Algunos ejemplos de estos extractantes han sido mencionados previamente para la separación de arsénico del electrolito de refinación de cobre.

En términos prácticos, los compuestos organofosforados presentan características ventajosas en las operaciones de extracción líquido-líquido como:

1. Propiedades físicas adecuadas (densidad, viscosidad, y punto de flama).
2. Estabilidad química ante la oxidación.
3. Solubles en disolventes orgánicos comerciales y poco solubles en agua.
4. Propiedades químicas adecuadas para su manejo industrial (anticorrosión).
5. Selectividad frente a ciertas especies.
6. Económicos.

Además de los compuestos organofosforados neutros, los compuestos organofosforados ácidos son muy utilizados en aplicaciones a nivel industrial. Esta familia la componen los derivados alquílicos del ácido fosfórico, como los ácidos dialquil fosfóricos  $[(RO)_2P=O(OH)]$ , alquil-alquil fosfónicos  $[(RO)RP=O(OH)]$  y dialquil fosfínicos  $[R_3P=O(OH)]$  entre otros. De ellos, el más empleado y estudiado es el ácido bis (2-etil hexil) fósforico (D2EHPA), que presenta propiedades extractivas mixtas al actuar como agente quelatante y/o solvatante. Es decir, con los metales que extrae forma quelatos (MX) o especies mixtas quelato-solvato  $(MX \cdot HX)$ .

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

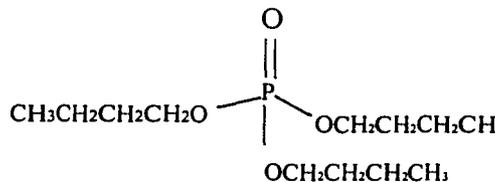
Una de las características más importantes de los compuestos organofosforados ácidos es su capacidad de incrementar el poder extractivo de compuestos organofosforados neutros. De hecho, el interés en torno a ellos surge a raíz de los primeros estudios realizados sobre el comportamiento extractivo del TBP en presencia de sus propios productos de hidrólisis ácida, los fosfatos ácidos de dibutilo y monobutilo, donde su adición incrementa la distribución de las especies extraídas en fase orgánica.

Este incremento en la extracción se conoce con el nombre de sinergismo. Si se cumple la condición de que la distribución de una especie M con la mezcla de extractantes es mayor que la suma de la distribución que presenta con cada uno de ellos individualmente, es debido a que se tiene una mezcla de extractantes sinérgica para extraer M. De este fenómeno se hablará con más detalle en la sección III.2.3.

Los extractantes juegan un papel predominante en operaciones de extracción líquido-líquido (SX). Las interacciones que presentan con el diluyente orgánico, el medio acuoso y la especie extraída determinan junto con sus propiedades físicas y químicas su eficiencia durante el proceso extractivo.

## 2.2 PROPIEDADES.

El poder extractivo de los compuestos organofosforados puede analizarse partiendo del TBP (Figura III.2.1). El átomo de oxígeno del grupo fosforilo coordina a los iones metálicos o moléculas neutras, formado aductos o solvatos, razón por la cual se clasifica como extractante solvatante neutro.



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

**Figura III.2.1** Estructura química del TBP.

Al sustituir las cadenas alquílicas por grupos arílicos el poder extractivo disminuye debido, principalmente, a un efecto de sustracción electrónica. Por tanto, los fosfatos fenílicos no son mejores extractantes que el TBP. Si se incrementa la longitud de la cadena alquílica, también existe una reducción del poder extractivo, lo cual puede

explicarse en términos de una "dilución" interna del grupo fosforilo. Por último, si se reemplazan los grupos alcoxi del fosfato por grupos alquílicos, se obtienen los fosfonatos, fosfinatos y los óxidos de fosfina. En este caso, existe un incremento en el poder extractivo debido a que la electronegatividad de la molécula crece a medida que se avanza en la serie. Estudios de IR en la frecuencia de vibración del grupo fosforilo demuestran que el carácter sigma del enlace se incrementa a medida que aumenta el número de carbonos unidos al fósforo, desplazando la señal de  $1270\text{ cm}^{-1}$  para TBP a  $1157\text{ cm}^{-1}$  para el óxido de tributíil fosfina [Healy, 1959]. El grupo butoxi decrece la disponibilidad de los electrones en el oxígeno del fosforilo y, por tanto, su habilidad de formar enlaces por puente hidrógeno con las especies que solvata. Aunque esta particularidad es por supuesto dependiente de las especies extraídas y de los medios acuosos en las que se encuentran presentes. Por ejemplo, el óxido de tri-octil fosfina extrae U(VI) con coeficientes de distribución en 5 órdenes de magnitud superiores al TBP, mientras que en el caso de la extracción de As (V) solo mejora, en las mismas condiciones, en un orden de magnitud, viéndose incrementada la coextracción de ácido sulfúrico [patente USA 4,503,015].

El comportamiento de los agentes organofosforados como extractantes se encuentra determinado por la interacción que presentan con el diluyente orgánico, el agua y los componentes de la fase acuosa. Se han efectuado numerosas investigaciones sobre el sistema bifásico: (agua-electrolito)/(disolvente orgánico-agentes organofosforados neutros). Una excelente revisión del tema es la efectuada por Osseo (1991).

En cuanto a las interacciones de los compuestos organofosforados con los diluyentes orgánicos, cabe destacar la formación de aductos como el  $\text{TBP}\cdot\text{CHCl}_3$  con disolventes polares, asociación que crece en el orden fosfatos < fosfonatos < fosfinatos < óxidos de fosfina. En diluyentes no polares, que presentan menor miscibilidad en agua y son los más frecuentemente utilizados en SX, la solubilidad de los compuestos organofosforados crece en el orden inverso.

Por otra parte, los compuestos organofosforados neutros presentan muy baja solubilidad en agua, que aumenta en el orden fosfatos < fosfonatos < fosfinatos < óxidos de fosfina, debido al incremento de las propiedades polares del grupo fosforilo en la molécula. Por tanto, en términos de solubilidad en la fase acuosa y orgánica, el peor exponente de la serie es la familia de los óxidos de fosfina y el comportamiento más adecuado el de los fosfatos y fosfonatos.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

En el sistema bifásico (agua)/(disolvente-agente organofosforado), la concentración de agua en la fase orgánica está determinada por la formación de aductos del tipo  $TBP \cdot (H_2O)_n$ . La primer especie reportada es el monohidrato en sistemas (agua)/(agente organofosforado) [Alcock, 1956], sin embargo otras investigaciones realizadas en el sistema (agua)/(agente organofosforado-diluyente), [Whitney y Diamond, 1963] indican la formación de varios hidratos, donde el monohidrato predomina a bajas concentraciones de extractante ( $<0.1$  M) y los polihidratos a concentraciones superiores. Recientemente, Osseo [Osseo, 1991] ha propuesto la existencia de agregados estructurales  $(TBP \cdot H_2O)_n$ , que forman micelas inversas a ciertas concentraciones críticas. Las micelas inversas se arreglan cíclicamente y forman microemulsiones capaces de solubilizar una cantidad adicional de agua de la que se introduce por la formación de los aductos, en principio embebida en el corazón polar de una microemulsión.

Hasta el momento han sido expuestas las interacciones simples (diluyente orgánico-agente organofosforado) y (agua)/(diluyente-agente organofosforado). A medida que la fase acuosa comienza a presentar otros componentes adicionales al agua, las interacciones son más complejas, el extractante es capaz de solvatar especies que en agua existen hidratadas, suscitándose un fenómeno de competencia en solvatación. Las diferentes interacciones se ven reflejadas en el poder extractivo del agente organofosforado frente a la especie de interés, la coextracción de especies concomitantes (agua y ácidos minerales) y propiedades interfaciales del sistema, lo que determina el comportamiento general del sistema extractivo. Por tanto, el agregar un ácido mineral a la fase acuosa repercutirá sobre el sistema en varios puntos:

1. Cambio de la solubilidad del éster en fase acuosa.
2. Extracción del ácido inorgánico.
3. Formación de terceras fases.
4. Reacciones de hidrólisis ácida.
5. Aumento o disminución de la cantidad de agua extraída.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

En lo que respecta al primer punto, al ir concentrando el ácido inorgánico en fase acuosa, se tiene primero una disminución de la solubilidad del éster y posteriormente un incremento. Algunos autores han explicado éste comportamiento en términos de la extracción de los ácidos en fase orgánica. Por ejemplo, el TBP extrae al ácido nítrico como el monosolvato  $TBP \cdot HNO_3$ , especie que presenta una mayor solubilidad en agua

que el TBP [Marcus y Kertes, 1969]. La extracción de los ácidos depende de factores tales como la fuerza y concentración del ácido en fase acuosa y el tamaño y la hidratación del anión. El comportamiento general es de aumentar la extracción a medida que aumenta la concentración de extractante en fase orgánica y/o la concentración de ácido. En soluciones muy concentradas de TBP, se encuentra reportado que la extracción de ácidos fuertes posiblemente es mediante la formación de par de iones en los que el TBP solvata al ion hidronio hidratado (su esfera primaria de hidratación la constituyen 3 moléculas de agua), como se muestra en la figura III.2.2.

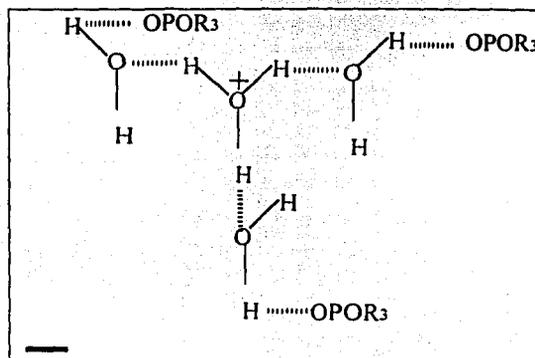


Figura III.2.2 Ion hidronio solvatado por el éster  $O=POR_3$ .

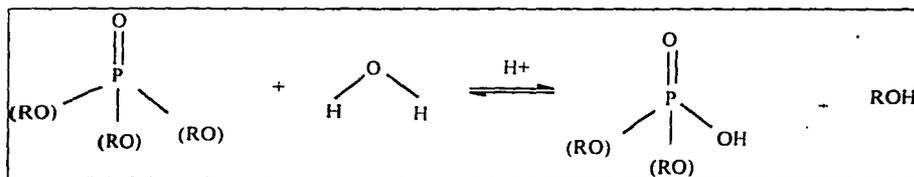
TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

En la extracción de ácidos relativamente débiles se forman especies del tipo  $HA \cdot TBP$  y  $HA \cdot H_2O \cdot TBP$ . Como se observa, la extracción de los ácidos está relacionada a la coextracción de agua. El agua es introducida a la fase orgánica ya sea mediante la asociación de moléculas con los complejos formados entre el éster y el ácido (i.e.  $HNO_3 \cdot H_2O \cdot TBP$ ), o por solvatación directa (por ejemplo,  $H_2O \cdot TBP$ ). La coextracción de agua en relación a la variación en la concentración de ácido en fase acuosa, ha sido estudiada por numerosos autores [Irving, 1959; Kertes, 1960; Naito, 1962; Davis, 1962]. Al incrementar la concentración de ácido mineral en fase orgánica, la concentración de agua presenta la siguiente tendencia: en un principio aumenta (zona A), posteriormente llega a un máximo y a una meseta, luego de la cual la cantidad de agua vuelve a disminuir (zona B). Este comportamiento se explica con base en las especies que forma el agente organofosforado con el agua y el ácido. En la zona A se reporta la formación de especies hidratadas de diferentes estequiometrías. La

disminución de H<sub>2</sub>O en fase orgánica con el aumento de ácido debe de estar asociada a la formación de especies orgánicas menos hidratadas. En particular este comportamiento lo presenta el ácido sulfúrico [Biddle, 1967]. En algunos casos, después de la zona B, se observa un nuevo máximo en la cantidad de agua extraída. Esta incorporación adicional de ácido y de agua se explica mediante la formación de micelas inversas que solubilizan estos compuestos hidrofílicos en su núcleo polar. Esta última hipótesis ha sido apoyada por estudios efectuados de viscosidad y conductividad de la fase orgánica [Kertes, 1960], que indican la formación de agregados al aumentar la cantidad de ácido y agua en dicha fase.

Cuando el ácido mineral se encuentra en altas concentraciones en la fase orgánica, se presenta un fenómeno conocido como formación de una tercera fase; en la fase orgánica se presenta una separación de una fase rica en diluyente y otra rica en extractante, ambas inmiscibles entre sí e inmiscibles con la fase acuosa. El fenómeno depende del diluyente orgánico empleado y se explica con base en la solubilidad de las especies: la formación de una tercera fase ocurre cuando se alcanza el límite de solubilidad del solvato extraído (en éste caso, el ácido) en la fase orgánica. La formación de terceras fases se promueve en diluentes alifáticos, a bajas temperaturas, al utilizar bajas concentraciones de los agentes organofosforados y altas concentraciones de ácidos minerales (por ejemplo, 10 M para HNO<sub>3</sub>).

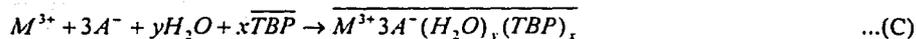
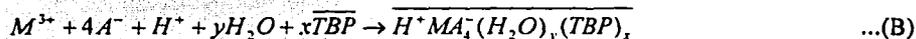
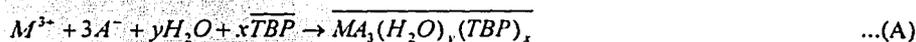
Los agentes organofosforados son susceptibles de ser atacados por el agua mediante mecanismos de reacción similares a los que presentan los ácidos carboxílicos. La reacción de hidrólisis es catalizada en presencia de ácidos inorgánicos, y es dependiente de la naturaleza del ácido y del éster organofosforado. La tendencia observada en susceptibilidad a la hidrólisis en el grupo de los ésteres organofosforados aumenta en el orden fosfatos > fosfonatos > fosfinatos > óxidos de fosfina: ya que el grupo alquilo es peor grupo saliente que el grupo alcoxi y el enlace P-C es más fuerte que el P-OC. De manera general la reacción de hidrólisis que ocurre es la que se presenta en la Figura III.2.3 (Schultz, 1984).



**Figura III.2.3** Reacción de hidrólisis ácida del compuesto O=P(OR)<sub>3</sub>

La hidrólisis puede continuar hasta obtener el ácido fosfórico, dependiendo de las condiciones particulares, de la concentración de los ácidos presentes, los ésteres, la temperatura, el diluyente orgánico empleado, etc.

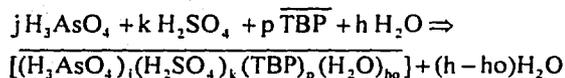
Como fue mencionado anteriormente, a mayor número de componentes en las fases mayor la complejidad del sistema extractivo. Si a la fase acuosa se añade un metal M que puede ser extraído por el agente organofosforado, entonces se presentan nuevas interacciones en el sistema bifásico (metal-anión-ácido-agua)/(diluyente-extractante). En este caso, tres especies compiten por la coordinación del ion metálico, a saber el anión, el agua y el grupo fosforilo del éster. Por tanto, dependiendo de la fuerza de cada una de las interacciones y la concentración de cada una de las especies se tendrá la transferencia de M a la fase orgánica mediante la formación de especies metálicas neutras (A), aniónicas (B) o catiónicas (C):



Donde M: metal, A: anión, H: protón; la línea continua indica fase orgánica.

La transición entre la formación de compuestos neutros y la de los pares de ion parece ocurrir al tiempo que la concentración del anión crece en fase acuosa (ya sea por la adición del ácido inorgánico o una sal inorgánica) y dependiendo de la naturaleza del disolvente orgánico [Osseo, 1991].

Por otra parte, los compuestos organofosforados son muy buenos extractantes de casi todos los oxiácidos como el perrénico, el pertecnético, crómico, etc. más requieren forzosamente de la presencia de otro ácido fuerte mineral, en el sistema para su adecuada extracción; como ocurre con el ácido arsénico [Travkin, 1993]:



En la extracción de ácido arsénico, el número de moléculas de agua aumenta con la cantidad de ácido sulfúrico extraído, y necesita de altas concentraciones del ácido inorgánico para su extracción cuantitativa, como fue descrito en la sección III.1.2.3.

Estudios rigurosos de los sistemas extractivos de los compuestos organofosforados neutros del tipo (agua-metal-electrolito)/(diluyente orgánico-extractante) son muy escasos y la química relacionada es compleja, por lo que los trabajos en relación a la elucidación de los mecanismos de extracción y comportamiento de los sistemas extractivos con agentes organofosforados es importante.

### 2.3 SINERGISMO.

El sinergismo es un fenómeno que ocurre cuando se cumple la siguiente condición:

$$D_{1,2} = D_1 + D_2 + \Delta D$$

Donde  $D_{1,2}$ : Cociente de distribución del metal con la mezcla sinérgica, extractante 1 + extractante 2;  $D_1$ : Cociente de distribución del metal con el extractante 1;  $D_2$ : Cociente de distribución del metal con el extractante 2; y  $\Delta D$  indica el incremento que se tiene del cociente de distribución al emplear la mezcla sinérgica. Por tanto, si se tiene una modificación en la distribución de una especie en fase orgánica respecto a la sumatoria de los coeficientes de distribución que se presentan con los extractantes de manera individual, se tiene la extracción sinérgica de M. Dependiendo del valor de  $\Delta D_M$  se tendrá un sistema con menor o mayor sinergismo. Si se observa un incremento en la distribución del metal se tiene un sinergismo positivo. Otra manera de medir el efecto sinérgico es a través del coeficiente sinérgico (S.C.), definido por Sikierski y Taube [Sikierski, 1961] como:

$$S.C. = \log \left[ \frac{D_{1,2}}{(D_1 + D_2)} \right] \dots \text{(III.2.1)}$$

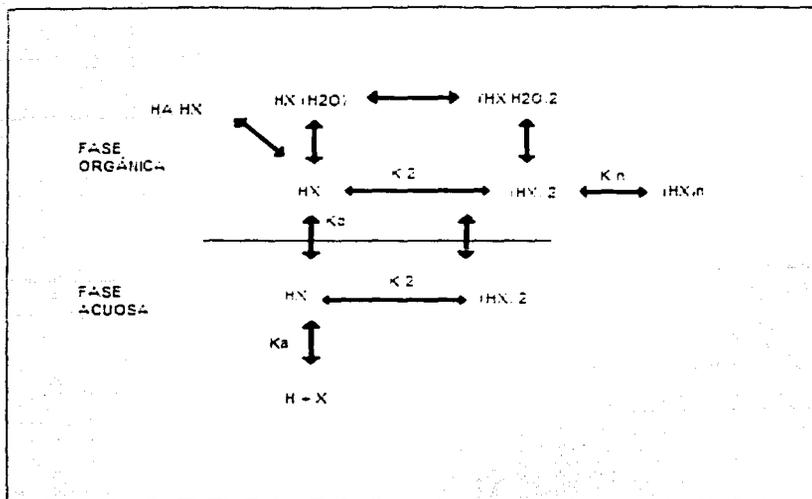
Se ha observado sinergismo en sistemas compuestos por agentes quelatantes, ácidos carboxílicos y ácidos organofosforados en combinación con éteres, cetonas, aminas, alcoholes, fenoles y compuestos organofosforados neutros principalmente.

El grupo más estudiado es el que forman los extractantes quelatantes ácidos y los compuestos solvatantes neutros, los cuales presentan mecanismos de extracción simples que carecen de especificidad hacia los metales que extraen. Los agentes quelatantes más utilizados son las  $\beta$ -dicetonas del tipo de la tenoil trifluoro acetona (HTTA) y algunos otros compuestos con nitrógeno en su molécula como el cupferron, la 8-hidroxiquinoleína y la dimetil gloxima. Los agentes quelatantes reaccionan directamente con los compuestos neutros para formar aductos saturados. Los compuestos neutros que presentan sinergismo con los quelatantes son los ésteres organofosforados, los

alcoholes, cetonas y amidas. Estos sistemas sinérgicos presentan mejoras en el cociente de distribución de las especies metálicas en factores de alrededor de  $10^5$ . El fenómeno depende de la basicidad del extractante neutro, de la naturaleza del diluyente orgánico, el número de coordinación del metal y el poder quelatante del agente ácido. Con los compuestos organofosforados el sinergismo se incrementa al aumentar la fuerza de la base, i. e. fosfatos < fosfonatos < fosfinatos < óxidos de fosfina; tendencia descrita en su capacidad extractiva. En la literatura existe una gran cantidad de sistemas sinérgicos de este grupo de extractantes. Algunos ejemplos se pueden encontrar en Sekine (1977), Patil (1981) y Preston (1995).

Como fue mencionado previamente, existe una mejora en la extracción de ciertos metales con TBP en presencia de sus productos de hidrólisis ácida, por ejemplo, compuestos organofosforados ácidos. Dichos compuestos no presentan un comportamiento simple, ya que en determinadas condiciones polimerizan, generalmente formando dímeros en fase orgánica. En la figura III.2.4 se muestra de forma esquemática las reacciones de un compuesto organofosforado ácido del tipo  $(RO)_2(OH)P=O$ , descrito como HX, en fase orgánica y fase acuosa. Las reacciones que se lleven a cabo dependerán del sistema extractivo por lo que según sea el caso, se presentará la dimerización o la polimerización, así como el reparto de dichas especies entre fase acuosa y orgánica, comportamiento ácido-base en fase acuosa etc. Una de las interacciones más importantes en los sistemas extractivos sinérgicos que forman los ácidos organofosforados con los agentes solvatantes es la formación del aducto  $HX \cdot S$ . La interacción entre el agente organofosforado neutro y el ácido organofosfórico determina la capacidad sinérgica de la mezcla. Por ejemplo, la distribución de U (VI) aumenta con la mezcla D2EHPA +TBP y disminuye con la mezcla DDPA (ácido 2-etil fosfórico)+TBP. Esta diferencia puede explicarse con base en la formación de puentes de hidrógeno entre el compuesto neutro y el ácido; en el caso del derivado monoalquílico (DDPA) serán más fuertes que en el caso ulterior.

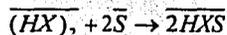
TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



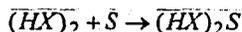
**Figura III.2.4** Esquema de las reacciones que presenta un ácido organofosfórico (HX) en fase acuosa y orgánica. [Marcus y Kertes, 1969].

Se encuentran reportadas en la literatura, tres asociaciones principales entre HX y S:

1. Formación del aducto HXS con rompimiento del dímero (Hardy, 1959):



2. Formación del aducto (HX)<sub>2</sub>S sin rompimiento del dímero (Zangen, 1963):



3. Formación de la mezcla de aductos HXS y (HX)<sub>2</sub>S (Baker, 1962).

La estabilidad del complejo dependerá del disolvente orgánico en el que se encuentre y de la naturaleza química de HX y S.

La extracción de la especie metálica estará determinada también por la interacción entre HX y S. El aducto MX•2(HX) puede adicionar moléculas de S en su estructura (mecanismo de adición) dando lugar a especies MX• 2(HX)• S en fase orgánica o puede sustituir moléculas de HX por S (mecanismo de sustitución) formando especies del tipo MX• HX• S. El que uno u otro mecanismo se lleve a cabo depende de las condiciones de la extracción. A altas concentraciones y basicidad del componente neutro se lleva a cabo una sustitución: mientras que con ésteres menos básicos y a bajas concentraciones, el mecanismo de adición se favorece [Marcus y Kertes, 1969]. Estos sistemas han sido estudiados sistemáticamente. En la familia de los ésteres

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

organofosforados neutros, se ha encontrado que el sinergismo crece a medida que la basicidad del grupo fosforilo aumenta. En la extracción de uranio, la capacidad sinérgica de la familia de ésteres organofosforados, al ser agregados a una solución orgánica de D2EHPA, muestra la tendencia reportada para la capacidad extractiva: fosfato < fosfonato < fosfinato < óxido de fosfina [Blake, 1958] y el factor de distribución de U(VI) crece respectivamente en 4, 15, 25 y 50 veces respecto al valor que se tiene con D2EHPA solo.

Los sistemas que conforman los ácidos organofosfóricos y los extractantes organofosforados neutros presentan menores coeficientes sinérgicos que los del grupo de los quelatantes. Esto debido a que las interacciones entre HX y S pueden llegar a ser lo suficientemente fuertes como para incluso presentar sinergismo negativo [Mason, 1962].

En la actualidad, siguen publicándose trabajos sobre mezclas de extractantes de agentes neutros y ácidos organofosfóricos [Krea, 2000; Singh, 2001]; sin embargo, se tienen escasos reportes sobre sinergismo en aductos del tipo  $HA \cdot S$  para la extracción de especies neutras. Travkin y colaboradores (1993), observaron que al emplear las mezclas sinérgicas TBP+D2EHPA, TOPO+D2EHPA, se tenían incrementos en la extracción de arsénico y de antimonio de los electrolitos del cobre, pero no hacen referencia a ningún mecanismo de extracción sinérgico que explique los efectos observados.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

### III.3 PROCESOS DE SEPARACIÓN MEDIANTE MEMBRANAS

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

#### **3.1 GENERALIDADES.**

La posibilidad de utilizar procesos de separación mediante membranas permite responder eficientemente a algunos requerimientos industriales actuales, llegando en estos casos a superar en varios aspectos a los procesos convencionalmente utilizados como SX e intercambio iónico. Las propiedades de las membranas son ideales para su aplicación a gran escala: simples en concepto, diseño y operación, modulares, de bajo consumo energético y con potencial para recuperar y reutilizar los productos que se generan. Las operaciones mediante membrana permiten mejorar los procesos de separación disminuyendo la razón equipo-tamaño/producción-capacidad, consumo energético y generación de residuos dando lugar a una solución técnica económica y sustentable [Drioli, 2001].

Las membranas se utilizan principalmente en la separación, recuperación y purificación de líquidos y gases en mezclas homogéneas o heterogéneas con sólidos suspendidos y/o compuestos iónicos, neutros, orgánicos e inorgánicos disueltos; por lo que las operaciones mediante membrana han sido implementadas en la industria farmacéutica [Hano, 1992], alimenticia [Patnaik, 1995], hidrometalúrgica [Lu Gang, 1993] y en el tratamiento de aguas [Reimann, 1997].

La membrana es claramente la parte más importante del sistema de separación. Una membrana es una fase permeable o semi-permeable, que divide dos fases fluidas: una de alimentación (I) y otra de recuperación (II). Es esencialmente una barrera que permite el paso selectivo de las especies químicas, controlando las velocidades relativas de transporte, lo cual produce idealmente una fase I sin los componentes transportados y una fase II enriquecida en ellos.

El funcionamiento de una membrana está dado en términos de los siguientes factores [de Gyves, 1999]:

1. Velocidad de flujo volumétrico (máscico o molar) por unidad de área de la membrana y unidad de tiempo [permeabilidad].
2. Selectividad. Evaluada mediante la retención y los factores de separación de las especies transportadas.
3. Estabilidad. La cual se refiere a la durabilidad de la membrana en el tiempo y en las condiciones en las que es utilizada.

El funcionamiento de una membrana dependerá de su estructura, determinando en gran medida el mecanismo de separación y su aplicación. Por esta razón, la ciencia de las membranas claramente se ha enfocado al desarrollo de materiales con diferentes propiedades; polímeros sintéticos, productos naturales modificados, membranas inorgánicas, cerámicas, metálicas y líquidas.

El flujo a través de las membranas es posible cuando se aplica una fuerza directriz; como gradientes de concentración, temperatura, presión o potencial eléctrico. Este parámetro se utiliza como criterio de clasificación de los procesos membranales que existen: por ejemplo la ultra, micro y nano filtración se llevan a cabo gracias a un gradiente de presión hidrostática; la destilación por membrana gracias a un gradiente de temperatura, y por gradientes de concentración se tienen los procesos de pervaporación, diálisis, y transporte en membranas líquidas y reactivas.

### 3.2 MEMBRANAS LÍQUIDAS (ML).

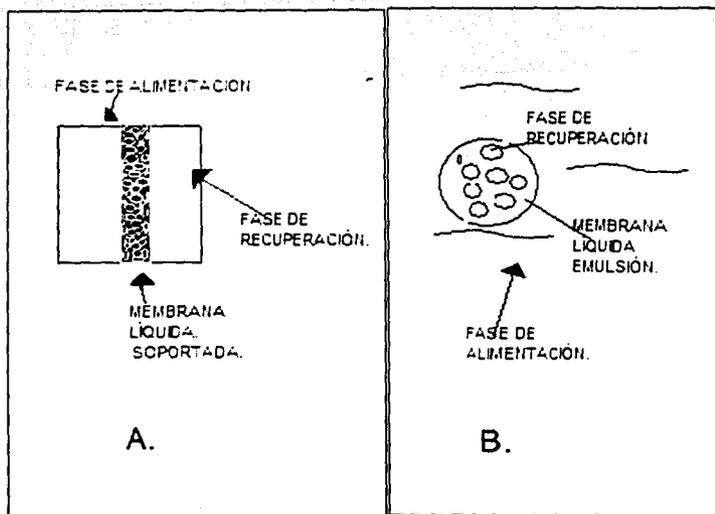
En las membranas líquidas la fuerza directriz es el gradiente de concentración de las especies transportadas. El transporte puede estar vinculado a un proceso reactivo con un agente selectivo llamado acarreador. De tal forma que la separación mediante membranas líquidas está íntimamente relacionada con la extracción líquido-líquido; los acarreadores generalmente son extractantes que han sido ya implementados en SX.

Existen tres tipos básicos de membranas líquidas. Las membranas de bulto – interfases entre dos líquidos inmiscibles-, membranas líquidas en emulsión – emulsificación de la fase acuosa receptora en la fase orgánica que compone la membrana- y membranas líquidas soportadas –fase orgánica embebida en los microporos de un material polimérico- (Figura III.3.1).

Las membranas de bulto han caído en desuso debido a sus limitaciones en el escalamiento y lentitud del proceso. Las membranas de emulsión son sistemas con gran superficie de contacto, pero de difícil estabilización mecánica. Es necesario utilizar agentes emulsificantes que permitan tener una emulsión estable durante el proceso de transporte, y de fácil rompimiento durante la etapa de recuperación. El método más simple y conveniente de tener una membrana líquida es mediante la impregnación de un soporte con la solución orgánica del acarreador (membrana líquida soportada, MLS), pues las propiedades de permeación del líquido (superiores a las de un sólido) se añan a las propiedades mecánicas y de geometría del soporte polimérico. Este último debe de

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

ser inerte y con alta porosidad para su adecuado funcionamiento; como el polipropileno, la polisulfona etc.

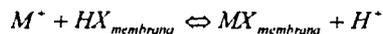


TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

**Figura III.3.1** Membranas líquidas. A. Membrana líquida soportada (el espesor de la membrana es generalmente de 25-50  $\mu$ ). B. Membrana líquida de emulsión.

En estas condiciones, la especie es transportada a través de la membrana líquida de forma facilitada, ya sea pasivamente —a favor del gradiente de concentración— o activamente —en contra del gradiente de concentración—. El transporte se encuentra determinado en gran medida por la interacción que existe entre el acarreador y el analito, caracterizado por el cociente de reparto de la especie ( $K_D$ ) entre la fase acuosa y la fase orgánica embebida en el soporte. En la fase acuosa de alimentación el  $K_D$  debe de ser grande para que ocurra la extracción, mientras que en la de recuperación pequeño, para asegurar la reextracción.

Si el acarreador es un extractante de tipo ácido, HX (por ejemplo, D2EHPA), la diferencia de valores de  $K_D$  entre las fases de alimentación y de recuperación de la membrana se logra mediante un gradiente de pH. Dada la naturaleza de la reacción química que se lleva a cabo:



se presenta el contra-transporte de  $H^+$ , como se muestra en la figura III.3.2.

Si el acarreador metálico es un extractante de tipo neutro, E (por ejemplo, ésteres organofosforados) la diferencia entre los valores de  $K_D$  generalmente se consigue mediante el gradiente de concentración del contraión,  $A^-$ :



En éste caso el transporte de  $M^+$  se encuentra acoplado al co-transporte del anión.

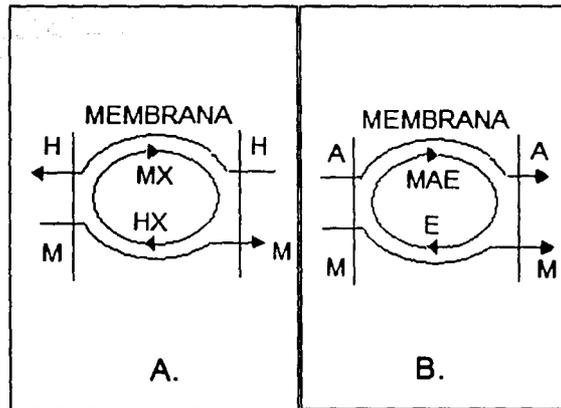


Figura III.3.2 Transporte acoplado. A. Contra-transporte B. Co-transporte.

El transporte acoplado permite que las especies metálicas puedan ser transportadas a través de la membrana en contra de su gradiente de concentración. Para que esto ocurra la fuerza directriz (diferencias en potencial químico debidas a  $[\Delta H^+]$  o de  $[\Delta X^-]$  en los casos expuestos) debe mantenerse constante durante el proceso. Por tanto, mediante ML es posible transportar especies que se encuentran muy diluidas en la fase de alimentación a la fase de recuperación, aún en presencia de altas concentraciones de especies concomitantes; obteniendo altos factores de recuperación, de concentración y de separación al utilizar acarreadores selectivos.

Existen diferentes configuraciones de membranas líquidas soportadas, principalmente laminares y de fibras huecas. Una MLS laminar típica es la presentada en la figura III.3.1. El montaje experimental usualmente consiste en una celda de dos compartimentos. Sin embargo, celdas de tres compartimentos son comunes en aplicaciones más específicas, con dos membranas separando las fases [Zuo,1996; Kislik,1996]. Nakura y Akiba (1989), utilizan una triple celda para el transporte de

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

europio con dos membranas impregnadas con diferentes acarreadores. Esta condición permite asegurar la recuperación selectiva de la especie de interés.

En el caso de las fibras huecas, el soporte se encuentra en forma de pequeños tubos de diámetro interno  $\approx 1$  mm. Estos se encuentran empaquetados de tal forma que la configuración sea compacta y de alta resistencia. Para realizar simultáneamente las operaciones de extracción-reextracción se puede utilizar un sistema de un módulo en donde el acarreador es absorbido en las paredes microporosas del soporte polimérico de manera similar a las laminares. Posteriormente la solución de alimentación se circula en el lumen (parte interior del tubo) y la de recuperación en la región externa del cuerpo. También es posible utilizar sistemas con dos módulos, uno de extracción y otro de reextracción. Con este tipo de configuraciones las áreas superficiales de contacto son mayores.

### 3.2.1 Membranas líquidas aplicadas al transporte de arsénico.

Las membranas líquidas han sido escasamente estudiadas para recuperar arsénico de efluentes acuosos. Los trabajos publicados solo se refieren al transporte de As (III), sin tener ningún resultado en el transporte de As (V).

Cox (1988) estudió el transporte activo de arsénico (III) a partir de medios concentrados en HCl (9M). El fin de su estudio fue desarrollar una metodología para la preconcentración de As(III) de matrices acuosas en presencia de especies que interfieren en su análisis mediante espectrometría de absorción electrotérmica (ETAAS). El soporte polimérico fue impregnado con soluciones en keroseno de difenil 2-piridil metano o de dimetil ditiocarbamato. Los mejores resultados (medidos a través de un factor de enriquecimiento) los obtuvieron al utilizar solo keroseno y agua como fase de recuperación. Para que ocurra transporte es necesario que exista KI en el medio de alimentación (0.1 M para 0.001 M de As(III)) llegando a la conclusión de que la especie transportada a través de la membrana es  $AsI_3$ . En el trabajo reportan transporte en contra del gradiente de concentración gracias a la reacción de hidrólisis que se efectúa en la fase de recuperación:  $AsI_3 + H_2O \rightleftharpoons H_3AsO_3 + 3HI$  y consiguiente co-transporte de yoduro.

Otro trabajo reportado utilizando MLS es el de Yaou y colaboradores (1991). Ellos emplearon una membrana impregnada en o-xileno para recuperar As(III) [20-500 ppm] de medios concentrados en HCl (9.6M). Sus estudios se basaron en trabajos

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

efectuados por otros autores en SX, donde se tiene más del 90% de extracción de As(III) con o-xileno. Aplicando un modelo difusivo danesiano (sección IV.2), logran explicar el transporte de arsénico en estas condiciones.

Por otra parte, se han efectuado estudios de recuperación de As (III) mediante el uso de membranas líquidas de emulsión. Long Quan Li y colaboradores (1999) sintetizaron una membrana constituida por L113A, un derivado de la succinimida como surfactante, y parafina líquida como estabilizante. Su fase de alimentación contenía As(III) (0.2-100 ppm) en HCl 7 M. Utilizando KOH como fase de recuperación, logran permear al As(III) como la especie neutra  $AsCl_3$ , separándolo de As (V) y otras especies concomitantes como Sb (III), Bi (III), Sn (II), Pb(II), Ca(II), Fe(III), Al(III), Cu(II), etc. Ching-Rong Huang y equipo (1999) estudiaron una MLE compuesta por heptano con 2-etil hexanol como acarreador y el surfactante ECA 4360 J. En 30 minutos obtuvieron la recuperación cuantitativa de As (III) (5 ppm) de una fase acuosa que contenía 0.2 M de ácido sulfúrico a una fase de recuperación formada por de sosa 2 M. Estos autores presentan un modelo de transporte para MLE corroborado con los datos de permeación de As(III).

### 3.2.2 Agentes organofosforados como acarreadores en membranas líquidas.

Los agentes organofosforados han sido extensamente empleados como acarreadores en sistemas de membrana líquida soportada.

El D2EHPA ha sido uno de los más estudiados para la recuperación de metales tales como In (III), Ni(II), Zn(II), Fe(III), V(IV), Co(II), lantánidos, y Cu(II) [Ballinas, 1998; Danesi, 1984-85, Ruey, 1993, 1994, 1996; Teramoto, 1987; Takiwaga, 1992; Marchese, 1993, Kopunec, 1993].

Otra especie organofosforada ácida común en sistemas de MLS es el CYANEX 272 que tiene por ingrediente activo el ácido bis (2,4,4-trimetil pentil) fosfínico. Ha sido usado para recuperar In(III), Co(II), Ni(II), y Mo(VI) [Rodríguez de San Miguel, 1998; Danesi, 1984; Reichley-Yinger, 1985; Cao, 1990]. El Cyanex 925 (mezcla de óxidos de alquil-fosfina) esta reportado para la separación selectiva de lantánidos (García-Valls, 1999).

En cuanto a agentes organofosforados neutros, el TBP se ha utilizado para la separación de lantánidos, titanio y uranio [Noble, 1989; Kopunec, 1994; Muñoz, 1989].

Existen trabajos publicados en los que se usan como acarreadores a los agentes organofosforados neutros y ácidos en sistemas de fibras huecas, como por ejemplo: en

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

la recuperación de Mo(VI) con CYANEX 272 [Yinming, 1990]; Cu(II), Zn(II) con HEHEHP [Sato, 1990]; Cd (II), Ni(II) y Zn(II) con D2EHPA [Daiminger, 1996].

### 3.2.3 Permeabilidad, selectividad y estabilidad de las membranas líquidas.

La permeabilidad es un coeficiente de transferencia de masa que mide la cantidad de soluto (permeato) que se transporta a través de la membrana por unidad de área y de tiempo. La permeabilidad depende de variables que pueden agruparse de la siguiente manera:

- a. Propiedades del soporte polimérico. En este grupo se consideran propiedades físicas como la tortuosidad, porosidad, área superficial y espesor. El tipo de material debe de ser inerte y puede presentar propiedades hidrófobas, hidrofílicas o mixtas.
- b. Propiedades del acarreador selectivo. El acarreador debe de reaccionar reversible y selectivamente con el permeato. Además debe de presentar baja solubilidad en agua y alta solubilidad en fase orgánica para evitar pérdidas. Su estabilidad química debe ser alta, sin que presente reacciones secundarias indeseables. Su peso molecular y viscosidad deben ser óptimos para que su movilidad (reflejada en difusividad) en la membrana sea máxima sin producir pérdidas hacia la fase acuosa.
- c. Propiedades del permeato. Estas determinarán también la reacción con el acarreador. La formación de complejos en fase acuosa es muy importante. En ocasiones el permeato necesita estar complejoado para poder reaccionar con el acarreador. Por el contrario, las reacciones de complejación pueden enmascarar al permeato, impidiendo su transporte a través de la membrana.  
La difusividad del permeato en fase acuosa y en fase orgánica son también determinantes. Estos parámetros indicarán si un proceso de transporte está regulado por la difusión de la especie (difusivo) o por la velocidad de la reacción química con el acarreador (cinético).
- d. Reacciones secundarias. En algunos casos reacciones de precipitación o la presencia de sólidos en las fases provocan el bloqueo de los poros del soporte, produciendo una disminución en la permeabilidad.

La selectividad de un proceso de transporte en membrana líquida está determinada principalmente por el uso de acarreadores selectivos y por las condiciones de operación.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Dado que se emplean cantidades mínimas de extractante, es posible utilizar compuestos costosos y de difícil síntesis. El diseño de acarreadores específicos es una rama de gran importancia en la tecnología de las membranas, sobre todo en materia de transporte de metales alcalinos y alcalinotérreos con éteres corona y coronados [Izatt, 1986, Aguilar, 2001].

Dentro de los parámetros que deben ajustarse en las condiciones de operación se encuentran la temperatura, las características de la membrana, la fase de recuperación (valores de pH, pA, pL, fuerza iónica, agentes precipitantes) y, dependiendo de la problemática a resolver, las condiciones de la fase de alimentación<sup>1</sup>.

La estabilidad de la membrana líquida se define por el tiempo en el que el sistema acarreador/soporte funcione eficazmente (sin una disminución importante en el transporte) en las condiciones de operación. Dentro de las razones que hay por las que pierde su eficacia están (Zha, 1995; Hill, 1996; Neplenbroek, 1992; Deblay, 1991):

- a. Pérdidas del acarreador en la fase acuosa debidas a: 1) Diferencias de presión osmótica a través de la membrana. 2) Vórtices interfaciales generados por la velocidad de agitación de las fases acuosas. 3) Gradientes de tensión interfacial entre las fases acuosas. 4) Mojado del soporte por las fases acuosas y consiguiente solubilización del acarreador y/o el solvente orgánico.
- b. Degradación química del acarreador/soporte debido a: 1) Las características del los medios acuosos . 2) Polimerización en la fase orgánica.
- c. Transformación física del acarreador y/o del soporte por: 1) Emulsificación de la fase orgánica en el soporte polimérico. 2) Cambios en el espesor del soporte por las interacciones con las diferentes especies (solventes orgánicos, fases acuosas). 3) Cambios en la porosidad por precipitación de sólidos en el soporte.
- d. Variación en la distribución del permeato por: 1) Cambios en la viscosidad de la solución orgánica (debidas a cambios drásticos en la concentración del acarreador). 2) Pérdidas del extractante.

Estas circunstancias pueden minimizarse mediante [Takigawa, 1992; Kemperman, 1996; Tromp, 1988; Dreher, 1998]:

- a. La selección de agentes orgánicos con constantes de reparto altas, de baja solubilidad en las fases acuosas, de alta permeabilidad.

<sup>1</sup> Esto debido a que en ocasiones no es posible añadir compuestos adicionales a los que existen previamente en la matriz, sobre todo en la resolución de problemas reales.

TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN

- b. El ajuste de las condiciones hidrodinámicas y parámetros de operación adecuados, de tal forma que se tengan regímenes de flujo controlados, sin vórtices.
- c. El empleo de soportes de baja porosidad y mayor espesor (en compromiso con la permeabilidad).
- d. La estabilización del acarreador en el soporte mediante:
  - Gelificación de MLS [Neplenbroek, 1987; Bromberg, 1992].
  - Polimerización interfacial de soportes poliméricos; síntesis de membranas compuestas [Kemperman, 1998; Wijers 1998].
  - Membranas poliméricas de inclusión (MPI).

Los mecanismos de degradación e inestabilidad de las membranas líquidas son dependientes de los sistemas de separación. Sin embargo, algunos grupos de investigación en el tema, [Kemperman, 1996, 1998; Wijers, 1998] señalan como las principales causas las pérdidas debidas a la solubilización del acarreador en las fases acuosas y emulsificación de la membrana líquida. Por estas razones, los estudios referentes a la estabilización del acarreador en el soporte son los de mayor interés y desarrollo.

### 3.3 MEMBRANAS POLIMÉRICAS DE INCLUSIÓN.

Las membranas poliméricas de inclusión se obtienen mediante un método de precipitación en el que se disuelve un polímero hidrofílico del tipo del triacetato de celulosa (CTA) o el poli(cloruro de vinilo) (PVC), un agente plastificante y el acarreador en un disolvente volátil, de tal forma que al evaporarse se obtiene un sólido de propiedades plásticas.

La plastificación de un polímero es un proceso en el cual el plastificante disminuye las fuerzas entre las cadenas poliméricas. El proceso incrementa la movilidad de los segmentos moleculares lo cual decrece la temperatura de transición vítrea del sistema polimérico. En las MPI los plastificantes además pueden actuar como disolvente orgánico del acarreador, de forma similar a los sistemas en SX [ Bloch, 1963].

Las membranas poliméricas de inclusión surgen de los primeros estudios realizados con materiales formados por la plastificación de los ésteres organofosforados (por ejemplo., TBP, DCBP, DBCP) y el PVC aplicadas en los problemas de separación de la industria nuclear y desalinización del agua [Bloch, 1967; Bloch, 1969; Bloch;

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

1970; Vofsi, 1969]. Las membranas obtenidas presentaron tiempos de vida superiores a las membranas líquidas soportadas, y fueron usadas para separaciones selectivas (por ejemplo, de uranio). La interpretación de los resultados fue también de utilidad en el campo de las membranas biológicas [Jagur-Grodzinski, 1973].

Estudios efectuados a principios de la década de los ochenta, ampliaron el conocimiento en torno a la obtención y aplicación de las MPI. Sugiura observó que el flujo de los iones transportados es función de la concentración y naturaleza del plastificante en un sistema de PVC [Sugiura, 1980]. En el mismo año, Matsuoka reportó el empleo del triacetato de celulosa en sistemas de MPI para la recuperación de uranio [Matsuoka, 1980]. Posteriormente, basado en sus estudios preliminares, Sugiura realizó investigaciones sistemáticas con diferentes tipos de plastificantes y sus mezclas: principalmente con miembros de la familia de los éteres (polioxietileno) n-alquílicos, alquil-aminas y otros compuestos organofosforados como el fosfato de tris (2-butoxi etilo) (TBEP) para plastificar PVC y CTA [Sugiura, 1987, 1989, 1990, 1992, 1993]. De los estudios efectuados por Sugiura se concluye que el efecto de cada una de las variables estudiadas es dependiente del sistema de separación y de las condiciones experimentales. Por ejemplo, para el transporte de zinc la mezcla de o-nitro fenil octil eter (NPOE) y TBEP da a lugar a las MPI de mayores flujos, utilizando un derivado de la fenantrolina como acarreador [1987]. En el caso de los lantánidos, el transporte es afectado por la longitud de la cadena del éter utilizado en combinación con el NPOE, para una MPI de CTA y  $\beta$ - dicetonas como acarreadores [1992].

El uso del NPOE y TBEP como agentes plastificantes de las MPI se ha extendido, y existen numerosos trabajos publicados sobre su aplicación: en los que los agentes acarreadores más estudiados son los compuestos organofosforados del tipo del TOPO y los éteres corona en la separación de metales y moléculas orgánicas principalmente [Aguilar, 2001; Hayashita, 1994, 1995; Kim, 2000; Lamb, 1997, 1998, 2001; Munro, 1997; Riggs, 1997; Schow, 1996; Visser, 1995].

En relación con la separación de arsénico mediante el uso de MPI, no se tiene ningún trabajo reportado hasta la fecha.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

### V.1 OBJETIVO GENERAL.

Desarrollar procesos de separación basados en los métodos de extracción líquido-líquido y de membranas poliméricas para el arsénico presente como impureza en baños electrolíticos de cobre usando compuestos solvatantes, principalmente organofosforados.

### V.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.

1. Estudiar sistemáticamente la capacidad extractiva de compuestos solvatantes comerciales en la recuperación de arsénico de medio de ácido sulfúrico concentrado en operaciones de extracción líquido-líquido. Para ello se seleccionaron algunos extractantes organofosforados (fosfato de tributilo, dibutil butil fosfonato y Cyanex 923), alcoholes de cadena larga (2-etil hexanol, decanol, iso-octanol) y una mezcla de ácidos hidroxámicos (LIX 1104 SM). Asimismo, se consideraron mezclas sinérgicas tales como DBBP-D2EHPA y TBP-Aliquat 336.
2. Desarrollar membranas poliméricas ( membranas líquidas soportadas y membranas poliméricas de inclusión) para la separación de arsénico de los mismos medios usando como acarreadores los compuestos señalados en el inciso anterior
3. Proponer modelos fisicoquímicos y matemáticos, para los sistemas de extracción más eficientes, que permitan simular los procesos y elucidar la naturaleza de los fenómenos asociados a la separación

### V.3 HIPÓTESIS DE TRABAJO.

La recuperación de arsénico de medios ácidos y electrolitos sintéticos de refinación de cobre mediante el uso de membranas sintéticas puede realizarse partiendo de la experiencia obtenida en extracción líquido-líquido con agentes extractantes específicos en condiciones optimizadas que consideren las variables hidrodinámicas y cinéticas del proceso de transporte.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## **IV.1 EXTRACCIÓN LÍQUIDO-LÍQUIDO**

Los sistemas de extracción líquido-líquido están compuestos por dos fases inmiscibles entre sí, generalmente una orgánica y otra acuosa, entre las cuales se lleva a cabo la distribución o el reparto de uno o varios compuestos solubles en ambas fases. Es una operación de transferencia de masa que ha sido utilizada ampliamente a nivel industrial en la recuperación de especies de valor comercial, problemas de separación de productos, remoción de contaminantes etc. Como se mencionó en la sección anterior, el problema de purificación de los electrolitos de refinación del cobre ha sido abordado mediante técnicas de extracción líquido-líquido, destacando dos tendencias: por un lado la recuperación de cobre de alta pureza mediante su extracción de la matriz electrolítica; y, por otro, la remoción de las impurezas del electrolito, tales como arsénico, antimonio y bismuto principalmente.

La extracción líquido-líquido aplicada a este nivel necesariamente requiere del conocimiento integral del proceso de separación, después de haber seleccionado el extractante a utilizar e identificado claramente la problemática. Los estudios a realizar pueden agruparse en tres bloques, correlacionados entre sí. El primero está constituido por el análisis del proceso a nivel fenomenológico donde se contemplan, desde un punto de vista fisicoquímico, los equilibrios de distribución de las especies, cinéticas de las reacciones de extracción y re-extracción, y química de interfases. En un segundo nivel se tienen las evaluaciones de laboratorio obteniéndose datos como las isothermas de extracción y re-extracción, selectividad y estudios multietapas. En el tercer y último nivel se realiza el escalamiento del proceso, efectuándose estudios en diseño de equipo y operación, así como el análisis de la eficiencia del proceso, el consumo energético, costos, impacto ambiental etc. En los siguientes apartados se expondrán brevemente algunos conceptos teóricos relacionados con los dos primeros bloques.

### **1.1 ESTUDIOS FUNDAMENTALES DEL PROCESO DE EXTRACCIÓN LÍQUIDO-LÍQUIDO. ANÁLISIS FENOMENOLÓGICO.**

#### **1.1.1 *Equilibrio de distribución.***

Suponiendo que la especie *l* se reparte entre las dos fases, al equilibrio se tiene la igualdad de los potenciales químicos:

$$\mu_l = \bar{\mu}_l \quad \dots(\text{IV.1})$$

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Al tomar como estado de referencia una solución infinitamente diluida de I en ambas fases se tiene:

$$\mu_I = \mu_{I(dil.inf.)}^o + RT \ln a_I = \overline{\mu}_{I(dil.inf.)}^o + RT \ln \overline{a}_I = \overline{\mu}_I \quad \dots(IV.2)$$

y

$$\overline{a}_I / a_I = (1/RT) \exp \Delta \mu_{I(dil.inf.)}^o = K_D^o \quad \dots(IV.3)$$

Donde la barra denota fase orgánica,  $\mu_I^o$  el potencial químico estándar,  $a_I$  la actividad relativa de la especie I,  $K_D^o$  la constante de reparto y  $\Delta \mu_{I(dil.inf.)}^o$  la energía libre de transferencia de una mol de I de un solvente a otro en el estado de dilución infinita.

La ecuación 3 se puede expresar en términos de fracciones mol ( $x_i$ ) y los coeficientes de actividad respectivos ( $f_i$ ) y al evaluar el límite cuando  $x_i$  tiende a cero:

$$\lim_{x_i \rightarrow 0} (\overline{x}_I / x_I) = \lim_{x_i \rightarrow 0} (f_I / \overline{f}_I) K_{D(x)}^o = K_{D(x)}^o \quad \dots(IV.4)$$

dado que el límite del cociente de coeficientes de actividad a dilución infinita es la unidad. Por tanto, en condiciones ideales la razón de fracciones molares (o concentración molar o molal) en la fase orgánica y la fase acuosa es igual a la constante de reparto, a temperatura y presión constantes.

La ecuación 4 se puede escribir en términos de concentraciones molares, obteniendo la ley de distribución de Nernst para equilibrios de reparto:

$$\lim_{c_i \rightarrow 0} (\overline{c}_I / c_I) = \lim_{c_i \rightarrow 0} K_{D(I)} = \lim_{c_i \rightarrow 0} (y_I / \overline{y}_I) K_{D(I)}^o = K_{D(I)}^o \quad (IV.5)$$

donde  $K_{D(I)}$  es el cociente de reparto, que es igual a la constante de reparto en condiciones de dilución infinita y al cociente de las concentraciones de I libres en cada una de las fases.

Generalmente el componente extraído participa en reacciones químicas tanto en fase acuosa como en fase orgánica por lo que su distribución esta influenciada por la composición química del sistema. En estos casos las ecuaciones anteriormente enunciadas son válidas pero no reflejan la razón de las concentraciones analíticas totales en cada una de las fases, lo cual es esencial desde el punto de vista analítico. El cociente de distribución<sup>1</sup>,  $D$  está definido por:

$$D_A = \frac{\overline{C}_I}{C_I} \quad (IV.6)$$

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

<sup>1</sup> La IUPAC acepta indistintamente el término razón o cociente de distribución. En la literatura es común encontrar el término coeficiente de distribución, mas ya no es recomendado por IUPAC.

y relaciona las concentraciones analíticas totales de I en ambas fases (considerando todas las especies químicas que forma):

En los casos en que I no forma ninguna especie adicional (menos la de solvatación) y se encuentra en condiciones diluidas, el cociente de distribución es igual a la constante de reparto.

Desde un punto de vista práctico, es útil definir el proceso de extracción en términos de la reacción química bifásica que se lleva a cabo en el sistema. El caso más simple es el reparto de moléculas neutras entre el disolvente orgánico y la fase acuosa. Sin embargo, en la gran mayoría de los procesos extractivos se utilizan agentes químicos selectivos (extractantes). Los mecanismos de extracción dependerán en gran medida de las características químicas de los extractantes. En el caso de los ésteres organofosforados neutros (S), el mecanismo de extracción generalmente es de solvatación:



La constante de equilibrio de la reacción 7 es:

$$K_{ex} = \frac{[IS_p]}{[I][S]^p} = \frac{D_I}{[S]^p} \quad (IV.8)$$

La cual está dada en términos de concentraciones molares a temperatura, presión y fuerza iónica constante. La constante termodinámica de extracción,  $K_{ex}^0$  es la constante que se tiene a dilución infinita en términos de las actividades de las especies al equilibrio.

En caso de presentarse reacciones colaterales (hidrólisis, formación de complejos, protonación de los ligantes, etc) la constante de extracción puede darse en términos del balance condicional de las especies, obteniendo la constante de extracción condicional de Ringbom,  $K'_{ex}$ :

$$K'_{ex} = \frac{[IS_p]}{[I][S]^p} = K_{ex} = \frac{K_{ex}^0 \gamma_s^p \gamma_I}{\alpha_I \gamma_{IS}} \quad (IV.9)$$

donde la concentración condicional de I es:

$$[I] = [I]\alpha_I \quad (IV.10)$$

y  $\alpha_I$  es el coeficiente alfa de reacción parásita, dado en términos de las reacciones colaterales que se llevan a cabo:

$$\alpha_I = 1 + \sum_{i=1}^N \beta_i [L]^i \quad (\text{IV.11})$$

suponiendo que I formará complejos con L en fase acuosa.

Rearreglando la ecuación IV.9 en términos del cociente de distribución:

$$D_I = K_{ex}^0 \frac{\gamma_S^p \gamma_I}{\gamma_{IS}} [\bar{S}]^p \quad (\text{IV.12})$$

Realizando la diferenciación parcial:

$$\left( \frac{\partial \log D}{\partial \log C_{\bar{S}}} \right) = p + p \left( \frac{\partial \log \gamma_{\bar{S}}}{\partial \log C_{\bar{S}}} \right) \quad (\text{IV.13})$$

de tal forma que sea posible garantizar que las otras variables sean constantes, por ejemplo, los coeficientes de actividad de I y del complejo extraído. En condiciones en las que se tienen soluciones ideales del extractante, de la diferenciación se obtiene directamente el número de solvatación ( $p$ ). Por otra parte, las desviaciones a la idealidad no deben de ser despreciadas y un análisis más riguroso debe de ser efectuado para el conocimiento de la estequiometría de la reacción. En el caso simple evaluado incluso es posible determinar la constante condicional del equilibrio de extracción, de la siguiente relación derivada de 12:

$$\log D_I = \log K'_{ex} + p \log [\bar{S}] \quad (\text{IV.14})$$

La evaluación de las constantes de extracción es de interés tanto desde el punto de vista fundamental como del industrial. La posibilidad de predecir el comportamiento del sistema a otras fuerzas iónicas y/o concentración de especies concomitantes es de particular ayuda para proseguir en el estudio a otros niveles.

### 1.1.2 Empleo del programa LETAGROP-DISTR para cálculo de las constantes de extracción.

El programa de cálculo LETAGROP-DISTR es un método de regresión multiparamétrica no lineal por mínimos cuadrados en el que se minimiza la suma de los cuadrados de los residuales<sup>2</sup>:

$$U = \sum_N (\log D_{calc} - \log D_{exp})^2 \quad (\text{IV.15})$$

<sup>2</sup> Un residual es la diferencia entre los datos calculados y los observados a valores fijos de la variable independiente.

donde  $D_{calc}$  y  $D_{exp}$  son el cociente de distribución calculado y obtenido experimentalmente, respectivamente, y  $U = f(\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_m)$ , por ejemplo las constantes de formación de los equilibrios involucrados<sup>3</sup>. Durante el procedimiento de minimización se realiza la variación sistemática del conjunto de constantes de formación de tal modo que:

$$\bar{\beta}_{calc} = \bar{\beta}_c + SH\bar{v} \quad (IV.16)$$

donde  $\bar{\beta}_{calc}$  es el conjunto de constantes de formación obtenidas después de incrementar la matriz inicial  $\bar{\beta}_c = (\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_m)$ . La matriz H contiene los incrementos  $h_i$  que se darán a los parámetros que serán refinados en la dirección definida por S y por  $\bar{v}$ . A través de un cierto número de iteraciones fijadas en el programa, se obtienen los valores óptimos de las constantes de formación tales que U tenga el valor mínimo. A este método de minimización se le conoce con el nombre de "pit mapping" desarrollado por Sillén y colaboradores (1964, 1968). El programa se estructura a través de un conjunto de subrutinas que se divide en varios bloques:

- A) *Entrada*. Este bloque lee los datos y los valores iniciales de los parámetros a ser estimados del *modelo químico*  $M_p L_q H_r X_s$ . Las variables independientes son las concentraciones de M, L, X así como log H; las variables dependientes (log D) y los coeficientes estequiométricos de cada especie en cada una de las fases.
- B) *Cuadrado de la suma de residuales*. Este bloque forma la función de minimización U.
- C) *Minimización*. En este bloque se efectúa el proceso de minimización mediante el método de mapeo de hoyos (del inglés, pit mapping).
- D) *Análisis de errores*. Este bloque calcula el intervalo de confianza mediante la desviación estándar de la variable minimizada:  $\sigma(\log D) = (U/N_p)^{1/2}$ ,  $N_p$ =diferencia entre el número de puntos experimentales y el número de equilibrios.
- E) *Salida*. Con ésta subrutina se enlistan los parámetros estimados e información adicional, estadística, concentraciones libres de las especies etc.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

<sup>3</sup> La constante del equilibrio de extracción se considera una  $\beta$  adicional y, generalmente, es la refinada en el análisis. Cabe señalar que pueden considerarse más de un equilibrio de extracción en cuyo caso son calculadas varias constantes.

De este modo, mediante el uso de programas como el LETAGROP-DISTR es posible obtener información de los equilibrios de extracción, estableciendo las especies involucradas, así como sus constantes de formación respectivas.

### 1.1.3 Aspectos cinéticos y superficiales.

En los procedimientos de extracción líquido-líquido, la velocidad para alcanzar el equilibrio está controlada por los procesos de transferencia de masa y velocidad de las reacciones químicas involucradas. La transferencia de masa depende de la velocidad de difusión de las especies y del área y naturaleza de la interfase entre las dos fases inmiscibles. La velocidad de las reacciones químicas se verá determinada por las propiedades químicas de los reactivos y productos. También se verá influenciada por la existencia de reacciones colaterales (por ejemplo, de complejación) que produzcan otras especies del analito que reaccionen más lentamente con el extractante.

Otro factor importante a considerar es el equipo en el que se estén realizando las operaciones. La agitación debe de ser regulada y optimizada, y asegurar la mayor área de contacto entre las fases acuosa y orgánica. La tensión interfacial entre las fases debe de ser la menor posible para evitar la formación de emulsiones que retardan el proceso de separación y que complican su escalamiento. Cabe señalar que es esta propiedad una de las más importantes al momento de seleccionar el equipo de extracción que se utilizará en planta, principalmente por el tiempo de residencia (para la separación de las fases).

## 1.2 EVALUACIÓN DEL PROCESO DE EXTRACCIÓN LÍQUIDO-LÍQUIDO A NIVEL LABORATORIO.

### 1.2.1 Factores de estudio.

Los factores de estudio en esta etapa están dirigidos a obtener datos significativos para el escalamiento del proceso. Algunos importantes son:

A) Fracción extraída y capacidad de carga.

La fracción extraída es la cantidad del componente que ha sido transferida de la fase acuosa a la fase orgánica:

$$E_I\% = 100 \frac{Q_I}{Q_I^0} = 100 \frac{D_I}{1 + D_I} \quad (IV.17)$$

donde  $Q_I$  es la cantidad del componente I extraída y  $Q_I^0$  la cantidad inicial. Esta expresión es válida si la fase acuosa es extraída  $n$  veces con porciones sucesivas de

solución orgánica en una relación de fases ( $r = \text{Volumen de fase orgánica/volumen de fase acuosa}$ ) igual a la unidad. De otra forma se tiene que:

$$E_j = 1 - (rD_j + 1)^{-n} \quad (\text{IV.18})$$

La fracción extraída es conocida como el factor de recuperación en operaciones multietapa.

La capacidad de carga de un extractante se refiere a la máxima concentración de analito que es capaz de contener en condiciones determinadas de presión, temperatura, etc. Se conoce también con el nombre de capacidad de saturación.

#### B) Factor de separación.

Si se desean separar dos analitos ( $A$  y  $B$ ) que tienen un cociente de distribución dado, la relación de ellos nos señala la proporción en que pueden ser recuperados uno respecto al otro:

$$S_{A/B} = \frac{D_A}{D_B} \quad (\text{IV.19})$$

donde  $S_{A/B}$  es el factor de separación. Para separaciones de más del 99.9% el factor de separación debe de ser mayor a  $10^6$ . Con esta información es posible realizar la selección adecuada de las condiciones de extracción (si éstas pueden ser ajustadas), así como las de reextracción del analito. Esta información es fundamental para poder desarrollar un proceso multietapas.

#### C) Comportamiento del disolvente orgánico.

De manera general, se denomina a la solución orgánica del diluyente con el extractante con el término de disolvente. Es importante conocer su comportamiento en las condiciones de la operación. Datos como pérdidas del mismo así como la necesidad de operaciones de lavado para su adecuado funcionamiento son importantes. No existe una manera generalizada en la que estos datos son reportados, dependen completamente de las condiciones del proceso de SX.

#### D) Isotermas de extracción.

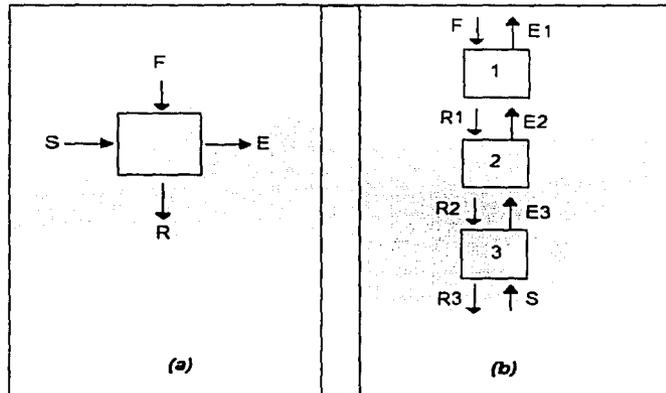
Una isoterma de extracción es la relación (algebraica o gráfica) de la concentración del analito en la fase orgánica extraída y su concentración correspondiente en la fase acuosa al equilibrio a una temperatura determinada. Una línea de equilibrio es la expresión gráfica de una isoterma de extracción. Así como se tienen isotermas de extracción, también son importantes las isotermas de re-

extracción y de las etapas de lavado. Su relevancia quedará justificada en el siguiente apartado.

### 1.2.2 *Proceso multietapas.*

Se tiene una etapa teórica (Figura IV.1.1) de extracción tras alcanzar el equilibrio y separación de fases en una operación de extracción líquido-líquido. A la solución acuosa de inicio se le conoce con el nombre de solución de alimentación, a la solución acuosa resultante del proceso de extracción como refinado y a la solución orgánica cargada como extracto.

Un proceso multietapas está formado por varias etapas teóricas de extracción. Los principales procesos multietapas que existen son el de flujo cruzado (del inglés, cross current), el contracorriente (del inglés, countercurrent) y extracción fraccionada (del inglés, fractional extraction). El más empleado comercialmente es el proceso contracorriente (Figura IV.1.1). En este proceso el disolvente y la fase acuosa son puestas en contacto en direcciones contrarias. El solvente entra por la parte más extrema del extractor opuesta a la introducción de la fase de alimentación.



**Figura IV.1.1.** (a) Diagrama de una etapa teórica de extracción. (S: disolvente, F: solución de alimentación, E: extracto, R: refinado). (b) operación contra corriente.

Los cálculos para efectuar un proceso a contracorriente en extracción líquido-líquido pueden efectuarse a través del concepto de etapa teórica de extracción. Se pueden calcular el número de etapas teóricas que son necesarias para una separación determinada. El método de Mc-Cabe Thiele desarrollado para el cálculo gráfico del número de platos teóricos necesarios para la separación de los componentes de una

mezcla binaria en una columna de rectificación es comúnmente utilizada para el caso de operaciones de SX.

### 1.2.3. Método de McCabe Thiele.

Es un método gráfico que fue desarrollado por McCabe y Thiele en el año de 1925 para cálculos de sistemas binarios de destilación y ha sido aplicado para procesos en los que pueden obtenerse curvas de equilibrio y líneas de operación como en el caso de extracción líquido-líquido, intercambio iónico, absorción, etc. Los fundamentos del mismo se expondrán a continuación basando la discusión en el concepto de contacto de etapa múltiple en contracorriente y, posteriormente, aplicándola para el caso de SX.

En una sección de etapa múltiple en contracorriente las fases que se han de poner en contacto entran por los extremos opuestos de una serie de etapas ideales o de equilibrio. Un equipo de contacto de este tipo se representa esquemáticamente en la Figura IV.1.2.  $L$  y  $V$  son los flujos molares o máscicos de las fases más pesada y más ligera, respectivamente, y  $x_i$  e  $y_i$  las correspondientes fracciones molares (o de masa) del componente  $i$ .

El desarrollo comienza con un balance de materia alrededor de la etapa  $n+1$  (la etapa superior de la cascada que se presenta en la Figura IV.1.2). Las corrientes  $L_{n+2}$  y  $V_n$  entran en la etapa mientras que  $L_{n+1}$  y  $V_{n+1}$  salen de la misma. Por tanto, el balance es:

$$L_{n+2}x_{n+2} + V_n y_n = V_{n+1}y_{n+1} + L_{n+1}x_{n+1} \quad (\text{IV.20})$$

y despejando,

$$y_n = \frac{L_{n+1}}{V_n} x_{n+1} + \frac{\Delta}{V_n} \quad (\text{IV.21})$$

donde  $\Delta$  es el flujo neto del componente más ligero.

$$\Delta = V_{n+1}y_{n+1} - L_{n+2}x_{n+2} \quad (\text{IV.22})$$

Del mismo modo se puede realizar un balance de materia involucrando la etapa  $n$  y la etapa  $n+1$ :

$$L_{n+2}x_{n+2} + V_{n-1}y_{n-1} = V_{n+1}y_{n+1} + L_n x_n \quad (\text{IV.23})$$

y despejando,

$$y_{n-1} = \frac{L_n}{V_{n-1}} x_n + \frac{\Delta}{V_{n-1}} \quad (\text{IV.24})$$

Si la relación de flujos es constante en toda la sección de las etapas,  $L/V = L_{n-1}/V_n = L_n/V_{n-1} = \dots = L_{n-1}/V_{n-2}$ , y las pendientes definidas por (IV.21) y (IV.24) son constantes, se pueden localizar los puntos  $(y_n, x_{n+1})$  y  $(y_{n-1}, x_n)$ , así como otros puntos en el diagrama  $x$ - $y$ . La línea que pasa por estos puntos recibe el nombre de línea de operación. Todas las corrientes que circulan en contracorriente a través de la columna  $(L_{n-2}, V_{n+1})$ ,  $(L_{n-1}, V_n)$ ,  $(L_n, V_{n-1})$  etc. están situadas sobre esta línea de operación. Además si  $V$  y  $L$  son constantes, todas las corrientes que circulan a través de la columna están situadas sobre la misma línea recta de operación con una pendiente  $L/V$ , que puede trazarse si se conocen cualesquiera de los siguientes grupos de variables:

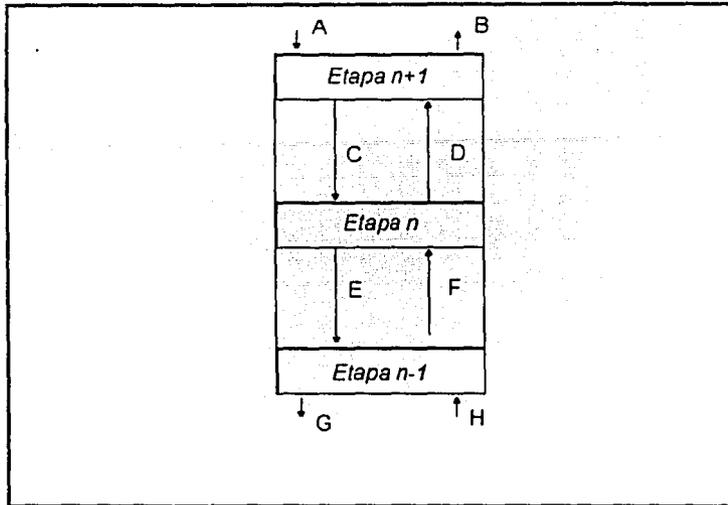
1. Las concentraciones de solamente dos corrientes que cruzan y la relación de flujos de las fases en el equipo de contacto,  $L/V$ .
2. Las concentraciones de dos pares cualesquiera de corrientes que se cruzan, las más convenientes son las que entran y salen de la cascada.

De esta forma, para cualquier etapa de la sección, de (IV.21) y (IV.24):

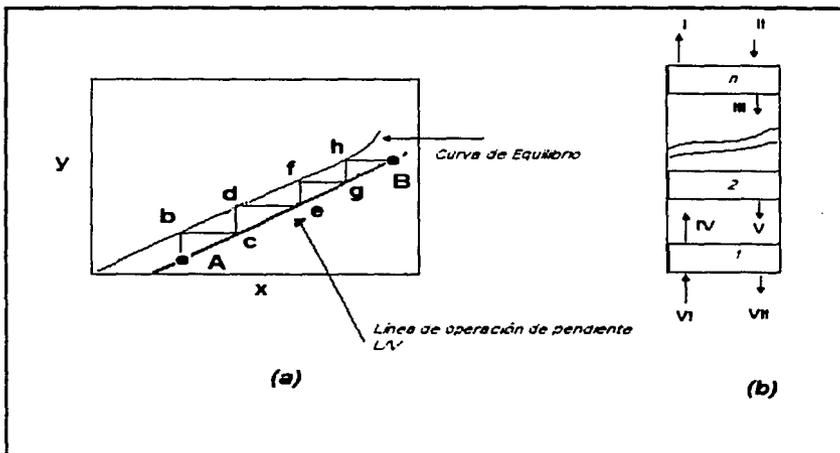
$$\frac{y_n - y_{n-1}}{x_{n+1} - x_n} = \frac{L}{V} \quad (\text{IV.25})$$

El número de etapas teóricas que se requieren para efectuar la transferencia de una cantidad especificada de componente ligero desde la fase  $L$  hasta la fase  $V$  se puede determinar utilizando la línea de operación del balance de materia juntamente con una curva de equilibrio en un diagrama  $x$ - $y$ . En la Figura IV.1.3 se muestra un ejemplo de una construcción gráfica para una sección de etapa múltiple en contracorriente. Las composiciones de las corrientes de entrada y salida vienen dadas por los puntos A y B que están localizados en  $(y_n, x_1)$  y  $(y_{n-1}, x_{n-1})$  de la Figura IV.1.3, que muestra también la curva de las fases en equilibrio del sistema. Si  $L/V$  es constante en toda la sección de las etapas, la recta que une los puntos A y B es la línea de operación (el lugar geométrico de las corrientes que se cruzan). Para determinar el número de etapas que se requieren para alcanzar el cambio de composición desde A hasta B se realiza la construcción en escalera que se muestra en la figura. Partiendo de A (la composición de las corrientes que se cruzan por debajo de la etapa 1) se sigue verticalmente sobre  $x_1$  hasta alcanzar la curva de equilibrio con el fin de obtener  $y_1$  (la composición del vapor que sale de la etapa 1). Después se desplaza horizontalmente sobre  $y_1$  hasta el punto de la línea de operación  $(y_1, x_2)$ , la composición de las corrientes que se cruzan entre las etapas 1 y 2. Se continúa vertical y horizontalmente en la forma indicada apoyándose alternativamente en las líneas de equilibrio y de operación hasta que se sobrepasa B.

Para la separación expuesta se requieren cuatro etapas de equilibrio, que vienen dadas por los puntos situados sobre la línea de equilibrio. Obsérvese que la exactitud depende del trazado gráfico y que es poco frecuente que resulte un número entero de etapas.



**Figura IV.1.2** Esquema de equipo de contacto de etapas múltiples en contracorriente.  
**A:**  $L_{n-2}, x_{n+2}$ ; **B:**  $V_{n+1}, y_{n+1}$ ; **C:**  $L_{n+1}, x_{n+1}$ ; **D:**  $V_n, y_n$ ; **E:**  $L_n, x_n$ ; **F:**  $V_{n-1}, y_{n-1}$ ; **G:**  $L_{n-1}, x_{n-1}$ ; **H:**  $V_{n-2}, y_{n-2}$ .



**Figura IV.1.3** (a) Construcción gráfica de McCabe-Thiele. (b), Columna de separación.  
**A**=( $y_0, x_1$ ); **B**=( $y_n, x_{n+1}$ ); **b**=( $y_1, x_1$ ); **c**=( $y_1, x_2$ ); **d**=( $y_2, x_2$ ); **e**=( $y_2, x_3$ ); **f**=( $y_3, x_3$ ); **g**=( $y_3, x_n$ ); **h**=( $y_n, x_n$ ). **I:**  $V_n, y_n$ ; **II:**  $L_{n+1}, x_{n+1}$ ; **III:**  $L_n$ ; **IV:**  $V_1$ ; **V:**  $L_2$ ; **VI:**  $V_0, y_0$ ; **VII:**  $L_1, x_1$ .

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Para el caso de la extracción líquido-líquido es necesario considerar en el balance de materia al menos dos componentes en la alimentación y además un componente adicional (fase orgánica), i.e. el caso simple en el que un compuesto se reparte en un disolvente orgánico (S) de la fase acuosa (W). Si el extracto se representa por  $E$ , la fase de refinado por  $R$  y:

$E_{n..n+j}$  = Flujos de masa totales de la fase de extracto

$E_s$  = Flujo de masa de disolvente en la fase de extracto (supuesto constante)

$y_{n..n+j}$  = Fracción en peso de soluto en la fase  $E$

$Y_{n..n+j}$  = Flujo de masa de soluto/flujo de masa de disolvente en la fase  $E$

$R_n, R_{n..n+j}$  = Flujo de masa total de la fase de refinado

$R_w$  = Flujo de masa de  $W$  inerte en la fase de refinado (supuesta constante)

$x_{n..n+j}$  = Fracción de masa de soluto en la fase  $R$ .

$X_{n..n+j}$  = Flujo de masa soluto/flujo de masa de  $W$  inerte en la fase  $R$ .

Los balances de materia total y de componente por unidad de tiempo, en función de los flujos totales de masa y de fracciones masa en el punto a y b (Figura IV.1.4) son:

$$E_a + R_b = E_b + R_a \quad (IV.26)$$

$$R_b x_b + E_a y_a = E_b y_b + R_a x_a \quad (IV.27)$$

o, de relaciones de masa con  $R_w$  y  $E_s$  constantes,

$$R_w (X_b - X_a) = E_s (Y_b - Y_a) \quad (IV.28)$$

la ecuación IV.28 es análoga a la ecuación IV.25 y expresa la pendiente de una línea de operación en un diagrama  $X$ - $Y$ , en función de la diferencia de composición de dos corrientes que se cruzan en una columna<sup>1</sup>:

$$\frac{R_w}{E_s} = \frac{Y_b - Y_a}{X_b - X_a} = \frac{\Delta Y}{\Delta X} \quad (IV.29)$$

Análogamente, aplicando un balance de materia a la etapa  $n-2$ , se obtiene una expresión para la línea de operación.

$$E_s Y_a + R_w X_{n-1} = E_s Y_{n-2} + R_w X_a \quad (IV.30)$$

Por tanto,

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

<sup>1</sup> Si las densidades de las dos fases son similares, se puede realizar la aproximación de que  $R_w$  y  $E_s$  sean flujos volumétricos, y en el caso del estado estacionario, la relación  $R_w/E_s$  es la inversa de la razón de

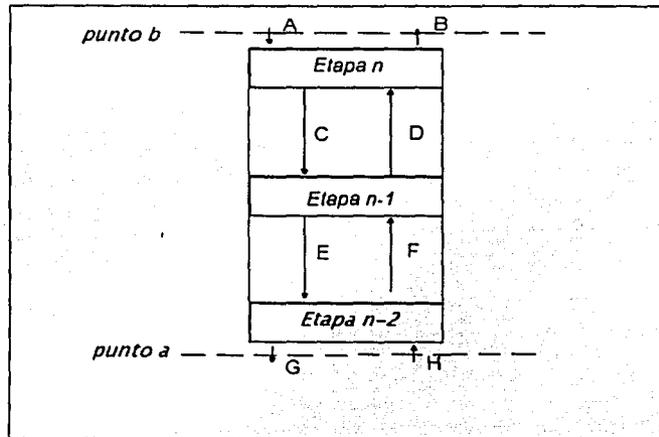
$$\text{fases } \Phi = \frac{V_{org}}{V_{ac}}$$

$$Y_{n-2} = \frac{R_w}{E_s}(X_{n-1}) + \frac{E_s Y_a - R_w Y_a}{E_s} \quad (IV.31)$$

La ecuación IV.31 es la relación de las corrientes que se cruzan entre las etapas  $n-1$  y  $n-2$  y representan una línea recta de operación en el diagrama de equilibrio entre fases  $X$ - $Y$ , así como para todas las parejas de corrientes que se cruzan entre las etapas cuando  $R_w$  y  $E_s$  son constantes.

La línea de operación puede ser trazada con el conocimiento de dos puntos, por ejemplo,  $(X_a, Y_a)$ ,  $(X_b, Y_b)$ , de tal forma que el mismo método gráfico que el expuesto en el caso del equipo de contacto múltiple en contracorriente puede ser empleado para el conocimiento del número de etapas teóricas de extracción de un proceso determinado; esto puede lograrse mediante el trazo de la curva de equilibrio y la línea de operación obtenida a través de la pendiente  $R_w/E_s$ .

La suposición de que la relación  $R_w/E_s$  es constante permite utilizar indistintamente relaciones de masa o de moles. Un sistema característico que permite suponer que la relación efectivamente es constante, es la formada por un disolvente  $S$  totalmente inmiscible con  $W$ .

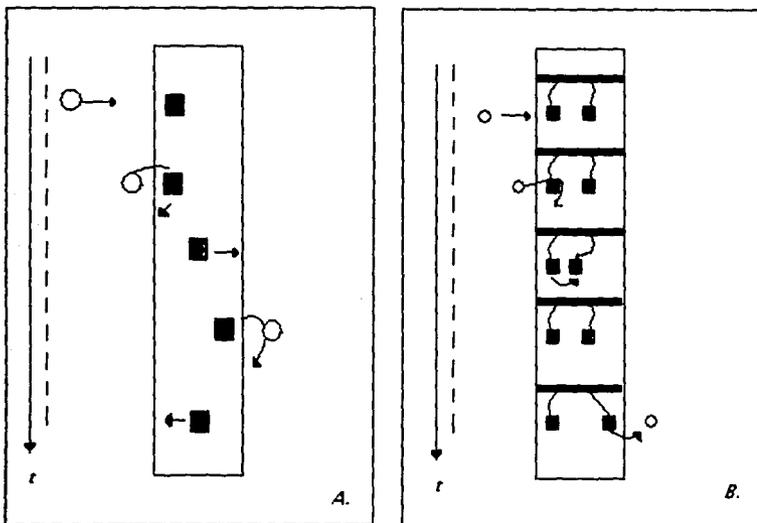


**Figura IV.1.4** Proceso de SX en contracorriente. A:  $R_b, R_w, x_b, X_b$ ; B:  $E_s, E_b, y_b, Y_b$ ; C:  $R_n, R_w, x_n, X_n$ ; D:  $E_s, E_{n-1}, y_{n-1}, Y_{n-1}$ ; E:  $R_w, R_{n-1}, x_{n-1}, X_{n-1}$ ; F:  $E_s, E_{n-2}, y_{n-2}, Y_{n-2}$ ; G:  $R_a, R_w, x_a, X_a$ ; H:  $E_s, E_a, y_a, Y_a$ .

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

#### IV.2 MEMBRANAS SINTÉTICAS.

El transporte en membranas se lleva a cabo en forma facilitada gracias a la reacción selectiva que se establece entre el acarreador y la especie transportada. Se distinguen dos mecanismos límites de transporte a través de la membrana que dependen de la movilidad del agente acarreador: el acarreador puede existir en forma "libre" como es en el caso de las membranas líquidas soportadas o "fijo" como en el caso de las membranas reactivas con grupos activos localizados<sup>1</sup> (Figura IV.2.1). En el caso de los sistemas con acarreadores móviles, el complejo acarreador-analito difunde a través de la membrana ( $D= 10^{-5}$ - $10^{-7}$  cm<sup>2</sup>/s), mientras que en el caso de las membranas reactivas el analito "brinca" de una molécula de acarreador a otra ( $D= 10^{-7}$ - $10^{-9}$  cm<sup>2</sup>/s). Entre uno y otro límite existen membranas en las que el acarreador se encuentra en una fase continua, donde puede poseer cierta movilidad (por ejemplo, membranas poliméricas de inclusión) presentando valores de difusividad intermedios entre las membranas líquidas y las membranas reactivas ( $D= 10^{-6}$ - $10^{-8}$  cm<sup>2</sup>/s).



**Figura IV.2.1.** Transporte facilitado con A. acarreadores móviles, B. Acarreadores fijos. El círculo es el soluto, el cuadrado el acarreador.

<sup>1</sup> Grupos enlazados covalentemente a un soporte sólido. En este tipo de membranas las moléculas de acarreador se encuentran "en cadena". Se ha observado que la curva de flujo en función de la concentración de acarreador varía linealmente hasta llegar a una concentración en la que el flujo aumenta asintóticamente. Este comportamiento se ha explicado en términos de una distancia ( $l_0$ ) intermolecular mínima para que el permeato se transporte a través de la membrana.

El proceso de transporte (Figura IV.2.1) en el caso de los acarreadores móviles generalmente se aborda considerando los siguientes eventos para el analito<sup>2</sup>:

1. Difusión del analito de la fase acuosa de alimentación a la interfase membranal de alimentación.
2. Reacción interfacial de complejación entre el analito y el acarreador.
3. Difusión del complejo a través de la membrana.
4. Liberación del analito en la interfase entre la membrana y la solución de recuperación.
5. Difusión del acarreador libre a través de la membrana de la interfase de recuperación a la interfase de alimentación.

La descripción completa del proceso requiere del conocimiento de todos los factores involucrados en el transporte como son los coeficientes de difusividad, las velocidades de reacción y mecanismo cinético. Sin embargo, es común obtener soluciones aproximadas sin necesidad de conocer todos los parámetros del sistema. La forma usual de abordar el problema es asumir que las especies difunden siguiendo un comportamiento fickiano<sup>3</sup> en la fase acuosa y membranal donde el proceso alcanza un estado estacionario. Se establecen las diferentes ecuaciones de transporte y se integran entre los valores de frontera definidos por las constantes de equilibrio y las concentraciones de las especies involucradas. Dentro de estos lineamientos se encuentran, por ejemplo, los modelos desarrollados por Danesi (1984-85), Cussler (1976), Ward (1970), Baker (1977) y Schultz (1974).

Generalmente se consideran tres resistencias al transporte de masa, el flujo a través de la capa acuosa difusiva, el flujo interfacial y el flujo del analito a través de la membrana. Estos a su vez determinan los regímenes de transporte que se pueden encontrar en transporte facilitado:

- a. Régimen de capa de frontera. En éste la velocidad de difusión de la especie a través de la capa de fase acuosa de alimentación (y/o recuperación) a la interfase de la membrana determina el proceso de transporte.
- b. Régimen cinético. La velocidad de la reacción interfacial de complejación (y/o descomplejación) en la membrana es el evento determinante del proceso.
- c. Régimen difusivo. En este caso la difusión a través de la membrana del complejo formado entre el analito y el acarreador es la que controla el proceso.

<sup>2</sup> En este tratamiento no existe difusión del analito sin complejar a través de la membrana.

<sup>3</sup> Que obedece la primera ley de Fick.

Frecuentemente, el problema de difusión a través de la capa de frontera de la fase acuosa de alimentación se ve reducido mediante la adecuada agitación y en ausencia de polarización. Los otros dos casos están en mayor grado determinados por las propiedades fisicoquímicas de las especies involucradas, las condiciones experimentales (por ejemplo, concentración de los solutos) y existen ya sea en forma individual o en un régimen mixto (cinético-difusivo).

Uno de los tratamientos empleados para describir el proceso transiente de extracción por la membrana es el reportado por Kolev y colaboradores (1997) para membranas poliméricas de PVC. Las principales condiciones del mismo son:

- a. La velocidad de reacción y de difusión de la especie complejada a través de la membrana es mucho más lenta que el proceso difusivo de la capa de frontera de la fase de alimentación a la interfase membranal.
- b. El proceso esta determinado por los siguientes eventos, lo cual contempla la posibilidad de un regimen difusivo, cinético o mixto :
  1. Reacción interfacial entre el analito  $B$  y el acarreador  $A$ , de constante de extracción  $K_{ex}$ :
 
$$A + B \xrightleftharpoons{K_{ex}} AB$$
  2. Difusión fickiana del complejo formado,  $AB$  y de  $A$ .
- c. La concentración del complejo  $AB$  en la interfase de recuperación.

Las ecuaciones que describen el proceso son por tanto:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_A \frac{\partial^2 C_A}{\partial^2 x} \quad \dots(\text{IV.2.1})$$

$$\frac{\partial C_{AB}}{\partial t} = D_{AB} \frac{\partial^2 C_{AB}}{\partial^2 x} \quad \dots(\text{IV.2.2})$$

$$\frac{dC_B}{dt} = -\frac{k_f}{L}(C_A)(C_B) + \frac{k_b}{L}(C_{AB}) \quad \dots(\text{IV.2.3})$$

donde  $D_A$ ,  $D_{AB}$  son los coeficientes de difusividad de cada una de las especies,  $k_f$  y  $k_b$  son las constantes de velocidad de formación e inversa relacionadas con la constante de equilibrio por  $K_{ex} = k_b/k_f$ ,  $L$  es la longitud geométrica ( $L = \text{Volumen}/\text{Área}$ );  $\delta$  es igual a la mitad del espesor de la membrana,  $x$  la distancia axial,  $t$  es el tiempo.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

El modelo se simplifica al asumir que  $D_{AB_2} = D_A$  de tal forma que el balance de masa en acarreador se aplica  $C_A + 2C_{B_2} = C_A^0$  y la concentración de complejo puede conocerse al saber  $C_A$ . De esta forma el proceso se simplifica y describe por las ecuaciones IV.2.1 y IV.2.3. Las condiciones iniciales y a la frontera de este modelo son:

$$1. C_A(0, x) = C_A^0 \quad \dots(\text{IV.2.4})$$

$$2. \left( \frac{\partial C_A}{\partial x} \right)_{x=0} = 0 \quad \dots(\text{IV.2.5})$$

$$3. \left( \frac{\partial C_A}{\partial x} \right)_{x=\delta} = \frac{-L}{D_A} \frac{dC_B}{dt} \quad \dots(\text{IV.2.6})$$

$$4. C_B(0) = C_B^0 \quad \dots(\text{IV.2.7})$$

Mediante la aplicación del modelo transiente es posible conocer si un proceso de extracción membranal se encuentra en un régimen difusivo, cinético o mixto. De esta forma es posible decidir cuando, para un sistema particular de extracción, las variaciones en el valor del coeficiente de difusividad y constantes cinéticas influenciarán su desarrollo; de tal forma que el proceso puede llegar a ser optimizado para su aplicación práctica.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## VII.1 REACTIVOS.

Se emplearon los siguientes reactivos de grado analítico:

- Sulfato de cobre (II) pentahidratado ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) de Panreac. y Aldrich.
- Di-sodio hidrógeno arsenato-7 hidrato ( $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) de Panreac. y Aldrich.
- Sulfato hexahidratado de níquel (II) ( $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) Merck.
- Antimonio, solución standard para AA (Aldrich). 995 ppm en HCl 8%.
- Agentes organofosforados:
  - a. Fosfato de tributilo:  $[\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_3\text{P}(\text{O})$  (TBP, 98%,  $\rho=0.979$  g/mL, P.M. 266.32 g/mol), Rhodia.
  - b. Fosfonato de dibutil butilo:  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{P}(\text{O})[\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_2$ , (DBBP, 95%,  $\rho=0.948$  g/mL, P.M. 250 g/mol), Rhodia.
  - c. CYANEX 923 (Mezcla de óxidos de trialquil fosfina, 93%,  $\rho=0.88$  g/mL, P.M. aprox.=348 g/mol), Cytec,.
  - d. Acido bis (2-etil, hexil) fosfórico:  $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{O}]_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$  (D2EHFA, 97%,  $\rho=0.965$  g/mL. P.M.=322.43 g/mol), Aldrich.
  - e. Fosfato de tris (2-butoxi, etilo):  $[\text{O}_2\text{C}_8\text{H}_{16}]_3\text{P}(\text{O})$  (TBEP, 94%,  $\rho=1.06$  g/mL), Aldrich.
- Sulfato de hierro (III) nonahidratado ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ , de Probus.
- Ácido sulfúrico concentrado 97%, Panreac y Merck.
- Keroseno, Fluka.
- 2-etil hexanol (2EHA), Aldrich.
- Decanol, Aldrich.
- Isoctanol, Aldrich.
- LIX 1104 SM (mezcla de ácidos hidroxámicos en alcoholes alifáticos,  $\rho=0.83$  g/mL, P.M. aprox.=261 g/mol) , Henkel.
- Aliquat 336 (cloruro de trioctil, etil amina.  $\rho=0.88$  g/mL, P.M.=404.17 g/mol)
- Triacetato de celulosa (CTA), Aldrich.
- 2-nitro fenil octil éter:  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)(\text{OC}_8\text{H}_{17})$ . (NPOE, 99%,  $\rho=1.04$  g/mL), Aldrich.
- Membranas de difloruro de polivinilo (PVDF), Millipore.
- Cloroformo, Aldrich.

TERCIO CON  
 FALLA DE ORIGEN

## VII.2 PROCEDIMIENTOS Y EQUIPOS.

## VII.2.1 Extracción líquido-líquido.

Las extracciones líquido-líquido se realizaron en tubos de vidrio provistos de tapón hermético de capacidad de 30 mL. La agitación se llevó a cabo mecánicamente con un agitador Sorbus de potencia variable. El tiempo de agitación varió dependiendo del agente extractante empleado como se muestra en la Tabla VII.1 y se determinó por experiencias previas en función del tiempo necesario para alcanzar el equilibrio.

Tabla VII.1 Tiempos utilizados en las experiencias de SX

Agentes	Tiempo de extracción (min)	Tiempo de reextracción (min)
Organofosforados	5-60	5-60
Mezclas con 2 EHA: -Isoctanol -Decanol -LIX 1104 SM	60	60

A continuación, se realizó la separación de fases. En algunos casos (indicados en los resultados), fue necesario esperar por más de 2 horas. Posteriormente se efectuó una dilución 1/10 con agua bidestilada (dependiendo de los niveles de concentración) de la fase acuosa y se realizó el análisis de los elementos de interés mediante un espectrometro de emisión de plasma acoplado por inducción (ICP-AES) marca ARL provisto de una mini-antorcha (ver VII.3). Las fases orgánicas resultantes de la extracción se reextrajeron en tubos limpios para evitar contaminación de la muestra. Se realizaron diferentes experiencias para cada uno de los extractantes, las condiciones se muestran en la Tabla VII. 2.

Tabla VII. 2 Condiciones para la reextracción de As(V).

Agentes	Fases acuosas de recuperación utilizadas
Organofosforados	Agua bidestilada y diferentes medios salinos.
Mezclas con 2 EHA: -Isoctanol -Decanol -LIX 1104 SM	Agua bidestilada y Ácido clorhídrico
LIX 1104 SM	Agua bidestilada y Cu (II) a pH=4.0

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Al realizar las extracciones multietapa se recuperaron las fases orgánicas y, posteriormente, fueron utilizadas para los estudios de reextracción.

#### *VII.2.1.1 Variación de la concentración de los agentes extractantes.*

Se midió volumétricamente la cantidad necesaria de los extractantes para la obtención de soluciones orgánicas de concentración variable. La dilución se llevó a cabo con keroseno en todos los casos. Para el caso de las mezclas de los agentes organofosforados y las mezclas de alcoholes, se realizaron experiencias a diferentes concentraciones de ácido sulfúrico (ver VII.2.1.2) y de arsénico (ver VII.2.1.3). Asimismo se varió la relación de fases (ver VII.2.1.4) con soluciones sintéticas del electrolito de cobre.

#### *VII.2.1.2 Variación de la concentración de ácido sulfúrico.*

Se realizaron experiencias a diferentes concentraciones de ácido sulfúrico (g/L): 160, 200, 220, 240. Las soluciones fueron obtenidas a partir de ácido sulfúrico concentrado, 96%. La concentración de arsénico fué de 3000 ppm.

#### *VII.2.1.3 Variación de la concentración de arsénico.*

Los estudios se realizaron a diferentes concentraciones de arsénico: 500-6000 ppm. A estas concentraciones se realizaron estudios de variación de la concentración de los extractantes (VII.2.1.1).

#### *VII.2.1.4 Variación de la relación de fases.*

Se varió la relación de fases acuosa: orgánica en las proporciones 1:1 y 1:3. En estas experiencias se utilizó una solución sintética de electrolito de la siguiente composición (g/L): Cu, 35; Ni, 5; As, 3; Sb, 0.1; Fe, 0.1; y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 200, y se estudió la variación de la extracción en función de la composición de la mezcla de extractantes.

#### *VII.2.1.5 Estudio de procesos multi-etapa. Reextracción.*

En este caso se estudió el proceso de extracción y reextracción en tres etapas sucesivas. Las reextracciones se realizaron inmediatamente después de haber efectuado las extracciones y se emplearon tubos de vidrio limpios y secos. En cada una de las etapas se utilizó solución orgánica recién preparada.

### *VII.2.1.6 Trazo de diagramas de Mc Cabe.*

Se trazaron los diagramas de Mc Cabe para los extractantes óptimos. El diagrama se obtuvo de dos maneras:

- A. Mediante la extracción de varias soluciones de As (V), concentración 1000-5000 ppm en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2M. Se realizaron las lecturas del As (V) acuoso después de la extracción y se construyeron las líneas de equilibrio, concentración de As (V) en fase orgánica vs. concentración de As (V) en fase acuosa.
- B. Simulando el proceso en continuo. Se realizaron varias extracciones independientes del electrolito sintético (composición en VII.2.1.4) y re-extracciones con la misma solución de recuperación para generar una fase altamente saturada en As(V), solución S (simulando la solución de recuperación del sistema en continuo). Posteriormente, se realizó otra extracción independiente que se puso en contacto con S para tener una fase orgánica de reciente reextracción con un medio altamente saturado en As (V). Dicha fase orgánica se puso en contacto con diferentes relaciones de fase acuosa del electrolito sintético a una temperatura de  $50 \pm 2^\circ \text{C}$  y se trazó la línea de equilibrio.

### *VII.2.1.7 Pérdidas de extractante.*

Las pérdidas de extractante, cuando se emplean extractantes organofosforados, se calcularon mediante el análisis de fósforo en las fases acuosas de extracción y de reextracción por ICP-AES. Se reportaron los datos en gramos de fósforo por cada 100 mL.

### *VII.2.1.8 Extracción de ácido sulfúrico.*

Se utilizaron tres técnicas para el análisis de ácido sulfúrico en las fases acuosas dependiendo de la matriz a analizar.

#### *A. Valoraciones potenciométricas.*

Las valoraciones de las fases acuosas de extracción se efectuaron con sosa normalizada utilizando un electrodo combinado de vidrio y pH-metro (Methrom 620), siguiendo el curso de la valoración potenciométricamente. Se tomó una alícuota de la fase acuosa previamente extraída, de 50 microlitros, agregando 5 mL de agua bidestilada. La concentración de la sosa valorante fué de 0.01 M. De cada una de las muestras se realizaron por lo menos 3 réplicas del análisis dados los niveles de concentración de la muestra. Un ejemplo de los resultados obtenidos se muestran en la

Tabla VII.3. Se efectuaron en todos los casos mediciones de la solución de partida (madre).

**Tabla VII.3. A. Valoraciones potenciométricas de ácido sulfúrico. Donde IC: intervalo de confianza:  $ts/\sqrt{n}$ , (t de student al 99.5 % de nivel de confianza. n: número de réplicas; s: desviación estándar poblacional, prom: promedio. %E: porcentaje de extracción. R1-4 mL gastados de sosa en cada una de las réplicas.**

Soluciones	R1	R2	R3	R4	Prom	s	IC
A.	18.7	19.2	19.2	19.1	19.05	0.238	0.32
B.	19.3	19.7	19.6	19.6	19.55	0.173	0.23
C.	19.6	19.8	19.5	19.4	19.575	0.170	0.23
D.	20	19.7	20	20	19.925	0.15	0.20
E.	18.8	19.6	19.6	19.5	19.375	0.386	0.52
F.	19.4	19.9	19.2	19.2	19.425	0.330	0.44
G.	19.8	19.7	19.7	19.7	19.725	0.05	0.06
Madre	20	20	19.6	19.6	19.8	0.23	0.31

Mediante esta técnica se determinaron las cantidades de ácido extraídas utilizando los extractantes organofosforados y agentes solvatantes.

#### B. Precipitación mediante sulfato de bario.

Se realizó el análisis de sulfato en ausencia de arsénico mediante la precipitación del mismo con una solución patrón de nitrato de bario 0.2 M. Se tomó una alícuota de la solución acuosa de 0.1 mL y se agregaron 2.7 mL de agua bidestilada. Se añadieron 1.5 mL de la solución patrón de bario y se ajustó el pH en 1.3 (se efectuó un estudio de la precipitación en función del pH y se encontró dependencia con el mismo) con sosa concentrada (8M). Se dejó reposar la solución por unos minutos y se filtró a través de filtros millipore (1 mL). De esta solución se tomó una alícuota de 0.1 mL y se llevó a 3 mL para determinar el contenido de bario en la solución por ICP (previo desarrollo de la metodología para su análisis en la matriz dada). Una muestra de los resultados obtenidos mediante esta técnica se enlistan en la tabla VII.4. Esta técnica se empleó en el análisis de las muestras de extracción de ácido sulfúrico en ausencia de arsénico.

**Tabla VII.4. Determinación de sulfatos por precipitación con bario %E extracción, prom: promedio, IC intervalo de confianza.**

SOLUCIÓN	%E 1	%E2	PROM	IC
e10	2.25	2.43	2.34	0.12
e11	1.22	2.24	3.25	0.71
e12	5.97	5.27	4.58	0.92
e13	4.84	2.84	3.84	1.32

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

*C. Cromatografía de intercambio iónico.*

Esta técnica se utilizó para corroborar los datos obtenidos mediante A, después de efectuar la reextracción de la fase orgánica, analizando el contenido de sulfatos en la fase acuosa de recuperación. Para ello se empleó un cromatógrafo Konic KLC-20, provisto de un detector conductimétrico WESCAN Ins. y una columna aniónica 269-029. La fase móvil empleada fue una solución de biftalato 0.005 M a pH= 4.05. Los patrones utilizados se obtuvieron a partir de un estándar de 1000 ppm de sulfato de sodio, en un rango de concentración de 500 a 1000 ppm.

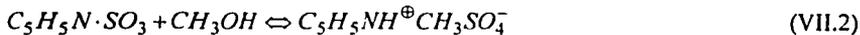
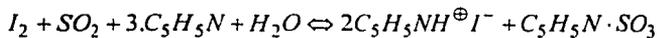
Las fases acuosas de análisis se obtuvieron de la reextracción de las fases orgánicas sujetas a la previa extracción de arsénico y ácido sulfúrico con sosa 0.05 M. Se tomaron 0.3 mL como alícuotas y se añadieron 3 mL de agua bidestilada. Mediante ésta técnica se obtuvo la mejor reproducibilidad de los resultados, con IC para los %E de ácido sulfúrico menores a 0.01.

*VII.2.1.9 Mediciones de agua en fase orgánica y de tensión interfacial.**A. Medición de agua mediante el método de Karl-Fischer.*

La determinación del contenido de agua se basa en la oxidación del dióxido de azufre mediante el yodo en presencia de agua.



El reactivo de Karl-Fischer es una mezcla de yodo en dióxido de azufre en un disolvente no acuoso como el metanol y en presencia de una base como la piridina (para neutralizar el ácido que se genera y promover el desplazamiento del equilibrio VII.1 a la derecha). En metanol, la reacción de oxidación del dióxido de azufre es la siguiente:



Por tanto la estequiometría de la reacción entre agua y el yodo es de 1:1.

Se determinó el contenido de agua en las fases orgánicas de los experimentos de extracción con la mezcla sinérgica DBBP-D2EHPA, mediante valoraciones con el reactivo de Karl-Fischer, (Riedel-Häden), previa valoración de los blancos reactivos. Se empleó una celda hermética bajo atmósfera de nitrógeno y un potenciómetro automático (Beckman aquometer KF4B). Se tomaron alícuotas de 1 mL de la fase orgánica y se efectuaron las adiciones del reactivo hasta encontrar el punto de equivalencia de manera potenciométrica y visual (por aparición del color del yodo en exceso). En todos los casos

se realizaron por lo menos dos mediciones experimentales, encontrando una desviación menor al 5%.

### *B. Mediciones de tensión interfacial.*

Las mediciones de tensión interfacial se realizaron utilizando un tensiómetro de Du Noüy (Cenco, Chicago, Ill, USA. balanza de torsión) provisto de un anillo de Pt de 6.004 cm de diámetro y empleando una celda de vidrio cilíndrica. El método seguido es el designado como método estándar para la medición de tensiones interfaciales y superficiales por la ASTM (Designación D 1331-89), que de manera resumida consiste en ajustar la lectura del instrumento a 0 dinas/cm, posteriormente alinear el equipo con niveles de burbuja, colocando el anillo de platino limpio y girando el alambre de torsión hasta obtener la posición de equilibrio del brazo de palanca unido al alambre. La celda de trabajo se eleva para que el anillo toque la interfase formada entre la fase orgánica y la fase acuosa de la muestra de extracción, verificando que la posición de equilibrio permanezca constante. A continuación, se gira el alambre de torsión hasta que el anillo se separa de la superficie de la muestra. La lectura experimental se toma en el momento de ruptura, efectuando la medición por triplicado.

El valor experimental de la tensión interfacial obtenido se debe multiplicar por un factor de corrección (reportados por Hardkins, 1930) el cual depende de la densidad de la solución y que toma en cuenta el líquido levantado durante el desprendimiento de 1 anillo de la superficie de la solución.

Para la medición de las densidades [Trejo, 1997] se empleó un densímetro de celda oscilante Sodev modelo 03D (Sherbrooke, P.Q., Canadá). Este equipo mide la frecuencia de resonancia de un oscilador mecánico que contiene la solución estudiada excitado electrónicamente. La masa de la solución en un volumen fijo, cambia la frecuencia natural del oscilador por lo que su densidad se determina conociendo el valor del periodo de oscilación de la celda.

### **VIII.2.2 Membranas sintéticas.**

#### *VII.2.2.1 Membranas líquidas soportadas.*

Se utilizaron los agentes extractantes probados en la etapa de SX:

-Agentes organofosforados: TBP, DBBP y DBBP-D2EHPA.

Los soportes poliméricos de difluoruro de polivinilideno, PVDF (Durapore, GVHP 047000, Millipore de 125 micras de espesor y 75% de porosidad) fueron impregnados

por dos métodos distintos. El método más reportado en la literatura es el de impregnación directa. Sin embargo, en el sistema de estudio el más adecuado fue el de sonificación, notando un incremento en la estabilidad de la película de líquido en el soporte en función del tiempo. En este método se empleó el ultrasonidos para impregnar el soporte polimérico en 25 mL de solución orgánica. El tiempo de sonificación varió de 10 min a 1 h. Posteriormente se limpió el excedente de extractante en la membrana con papel absorbente y se colocó en la celda.

La celda de acrílico está constituida por dos compartimentos de 75 mL de capacidad, separados por una ventana circular que soporta la membrana impregnada (Figura VII.1). La agitación en cada uno de ellos se realizó mediante un par de motores que se encuentran en la parte superior de la celda y fue medida y ajustada mediante un tacómetro digital. Después de la impregnación la membrana se colocó en la celda. Las características de cada una de las soluciones empleadas en las fases acuosas de alimentación y recuperación serán descritas oportunamente.

Los experimentos fueron desarrollados en intervalos de 4-6 horas y en algunos casos de más de 15 horas. Las alícuotas fueron tomadas tanto en la solución de alimentación como en la de recuperación para su posterior análisis mediante ICP-AES.

#### *A. Variación de la concentración de acarreador en la membrana.*

Se realizaron soluciones orgánicas de los extractantes en keroseno de diferentes concentraciones y se utilizaron directamente en la impregnación de los soportes.

#### *B. Pérdidas de acarreadores organofosforados.*

Se calcularon las pérdidas de extractante mediante análisis de P por ICP-AES, analizando las alícuotas tomadas a diferentes intervalos de tiempo.

#### *VII.2.2.2 Membranas poliméricas de inclusión.*

Se siguió el método reportado por Sugiura (1981) como se indica:

A una solución de triacetato de celulosa en cloroformo (0.1 g/5mL) se agrega, según el caso, el plastificante (2-NPOE o TBEP) en cantidades variables y el extractante (0.1-0.5 g). La mezcla se vierte en una caja petri y se deja evaporar el disolvente por 12 horas. Transcurrido este tiempo, se obtiene un polímero homogéneo que puede emplearse directamente en las celdas de trabajo.

*A. Variación de las composición de la membrana.*

Se emplearon los extractantes estudiados en SX, a saber:

-Agentes organofosforados (DBBP, TBP, Cyanex 923).

-2-etil hexanol.

-Mezcla TBP-Aliquat 336.

La mezcla sinérgica DBBP-D2EHPA no se utilizó porque no se pudo obtener un polímero homogéneo y manejable en la matriz de CTA. Se realizó el estudio sistemático de la variación de la permeabilidad de arsénico en función de la concentración de extractante en la fase membranal en presencia y en ausencia de plastificantes.

Posteriormente para el caso del DBBP y el TBP se realizaron los estudios del efecto de la adición de plastificantes, TBEP y NPOE en el transporte de arsénico.

*B. Variación de la concentración de Arsénico.*

Se realizaron estudios de transporte en un rango de 5-3000 ppm de arsénico. El análisis a bajas concentraciones se realizó mediante Espectrometría de Absorción Atómica Electrotérmica (ETAAS) (Perkin Elmer 3100 HGA-600) siguiendo la metodología descrita en VII.3.

Del mismo modo que en el caso de las MLS se obtuvieron los perfiles de concentración transientes de arsénico y se analizó el elemento por ICP-AES.

*C. Variación de la concentración de ácido sulfúrico.*

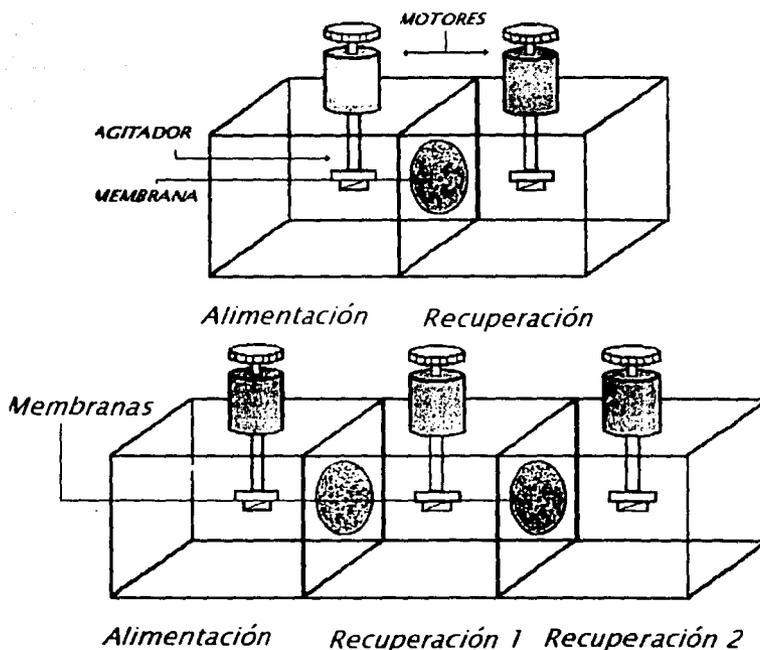
La concentración de ácido sulfúrico siempre se mantuvo 20 veces mayor a la del arsénico en los estudios de transporte de ambas especies. En los estudios de transporte del ácido se obtuvieron los perfiles transientes de concentración mediante medidas pH-métricas corroboradas por el método de precipitación con sulfato de bario.

*D. Transporte activo de arsénico.*

En este estudio se partieron de soluciones de arsénico de la misma concentración en la solución de alimentación que en la de recuperación (3000 ppm). La solución de alimentación contenía además ácido sulfúrico 2 M. La solución de recuperación no tenía ningún compuesto adicional al arsénico.

En un segundo estudio se efectuó el transporte de arsénico utilizando una celda de transporte con 3 semiceldas (Esquema 1) y en lo sucesivo llamada "triple celda". Se utilizan dos membranas de CTA idénticas que se colocan entre la semicelda 1 y 2 y la

semicelda 2 y 3. La fase acuosa de la semicelda 1 es la fase de alimentación y contenía 3000 ppm de As en ácido sulfúrico 2 M. En la semicelda 2 y la semicelda 3 se vertieron las soluciones de recuperación 1 y 2 de idéntica composición (LiCl 2 M). El volumen de cada semicelda es de 250 mL.



**Figura VII.1.** Celdas empleadas en las experiencias de membranas sintéticas. Celda y triple celda. La membrana tiene un espesor de 125 micras en el caso de las MLS y de 8 micras en el caso de las PIM óptimas de DBBP.

#### E. Caracterización de las membranas poliméricas.

##### 1. Microscopía de barrido electrónico (SEM) y espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS).

La microscopía de barrido de electrones se basa en la interacción entre un haz electrónico proyectado contra la superficie de la muestra. Dicha interacción genera una variedad de señales y la detección específica de ellas permite obtener información sobre la muestra.

Una de las señales que mayor información química brinda es la emisión de rayos X. Estos rayos tienen una energía característica que depende del elemento que provienen. La detección y medida de la energía permite el análisis elemental mediante la técnica de Espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS).

Se realizaron los análisis mediante SEM de cortes del material polimérico recubiertos con grafito para su estudio superficial. Se empleó un microscopio de barrido electrónico Hitachi S-570 a una potencia de 20 Kev. Para las mediciones de los espesores de las membranas se trataron los cortes en nitrógeno líquido para su fragmentación evitando la fractura de las diferentes capas que conforman el material polimérico. Para su recubrimiento se utilizó un metalizador K 250, Emitech Ashford, UK. El análisis de EDS se efectuó mediante un espectrómetro de energía dispersiva EDX LINK ISIS 200. Se realizó un barrido espectral utilizando GaP y FeS<sub>2</sub> para como estándares para la determinación semicuantitativa (puesto que se expresa en un porcentaje relativo a un 100% fijado por la composición de la muestra) de P y S.

## 2. Microscopía de fuerza atómica (AFM).

En la microscopía de fuerza atómica una pequeña y afilada punta (tip) actúa de sensor de la geometría superficial de la muestra y recorre la superficie estudiada al mismo tiempo que se mueve verticalmente de acuerdo con sus interacciones con la muestra. Las distancias típicas entre el tip y la muestra están en el rango de 0.1 a 100 nm. El tip está situado en el extremo de un brazo flexible llamado cantilever cuya deflexión debida a fuerzas intermoleculares, puede ser detectada por la reflexión de un rayo láser debidamente localizado que incide sobre un fotodetector. La muestra se coloca sobre un escáner que se mueve gracias a la acción de un cristal piezoeléctrico desplazando así la muestra por debajo del tip.

Se genera entonces una fuerza entre el tip y la muestra en función de la distancia entre ellos. A distancias muy cortas se produce una fuerza repulsiva que mueve el tip hacia arriba mientras que a distancias más alejadas la atracción desplaza el tip hacia la muestra. Por tanto, se pueden identificar tres regiones claras de trabajo que corresponden con los tres modos básicos de operación en AFM: Modo contacto, Tapping o intermitente y Modo de no contacto. En el caso de materiales suaves como los poliméricos, se utiliza el modo de no contacto. En este se mide la topografía de la muestra a través de la detección de fuerzas atractivas entre la superficie y la punta del tip. El análisis por AFM de las membranas se realizó con un microscopio de barrido por

sonda AUTOPROBE-CP Park Instrument, en el modo de no contacto usando un cantilever UL20C. La muestra se colocó en un placa circular metálica provista de una cinta adhesiva de doble cara de donde se sujeta. No es necesario tratar la muestra.

### VII.3 DESARROLLO DE METODOLOGÍA PARA EL ANÁLISIS DE ARSÉNICO.

Dadas las características de las muestras, fue necesario el desarrollo de metodología específica para el análisis de arsénico y de los elementos concomitantes en ellas. En la siguiente sección se abordan de manera resumida los principios, procedimientos y resultados de la metodología desarrollada. En principio se pretendía encontrar un procedimiento óptimo desde el punto de vista del análisis así como en costos, por lo que se comenzó con el uso de la espectrometría UV-Visible. Como se describirá a continuación, esta técnica no pudo implementarse debido al comportamiento que presenta en función de la acidez de la muestra. La opción más funcional fue utilizando la espectrometría de emisión con plasma inductivamente acoplado (ICP-AES), por el amplio rango lineal de análisis, sensibilidad y posibilidad de análisis multielemental. En algunos casos y para elementos específicos (Cu) se empleó la espectrometría de absorción atómica mediante flama (FAAS), así como para el análisis semicuantitativo de arsénico (cuando solo se pretendían conocer datos aproximados de los sistemas estudiados), debido a la baja sensibilidad de la técnica para el elemento. En el caso de muestras a muy bajas concentraciones de arsénico fue necesario el desarrollo de metodología analítica para su determinación mediante la técnica de espectrometría de absorción atómica electrotérmica (ETAAS). Como se explicará a continuación, la presencia de sulfatos en la matriz requirió de la optimización del análisis en las condiciones de la muestra y el empleo de modificadores de matriz, ampliamente utilizados en esta técnica.

#### **Espectrometría UV-Visible.**

La espectrometría de UV-visible es utilizada para el análisis de arsénico de muestras acuosas mediante la formación de un complejo colorido con el molibdato de amonio en condiciones reductoras. Tartakyoski (1935) reporta la formación de la especie  $H_7[As(Mo_2O_7)_5OMo_2O_5]$ , la cual es de color azul intenso y absorbe a 840  $\mu m$ . Es una

técnica muy utilizada para el análisis de arsénico, dada su sencillez y requerimientos de operación.

El pH ejerce una gran influencia en el método. En medio muy ácido la reacción es muy lenta. Es necesario por tanto, que la reacción se lleve a cabo en medio de ácido sulfúrico 0.5 N. La concentración de molibdato también juega un papel importante, por lo que debe de fijarse. Dentro de las interferencias posibles están el fosfato, el germanio (IV) y el silicio (IV) que dan la misma reacción con el molibdato que el As (V).

#### Metodología.

##### *Reactivos y Equipos.*

- Molibdato de amonio:  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 1 g en 100 mL de ácido sulfúrico 5 N.
- Sulfato de hidracina:  $(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ , 0.15 g en 100 mL de agua.
- Soluciones de As (V) en una concentración de 1-4 ppm.
- Solución de arsénico de referencia Aldrich de 1000 ppm.
- Espectrómetro Perkin –Elmer modelo Lambda 2.

##### *Procedimiento.*

A una solución de concentración de 1-4 ppm de As se añaden 1 mL de la solución de molibdato de amonio y 0.4 mL de sulfato de hidrazina. Se calienta en baño maría 15 minutos. Se deja enfriar a temperatura ambiente durante 30 minutos y posteriormente a 4°C otros 30 minutos. Se afora a 25 mL con agua destilada y se efectúan los análisis a 840  $\mu\text{m}$ . Para la obtención de la curva de calibración se utilizó la solución de arsénico de referencia para el conocimiento exacto de la concentración de cada uno de los estándares y se trataron de la misma manera que las muestras.

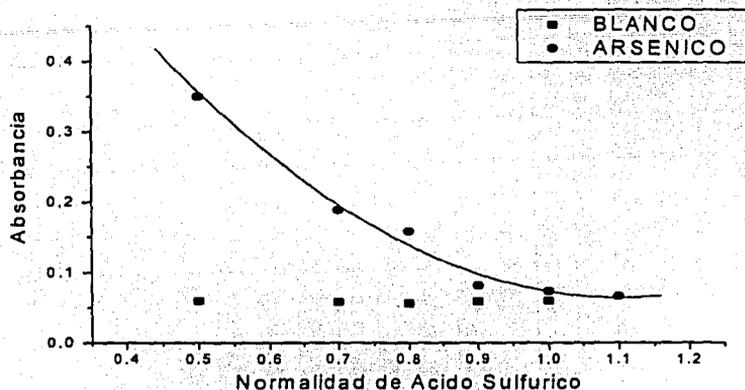
##### Resultados.

El límite de detección del método es de 0.035 ppm, calculado como  $CL = \frac{KS_B}{m}$  donde  $K=3$  (factor a un 99.83% de nivel de confianza);  $S_B$  es la desviación estándar del blanco, y  $m$  la pendiente de la curva de calibración. La precisión del método en términos de desviación estándar relativa ( $\%RSD = \frac{s}{\bar{X}}$ , donde  $s$  es la desviación estándar y  $\bar{X}$  el promedio de la señal del blanco) es del 5.6%.

Dado que el método es muy sensible al pH, se realizó previamente un estudio de la variación de la señal analítica en función de dicho parámetro. Los resultados se muestran en la Figura VII.2. Como se observa, ligeros cambios en el pH de la muestra repercuten en

la señal analítica obtenida. En adición se observó que la señal también es dependiente del tiempo de espera encontrando una variación del 18% en 100 minutos.

Por tanto, en el análisis de arsénico de matrices de acidez variable (como es el caso de las muestras sujetas a extracción con los agentes organofosforados) la presente metodología analítica no es recomendable.



*Figura VII.2. Variación de la señal analítica de As en UV-vis con la normalidad de ácido sulfúrico.*

### **Espectrometría de absorción atómica electrotrémica (ETAAS).**

La espectrometría de absorción atómica se basa en la medición de la radiación absorbida por los átomos de un elemento en estado gaseoso. La atomización electrotrémica se realiza en un horno de grafito regulado electrónicamente y conectado a un espectrómetro. La muestra se somete a varias etapas de calentamiento: secado, calcinación, atomización y enfriamiento. En cada una de ellas se ajusta la temperatura a un valor determinado para ir liberando al analito de los compuestos concomitantes de la matriz, previa su atomización.

La ETAAS se utiliza para analizar arsénico a bajos niveles de concentración (alrededor de 5 ppb). Dentro de las interferencias más comunes en el análisis se encuentran las interferencias químicas de matriz en las cuales el arsénico forma compuestos volátiles con especies de la muestra (cloruro, fosfato, sulfato etc) [Welz, 1992; Creed, 1992]. Por tanto, se requiere del uso de sustancias adicionales llamadas modificadores de matriz [Volynski, 1998]: sustancias que forman compuestos intermetálicos con los analitos de tal

forma que lo estabilizan térmicamente, evitando pérdidas a temperaturas inferiores a la etapa de atomización.

El paladio ha sido uno de los elementos más empleados como modificador de matriz en ETAAS [Welz, 1985]. Sin embargo, recientemente ha sido propuesto el uso de otros elementos de la familia del platino, como el rodio y el rutenio [Volynsky, 1996]. Particularmente en el análisis de arsénico en muestras acuosas, Rodríguez (2001) sugiere el uso del rutenio reducido con hidroxilamina.

### Metodología

#### *Reactivos y Equipos.*

- HCl 99.999% al 37% P/V, Aldrich.
- Solución estándar de rutenio 9 985 ppm, Aldrich.
- Agua nanopura de 0.056  $\mu\text{S cm}^{-1}$  (Equipo nanopure Barnsted).
- Solución de 2000 ppm de Ru reducido con 1 % P/V de clorhidrato de hidroxilamina:  $\text{NH}_2\text{OH}(\text{HCl})$ , en HCl 2.5% P/V.
- Soluciones de As (V) en una concentración de 10-50 ppb.
- Solución de arsénico de referencia Aldrich de 1000 ppm.
- Espectrómetro de absorción atómica, Perkin Elmer 3100 equipado con horno de grafito HGA-600 y automuestreador AS-60.
- Tubos de grafito pireocubiertos.
- Lámpara de descarga sin electrodos de arsénico, Perkin Elmer.

#### *Procedimiento.*

La introducción de la muestra y el modificador de matriz al horno se efectúa por medio del automuestreador, efectuándose una dilución in situ: Se toma una alícuota de 3  $\mu\text{L}$  de una solución de 200 ppb de As al 1 % de  $\text{HNO}_3$ , seguida por 1  $\mu\text{L}$  de la solución del modificador de matriz y 16  $\mu\text{L}$  de  $\text{HNO}_3$  al 0.2%: de tal forma que el volumen total de inyección es de 20  $\mu\text{L}$ . La longitud de onda de análisis es de 193.7 nm, con la rendija en 0.7 nm. Es necesario el calentamiento previo de la lámpara de EDL de acuerdo a las indicaciones del fabricante, una hora antes del análisis a 350 mV.

Para la optimización de la señal se debe de ajustar el programa de temperaturas partiendo del programa recomendado por el fabricante. Se varían de forma sistemática las temperaturas de calcinación y de atomización así como los tiempos de cada una de éstas

etapas, a una concentración determinada de arsénico y modificador, hasta que se obtiene la mejor definición de la señal analítica: mayor relación señal-ruido, menor RSD y mayor valor de área y altura [Rodríguez, 2001].

Posteriormente, el análisis de las muestras se efectúa mediante el método de adiciones estándar en el que se añade a la muestra una cantidad fija y conocida del analito en incrementos de la misma magnitud de la posible concentración en la muestra. La concentración se calcula por extrapolación de la recta de calibración a una lectura de absorbancia nula (que proporciona la concentración de analito en la muestra).

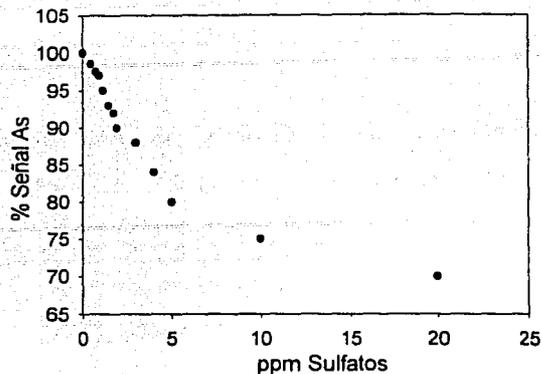
### Resultados.

El análisis de arsénico de las muestras de interés contienen diferentes niveles de sulfatos (de 0-2 ppm en la dilución necesaria para el análisis de 10-50 ppb de As(V)). El efecto del sulfato en el análisis de metales ha sido estudiado por diversos autores. Bertenshaw (1982) propone que el sulfato inhibe físicamente la atomización de plomo. Por su parte Ni y colaboradores (1994) observaron que el selenio se pierde mediante la coexpulsión con la matriz volatilizada. Es decir, parte de los sulfatos se volatilizan en el tratamiento térmico y el analito covolatiliza con ellos. El fenómeno se traduce en un decremento en la señal. Ni puntualiza que otros elementos, como el Tl, muestran la distorsión de la parte inicial de la señal, y proponen una interferencia en fase gaseosa. En el estudio efectuado se analizó el efecto del sulfato hasta 20 ppm. Los resultados se muestran a continuación en presencia y ausencia de modificador. El estudio se profundizó para 2 ppm pues el nivel de sulfatos que se esperan en las muestras de análisis. En el estudio de variación de la señal analítica en función de la concentración de sulfatos se tomó como el 100% de la señal a la obtenida en ausencia de interferente.

#### *A. En ausencia de modificador.*

El programa de temperaturas utilizado es el óptimo determinado para 50 ppb de As sin interferentes y se presenta en la Tabla VII.5. El límite de detección del método obtenido de la curva de calibración es de 8 ppb con RSD= 5%. El efecto del sulfato en la señal analítica se muestra en la Figura VII.3.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



**Figura VII.3.** Efecto del sulfato en el análisis de As (50 ppb) mediante ETAAS.

**Tabla VII.5.** Programa de temperaturas optimizado para 50 ppb de arsénico en ausencia de interferentes.

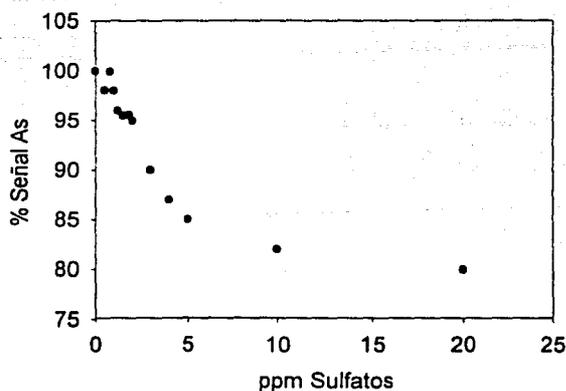
Etapa	Temperatura (°C)	Tiempo (segundos)	Ar (mL min <sup>-1</sup> )
Evaporación	120	50	300
Calcinación	800	10	300
Enfriamiento	20	5	300
Atomización	2100	5	0
Limpieza	2600	5	300

Como se observa, la señal en presencia de 2 ppm de sulfato se reduce en absorbancia en un 10%.

**B. En presencia de modificador.**

En éste caso se empleó el rutenio reducido con las mismas concentraciones de sulfatos del caso A, con el programa de temperaturas de la Tabla VII.5.

La señal atómica y los porcentajes de recuperación mejoraron notablemente con respecto al caso en el que no se utilizó rutenio reducido. De un 10% de pérdida de la señal para 2 ppm, se obtuvo solo un 5%. Los resultados considerando el porcentaje de recuperación de la misma manera expuesta, se muestran en la Figura VII.4.



**Figura VII.4.** Análisis de 50 ppb de As en presencia de rutenio reducido (100 ppm) y sulfatos variable.

Al incrementar la concentración de rutenio a 200 y 300 ppm, no se obtuvieron mejores resultados que en el caso de 100 ppm.

*C. Optimización del programa de temperaturas para la señal de As en presencia de 2 ppm de sulfatos.*

En esta etapa, se realizó la optimización de la señal de arsénico en presencia de 2 ppm de sulfatos. Se variaron sistemáticamente las temperaturas de calcinación y de atomización (que son las que determinan el análisis), y se determinó la mejor combinación de ambos parámetros. Los resultados se muestran en la Tabla VII.6.

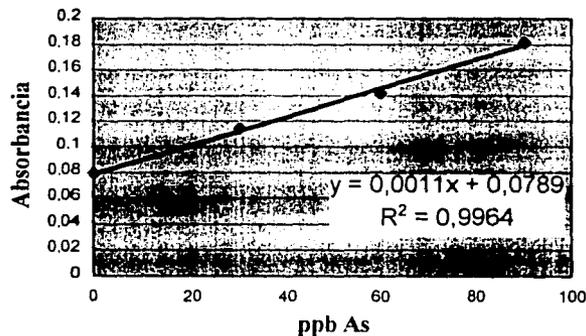
**Tabla VII.6.** Programa de temperaturas optimizado para 50 ppb de arsénico en presencia de 2 ppm de sulfatos, utilizando 100 ppm de rutenio reducido.

Etapa	Temperatura (°C)	Tiempo (segundos)	Ar (mL min <sup>-1</sup> )
Evaporación	130	50	300
Calcinación	700	10	300
Enfriamiento	20	5	300
Atomización	2200	5	0
Limpieza	2600	5	300

*D. Análisis de muestras mediante el método de adiciones estándar.*

Previamente al análisis de las muestras se realizó la optimización de la señal analítica con una muestra representativa, de baja y alta concentración de sulfatos. Se observó que el programa de temperaturas empleado en el caso C era óptimo para el análisis de arsénico en ellas. Esto debido principalmente a que las muestras analizadas a bajas concentraciones no contenían otros elementos mayoritarios concomitantes además del sulfato. Los niveles de arsénico de las muestras oscilaron entre 0-50 ppb, con sulfatos variables y desconocidos, razón por la cual el método de adiciones estándar tuvo que ser utilizado.

El análisis de cada muestra se realizó añadiendo tres soluciones estándar de concentración conocida y realizando cada medida por triplicado, obteniendo % RSD entre el 5-10%. Un ejemplo de las muestras analizadas se muestra en la Figura VII.5. De la ecuación ajustada se obtiene para  $y=0$  el valor de la concentración de arsénico de la muestra.



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

*Figura VII.5. Análisis mediante el método de adiciones estándar de una muestra con contenido en arsénico.*

**Espectrometría de emisión atómica con plasma de acoplamiento inductivo.**

El plasma con acoplamiento por inducción es un tipo de flama que se forma con argón en una antorcha de cuarzo acoplado a una bobina de inducción de radiofrecuencia. El campo magnético que se produce funciona como fuente de energía para el proceso de ionización del argón. La muestra se introduce mediante un nebulizador neumático de flujo cruzado que la hace llegar hasta el plasma estabilizado, donde ocurren los fenómenos de desolvatación, vaporización, atomización y finalmente ionización del analito. La emisión de los elementos ionizados es la señal analítica en la técnica.

Dentro de las ventajas de la técnica caben destacar sus bajos límites de detección (del orden de ppb), amplios rangos lineales de concentración (de ppb a ppm), capacidad de análisis multielmental y práctica ausencia de interferencias de matriz. Por tanto, en el análisis de las muestras de arsénico procedentes de experimentos de extracción líquido-líquido y membranas sintéticas en presencia de concomitantes como Cu, Ni, P, Fe, y Sb, Bi y S, principalmente: en diferentes niveles de concentración (del analito y los elementos de matriz), la técnica de ICP-AES es la más adecuada.

Las longitudes de onda de análisis para cada uno de los elementos se muestran en la Tabla VII.7, seleccionadas mediante un barrido espectral en el que no se tuvieron interferencias significativas de los otros elementos presentes en la muestra. Esto se realizó con patrones de baja y alta concentración de cada uno de los elementos y adquiriendo su señal en cada una de las longitudes de onda estudiadas.

**Tabla VII.7** Condiciones y criterios de desempeño analítico mediante ICP-AES.

Elemento	$\lambda$ (nm)	Sensibilidad <sup>1</sup>	Rango lineal (ppm) <sup>2</sup>	Límite de detección (ppm)
As	197.26	0.042	LC-500	1
Ni	217.46	1.089	LC-500	0.038
Fe	234.25	8.59	LC-100	0.005
Sb	217.9	0.031	LC-100	1.35
Cu	213.6	1.179	LC-1000	0.035
P	178.9	0.085	LC-300	0.494

Donde LC=límite de cuantificación que es tres veces el de detección según IUPAC.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

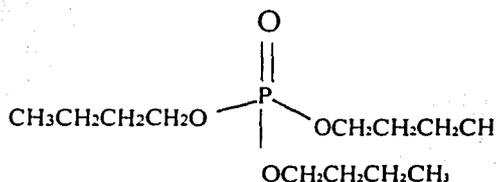
<sup>1</sup> Igual a la pendiente de la curva de calibración, con unidades de kC/ppm.

<sup>2</sup> Es el rango lineal experimental, constatado mediante la curva de calibración.

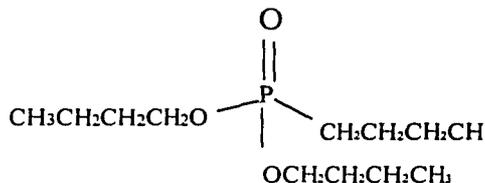
VIII.1 EXTRACCIÓN LÍQUIDO-LÍQUIDO.

**VIII.1.1 EXTRACCIÓN DE ARSÉNICO (V) MEDIANTE COMPUESTOS ORGANOFOSFORADOS, OTROS AGENTES SOLVATANTES Y MEZCLAS SINÉRGICAS.**

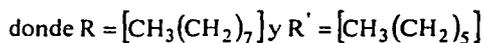
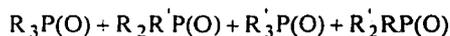
Con base en los antecedentes relacionados a la extracción mediante agentes organofosforados, se realizó el estudio de la extracción de arsénico de medios de ácido sulfúrico con compuestos de cada uno de los grupos de ésteres organofosforados. De los fosfatos, el TBP; de los fosfonatos el DBBP y de los óxidos de fosfina el Cyanex 923 (Figura VIII.1).



A. Estructura del fosfato de tributilo (TBP).



B. Estructura del fosfonato de dibutil butilo (DBBP).



C. Composición del extractante Cyanex 923.

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

*Figura VIII.1 Estructuras de los compuestos organofosforados objeto de estudio.*

Por otra parte, se estudiaron de manera comparativa otros agentes solvatantes, reportados como extractantes de As (V) de los electrolitos de cobre. El LIX 1104 SM es una mezcla de ácidos hidroxámicos  $[\text{CR}_3\text{C}(\text{O})(\text{NHOH})]$ , donde R son cadenas  $\text{C}_{10}\text{-C}_{19}$ , ajustada de tal forma que se obtenga una alta solubilidad en keroseno y adecuada

estabilidad química en ácido sulfúrico concentrado. [Henkel, 1992]. Además, el LIX 1104 SM contiene a diferencia de su predecesor, LIX 1104, una mezcla de alcoholes alifáticos de cadena larga como modificadores.

Dados los antecedentes en SX con alcoholes alifáticos, se seleccionaron al 2-etil hexanol, decanol e isoctanol, y se estudiaron de manera individual y en mezclas.

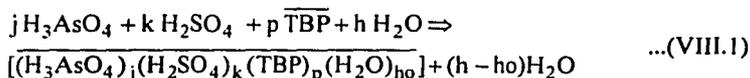
Con base en lo expuesto acerca del sinergismo entre los agentes organofosforados neutros y los ácidos, se realizaron estudios sistemáticos de ellos, encontrando propiedades interesantes con la mezcla formada por DBBP y D2EHPA. Por otra parte, la mezcla de TBP-Aliquat 336 también fue considerada.

Los primeros estudios realizados con los anteriores extractantes están dirigidos a la selección del más adecuado para la recuperación de arsénico de matrices de ácido sulfúrico, con base a los siguientes criterios:

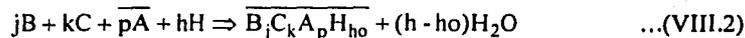
1. Capacidad extractiva y reextractiva de arsénico en medios de ácido sulfúrico en el rango de concentración usual de los residuos ácidos de la industria de electrorefinación de cobre [Piret, 1999]; y en casos particulares la elucidación de los equilibrios de extracción.
2. Selectividad frente al ácido sulfúrico y el cobre (en concentraciones alrededor a las 30.000 ppm) principalmente.
3. Pérdidas de extractante en las fases de extracción y reextracción.
4. Rapidez en las operaciones de extracción y reextracción.
5. Formación de terceras fases y tiempo de separación de fases.

#### A. Fosfato de tributilo.

De acuerdo con el trabajo de Travkin y colaboradores (1993), la extracción de As (V) por TBP puede describirse asumiendo la co-extracción de moléculas de agua y de ácido sulfúrico de acuerdo al siguiente equilibrio:



El cual de manera simplificada:



La constante de equilibrio de la reacción:

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

$$\begin{aligned}
 K &= \frac{a_{[(B)_j(C)_k(A)_p(H)_{ho}]}^{(h-ho)} a_H^{(h-ho)}}{a_B^j a_C^k a_A^p a_H^h} \\
 &= \frac{[(B)_j(C)_k(A)_p(H)_{ho}] [H]^{(h-ho)} \gamma_{[(B)_j(C)_k(A)_p(H)_{ho}]} \gamma_H^{(h-ho)}}{[B]^j [C]^k [A]^p [H]^h \gamma_B^j \gamma_C^k \gamma_A^p \gamma_H^h} \quad \dots(\text{VIII.3}) \\
 &= \frac{[(B)_j(C)_k(A)_p(H)_{ho}] [H]^{(h-ho)}}{[B]^j [H]^k [A]^p [H]^h} Q
 \end{aligned}$$

Donde  $Q$  es el cociente de los coeficientes de actividad ( $\gamma$ ); los paréntesis cuadrados indican concentraciones molares y  $a_i$  las actividades de cada una de las especies. El cociente de distribución para As (V) es entonces:

$$D_{As} = \frac{[(B)_j(C)_k(A)_p(H)_{ho}]}{[B]^j} \quad \dots(\text{VIII.4})$$

Sustituyendo la ecuación VIII.4 en la VIII.3, reorganizando términos y asumiendo que bajo las condiciones experimentales  $Q$  es constante y  $j=1$  se tiene que:

$$\frac{K[H]^h}{Q[H]^{(h-ho)}} = K' = \frac{D_{As}}{[C]^k [A]^p} \quad \dots(\text{VIII.5})$$

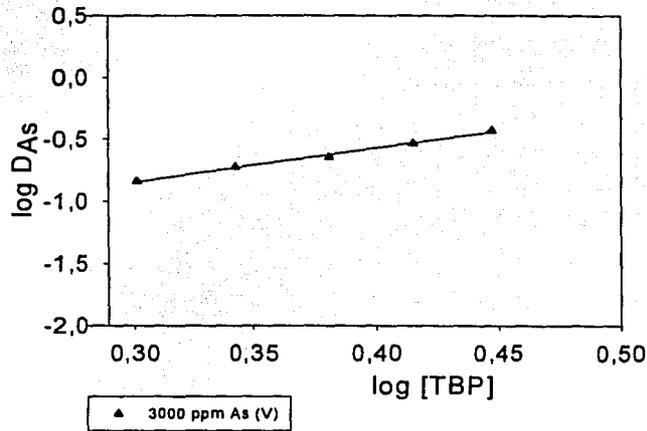
Donde  $K'$  es una constante condicional. De forma logarítmica VIII.5:

$$\log D_{As} = \log K' + k \log [C] + p \log [A] \quad \dots(\text{VIII.6})$$

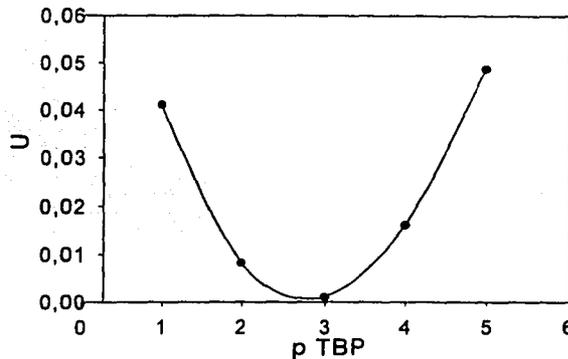
De esta manera se obtuvieron las curvas de distribución para arsénico (3000 ppm) en ácido sulfúrico 2 M, variando la concentración de extractante y tratando los datos de acuerdo a la ecuación VIII.6. Los resultados se muestran en la Figura VIII.2. La extracción se llevo a cabo en 5 minutos de acuerdo a experimentos previos en función del tiempo para alcanzar el equilibrio<sup>1</sup>. La separación de fases es lenta (alrededor de 3 horas) y la formación de terceras fases tiende a incrementarse a mayor concentración de extractante y de arsénico en fase acuosa. Los resultados obtenidos  $D_{As}=0.101$  para 3000 ppm de As (V) y  $H_2SO_4$  2M con TBP=2 M en keroseno a 21° C. son del orden de los reportados en la literatura. Dreisinger (1993) obtuvo una  $D_{As}=0.74$  a 200 g/L de  $H_2SO_4$  (aprox. 2M), utilizando TBP puro y a una  $T=50^\circ$  C. Por su parte Bogacki (1998), reporta una  $D_{As}=0.521$  en un medio de ácido sulfúrico 204 g/L con TBP sin diluir y a

<sup>1</sup> En ellas se realizan extracciones a varios intervalos de tiempo. El tiempo de equilibrio es aquel a partir del cual la distribución de arsénico es constante en función del tiempo.

$T=25^{\circ}$  C. En la patente británica 1,551,023 reportan con una solución al 50% de TBP (aprox. 1.8 M) una  $D_{As} = 0.047$ . La distribución de arsénico aumenta a medida de que crece la concentración de extractante en la fase orgánica. Para un tratamiento numérico, los datos fueron analizados mediante el programa LETAGROP-DISTR (Sec. IV.1.1.2). Se consideran los equilibrios que pueden llevarse a cabo en fase acuosa y se proponen, con base en el análisis gráfico, las especies en fase orgánica. El comportamiento de la función U (Ec. IV.15) se representa en la Figura VIII.3.

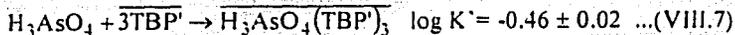


**Figura VIII.2** Variación de la distribución de As(V) utilizando TBP (concentración total). 5 min. agitación.



**Figura VIII.3** Variación del coeficiente estequiométrico del TBP en el complejo formado con el As(V) en fase orgánica. Datos de distribución de As(V)=3000 ppm.

El equilibrio propuesto es (por menor U y s=0.01620):



En este tratamiento<sup>2</sup> no se ha considerado la formación de complejos con el ácido sulfúrico, y fueron considerados en fase acuosa los equilibrios ácido-base de As (V) (sección III.1.1) y la segunda disociación de ácido sulfúrico (pKa=1.98).

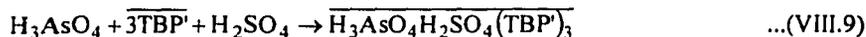
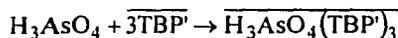
Se realizaron extracciones con el TBP sin diluir a diferentes concentraciones de ácido sulfúrico para el análisis del equilibrio de extracción considerando especies del tipo  $TBP \cdot H_3AsO_4 \cdot nH_2SO_4$ . Los datos de distribución del arsénico y el tratamiento por LETAGROP-DISTR se presentan en la Tabla VIII.1.

**Tabla VIII.1** Equilibrios de especiación para la extracción de As (V) con TBP. Datos de distribución:  $TBP=3.6, 3.6, 2.0, 3.6$  M;  $H_2SO_4=240, 220, 200, 160$  g/L;  $D_{As}=0.9615, 0.8786, 0.101, 0.6823$ ; respectivamente.

Equilibrio:  $AsO_4^{3-} + (k+3)H^+ + kSO_4^{2-} + p\overline{TBP'} \rightleftharpoons \overline{H_3AsO_4[H_2SO_4]_k[TBP']_p}$  donde las letras corresponden a VIII.3.

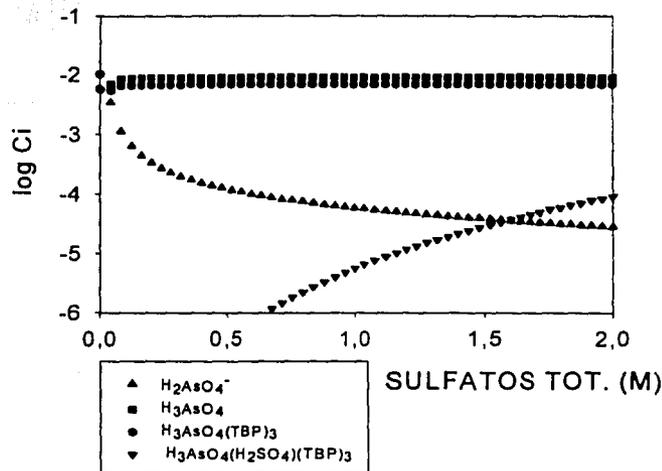
Organic complex	log K <sub>ex</sub>	U	s
i. $\overline{B[C]A}_3$	20.2715 ± 0.1837	0.04349	0.12041
ii. $\overline{B[C]_2[A]}_3$	21.6645 max 21.9398	0.19201	0.25299
iii. $\overline{B[C]_3[A]}_3$	23.0592 max 23.4375	0.46939	0.39556
iv. $\overline{B[C]_4[A]}_3$	24.4576 max 24.9202	0.86742	0.53772
v. $\overline{B[C]A}_3 + \overline{B[A]}_3$	18.88 ± 0.1512 + 18.9328 max 19.8380	0.02808	0.09679

Por tanto, el modelo propuesto para la extracción de As (V) en presencia de ácido sulfúrico es la combinación de los siguientes equilibrios de extracción:



<sup>2</sup> Es importante destacar que el análisis efectuado es un primer acercamiento al equilibrio de extracción. Las constantes obtenidas son condicionales y no ha sido evaluada la formación de otras especies con el TBP, i.e. complejos con el agua y el ácido sulfúrico.

Considerando éstos equilibrios y los equilibrios que se llevan a cabo en fase acuosa, el diagrama de distribución bifásico de las principales especies de arsénico es el que se presenta en la Figura VIII.4.



**Figura VIII.4** Diagrama de predominio de las principales especies de arsénico en fase acuosa y orgánica en la extracción con TBP en función de sulfatos totales. TBP=3.6 M, As (V)= 3000 ppm.

Como se observa, la especie que predomina en fase orgánica es  $H_3AsO_4(TBP)_3$  en todo el rango de concentración de sulfatos. A partir de 0.3 M se tiene una extracción teórica de As (V) del 43%.

El equilibrio de extracción de arsénico por TBP ha sido escasamente abordado en la literatura (Sección III.2.2). Incluso los sistemas de solvatación de ácidos inorgánicos atípicos no son abundantes. Whitney (1963), propone la formación del complejo  $HRe_4(TBP)_3$  que coincide en el número de solvatación calculado en el presente estudio para As (V) en medio de ácido sulfúrico.

En el caso del ácido sulfúrico se encuentra reportada la formación secuencial de las especies  $H_2SO_4(TBP)_n(H_2O)_x$ , donde  $n=1-3$  y  $x$  es variable [Hanson, 1969; Apelblat, 1973].

En principio, estudios de infrarrojo en la absorción del grupo fosforilo pueden revelar el tipo de interacción que existe entre la molécula extraída y el extractante. Se

encuentran reportadas variaciones en la región de absorción de P=O dependiendo de la fuerza de enlace con la molécula solvatada, principalmente el doblete en 1282 - 1263  $\text{cm}^{-1}$  [Katzin, 1961]. En la Figura VIII.5 se muestra el espectro de absorción para una solución al 50% de TBP antes y después de la extracción. En la Tabla VIII.2 se enlistan las frecuencias y asignaciones de la molécula de TBP. Como se observa, no existen cambios evidentes en el espectro, lo cual está relacionado a un número de solvatación alto, es decir, a mayor cantidad de grupos P=O que son compartidos en un enlace de coordinación con las especies extraídas, menor es el efecto en cada uno de los enlaces P=O [Saito, 1963]. La estructura propuesta del complejo extraído es la que se muestra en la Figura VIII.7, mediante enlaces puente de hidrógeno entre el grupo fosforilo y los hidroxilo del ácido arsénico.

Por otra parte, se realizó el estudio de la distribución de ácido sulfúrico en función de la concentración de extractante. Los resultados se muestran en forma gráfica en la Figura VIII.6. La extracción de sulfúrico también aumenta con la concentración de extractante en fase orgánica.

La reextracción de fases orgánicas de TBP es una operación difícil de llevar a cabo con agua pura. La separación de fases es lenta (alrededor de 12 horas). Este efecto ha sido observado por otros autores. Shibayama (1990) reporta que la separación de fases es buena en la etapa de extracción mientras que en la etapa de re-extracción es necesario incrementar la temperatura de operación para mejorar la velocidad de separación de fases. Los porcentajes de re-extracción y pérdidas de extractante en términos de %P en las fases acuosas de extracción y de reextracción se muestran para diferentes concentraciones de TBP en la Tabla VIII.3. Los estudios de re-extracción se efectuaron a 5 y 60 minutos. Los resultados muestran que las operaciones de re-extracción de arsénico no son totales, observando una disminución importante para la solución 3 M. Este comportamiento es congruente con lo reportado por Shibayama (1990), quien sugiere por lo menos tres etapas de re-extracción para la remoción de As(V) de soluciones orgánicas de TBP; y Bogacki (1998), quien reporta un 40% de re-extracción de As(V) de fases orgánicas compuestas por TBP sin diluir.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

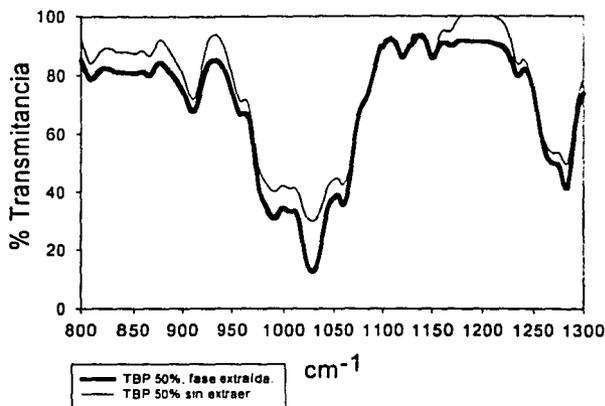


Figura VIII.5. Espectro de IR de TBP al 50% antes y después de extraer As(V).

Las pérdidas de extractante en la fase acuosa dependerán de las interacciones que se lleven a cabo con los componentes tanto en fase acuosa como en fase orgánica. Higgins (1959) reporta una solubilidad de 0.422 g/L en agua pura a una  $T=25^{\circ}\text{C}$  que corresponden a una concentración de 50 ppm de P (aproximadamente un 8.6% P). La solubilidad del TBP tiende a disminuir a medida de que se incrementa la concentración de ácido por la formación de aductos del tipo  $\text{TBP}\cdot(\text{HA})$ . En la operación de extracción la concentración de ácido sulfúrico en fase acuosa no cambia de manera significativa<sup>3</sup> y por tanto las pérdidas de extractante no varían apreciablemente en función de su concentración en fase orgánica.

Durante la operación de re-extracción la acidez total de la fase acuosa debe incrementarse de forma más importante para tener la disminución observada de solubilidad del TBP, por los equilibrios reversibles de formación de los aductos mencionados.

Por otra parte, se efectuaron algunos ensayos de extracción de arsénico en presencia de 30 g/L Cu (II), niveles reportados para los electrolitos de refinación [Piret, 1999]. Los resultados siempre estuvieron por debajo del 1% de extracción para el rango de concentración de TBP estudiado (2-3M), lo cual está de acuerdo con lo reportado por Dreisinger (1993).

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

<sup>3</sup>Es extraído en baja proporción.

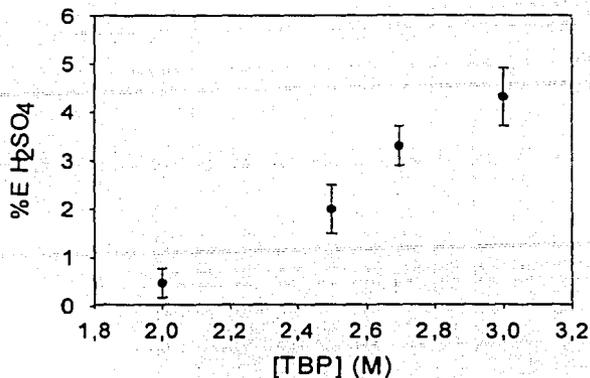
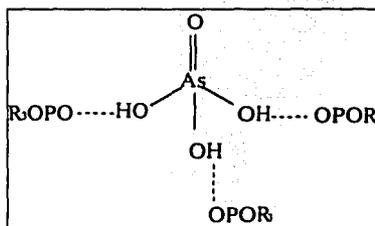


Figura VIII.6 Extracción de ácido sulfúrico en función de la concentración de TBP.

As=3000 ppm y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>=2M. Estudio de 3 réplicas.

Tabla VIII.2 Principales asignaciones de la molécula de TBP en la región P-O-C y P=O.

Frecuencia (cm <sup>-1</sup> )	Asignación
992	C-C estiramiento
1028	C-O-(P) en fase
1061	C-O-(P) fuera de fase
1150	P-O)-C
1263	P-O stretching
1282	P-O stretching



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

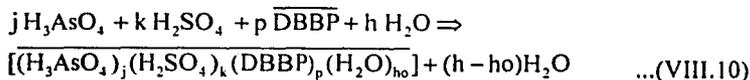
Figura VIII.7. Estructura propuesta del complejo extraído con TBP (OPOR<sub>3</sub>)

**Tabla VIII.3** Reextracción de As (V) (Re) con agua destilada de fases orgánicas de diferente concentración en TBP y pérdidas de extractante en las operaciones.

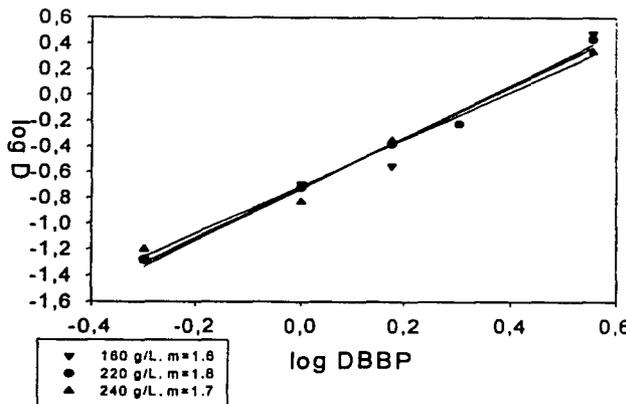
TBP [M]	% Re As (5')	%Re As (60')	%P Ex (5')	%P Re (5')	%P Re (60')
2	81	84	1.46	2.2	8.4
2.5	95	87	1.49	0.2	1.3
2.7	90	92	1.42	0.8	0.6
3	63	69	1.45	1.1	0.4

**B. Fosfonato de dibutil butilo.**

El fosfonato de dibutil butilo es un extractante de mayor fuerza para arsénico que el TBP. Por efecto de sustitución del grupo (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) por la cadena alquímica, se tiene un aumento de la densidad electrónica del oxígeno del fosforilo (Sección II.2.1), y por tanto, un grupo fosforilo de mayor basicidad. La representación del equilibrio de extracción de manera análoga a VIII.1 es:



de esta forma la ecuación VIII.6 es aplicable para el estudio de extracción de As (V) con DBBP. Las curvas de distribución obtenidas para diferentes concentraciones de ácido sulfúrico se muestran en la Figura VIII.8.



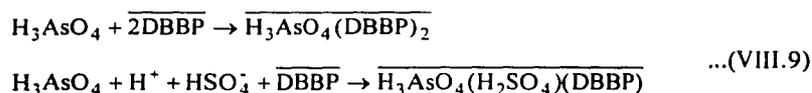
TESIS CON FALLA DE ORIGEN

**Figura VIII.8** Distribución de As (V) utilizando DBBP.5 minutos de agitación.

Como se observa, el valor de la pendiente no varía apreciablemente en el rango de concentración de ácido sulfúrico de estudio, lo cual indica que la estequiometría de la reacción respecto al DBBP en función de la concentración de sulfúrico no debe de variar. Los valores de los cocientes de distribución son efectivamente mayores que los que se tienen con el TBP,  $D_{As}=0.4677$  ( $\%E_{As}=32\%$ ) para DBBP=2M y  $H_2SO_4=200$  g/L respecto al valor de 0.101 obtenido con el TBP. Este hecho está de acuerdo con lo reportado en la literatura. En la patente japonesa JP 11099301A2 [Motoba, 1999] se propone del uso del DBBP para la remoción de As (V) de electrolitos de refinación del cobre. Ellos reportan que en una sola operación recuperan más del 50% del As (V) inicial. Por su parte, Dreisinger (1993) obtuvo una  $D_{As}= 1.3$  a 200 g/L de  $H_2SO_4$ , utilizando DBBP puro y a una  $T=50^\circ$  C.

Los datos fueron también tratados utilizando LETAGROP-DISTR para cada una de las concentraciones de ácido sulfúrico de estudio. Los valores de U, s y los modelos estudiados se muestran en la Tabla VIII.4.

Como se observa, independientemente de la concentración de ácido sulfúrico, la propuesta de mejor ajuste es cuando se llevan a cabo de manera simultánea dos equilibrios de extracción:



Los valores de las constantes de extracción para las diferentes concentraciones de ácido sulfúrico no varían significativamente, lo cual sugiere que  $Q$  (Ec. VIII.3) se mantiene prácticamente constante en el rango de concentración de 160-240 g/L de  $H_2SO_4$ .

Considerando éstos equilibrios y los equilibrios que se llevan a cabo en fase acuosa, el diagrama de distribución de las especies en ambas fases es el que se presenta en la Figura VIII.9. La especie que predomina en fase orgánica en todo el rango de concentración de sulfatos totales es  $H_3AsO_4(DBBP)_2$ , en un comportamiento similar al observado con el complejo predominante en fase orgánica con el TBP.

Actualmente no se cuenta con información, procedente de otros autores, acerca del equilibrio de extracción de As(V) con DBBP. El estudio mediante IR de la fase orgánica, al igual que con el TBP, no muestra ninguna diferencia antes y después de efectuada la extracción, lo cual sugiere un grado alto de solvatación de la especie

formada con el DBBP. La estructura propuesta para el complejo extraído sin ácido sulfúrico es homóloga a la expuesta en la Figura VIII.7. En la Figura VIII.10 se muestra una de las estructuras probables para el complejo con ácido sulfúrico, en el que la existencia de interacciones puente de hidrógeno debe de ser importante.

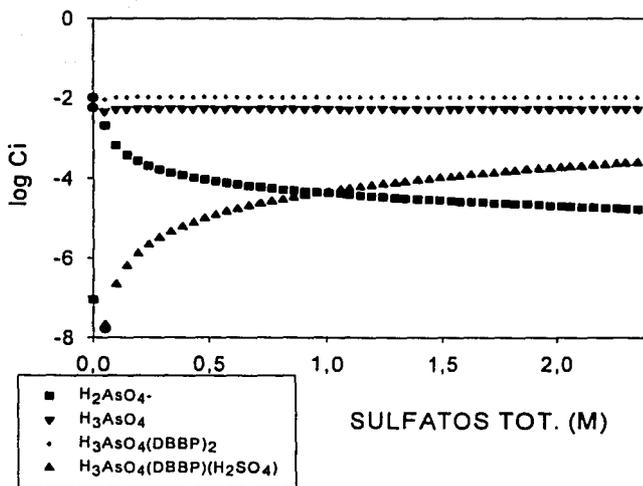


Figura VIII.9 Diagrama de distribución de las principales especies de As (V). DBBP= 3.6 M, As (V)=3000 ppm.

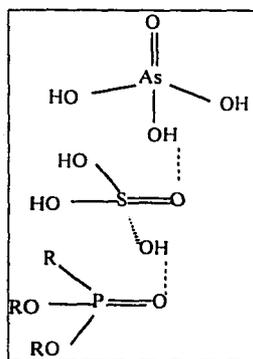


Figura VIII.10 Estructura propuesta simplificada para uno de los complejos extraídos con DBBP<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Se presume que el ácido sulfúrico no se encuentra ionizado en la fase orgánica de keroseno, de acuerdo a Schulz, 1984.

Por otra parte, se realizó el estudio de la extracción de ácido sulfúrico con DBBP en presencia y ausencia de As (V). Los resultados se muestran en la Tabla VIII.5. La extracción de sulfúrico también aumenta respecto a la que se tiene con TBP como fue observado por Dreisinger (1993). La extracción de ácido sulfúrico es mayor en presencia de arsénico que en ausencia, lo que confirma la existencia del complejo mixto As-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-DBBP.

Para estos datos se calculó el factor de separación  $S = D_{As} / D_{H_2SO_4}$ . Como se observa el factor de separación no varía significativamente en el rango estudiado de concentración de DBBP. Su valor se encuentra en el orden del reportado por Dreisinger (1993), de 6.5 a T=50°C. Por otra parte se efectuó el estudio de la re-extracción de As(V) de fases orgánicas de DBBP (Tabla VIII.6). La separación de fases tanto en la etapa de extracción como en la re-extracción es notablemente más rápida que en el caso del TBP. Para la primera es necesario esperar menos de 10 minutos, mientras que la segunda se lleva a cabo en un promedio de dos horas. En la patente japonesa JP 11099301A2 [Motoba, 1999], sugieren el uso de agua como agente re-extractante, y no se encuentra reportada ninguna dificultad en el proceso en materia de separación de fases. Las pérdidas de extractante como %P, se enlistan también en la Tabla VIII.6. Por los datos obtenidos, se observa que el equilibrio de re-extracción de As(V) con DBBP es más lento que con el TBP. Existen diferencias significativas entre la re-extracción a 5 y 60 minutos. Al igual que el TBP, la re-extracción es más difícil de llevar a cabo a mayor concentración de DBBP en fase orgánica. Las pérdidas de extractante son mayores que con el TBP, lo cual está de acuerdo con el aumento de las propiedades polares de la molécula de DBBP y consiguiente aumento en la solubilidad.

Por otro lado, se efectuaron algunos ensayos de extracción de arsénico en presencia de 30 g/L Cu (II). Los resultados siempre estuvieron por debajo del 5% en la extracción de cobre para el rango de concentración de DBBP estudiado (1-3M), lo cual difiere con lo reportado por Dreisinger (1993), extracción nula a 50 ° C .

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Tabla VIII.4. Resultados de LETAGROP-DISTR. Los datos de distribución son de la Figura VIII.8.; El equilibrio<sup>4</sup> tratado es simplificado como en VIII.3:



Complejo orgánico	log K <sup>4</sup>	U	S
Acido sulfúrico= 160 g/L			
I. $\overline{B [A]}$	19.8406max20.1010	0.6022	0.4752
II. $\overline{B [A]_2}$	19.9401±0.1808	0.04246	0.1189
III. $\overline{B [A]_3}$	19.8384max20.1966	0.04943	0.3671
IV. $\overline{B [A] [C]}$	21.7401max22.0057	0.48102	0.4127
V. $\overline{B [A]_2 [C]}$	21.7409±0.1814	0.04265	0.1192
VI. $\overline{B [A] [C]_2}$	23.6462max24.0153	0.4426	0.3841
VII. $\overline{B [A]_2 + B [A] [C]}$	19.9191max20.2359 20.4150max21.7219	<b>0.04165</b>	<b>0.1189</b>
Acido sulfúrico= 220 g/L			
I. $\overline{B [A]}$	20.0822max20.3775	0.39169	0.3129
II. $\overline{B [A]_2}$	19.9399±0.0784	0.01347	0.0581
III. $\overline{B [A]_3}$	19.8003max20.1112	0.3917	0.3129
IV. $\overline{B [A] [C]}$	21.7437max22.0385	0.3928	0.3133
V. $\overline{B [A]_2 [C]}$	Rejected	--	---
VI. $\overline{B [A] [C]_2}$	22.5057max22.8163	0.3961	0.3147
VII. $\overline{B [A]_2 + B [A] [C]}$	19.9100±0.1536 20.4784max21.2035	<b>0.01156</b>	<b>0.0621</b>
Acido sulfúrico= 240 g/L			
I. $\overline{B [A]}$	20.0444max20.3619	0.2908	0.3113
II. $\overline{B [A]_2}$	19.9394±0.1559	0.0297	0.0995
III. $\overline{B [A]_3}$	19.8401max20.2301	0.5245	0.4181
IV. $\overline{B [A] [C]}$	21.6679max21.9858	0.2916	0.3118
V. $\overline{B [A]_2 [C]}$	21.5586±0.1353	0.0295	0.0995
VI. $\overline{B [A] [C]_2}$	23.2917max23.5915	0.2940	0.3127
VII. $\overline{B [A]_2 + B [A] [C]}$	19.8428max20.0576 20.8820max21.4182	<b>0.01635</b>	<b>0.0904</b>

<sup>4</sup> H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub> es la especie que predomina de As (V) en las condiciones de acidez de la fase acuosa. Se considera ionizado por simplicidad en el manejo de datos mediante LETAGROP-DISTR. Para comparar con VII.7 habría que restar 19.34 del equilibrio 3H<sup>+</sup>+AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup>→H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub>.

**FALTA**

**PAGINA**

**84**

*Tabla VIII.5 Extracción de ácido sulfúrico utilizando DBBP Factor de separación calculado (S). [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]=220 g/L, en fase acuosa. ud=sin diluir, 3 réplicas.*

	Sin As (V)				As (V)=3000 ppm			
	DBBP 10 M	DBBP 15 M	DBBP 20 M	DBBP ud	DBBP 10 M	DBBP 15 M	DBBP 20 M	DBBP ud
% E	----	2.2±0.5	5.0±0.8	12±0.6	3.5±0.5	5.5±1.2	6.1±0.9	15±1
S	----	----	----	----	5.7	4.5	5.4	4.0

*Tabla VIII.6. Concentración de As(V) y P en fase acuosa para diferentes concentraciones de DBBP y tiempos. Fase de re-extracción: Agua desionizada. Fase acuosa de extracción: 3000 ppm As(V), 30,000 ppm Cu(II), 4600 ppm Ni(II), 100 ppm Fe(III); 200 g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. n.d.: no determinado.*

DBBP (M)	% P ex. (15')	% P reex. (5')	% P reex. (60')	% As reex. (60')	% As reex. (5')
1.5	5.1	6.5	13	80	36
2	4.73	6	12.5	95	52
2.5	n.d.	1.4	7.3	92	73
3	n.d.	2.1	8.3	65	61.3

### C. CYANEX 923

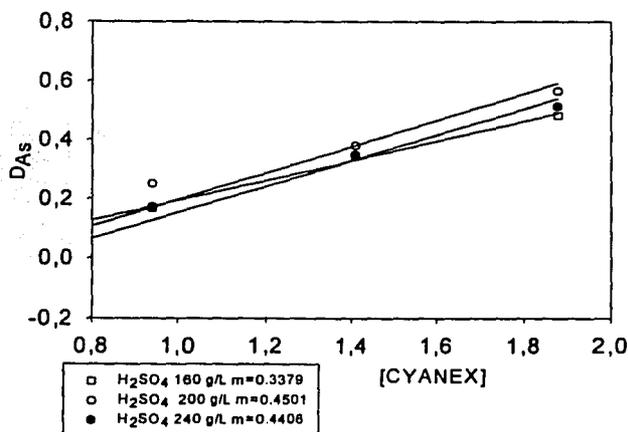
El Cyanex 923 es un extractante comercial producido por Cytec, Canada. Es una mezcla de óxidos de alquil-fosfina (Fig. VIII.1) que presenta propiedades similares a las del TOPO (óxido de trioctil fosfina) pero con la ventaja adicional de tener una mayor solubilidad en diluentes hidrocarbonados comerciales [Boletín técnico, Cytec].

Los óxidos de alquil fosfina presentan propiedades solvatantes superiores que los fosfonatos y fosfatos respectivos (Sección III.2). En particular el TOPO es superior en la extracción de As(V) de electrolitos de cobre que el TBP. Una solución al 50% de TOPO extrae 68% de arsénico mientras que en las mismas condiciones y concentración el TBP extrae únicamente un 4.5% [Pat. USA 4,503,015, Marr 1985]. Sin embargo, la co-extracción de ácido sulfúrico también se incrementa y consecuentemente se tiene una pérdida en selectividad en el proceso.

Las curvas de distribución de As (V) con CYANEX 923 se presentan en la Figura VIII.11 a diferentes concentraciones de ácido sulfúrico. Las operaciones se llevaron a cabo a una T= 20±2 °C. La separación de fases es muy lenta (más de 24 horas), y la

viscosidad de las soluciones aumenta a mayor concentración de CYANEX 923 en la fase orgánica. Este hecho está de acuerdo con lo reportado por Wisniewski (1997), quien sugiere trabajar a temperaturas elevadas con el extractante.

Los resultados obtenidos en la distribución de As (V) fueron de  $D_{As} = 0.566$  para Cyanex 923 = 1.8 M; valores en el orden de lo reportado por otros autores: Cytec [información técnica],  $E_{As} = 22\%$  ( $D_{As} = 0.28$ ) con una concentración del 50% en Exxsol D-80 y  $H_2SO_4 = 170$  g/L. En el estudio llevado a cabo no se observan diferencias significativas en función de la concentración de ácido sulfúrico; a diferencia de Wisniewski (1997), quien reporta una  $D_{As} = 1.15$  para  $H_2SO_4 = 150$  y  $D_{As} = 1.62$  para  $H_2SO_4 = 200$  g/L, valores un tanto mayores que los obtenidos en este trabajo y los reportados por Cytec y otros autores. Por otra parte Bogacki (1998) reporta una  $D_{As} = 0.520$  de un medio de  $H_2SO_4 = 170$  g/L a temperatura ambiente. La re-extracción de As(V) puede llevarse a cabo con agua, como recomienda Cytec, Bogacki (1998) y Wisniewski (1997), pero la separación de fases es aún más lenta que la extracción, y la formación de terceras fases es notoria. La re-extracción es menos cuantitativa que con el TBP y el DBBP, del 50% para una solución 1.4 M de CYANEX 923 en 60 minutos. La extracción de ácido sulfúrico es muy importante con este extractante. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla VIII.7.



TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Figura VIII.11 Distribución de As(V) a diferentes concentraciones de  $H_2SO_4$  usando CYANEX 923  $r > 0.9$ . 5 minutos agitación.

Tabla VIII. 7 Extracción de  $H_2SO_4$  y factores de separación con CYANEX 923.

	As (V)=3000 ppm, $H_2SO_4$ =200 g/L			
	0.4 M	0.9 M	1.4 M	1.8 M
% E	8.5±0.5	10±0.2	12±1.2	15±0.9
S	1	2.2	2.7	3.2

El factor de separación, S calculado para CYANEX 923 es menor que para el DBBP, lo cual esta de acuerdo con lo reportado por Dreisinger [1993], quien calcula un  $S=3.7$  de un medio de ácido sulfúrico 200 g/L y  $T=50^\circ C$ .

La solubilidad del CYANEX 923 en agua es menor que la que presenta el TBP y el DBBP. Mediante la técnica utilizada, no fue posible detectarlo en la fase acuosa de extracción. Este comportamiento se debe a la composición comercial de la mezcla, que efectivamente está controlada para presentar la mínima solubilidad en fase acuosa y máxima en el disolvente hidrocarbonado.

Otra particularidad importante del CYANEX 923 es que a medida de que la extracción de ácido sulfúrico y arsénico es mayor, la viscosidad de la solución orgánica se incrementa. Este hecho se observa también a altas temperaturas [Dreisinger, 1993].

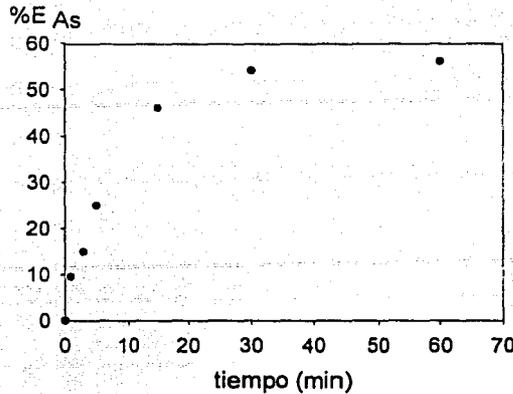
#### D. LIX 1104 SM.

El LIX 1104 SM es un extractante desarrollado para la recuperación de impurezas de electrolitos de cobre. Es un reactivo que puede actuar tanto como agente solvatante como quelatante. Es capaz de extraer Cu (II), Mn (II), Fe (III), Co (II), Sb (III), Ni (II) y Cd (II) de medios de sulfatos de sodio y acidez variable [Tait, 1995; Navarro, 1999].

En el caso específico del arsénico se encuentra reportada su extracción de medios de ácido sulfúrico en concentración variable (100-400 g/L); con un rendimiento que baja al aumentar la concentración de As(V) en la fase acuosa [Henkel, 1992].

La cinética de extracción de As(V) es relativamente lenta. Schwab (1989) sugiere un tiempo de agitación de 60 minutos. En la Figura VIII.12 se muestra la curva de extracción en función del tiempo para una solución de  $As(V)=12.8$  g /L,  $H_2SO_4=225$  g/L y a temperatura ambiente.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



**Figura VII.12** Cinética de extracción (min) de As (V) con LLX 1104 SM puro.

Como se observa son necesarios tiempos de agitación superiores a los 30 minutos para alcanzar el equilibrio de la extracción.

Por otra parte, la extracción de As (V) decrece al aumentar su concentración en fase acuosa. En la Tabla VIII.8 se muestran los resultados en el rango de 1.2-15 g/L As (V). La reextracción es una operación difícil de llevar a cabo. Schwab (1989) recomienda la precipitación con H<sub>2</sub>S. Sin embargo para que se lleve cuantitativamente es necesario que la operación se efectúe a 80° C. En la Tabla VIII.8 se muestran los resultados obtenidos con dos medios distintos de reextracción, sin presentar rendimientos significativos. Se encuentra reportado que la extracción de ácido sulfúrico es despreciable con éste extractante, sin embargo, los análisis efectuados indican que es apreciable a bajas concentraciones de arsénico en fase acuosa (Tabla VIII.8).

**Tabla VIII.8** %E As en función de su concentración en fase acuosa, %Re-extracción con agua bidestilada (I) y HCl 6M (II). H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>=220 g/L; LLX 1104 puro; nd: no detectado.

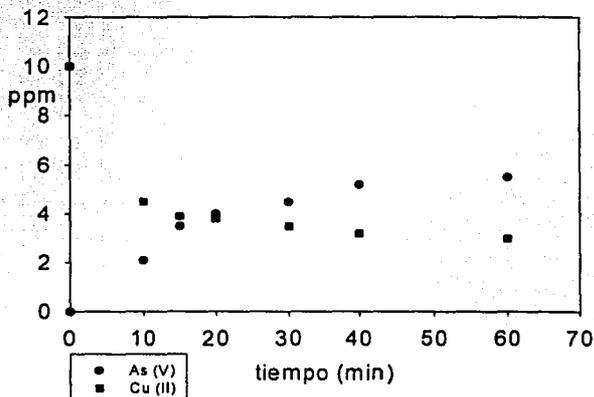
[As (V)] (g/L)	% E As	%Re As		%E H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
		Medio I	Medio II	
1.2	99	0	1.1	5 ± 1.2
7.6	60	0	0.5	2 ± 1.3
12.8	56	0	1	nd
15	20	0	1.2	nd

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

En el boletín técnico del extractante se recomienda utilizar un medio de Cu (II) a pH controlado para la re-extracción de As(V) de las fases orgánicas de LIX 1104 SM. Este hecho ocurre gracias a que el LIX 1104 SM actúa como agente quelatante y extrae Cu (II). Tait (1995) reporta un 100 % de extracción de Cu (II) a pH>3 de un medio de sulfato de sodio 0.1 M y utilizando al extractante diluido al 50% en keroseno.

En la Figura VIII.13 se muestra la reextracción de As(V) con una solución de sulfato de cobre, 10 g/L ajustada a pH=4 con un tampón de ácido acético-acetatos 1 M.

2D Graph 2



**Figura VIII.13** Variación de la concentración de As(V) y Cu (II) g/L en la operación de re-extracción con sulfato de cobre 10 g/L. As (V) en fase orgánica=7.2 g/L.

Como se observa la reextracción también es una operación lenta y difícil de llevar a cabo, aún en las condiciones sugeridas por el fabricante solo se recupera un 80% en 60 minutos de contacto.

#### E. Alcoholes alifáticos.

Se efectuaron estudios de extracción con diferentes alcoholes alifáticos: 2-etil hexanol, iso-octanol y decanol. El 2-etil hexanol (2EHA) es un extractante que ha sido utilizado por otros autores en la extracción de arsénico. Bogacki (1997) lo considera el extractante más débil del conjunto TBP, CYANEX 923, ENIM 100. Esto debido a que presenta cocientes de distribución muy bajos (15% con el extractante puro). Sin embargo, la reextracción de As(V) de este extractante es muy rápida, se efectúa con agua directamente y es cuantitativa (100%). Por lo que su uso se patentó en 1985, por Guerreiro y colaboradores y se propuso industrialmente en la refinería de Cobre de Porto Marghera, Italia.

El uso de este extractante más la adición de otros alcoholes alifáticos y/o aromáticos ha dado lugar al extractante ENIM 100 [Bogacki, 1997], el cual no es posible de obtener comercialmente en la actualidad, ni conocer su composición. Por tanto, la propuesta de estudiar el comportamiento del alcohol en adición de otros compuestos homólogos de cadena más larga, es interesante y se llevó a cabo de manera sistematizada, incluyendo la mezcla con LIX 1104 SM. Los resultados en la extracción de arsénico, re-extracción de diferentes medios y extracción de ácido sulfúrico se enlistan en la tabla VIII.9.

**Tabla VIII.9** Comportamiento de las mezclas alcohólicas en la extracción y re-extracción de As (V), (I= HCl 0.1 M II=H<sub>2</sub>O). As(V)= 1200 ppm, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>= 200 g/L. C2: segundo componente de la mezcla.

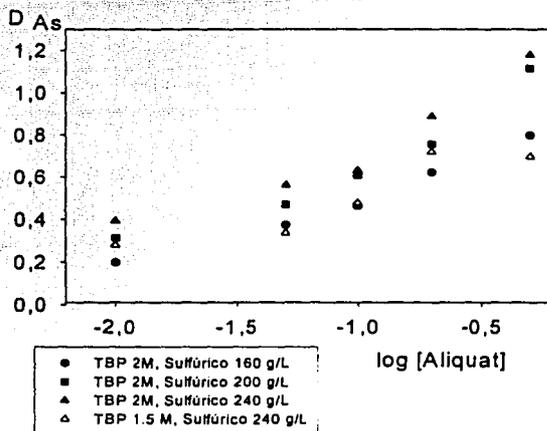
C2	%EHA	%E As	%Re As (I)	%Re As(II)	%E H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Iso-octanol	0	10	20	20	18
	20	10.5	25	30	15
	50	11	30	60	13
	90	9	50	85	4
Decanol	0	20	100	100	15
	20	18	100	100	14
	50	16	100	100	11.3
	90	7	100	100	7.7
LIX 1104SM	0	100	1	1	5
	20	90	3	4	6
	50	86	13	10	12
	90	8.4	30	40	13
	100	8.4	100	100	6.8

De los resultados se observa que el mejor extractante para As(V) de los tres alcoholes estudiados es el decanol (%E=20) aunque la co-extracción de ácido sulfúrico también es mayor (%E=18). Sin embargo, a diferencia del iso-octanol, con el decanol se tienen recuperaciones cuantitativas de arsénico en todo el rango de composición de las mezclas estudiadas, lo cual es importante en la totalidad del proceso extractivo.

El agregar LIX 1104 SM al 2EHA no presenta ventajas significativas, la re-extracción es muy poco cuantitativa y al empobrecer la mezcla en LIX se tienen porcentajes de extracción de As (V) más bajos.

**F. TBP-ALIQUAT 336.**

Como fue mencionado, (Sec.III.1.2.3) la patente USA 4,115,512 describe el uso de TBP junto con compuestos de amonio cuaternario (Aliquat 336) en bajas proporciones (15%). El ingrediente activo de Aliquat 336 es el cloruro de trioctil, etil amina. En la Figura VIII.14 se muestran los resultados obtenidos para dos concentraciones de TBP (1.5 y 2 M) en presencia de diferentes cantidades de Aliquat 336 y diferentes concentraciones de ácido sulfúrico en fase acuosa.



**Figura VIII.14** Variación de la distribución de As (V) (3000 ppm) con mezclas TBP-Aliquat 336 de concentración variable. Agitación 15 minutos.

Como se observa, a medida de que se incrementa la concentración de Aliquat 336 en la mezcla orgánica, se tiene un incremento notable en la extracción de arsénico. Esta tendencia también se presenta al aumentar la concentración de ácido sulfúrico en la fase acuosa.

Con el objeto de realizar una medida cuantitativa del efecto sinérgico de Aliquat 336 sobre el TBP se calcularon los coeficientes sinérgicos del sistema (Ec. III.2.1). Los valores obtenidos se presentan en la Tabla VIII.10. La interacción es mayor a menor concentración de TBP y menor concentración de ácido sulfúrico en fase acuosa. Es importante indicar que Aliquat 336 en ausencia de TBP no extrae As(V) de medios de ácido sulfúrico por lo que el valor de  $D_2$  en todos los casos es nulo. Aunque el sinergismo que se presenta es bastante importante, el tiempo de separación de fases es muy grande (48 horas aproximadamente con una fase acuosa As (V)=3000 ppm 240 g/L

de  $H_2SO_4$ )<sup>5</sup>, las fases orgánicas son muy viscosas y la extracción pierde interés práctico en estas condiciones. Esto se encuentra de acuerdo con lo sugerido en la patente, que recomiendan el uso de la mezcla para fases acuosas con bajas concentraciones de ácido sulfúrico (menos de 160 g/L).

*Tabla VIII.10 Coeficientes sinérgicos del sistema TBP-Aliquat 336 en keroseno. Datos de la Fig. VIII.14, VIII.2 y  $D_{As} = 0.03$  y  $0.17$  para TBP 2M y  $H_2SO_4 = 160$  y  $240$ .*

SC	A 0.01 M	A 0.05 M	A 0.1 M	A 0.2 M	A 0.5 M
TBP 2 M 160	0.990	1.081	1.175	1.303	1.501
TBP 2 M 200	0.452	0.625	0.740	0.833	1.002
TBP 2 M 240	0.347	0.501	0.553	0.702	0.825
TBP 1.5 240	0.960	1.036	1.188	1.367	1.353

Cabe señalar, que la extracción de ácido sulfúrico no cambia significativamente en función de la concentración de Aliquat 336, por lo que para los casos de estudio se encuentra en el intervalo de 1-3%.

Adicionalmente, el uso de agua como medio de reextracción no es posible con fases orgánicas de TBP-Aliquat 336; se necesitan medios de ácido sulfúrico > 0.5 para tener recuperaciones del 45 % (Patente USA 4,115,512).

### G. DBBP-D2EHPA.

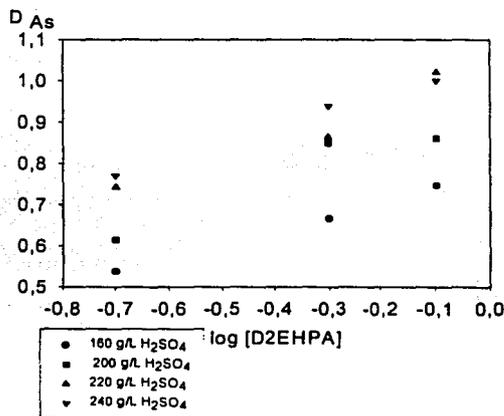
Travkin y colaboradores estudiaron la mezcla formada por el TBP y el ácido bis (2-etil hexil) fosfórico (D2EHPA) en la extracción de As (V) de electrolitos de refinación de cobre. Observaron que en presencia de D2EHPA, la extracción por TBP de arsénico mejora apreciablemente además de que se co-extraen el antimonio y hierro presentes en el medio acuoso. De una extracción del 34.5% de As(V) con TBP sin diluir, se logra un 45.3% de extracción al añadir un 5% de D2EHPA. En términos del SC se tiene un valor de 0.21. El sinergismo que se presenta es menor que en el caso de la mezcla TBP-Aliquat 336, sin embargo la separación de fases es muy rápida, se tiene la remoción adicional de otras impurezas y se logra la re-extracción cuantitativa con agua destilada directamente [Travkin, 1993]. Las mejores condiciones de extracción en el trabajo de estos autores fueron para As y Sb de 53.3% y 58.3%, respectivamente, lo

<sup>5</sup> Aún al aumentar la temperatura de la operación de extracción, con la adición de decanol como modificador y utilizando ultrasonidos.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

cual corresponde a una mezcla de 20% D2EHPA + 40% TAPO en keroseno de una solución acuosa de arsénico que contenía inicialmente 2.78 g/L As(V), 0.5 g/L Sb(III) y 235.7 g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (O/A = 1, tiempo de agitación de 1 min, T= 20 ± 1 °C). Las mezclas estudiadas de D2EHPA y TBP se efectuaron en ausencia de diluyente orgánico y sus mejores resultados fueron del 45.3% y 20% para As(V) y Sb(III), respectivamente, con una mezcla formada por 5% D2EHPA + 95% TBP en las mismas condiciones señaladas para TAPO+D2EHPA.

Dadas las características de los ésteres organofosforados neutros como extractantes, la mezcla formada por DBBP y D2EHPA muestran un mejor comportamiento en la extracción de As (V) de matrices de ácido sulfúrico que las formadas por TBP y D2EHPA. En la Figura VIII.15 se muestran los resultados al variar la concentración de D2EHPA con mezclas de concentración de DBBP= 2 M y ácido sulfúrico en fase acuosa variable.



**Figura VIII.15** Variación de la distribución de As (V) con las mezclas formadas por DBBP= 2M y D2EHPA (concentración total) variable. Fase acuosa: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> variable y As (V)= 3000 ppm. Agitación 15 minutos.

Al aumentar la concentración de D2EHPA en la mezcla, la extracción de As(V) se incrementa, observando la misma tendencia en función de la concentración de ácido sulfúrico. Se tiene una separación de fases inmediata y no existe la formación de terceras fases. La extracción de ácido sulfúrico no cambia de manera significativa en relación con el valor que se presenta sin D2EHPA, por lo que se encuentra en el rango de 4-6%.

La re-extracción de As(V) se efectúa de manera directa utilizando agua destilada. La operación tampoco presenta problemas en términos de separación de fases y se tiene una re-extracción de As (V) en el rango del 50-90% como se explicará con mayor detalle en la Sección VIII.1.2.

*H. Síntesis de la extracción de arsénico mediante compuestos organofosforados, otros agentes solvatantes y mezclas sinérgicas.*

En la Tabla VIII.11 se presenta una comparación entre los diferentes agentes estudiados para la extracción de As (V) de  $H_2SO_4$  200 g/L. en términos de los factores estudiados de las operaciones de extracción y re-extracción. Los datos son los obtenidos al utilizar como fase acuosa una solución de As 3000 ppm y  $H_2SO_4$  2 M, y como fase orgánica una solución de keroseno con el extractante en una concentración óptima. En el caso de las mezclas sinérgicas, se seleccionó la serie de composición con más altos rendimientos en la extracción de arsénico. Los porcentajes de extracción de cobre son los que se presentan al utilizar una fase acuosa de composición As (V) 3000 ppm,  $H_2SO_4$  2 M y Cu (II) 30 000 ppm. La fase de recuperación utilizada en la mayor parte de los estudios fue agua desionizada en la Tabla se indica la composición de la fase de re-extracción en los casos en que no pudo ser llevada a cabo en dicho medio).

El comportamiento de los ésteres organofosforados en la extracción de arsénico sigue el orden TBP<DBBP<Cyanex 923. lo cual se explica con el incremento en la basicidad del grupo fosforilo de cada uno de los compuestos a medida de que se tiene menor número de oxígenos unidos en enlace sigma al fosforilo.

Sin embargo del mismo modo en el que la extracción de arsénico aumenta, también la del ácido sulfúrico: su co-extracción es un fenómeno competitivo en la operación. por lo que la selectividad del proceso disminuye en la serie TBP>DBBP>Cyanex 923. Los factores de separación calculados se encuentran en el orden de los reportados por Dreisinger (1993) a 50° C de 0.076 para TBP, 0.2 para DBBP y 0.47 para Cyanex 923; de un electrolito de As (V) variable y  $H_2SO_4$  220 g/L. En el mismo trabajo, el autor reporta una extracción de cobre nula; sin embargo, en las condiciones del presente estudio, se determinó una extracción de cobre significativa, no mayor del 8% para la serie de extractantes organofosforados neutros.

La separación de fases es un fenómeno en el que intervienen las fuerzas moleculares que existen en la interfase. El carácter hidrofílico de los compuestos crece en la serie en el orden TBP<DBBP<Cyanex 923, sin embargo se observa que el DBBP presenta un mejor comportamiento interfacial, a pesar de que la polaridad de la

molécula es mayor que la del TBP. Esto puede explicarse en términos de los cambios que ocurren en la fase orgánica una vez extraídas las especies de la fase acuosa. En el caso del TBP, se tiene la formación de compuestos con 3 moléculas de extractante y una de ácido sulfúrico, mientras que en el caso del DBBP se forman compuestos con una sola molécula de extractante y una de sulfúrico. Los fenómenos de agregación en la fase orgánica de TBP cargada deben ser más importantes que en el DBBP.

**Tabla VIII.11 Agentes solvantes para el estudio de arsénico. A. Extracción. B. Re-extracción. Factor de separación S de acuerdo a IV.19. T= 20 ± 2 °C; P= 560 mm Hg.**

Agentes solvantes	% E As	% E H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Tiempo de equilibrio (min)A/B	S As/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	% E Cu	% Re-ex As	Separación de fases (min): A/B	Aparición terceras fases.	Pérdida de extractante. A/B
TBP 2 M	10	1	5/5	10	1	81	180/720	Positiva	
DBBP 2	33	6.1	10/60	5.4	5	95	10/ 180	nula	
Cyanex 923 1.8 M	36	15	5/nd	2.4	7	Nd	1440/nd	nula	nula
LIX 1104 100% <sup>1</sup>	99	5.2	30/>60	19	nula	80 <sup>2</sup>	Inmediata	nula	nula
Iso-octanol 100%	10	18	5/5	0.5	nd	20	Inmediata	nula	nd
Decanol 100%	20	15	5/5	1.3	nd	100	Inmediata	nula	nd
2 EHA	8.4	6.8	5/5	1.2	nd	100	Inmediata	nula	nd
TBP 2 M-Aliquat 336 variable									
0.01	24	2	15/nd	12	nd	40 <sup>3</sup>	48 hrs	Positiva	nd
0.05	32	2	15/nd	16	nd	nd	48 hrs	Positiva	nd
0.1	38	3	15/nd	13	nd	nd	48 hrs	Positiva	nd
0.2	43	2	15/nd	21	nd	nd	48 hrs	Positiva	nd
0.5	53	3.5	15/nd	15	nd	nd	48 hrs	Positiva	nd
DBBP 2M-D2EHPA variable									
0.2	42	5.1	10/60	8.2	3.2	77	Inmediata	nula	
0.5	45	6.2	10/60	7.2	5	67	Inmediata	nula	
0.8	46	4.8	10/60	9.5	4.5	52	10/10	nula	

<sup>1</sup>La fase acuosa de composición As(V)=1200 ppm, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>=225 g/L.

<sup>2</sup>Con una fase acuosa de recuperación de sulfato de cobre 10 g/L a pH=4.

<sup>3</sup>Con ácido sulfúrico 0.5 M.

nd= no determinado.

Por otra parte, en las extracciones con TBP se presentan terceras fases que aumentan con la concentración de extractante en la fase orgánica. En el caso del Cyanex 923 y el DBBP el fenómeno no se observa. La pérdida de extractante son diez veces mayores en el caso del DBBP que en el del TBP. Con Cyanex 923 las pérdidas no se detectan ya que es un reactivo comercial modificado en el que han sido añadidos modificadores para disminuir su solubilidad en fase acuosa.

El LIX 1104 SM es un extractante efectivo para la recuperación de As (V) en bajas concentraciones. El factor de separación respecto al ácido sulfúrico es incluso mayor que el del TBP. Sin embargo, los tiempos de equilibrio son largos y la operación de re-extracción es laboriosa. Son necesarios medios con pH controlado y en presencia de cobre; en un fenómeno de sustitución en el que el arsénico de la fase orgánica es reemplazado por cobre en función del tiempo (Fig. VII.13). El comportamiento interfacial es sin embargo óptimo, pues la separación de fases es inmediata y la formación de terceras fases es nula.

Los alcoholes alifáticos estudiados muestran un comportamiento adecuado en la re-extracción. La operación se lleva a cabo al 100% en decanol y 2EHA. Sin embargo presentan factores de separación pobres; el ácido sulfúrico es extraído en la misma proporción que el As (V). Su comportamiento interfacial es adecuado, con una separación de fases inmediata y ausencia de terceras fases.

En cuanto a las mezclas sinérgicas, la formada por TBP-Aliquat 336 presenta un comportamiento superior al TBP en la extracción de arsénico, manteniendo la extracción de sulfúrico prácticamente constante en función de la concentración de amina. Esto se traduce en altos factores de separación. Sin embargo el comportamiento interfacial de la mezcla es inadecuado, con tiempos de separación de fases largos y presentando formación de terceras fases. En adición el proceso de re-extracción no es completo y la recuperación es menor que la que se tiene al usar solo TBP como extractante.

Las mezclas sinérgicas formadas por DBBP y D2EHPA presentan un menor sinergismo que las de TBP-Aliquat 336, pero la extracción de As (V) es del mismo orden que la mejor mezcla con la amina. Los factores de separación son mayores que con el uso de DBBP exclusivamente con la ventaja adicional de tener un comportamiento interfacial óptimo a bajas concentraciones de D2EHPA en la mezcla. Las pérdidas de extractante en la mezcla se disminuyen en comparación con el DBBP solo y la operación de re-extracción se lleva en proporción adecuada, sobre todo a bajas concentraciones de D2EHPA en ella.

Por tanto, de los extractantes estudiados, la mezcla formada por DBBP y D2EHPA es la más adecuada para su estudio y aplicación en la recuperación de arsénico de los electrolitos de refinación de cobre, debido a sus altos rendimientos en la extracción, buenos factores de separación, comportamiento interfacial óptimo, rapidez en las operaciones, rentabilidad y accesibilidad de los extractantes.

### VIII.1.2 ESTUDIO DE LA EXTRACCIÓN DE ARSÉNICO CON LA MEZCLA SINÉRGICA DBBP-D2EHPA.

La extracción de As (V) de medios de ácido sulfúrico mediante el uso de la mezcla sinérgica DBBP-D2EHPA ha sido estudiada en función de los siguientes factores que determinan su distribución en fase orgánica:

1. Cinética de extracción y re-extracción en términos del tiempo necesario para alcanzar el equilibrio, en función de la composición de la mezcla de extractantes.
2. Variación de la concentración de cada uno de los extractantes en la fase orgánica, disueltos en keroseno.
3. Variación de la concentración de ácido sulfúrico en la fase acuosa de extracción (160-220 g/L).
4. Variación de la concentración de As (V) en la fase acuosa.
5. Relación de fases.
6. Co-extracción de los constituyentes comunes en los electrolitos de refinación de cobre (30 g/L) como son el Fe(III), Sb (II), Ni(II),  $H_2SO_4$  durante la extracción de arsénico.
7. Número de etapas teóricas para la remoción de arsénico en las condiciones actuales de los electrolitos de refinación ( $T= 50\text{ }^\circ\text{C}$ ) mediante el trazo de los diagramas de Mc Cabe-Thiele (IV.1.2.3).

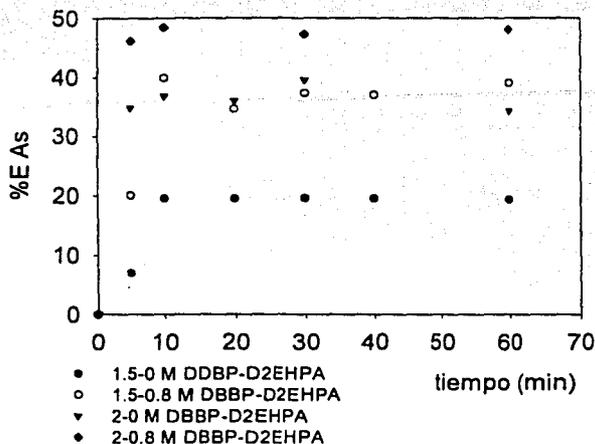
Como ha sido anteriormente discutido, con el objeto de encontrar las condiciones operatorias óptimas, se estudió el comportamiento de las fases, en términos del tiempo para que se lleve a cabo la separación y la presencia de terceras fases. La tensión interfacial es una propiedad fisicoquímica que puede emplearse para relacionar y explicar estos últimos factores.

Del mismo modo que en los casos anteriores, i.e. estudios de la extracción mediante DBBP y TBP, las pérdidas de extractante durante las operaciones de extracción y re-extracción se evalúan en términos de la cantidad de fósforo en fase acuosa después de llevarse a cabo cada una de ellas.

#### *A. Estudio de la cinética de extracción.*

Se realizó un estudio de la cinética de extracción en función de la concentración de DBBP y D2EHPA. Los resultados (Fig. VIII.16) muestran que no existen cambios en

el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio de extracción para las fases orgánicas en presencia y ausencia de D2EHPA, por lo que todos los estudios subsiguientes se efectuaron a 15 minutos de agitación.



**Figura VIII.16.** Extracción de As (V) en función del tiempo con las mezclas de DBBP-D2EHPA. As(V)=3000 ppm, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2M.

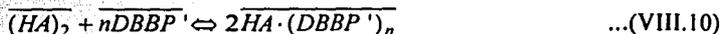
**B. Concentración de los extractantes de la mezcla DBBP-D2EHPA.**

El estudio de la variación de la extracción de arsénico As (V) de medios de ácido sulfúrico empleando DBBP diluido en keroseno fue expuesto en la sección VIII.1.1.B. Como fue observado, la extracción aumenta en función de la concentración de DBBP (i.e. para 5 M DBBP, %E As= 2 y para 2 M DBBP, %E As= 32). El D2EHPA por su parte no extrae As (V) en todo el rango de concentración de estudio.

Como fue mencionado en VIII.1.1.G, al añadir D2EHPA a una solución orgánica de DBBP en keroseno, la extracción de arsénico aumenta en relación con el valor obtenido con DBBP exclusivamente. En el estudio se efectuaron adiciones sistemáticas de D2EHPA (en el rango de 0-0.8M) a soluciones de diferente concentración de DBBP (i.e. 0.5, 1, 1.5 y 2 M). Al añadir D2EHPA se tiene un aumento en la extracción de arsénico hasta un cierto valor límite (relación aproximada 5:1 DBBP:D2EHPA) después del cual no se observa variación en la distribución (meseta de la Figura VIII.17). La región de la meseta indica que se ha alcanzado la relación máxima de moléculas de D2EHPA que puede contener el complejo extraído con

arsénico y DBBP, indicando un número constante de moléculas extraídas de D2EHPA en el complejo formado en la fase orgánica.

Con el objeto de evaluar la capacidad sinérgica de la mezcla, se calcularon los coeficientes sinérgicos de acuerdo a la ecuación III.2.1. Los resultados se muestran en la Tabla VIII.12. Como se observa, para valores constantes de DBBP se tiene un incremento en la extracción con la adición de D2EHPA hasta el valor límite marcado por la meseta. Este fenómeno puede explicarse en términos de la interacción entre el extractante neutro (DBBP) y el ácido organofosfórico (D2EHPA) (Sección III.2.3). La interacción que puede llevarse a cabo puede ser la siguiente:



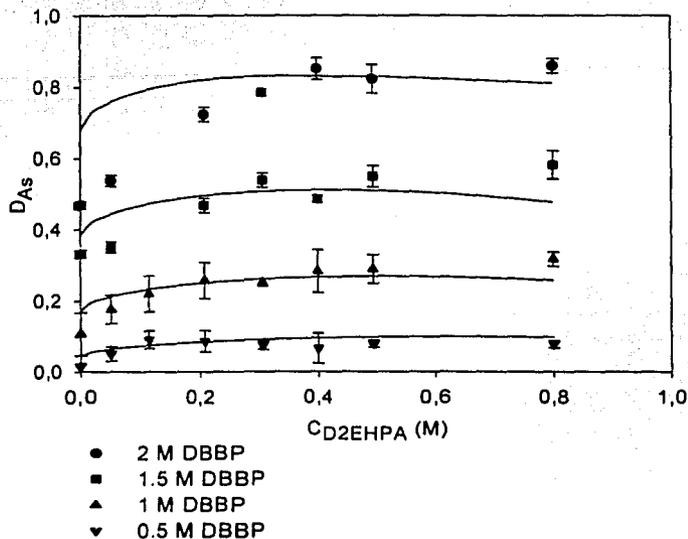
en la que  $HA = D2EHPA$  y  $(HA)_2$  es el dímero del D2EHPA, el cual predomina en un amplio rango de concentración en fase orgánica, formándose desde concentraciones menores a 0.1 M [Ballinas, 1997]. El DBBP condicional ( $\overline{DBBP}'$ ) se define en los mismos términos que el TBP' (Ec.VIII.8):



El equilibrio VIII.10 indica el rompimiento del dímero para la formación del aducto 1:n entre el D2EHPA y el DBBP. Este equilibrio será estudiado con mayor detalle en la siguiente sección (VIII.3). La(s) especie(s) formadas en VIII.10 deben interactuar con el arsénico de manera adicional al equilibrio que se suscita entre el DBBP y el As (V) [con la formación del aducto  $H_3AsO_4 \cdot (DBBP)_2$ ], explicando así el sinergismo observado con las mezclas DBBP-D2EHPA.

Otra observación importante es que el sinergismo es mayor para las mezclas de menor concentración en DBBP, lo cual indica que las especies formadas con el aducto de VIII.10 son más importantes para bajas concentraciones del agente organofosforado neutro. Un fenómeno importante que se suscita una vez alcanzada la meseta en la extracción de arsénico en función de la concentración de D2EHPA, es que la separación de fases es más lenta a medida que se enriquece la mezcla en el ácido organofosfórico. Este hecho queda demostrado con los valores de tensión interfacial que se tienen en cada una de las mezclas utilizadas después de efectuado el equilibrio de extracción (Tabla VIII.13). Al añadir D2EHPA a la solución orgánica, la tensión interfacial entre la fase acuosa y orgánica disminuye, como resultado de la penetración interfacial por los grupos hidrofílicos del D2EHPA. Al aumentar el contenido en D2EHPA en la mezcla, la repulsión entre los grupos ROH del D2EHPA produce una superficie de contacto

mayor, puesto que la tendencia de la interfase a contraerse disminuye y el proceso de separación de fases se vuelve más lento. El valor de la tensión interfacial que presenta el sistema formado por DBBP-D2EHPA es similar al que presenta el TBP disuelto en keroseno con fases acuosas de ácido nítrico 5M, de 8.7 dina/cm [Schulz, 1984].



**Figura VIII.17.** Variación del cociente de distribución de As (V) en función de la concentración de D2EHPA para DBBP variable. As (V) = 3000 ppm, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 2 M. Puntos: Datos experimentales. Curvas: Ajuste obtenido con el modelo propuesto en VIII.1.2.3.C.

**Tabla VIII.12** Coeficientes sinérgicos de extracción de As (V) con las mezclas de DBBP-D2EHPA. Datos de distribución de arsénico obtenidos de la Fig VIII.17.

C <sub>D2EHPA</sub> (M)	S.C. 0.5 M C <sub>DBBP</sub> (M)	S.C. 1.0 M C <sub>DBBP</sub> (M)	S.C. 1.5 M C <sub>DBBP</sub> (M)	S.C. 2.0 M C <sub>DBBP</sub> (M)
0	0.00	0.00	0.00	0.00
0.05	0.51	0.22	0.03	0.06
0.1	0.76	0.32	0.07	0.15
0.2	0.74	0.42	0.16	0.19
0.3	0.68	0.44	0.21	0.22
0.4	0.69	0.45	0.21	0.26
0.5	0.71	0.44	0.22	0.25
0.8	0.69	0.47	0.25	0.27

**Tabla VIII.13** Valores de tensión interfacial y extracción de ácido sulfúrico en función de la concentración de la mezcla DBBP-D2EHPA.

$C_{\text{DBBP}}$ (M)	$C_{\text{D2EHPA}}$ (M)	E% $\text{H}_2\text{SO}_4$	$\gamma$ (dina/cm)
0.50	0.20	1.12	12
1.00	0.20	2.31	10.4
1.50	0.00	5.52	8
1.50	0.20	4.01	6.5
1.50	0.50	6.04	7.1
1.50	0.80	4.06	6.1
2.00	0.00	6.1	4.1
2.00	0.20	5.1	3.3
2.00	0.50	6.2	2.4
2.00	0.80	4.8	2.5

### C. Coextracción de ácido sulfúrico y agua con la mezcla DBBP-D2EHPA.

La extracción de ácido sulfúrico fue estudiada en función de la composición de la mezcla de extractantes y los resultados se enlistan en la Tabla VIII.13. La extracción aumenta a medida que la fase orgánica se concentra en DBBP. Por otra parte, la extracción de sulfúrico no se afecta significativamente en función de la concentración de D2EHPA. Este hecho debe de estar relacionado con la naturaleza de los aductos formados con el ácido sulfúrico en la fase orgánica. La extracción debe de realizarse mediante la formación de complejos con el DBBP, donde los productos de VIII.10 no intervienen en el fenómeno. Es por esta razón que los coeficientes de separación son más altos para el caso de las mezclas de DBBP-D2EHPA que para el del DBBP (VIII.1.2.H).

Como fue indicado en la sección III.2.2 la extracción de agua al utilizar agentes organofosforados neutros es un fenómeno importante. En el presente estudio, se efectuaron diferentes determinaciones del contenido de agua de las fases orgánicas después de haber realizado las extracciones líquido-líquido mediante valoraciones potenciométricas de Karl Fisher (ver VII.2.9). En las mezclas compuestas por 0.5 M DBBP-0.2 M D2EHPA y 1.5 M DBBP-0.5 M D2EHPA se determinaron 0.47 y 0.93 moles de agua/ moles totales de extractante respectivamente.

Los valores obtenidos en la extracción de ácido sulfúrico y agua indican que las mezclas de menor contenido en DBBP extraen menos cantidad que las concentradas. Dado que el efecto sinérgico es más pronunciado utilizando las primeras mezclas que las segundas, este fenómeno debe de estar relacionado con las especies formadas durante el

proceso de SX: la coextracción de especies concomitantes debe disminuir la capacidad extractiva frente a As (V) solo en soluciones concentradas de DBBP.

*D. Variación de la concentración de ácido sulfúrico en la fase acuosa de extracción, (160-220 g/L).*

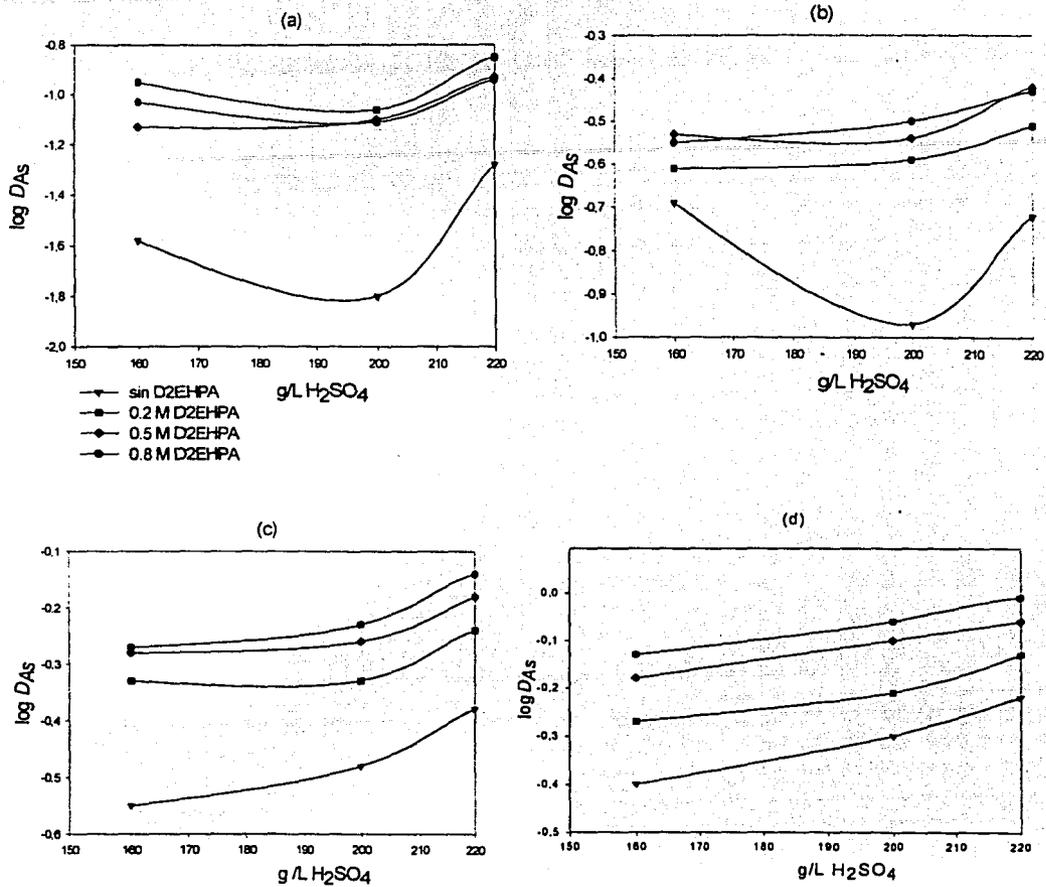
La extracción de arsénico varía en función de la concentración de ácido sulfúrico en la fase acuosa. Se realizaron estudios a diferentes concentraciones del ácido, dentro del rango de operación de los electrolitos de refinación de cobre (160-220 g/L). El comportamiento de la extracción de arsénico a diferentes concentraciones de DBBP y D2EHPA se muestra en la Figura VIII.18 a-d.

Como se observa en las Figuras VIII.18 (a) y (b), en ausencia de D2EHPA en la solución orgánica, la extracción de arsénico presenta un mínimo a 200 g/L incrementándose bruscamente para 220 g/L. El cambio no es tan acentuado cuando existe D2EHPA, sin embargo, en general, en las Figuras VIII.18 (a) y (b) se distinguen dos tendencias (regiones I y II). En la región I la distribución de Arsénico disminuye (de 160 a 200 g/L) y en la región II aumenta. Este comportamiento ha sido observado por otros autores en sistemas de extracción con TBP [Keshavarz, 2000]. El comportamiento de la región I puede explicarse con base en el fenómeno de competencia que se suscita por la co-extracción del ácido, gracias a la asociación  $H^+A^-$  (donde  $A^- = HSO_4^-$ ) al aumentar su concentración. El comportamiento observado en la región II puede explicarse en términos del fenómeno de agregación (DBBP- $H_2SO_4$ - $H_2O$ ) que puede ocurrir en la fase orgánica y desempeñar un papel importante en el aumento de la extracción de arsénico [Osseo, 1991], así como efectos de salting out que pueden presentarse a altas concentraciones de ácido sulfúrico.

Al aumentar la concentración de DBBP (Figuras VIII.18 (c) y (d)) el incremento en ácido sulfúrico en la fase acuosa no presenta el mínimo de las Figuras VIII.18 (a) y (b). Se observa un comportamiento monotónico en el que la extracción de arsénico aumenta conforme la concentración de ácido sulfúrico. Este cambio en las curvas de distribución del metal en función de la concentración del ácido inorgánico concomitante al aumentar la concentración de extractante organofosforado neutro ha sido reportado por otros autores [Scargill, 1957]. En este caso, existe DBBP en suficiente cantidad como para co-extraer al  $H_2SO_4$  y al As (V).

Por otra parte, el cambio que se observa para toda concentración de DBBP al añadir D2EHPA (la variación de  $D_{As}$  es menos brusca) puede estar relacionado con un

fenómeno de competencia del D2EHPA y el ácido sulfúrico por el DBBP, promoviendo la formación de especies  $H_3AsO_4$ -DBBP-D2EHPA.



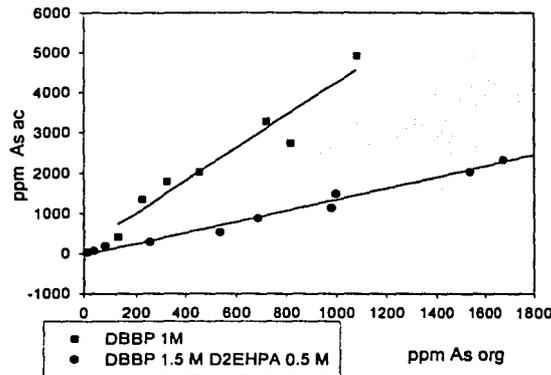
**Figura VIII.18** Extracción de As (V) mediante la mezcla DBBP-D2EHPA a diferentes concentraciones de ácido sulfúrico. (a) DBBP 0.5 M; (b) DBBP 1 M; (c) DBBP 1.5 M; (d) DBBP 2M.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Cabe señalar que los cambios observados en función de [DBBP], [D2EHPA] y [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] en la extracción de arsénico, revelan la existencia de varias especies formadas en la fase orgánica durante la SX.

**E. Variación de la concentración de As (V) en la fase acuosa.**

Se realizaron los estudios de extracción de arsénico en función de su concentración en fase acuosa. Los resultados se muestran gráficamente en la Figura VIII.19. Los estudios fueron efectuados en el rango de 50-6000 ppm de As (V) en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>=2M. De la isoterma obtenida se demuestra que el cociente de distribución de arsénico es constante en función de su concentración así como la ausencia de especies polinucleares de arsénico en éstos sistemas.



*Figura VIII.19 Isoterma de extracción para As (V) con DBBP y DBBP-D2EHPA.*

**F. Relación de fases en la extracción de As (V) y extracción de elementos concomitantes de electrolitos de refinación de cobre.**

Se evaluó la extracción de arsénico mediante la mezcla DBBP-D2EHPA de un medio acuoso que emula la composición de los electrolitos de refinación de cobre. La composición de la fase acuosa fue de 30 g/L Cu (II), 3000 mg/L As (V), 100 mg/L Fe (III), 4600 mg/L Ni (II) y 200 g/L de ácido sulfúrico.

Se varió la relación de fases para la extracción de arsénico y concomitantes a diferentes concentraciones de DBBP y D2EHPA. En la Figura VIII.20 se muestran los resultados obtenidos para una relación de fases igual a uno (Figura VIII.20 (a)) y a tres (Figura

VIII.20 (b)). En todos los casos expuestos se determinó también la extracción de Cu, Ni, Sb y Fe. La co-extracción de cobre es siempre menor al 5 % y disminuye con la concentración de DBBP en la mezcla orgánica. El Ni y el Fe no fueron significativamente extraídos con las mezclas DBBP-D2EHPA a diferencia del antimonio, extraído en alta proporción (Figura VIII.20).

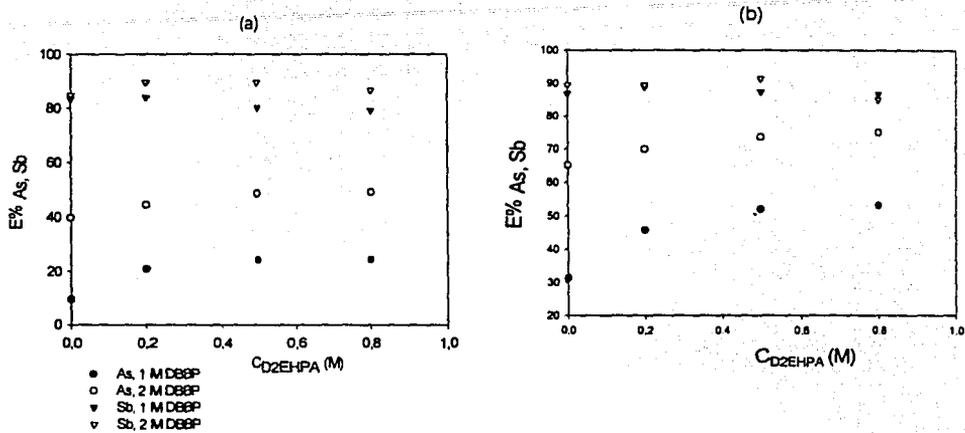


Figura VIII.20 Variación de la extracción de As y Sb de un electrolito de refinación de cobre en función de DBBP, D2EHPA y la relación de fases. (a)  $r=1$  (b)  $r=3$ .

Cuando la relación de fases es de tres, la extracción de arsénico se incrementa, para el caso de la mezcla de DBBP=2M de un 50 hasta un 75% para DBBP=2M y D2EHPA=0.8 M, en una sola operación. El mismo comportamiento se tiene para la mezcla con DBBP=1M, D2EHPA variable.

El antimonio es extraído en altos rendimientos con las mezclas de DBBP-D2EHPA. La extracción aumenta de un 80% a un 95% al aumentar la relación de fases a tres con la mezcla formada por DBBP 2 M y D2EHPA variable.

Este hecho representa una ventaja adicional de las mezclas DBBP-D2EHPA. En una operación es posible extraer As (V) y Sb (III), elementos no deseados en los electrolitos de refinación de cobre. Las mezclas de TBP-D2EHPA permiten también la extracción de antimonio de estos medios [Travkin, 1993], sin embargo las mezclas DBBP-D2EHPA proporcionan rendimientos más altos. Esto debido a las interacciones que ocurren entre el arsénico, el DBBP y el D2EHPA.

**G. Reextracción de As (V).**

Se realizaron estudios de re-extracción utilizando dos medios acuosos de recuperación a partir de diferentes fases orgánicas de extracción y a diferentes tiempos. El proceso depende de todos estos parámetros: del tiempo de equilibrio, de la composición de la fase orgánica y de la composición de la fase acuosa de recuperación. Las fases acuosas de extracción emulan la composición de los electrolitos de refinación de cobre, 3000 ppm As(V), 30.000 ppm Cu(II), 4600 ppm Ni(II), 100 ppm Fe(III), 200 g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Los resultados se enlistan en la Tabla VIII.14. En ella se incluyen también las pérdidas de extractante en cada una de las operaciones del proceso de SX, medidas como mg P/100 mL.

En términos de la composición química de la fase de recuperación, el proceso de re-extracción se lleva a cabo de forma más cuantitativa en medios de sulfato de sodio. La separación de fases también es más adecuada que empleando agua como el medio de re-extracción.

**Tabla VIII.14** Re-extracción de arsénico y pérdidas de extractante en las fases acuosas de recuperación y extracción a diferentes composiciones de la mezcla. Medio I= agua desionizada, Medio II= sulfato de sodio 0.4 M.

Mezcla DBBP: D2EHPA	P pérdida (g/100 mL) extracción (15 min)	P pérdida (g/100 mL) Re-ex. (5 min)	P pérdida (g/100 mL) Re-ex. (60min)	% As Re-ex Medio I (60 min)	% As Re-ex Medio II (60 min)	% As Re-ex Medio I (5min)
1.5:0	0.060	0.077	0.154	80	n.d.	36
1.5:0.2	0.042	0.074	0.137	65	n.d.	30
1.5:0.5	0.041	0.073	0.126	53	n.d.	40
1.5:0.8	0.034	0.065	0.127	50	n.d.	40
2 : 0	0.075	0.095	0.198	95	99.8	52
2 : 0.2	0.059	0.078	0.169	77	84	50
2 : 0.5	0.024	0.076	0.153	67	76	48
2 : 0.8	0.018	0.073	0.149	52	69	48

De acuerdo a los resultados obtenidos es también evidente que la re-extracción es un proceso más lento que la extracción. Los rendimientos de la re-extracción disminuyen en función de la concentración de D2EHPA en la fase orgánica. Esto se explica con base al incremento en el carácter hidrofóbico del medio orgánico a menor concentración de D2EHPA, menores valores de tensión interfacial y baja eficiencia en el proceso de separación de fases a mayor concentración.

Por otro lado las pérdidas de extractante en la fase acuosa son mayores en las mezclas de menor contenido en D2EHPA, observando un incremento general en la operación de re-extracción. Es importante remarcar que estos estudios han sido efectuados en soluciones acuosas y orgánicas no saturadas, lo cual afecta los valores de distribución de los extractantes. En un modo de operación en continuo (contra corriente) los valores de solubilidad de la mezcla de extractantes son menores por efectos de la saturación de las fases.

Otra observación importante es que la presencia de D2EHPA disminuye la solubilidad del DBBP en la fase acuosa en un factor de 2 a 4 después de la extracción y de 1 a 3 después de la re-extracción. Este hecho se explica con base a la formación de especies del tipo mostrado en VIII.10, lo que afecta la distribución del extractante en fase acuosa, disminuyendo su solubilidad. Esta es otra ventaja adicional del uso de las mezclas DBBP-D2EHPA.

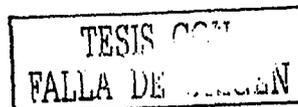
Por tanto, existe un compromiso entre todos estos factores para encontrar las condiciones óptimas operatorias, pues es importante tener procesos re-extractivos eficientes, lo cual se consigue con bajas concentraciones de D2EHPA en la mezcla, con bajas pérdidas de extractante (altas concentraciones de D2EHPA).

#### ***H. Diagrama de Mc Cabe Thiele.***

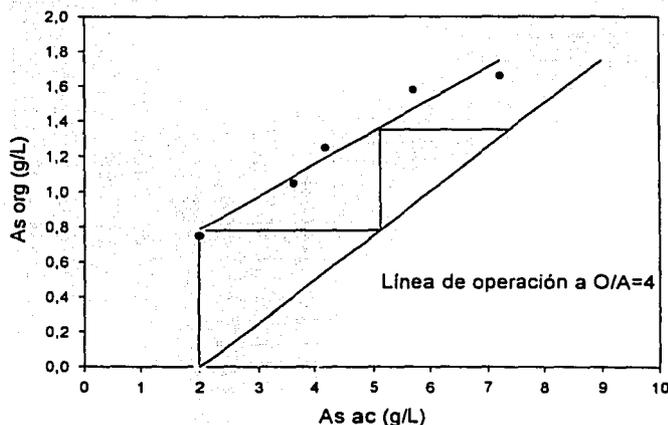
El Diagrama de Mc Cabe fue construido de la siguiente manera: se realizó una extracción con una fase orgánica compuesta por 1.5 M de DBBP y 0.5 M de D2EHPA en keroseno y fase acuosa constituida por 31.3 g/L Cu, 8.4 g/L Ni, 7.3 g/L As, 160 g/L  $H_2SO_4$ <sup>1</sup> a  $50 \pm 2^\circ C$ . Después de que las fases se separaron, la fase orgánica cargada fue re-extraída con una solución de recuperación del sistema en continuo (S), a  $50 \pm 2^\circ C$ . La solución S fue obtenida de manera sintética realizando 4 operaciones independientes de extracción-reextracción con la misma solución de recuperación (S) a la misma temperatura señalada. Esta solución es la que se obtendría hipotéticamente en el modo continuo de operación. Su composición en el presente caso fue de 8500 ppm de As (V).

La fase orgánica reextraída fue entonces utilizada en diferentes relaciones de fases con diferentes porciones de fase de alimentación para obtener la isoterma de extracción en las condiciones de operación utilizadas en la electrorefinación de cobre.

<sup>1</sup> Llamada fase de alimentación en esta aplicación.



Los resultados se muestran en la Figura VIII.21. Realizando las interpolaciones adecuadas, (sección IV.1.2.3) con una línea de equilibrio trazada a una  $r=4$ , se tiene una reducción en el contenido de arsénico de 7.3 a 2.0 g/L en dos etapas teóricas. Este resultado es comparable con el obtenido al utilizar Cyanex 923 al 50% diluido en Exxsol D-80 (Cytec) en las condiciones adecuadas, presentando una reducción en el contenido de arsénico de 6 a 1 g/L en dos etapas teóricas. La disminución de arsénico al emplear Cyanex 923 es mayor que al emplear la mezcla DBBP-D2EHPA, sin embargo la co-extracción de ácido sulfúrico empleando el primero es también mayor por lo que el proceso es más selectivo con el uso de la mezcla sinérgica.



*Figura VIII.21 Diagrama de McCabe para el arsénico en el electrolito sintético de refinación con la mezcla 1.5 M DBBP 0.5 M D2EHPA.*

### VIII.1.3. ESPECIACIÓN DEL EQUILIBRIO DE EXTRACCIÓN CON LA MEZCLA SINÉRGICA DBBP-D2EHPA.

#### *A. Obtención de la constante de equilibrio y estequiometría de la extracción de arsénico y ácido sulfúrico con DBBP.*

La extracción de arsénico con agentes organofosforados es mediante un mecanismo de solvatación que compite con la extracción de ácido sulfúrico, presente en los medios de estudio. Al efectuar el análisis de las especies que se forman en fase

orgánica con DBBP, fueron determinadas las especies  $H_3AsO_4 \cdot H_2SO_4 \cdot DBBP$  y  $H_3AsO_4 \cdot (DBBP)_2$  como las participantes en el equilibrio de extracción.

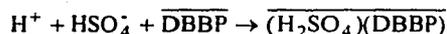
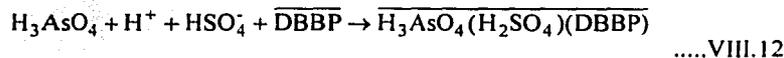
El ácido sulfúrico es extraído en ausencia y en presencia de arsénico, siendo mayor en el segundo que en el primer caso (Tabla VIII.5). Este hecho sugiere la existencia de por lo menos dos complejos formados con el DBBP y el ácido sulfúrico en fase orgánica:  $H_2SO_4 \cdot (DBBP)_n$  y  $H_3AsO_4 \cdot H_2SO_4 \cdot DBBP$ . De los %E  $H_2SO_4$  presentados en la Tabla VIII.5 para la extracción de ácido sulfúrico, se determinaron los cocientes de distribución para el ácido sulfúrico y los datos fueron tratados numéricamente a través de LETAGROP-DISTR. Los archivos de entrada y datos generados se enlistan en el apéndice 1. Del tratamiento se obtiene la información que se muestra en la Tabla VIII.15.

*Tabla VIII.15 Equilibrios propuestos para la extracción de ácido sulfúrico mediante DBBP. El equilibrio propuesto es:*



Complejo orgánico	log $K_{ex}$	U	S
I. $\overline{C[A]}$	0.5933±0.1155	0.07604	0.01734
II. $\overline{C[A]_2}$	3.14±0.1375	0.08815	0.02333
III. $\overline{C[A]_3}$	5.62±0.2235	0.2706	0.1593
IV. $\overline{C[B][A]}$	22.86 max 23.42	4.318	1.2050
V. $\overline{C[A]_2[B]}$	Rejected	----	----
VI. $\overline{C[A] + C[B][A]}$	0.593±0.1155 21.5951 max 22.8352	0.01756	0.07715

Como se observa el mejor ajuste se obtiene al considerar la formación de dos complejos con ácido sulfúrico en la fase orgánica:



En el caso de la extracción de ácido sulfúrico con TBP, Hanson y Patel (1969) demostraron la formación de los complejos  $(TBP)_3 \cdot H_2SO_4$ ,  $(TBP)_2 \cdot H_2SO_4$  y  $(TBP) \cdot H_2SO_4$  para molaridades menores de 4, iguales a 6 y entre 8-9 respectivamente.

Como fue demostrado en el caso TBP, la especie formada con tres moléculas de extractante es la que mejor representa los datos de distribución de ácido sulfúrico con TBP.

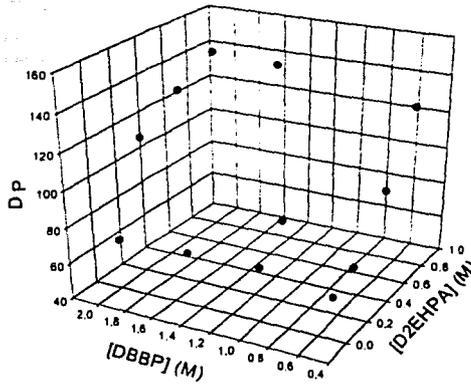
Cabe mencionar que el ajuste realizado con los datos de distribución de arsénico así como los del ácido sulfúrico proporcionan la misma información en términos de las especies que se forman en la fase orgánica, lo cual afirma la validez del modelo propuesto.

***B. Distribución de la mezcla sinérgica DBBP-D2EHPA en fases acuosas en ausencia de Arsénico y cálculo de la constante de formación.***

El mecanismo por el cual el sinergismo opera en estas mezclas fue tratado de forma preliminar en VIII.10. La formación de un aducto entre el dímero del D2EHPA y el DBBP puede ocurrir en el momento de la formación de la especie orgánica con el arsénico o antes de ello. En el primer caso, se presentaría un mecanismo similar a los reportados en la formación de quelatos, donde se distingue la sustitución: de moléculas de extractante ácido por moléculas del extractante neutro y la adición: de moléculas de extractante neutro al quelato formado entre el metal y el extractante ácido (sección IV.2.3). En el segundo la interacción principal sería la del aducto formado por la molécula neutra y la ácida con la especie por extraer, en este caso el arsénico.

Para poder corroborar una u otra hipótesis fueron llevadas a cabo experiencias de distribución de la mezcla de extractantes DBBP-D2EHPA disueltas en keroseno, a partir de mediciones del fósforo remanente en la fase acuosa después de haber sido efectuada la extracción. Los resultados se muestran en la Figura VIII.22. Como se observa, la cantidad de fósforo en fase acuosa disminuye con la concentración de D2EHPA en fase orgánica y es prácticamente constante cuando no hay D2EHPA en la mezcla. Es decir, la solubilidad de la mezcla de extractantes disminuye cuando el D2EHPA esta presente. Este hecho había sido anteriormente observado para el caso en el que el arsénico es extraído de electrolitos sintéticos de refinación de cobre (Tabla VIII.14), en los que al aumentar la concentración de D2EHPA para DBBP constante se tiene una disminución en la solubilidad total de la mezcla.

De la Figura VIII.22 también se observa que se tiene el mínimo de solubilidad para la mayor concentración de D2EHPA en la mezcla de extractantes.



**Figura VIII.22** Distribución de fósforo  $D_p = D_{org}/D_{ac}$  en función de la concentración de DBBP y D2EHPA en fases acuosas.

Estos datos pueden ser tratados considerando el siguiente equilibrio condicional para el DBBP:



donde en este caso  $\overline{DBBP}' = \overline{DBBP} + \overline{DBBP(D2EHPA)}_n \quad \dots(\text{VIII.14})$

El cociente de distribución del DBBP queda dado en los siguientes términos:

$$D'_{DBBP} = D_{DBBP} \left[ 1 + \beta_f (D2EHPA)^n \right] \quad \dots(\text{VIII.15})$$

Donde  $\beta_f$  es la constante de formación del aducto  $DBBP(D2EHPA)_n$  y D2EHPA es la concentración del extractante libre.

La distribución de fósforo está dada en los siguientes términos si la concentración de D2EHPA es menor que la concentración de DBBP en fase acuosa y asumiendo que la concentración del aducto entre el D2EHPA y el DBBP en la fase acuosa es despreciable:

$$D_p = \frac{\overline{DBBP}' + \overline{D2EHPA}'}{DBBP} = D'_{DBBP} + \frac{\overline{D2EHPA}'}{D'_{DBBP} * DBBP} \approx D'_{DBBP} \quad \dots(\text{VIII.16})$$

Por tanto es posible mediante el uso de la ecuación VIII.15<sup>1</sup> y de los valores de la distribución de fósforo mostrados en la Figura VIII.21, conocer los valores de la constante de formación del complejo  $DBBP(D2EHPA)_n$  y su estequiometría mediante

<sup>1</sup> En ella se ha asumido en una primera aproximación que  $C_{D2EHPA} = [D2EHPA]$ .

dos métodos 1) LETAGROP-DISTR y 2) Resolución de la ecuación mediante el método numérico empleado por microsolver, Excel (Microsoft, 2000).

El microsolver utiliza un método de iteración en el que evalúa el mejor ajuste de la ecuación propuesta, variando los valores de las incógnitas en un rango fijado por el usuario en el programa de tal forma que se tenga un mínimo en el error entre los valores teóricos y experimentales introducidos.

A través de microsolver, la propuesta de mejor ajuste fue:

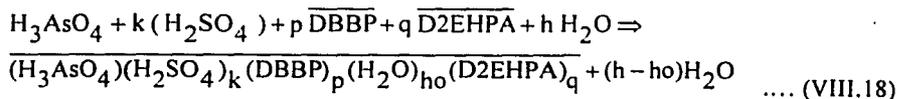


con una constante de formación de 1.249.

Por tanto, el sinergismo ocurre gracias a la formación de un aducto entre el DBBP y D2EHPA, que interactúa de forma selectiva con el arsénico; por lo que en principio, la interacción entre el DBBP-D2EHPA ocurre antes de la extracción de arsénico. La extracción de ácido sulfúrico no se afecta al aumentar la concentración de D2EHPA en las mezclas a una concentración de DBBP constante, lo cual indica que el aducto DBBP-D2EHPA no interactúa con esta especie.

*C. Obtención de la constante condicional y estequiometría del equilibrio de extracción de arsénico con la mezcla sinérgica.*

En este estudio se efectuó un tratamiento similar al que se presentó en la extracción de arsénico con TBP. El equilibrio propuesto es el que se señala en VIII.18. La constante de extracción es la descrita en VIII.19. La simbología empleada es la misma que se empleó en VIII.1-5.



$$\begin{aligned}
 K &= \frac{a_{(H_3AsO_4)(H_2SO_4)_k}(DBBP)_p(H_2O)_{h_0}(D2EHPA)_q} a_{H_3AsO_4}^k a_{H_2SO_4}^p a_{DBBP}^q a_{D2EHPA}^h a_{H_2O}^{(h-h_0)}}{[(H_3AsO_4)(H_2SO_4)_k (DBBP)_p (H_2O)_{h_0} (D2EHPA)_q] [H_2O]^{(h-h_0)}} \\
 &= \frac{[(H_3AsO_4)(H_2SO_4)_k (DBBP)_p (H_2O)_{h_0} (D2EHPA)_q] [H_2O]^{(h-h_0)}}{[H_3AsO_4]^k [H_2SO_4]^p [DDBP]^q [D2EHPA]^h [H_2O]^h} \\
 \gamma &= \frac{\gamma_{(H_3AsO_4)(H_2SO_4)_k}(DBBP)_p(H_2O)_{h_0}(D2EHPA)_q} \gamma_{H_3AsO_4}^k \gamma_{H_2SO_4}^p \gamma_{DBBP}^q \gamma_{D2EHPA}^h \gamma_{H_2O}^{(h-h_0)}}{[(H_3AsO_4)(H_2SO_4)_k (DBBP)_p (H_2O)_{h_0} (D2EHPA)_q] [H_2O]^{(h-h_0)}} \\
 &= \frac{[(H_3AsO_4)(H_2SO_4)_k (DBBP)_p (H_2O)_{h_0} (D2EHPA)_q] [H_2O]^{(h-h_0)}}{[H_3AsO_4]^k [H_2SO_4]^p [DDBP]^q [D2EHPA]^h [H_2O]^h} \quad \text{... (VIII.19)}
 \end{aligned}$$

El cociente de distribución de As (V) es:

$$D_{As} = \frac{[(H_3AsO_4)(H_2SO_4)_k (DBBP)_p (H_2O)_{h_0} (D2EHPA)_q]}{[H_3AsO_4]} \quad \text{... (VIII.20)}$$

Sustituyendo VIII.20 en VIII.19 y reorganizando los términos se obtiene:

$$\frac{K [H_2O]^h}{Q [H_2O]^{(h-h_0)}} = K' = \frac{D_{As}}{[H_2SO_4]^p [DDBP]^q [D2EHPA]^h} \quad \text{... (VIII.21)}$$

La cual en forma logarítmica es:

$$\log D_{As} = \log K' + k \log [H_2SO_4] + p \log [DDBP] + q \log [D2EHPA] \quad \text{... (VIII.22)}$$

De los datos presentados en las figuras VIII.18 a-d, se realizaron los gráficos correspondientes de  $\log D_{As} = f(\log [D2EHPA]_{H_2SO_4, DBBP})$  y  $\log D_{As} = f(\log [DDBP]_{H_2SO_4, D2EHPA})$  de acuerdo a la ecuación VIII.22, y asumiendo en una primera aproximación que  $C_{DBBP} \cong [DDBP]$  y  $C_{D2EHPA} \cong [D2EHPA]$ . Los valores de las pendientes (p y q) obtenidas se enlistan en la Tabla VIII.16.

Los valores de p y q varían de 1.2-1.8 y 0-0.26 respectivamente, indicando que se lleva a cabo en el sistema más de un equilibrio, donde deben presentarse varias relaciones estequiométricas que dependen de la concentración de DBBP, D2EHPA y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en la fase orgánica.

Tabla VIII.16 Valores de las pendientes obtenidas en el análisis de las curvas de  $\log D_{As}$  f(D2EHPA) y g(DBBP),  $r^2=0.99$ .

$\log D_{As} =$ f [log (C <sub>DBBP</sub> ) <sub>H2SO4</sub> , D2EHPA]	C <sub>D2EHPA</sub> (M)	60 g/L H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	200 g/L H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	220 g/L H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	0.2	p = 1.2	p = 1.4	p = 1.2
	0.5	p = 1.8	p = 1.7	p = 1.5
	0.8	p = 1.5	p = 1.8	p = 1.6
$\log D_{As} =$ f [log (C <sub>D2EHPA</sub> ) <sub>H2SO4</sub> , DBBP]	C <sub>DBBP</sub> (M)			
	0.5	q = 0	q = 0	q = 0
	1	q = 0.11	q = 0.14	q = 0.15
	1.5	q = 0.14	q = 0.16	q = 0.16
	2	q = 0.23	q = 0.26	q = 0.22

Los datos de distribución de arsénico fueron numéricamente analizados utilizando el programa LETAGROP-DISTR. Durante el análisis en LETAGROP, los siguientes complejos con sus respectivas constantes de equilibrio fueron consideradas (apéndice 1):  $H_3AsO_4(DBBP)_2$ ,  $H_3AsO_4$ ,  $H_2AsO_4^-$ ,  $HAAsO_4^{2-}$ ,  $(HA)_2$  (dímero del D2EHPA)  $H_2SO_4(DBBP)$ .

Los resultados del análisis se muestran en la Tabla VIII.17. Se observa que para todos los casos estudiados el mejor ajuste se obtiene al considerar la formación de la especie  $\overline{H_3AsO_4(DBBP)(D2EHPA)}$ . Los valores finales de las constantes de extracción para cada uno de los medios se presenta en la Tabla VIII.18. Como se observa, en el rango de concentración de  $H_2SO_4$  estudiado, la constante no varía significativamente, lo cual, como en el caso de la extracción con DBBP solo (VIII.1.1.B), indica que Q permanece constante. Con los valores de las constantes obtenidas y considerando la formación simultánea de los complejos:  $H_3AsO_4(DBBP)_2$ ,  $H_3AsO_4(DBBP)(D2EHPA)$  y  $\overline{H_2SO_4(DBBP)}$  en fase orgánica, se obtuvieron las curvas teóricas de la Figura VIII.17 (apéndice 1).

Como se observa, se tiene un buen ajuste de los datos experimentales a excepción de las mezclas con altas concentraciones de DBBP, donde se observa una desviación negativa entre el modelo y los valores experimentales. Este hecho se debe probablemente a las pérdidas de DBBP que se tienen en la fase acuosa a bajas concentraciones de D2EHPA.

De forma adicional, el modelo de dos especies para la extracción de arsénico, explica claramente el valor de p obtenido en el método de las pendientes (VIII.22), de 1.2 a 1.9 para DBBP, ya que indica que en el equilibrio se forman especies orgánicas con el

arsénico en las que intervienen una o dos moléculas de DBBP con diferentes pesos relativos, así como que la aproximación  $C_{DBBP} \cong [DBBP]$  es válida.

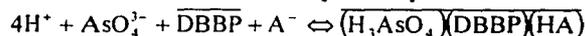
Sin embargo, aparentemente el valor de  $q$  (0-0.26) no ajusta al valor esperado entre 0 y 1. Este hecho se debe a que el D2EHPA participa en otros equilibrios que no han sido considerados en el análisis gráfico, i.e. la dimerización de la especie, por lo que todas las especies deberían ser consideradas como lo indica el balance de masa:

$$C_{D2EHPA} = [D2EHPA] + 2[(D2EHPA)_2] + [(H_3AsO_4)(DBBP)(D2EHPA)] \dots \text{(VIII.23)}$$

**Tabla VIII.17.** Datos obtenidos por LETAGROP-DISTR para la extracción de arsénico con la mezcla DBBP-D2EHPA a diferentes concentraciones de ácido sulfúrico.

H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Complejo orgánico	U	S
160 g/L	I. $(H_3AsO_4)(DBBP)(HA)$	0.192	0.121
	II. $(H_3AsO_4)(DBBP)_2(HA)$	0.301	0.152
	III. $(H_3AsO_4)(DBBP)_3(HA)$	0.429	0.182
	IV. $(H_3AsO_4)(DBBP)(HA)_2$	0.228	0.132
	V. $(H_3AsO_4)(DBBP)_2(HA)_2$	0.321	0.157
200 g/L	I. $(H_3AsO_4)(DBBP)(HA)$	0.359	0.155
	II. $(H_3AsO_4)(DBBP)_2(HA)$	0.416	0.166
	III. $(H_3AsO_4)(DBBP)_3(HA)$	0.533	0.189
	IV. $(H_3AsO_4)(DBBP)(HA)_2$	0.383	0.160
	V. $(H_3AsO_4)(DBBP)_2(HA)_2$	0.426	0.169
220 g/L	I. $(H_3AsO_4)(DBBP)(HA)$	0.077	0.070
	II. $(H_3AsO_4)(DBBP)_2(HA)$	0.245	0.124
	III. $(H_3AsO_4)(DBBP)_3(HA)$	0.547	0.185
	IV. $(H_3AsO_4)(DBBP)(HA)_2$	0.149	0.097
	V. $(H_3AsO_4)(DBBP)_2(HA)_2$	0.296	0.136

**Tabla VIII.18** Constantes de equilibrio para la reacción:



H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> g / L	log K
160	28.35 MAX 28.61
200	28.35 MAX 28.66
220	28.65±0.14

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

El diagrama de predominio de especies se muestra en la Figura 2 del apéndice 1. Como se muestra en ella, la especie  $H_3AsO_4(DBBP)_2$  es la que predomina en amplio rango de concentración de D2EHPA. La especie  $H_3AsO_4(DBBP)(D2EHPA)$  comienza a tener un peso importante a medida de que la mezcla orgánica se ve enriquecida en D2EHPA, y la especie  $H_2SO_4(DBBP)$  comienza a perder importancia a medida que la especie de arsénico con el aducto DBBP-D2EHPA comienza a aparecer.

VIII.2 MEMBRANAS SINTÉTICAS**VIII.2.1 MEMBRANAS LÍQUIDAS SOPORTADAS.**

El uso de membranas líquidas como tecnología de separación ha mostrado superioridad sobre las operaciones de extracción líquido-líquido en numerosos trabajos de investigación [Danesi, P. R., 1984-85; Macásek F., 1989; Baker, 1990; Kopunec, 1994]. Una de las principales aplicaciones de las MLS es la recuperación de valores metálicos que se encuentran en muy bajas concentraciones en sus soluciones de origen y en presencia de altas concentraciones de especies concomitantes [Okushita, 1990; Rodríguez de San Miguel, 1998; Muñoz, M., 1988]. Sin embargo, el transporte en contra gradiente de especies químicas en altas concentraciones es una aplicación muy atractiva, de tal forma que han sido propuestos sistemas de MLS en diversas matrices complejas, por ejemplo, la separación de uranio en el proceso húmedo del ácido fosfórico a nivel de planta piloto [Cahn, 1981]; la recuperación de zinc de fluidos hidrometalúrgicos también a escala industrial [Marr, 1986] y la separación de cobre de fluidos ácidos residuos de las operaciones de lixiviación [Babock, 1977]. En particular se encuentra reportado el uso del TBP como acarreador en fibras huecas para la recuperación de arsénico de una solución electrolítica de cobre [Jian Li, 1998]. Por otra parte, Valenzuela (2000) estudió la separación de cobre de este mismo tipo de matrices mediante fibras huecas impregnadas con LIX 860 y Alamina 336 en dos módulos. Tal ha sido el desarrollo de las membranas líquidas en la separación de valores metálicos y contaminantes de fluidos hidrometalúrgicos, que su empleo es uno de los avances tecnológicos más interesantes en esta área [Alexander, 1987; Chitra, 1997; Sato, 1990].

En términos generales los sistemas de ML presentan una reducción en el gasto de solventes orgánicos hasta en un 200 %, además de que son un procedimiento de más simple escalamiento debido a que las operaciones de extracción y reextracción se producen simultáneamente. Estas características en conjunto producen una reducción de costos de hasta un 40% en relación a los procesos de SX [Cahn, 1981; Stelmaszck, 1983].

Por estos motivos es interesante efectuar el estudio sistemático de la recuperación de arsénico con sistemas de membrana líquida soportada de electrolitos de cobre, con miras a mejorar los resultados obtenidos en SX en los términos anteriormente detallados.

Como ya fue mencionado (Sec. III.3.1), el funcionamiento de las membranas líquidas soportadas está dado en términos de la permeabilidad, selectividad y estabilidad del sistema. Estos parámetros están determinados principalmente por las propiedades del acarreador selectivo, del permeato y las condiciones de la matriz de estudio.

La interacción que ocurre entre el acarreador y el permeato es de importancia fundamental; un extractante que en SX es selectivo al analito conserva esta condición en sistemas de ML. Por estas razones la información química obtenida de los extractantes en condiciones de equilibrio es de importancia fundamental en el desarrollo de los sistemas membranales. Pese a que en las ML el estado del sistema es dinámico, en muchos de los casos se cumplen condiciones estacionarias [Danesi, 1984-85; Ruey-Shing Juang, 1993; 1996] por lo que en la descripción modelística de los flujos de las especies químicas, las constantes de extracción determinadas en experiencias de SX juegan un papel importante (condiciones de equilibrio interfacial). En suma las propiedades químicas del acarreador y el permeato se unen a las propiedades hidrodinámicas del sistema (por ejemplo, la difusividad de las especies en las fases acuosas y en la membrana, el espesor de las capas de difusión acuosas) en el control del proceso de transporte. Por tales motivos, en desconocimiento de alguna de estas propiedades es imprescindible realizar el estudio experimental del comportamiento del sistema químico en ML.

En la actualidad, no se conocen estudios en la literatura sobre la aplicación de los extractantes comerciales comunes en la separación de arsénico de fluidos hidrometalúrgicos mediante sistemas de MLS en forma laminar. Por tanto, se realizaron experimentos sistemáticos de transporte de arsénico empleando como acarreadores los extractantes estudiados en las operaciones de SX. La membrana líquida fue obtenida mediante la impregnación del soporte de PVDF con soluciones orgánicas de los extractantes en keroseno de diferente concentración: con el TBP, DBBP y la mezcla DBBP-D2EHPA. La selección de los extractantes aplicados se realizó con base en los factores de separación obtenidos en SX para el arsénico en presencia de ácido sulfúrico, las reacciones de extracción más rápidas y los cocientes de distribución más altos.

En las siguientes secciones serán descritos con más detalle los resultados obtenidos para el transporte de As (V) de matrices de ácido sulfúrico (200 g/L) en presencia y ausencia de Cu (II) en la fase de alimentación y los mejores medios de re-extracción en la fase de recuperación.

En todos los casos, la permeabilidad fue evaluada utilizando la relación de primer orden para el flujo:

$$P = \frac{J}{C} = -\frac{dC}{dt} \frac{V}{A} \quad \dots(\text{VIII.24})$$

donde  $V$  es el volumen ( $\text{m}^3$ ) de la fase acuosa,  $A$  es el área efectiva de la membrana ( $\text{m}^2$ ),  $C$  es la concentración del analito ( $\text{As}$ ,  $\text{mol}/\text{m}^3$ ),  $J$  es el flujo molar ( $\text{mol}/\text{m}^2\text{s}$ ) en la fase de alimentación. La integración directa de la Ec VIII.24 asumiendo  $P$  constante, es:

$$\ln \frac{C_t}{C_o} = -P \frac{A}{V} t \quad \dots(\text{VIII.25})$$

donde  $C_t$  es la concentración al tiempo  $t$  y  $C_o$  es la concentración inicial de analito.

### 2.1.1 Compuestos organofosforados (TBP, DBBP, DBBP-D2EHPA) como acarreadores.

#### A. Optimización de la velocidad de agitación.

Uno de los parámetros más relevantes que afectan el transporte es la velocidad de agitación, la cual es importante en la reducción del término difusivo en fase acuosa y la eliminación de polarización de la membrana [Takigawa, 1992; Dreher, 1998]. Sin embargo, velocidades elevadas promueven fenómenos que producen la pérdida del acarreador (Sec. III.3.2.3): vórtices interfaciales y mojado progresivo del soporte con su consiguiente solubilización. Esta situación produce membranas líquidas poco estables, que no pueden utilizarse de manera continua, por lo que se debe de seleccionar cuidadosamente el valor de esta variable.

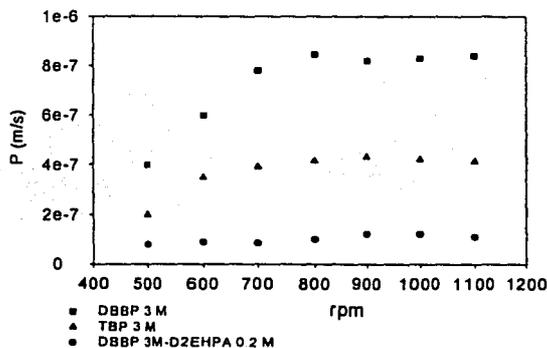
Se obtuvieron los valores de la permeabilidad de arsénico a una concentración fija de extractante (3 M para el TBP y el DBBP y 3 M-0.2 M DBBP-D2EHPA) a diferentes velocidades de agitación de la fase acuosa de alimentación. Los resultados se muestran en la Figura VIII.22. Como se observa la permeabilidad es una constante a partir de 800 rpm para los tres casos, por lo que se fijó esta variable en este valor para el resto de los estudios efectuados. Los mayores valores de permeabilidad se obtienen con el DBBP, lo cual concuerda con el orden encontrado en SX de los cocientes de distribución:  $D_{\text{As, TBP}} < D_{\text{As, DBBP}}$ .

En el momento en el que la permeabilidad alcanza un valor constante e independiente de la agitación se asume que se han establecido las condiciones tales que la resistencia acuosa a la transferencia de masa se ha reducido a un valor constante. Cabe mencionar que el efecto producido cuando la resistencia en fase acuosa, en un

sistema bien agitado donde la transferencia de masa es independiente de la velocidad de agitación, no es despreciable frente a las resistencias de la reacción interfacial o la difusión en fase orgánica, se conoce como el efecto split [Frank, 1969].

La velocidad de agitación de la solución de recuperación también se mantuvo constante en un valor de 800 rpm ya que su variación entre 500-1500 se observó que no influía sobre la permeabilidad del sistema. Este hecho verifica experimentalmente la suposición que se realiza [Danesi, 1984-85] sobre la contribución despreciable de la resistencia al transporte del permeato en la disolución de recuperación.

La permeabilidad obtenida con la mezcla DBBP-D2EHPA es la menor de los tres casos. Como se describirá con mayor detalle (Sec. VIII.2.1.B) el uso de la mezcla sinérgica en el sistema de MLS no mejora la permeabilidad del arsénico respecto a la obtenida con el DBBP puro.



**Figura VIII.22** Variación de la permeabilidad con la velocidad de agitación de la fase de alimentación:  $As(V)=1200$  ppm,  $H_2SO_4=2$  M. Fase de recuperación:  $H_2O$ .

**B. Transporte de arsénico en función de la concentración de acarreador y pérdidas de acarreador en las fases acuosas.**

A medida que se incrementa la concentración de acarreador en la membrana el transporte de arsénico aumenta hasta alcanzar una meseta para TBP y DBBP (Figura VIII.23) a una velocidad de agitación de 800 rpm. Como fue descrito en III.3.2 el transporte a través de membranas está determinado por la diferencia de cocientes de distribución entre la fase acuosa de alimentación ( $D_{As f}$ ) y la fase acuosa de recuperación ( $D_{As s}$ ). En la primera se necesitan condiciones en las que este cociente sea alto y en la segunda bajo. En los experimentos se utilizaron fases acuosas de alimentación

compuestas por arsénico (3000 ppm) y  $H_2SO_4$  (2 M), condiciones en las que ocurre la extracción de arsénico por estos ésteres organofosforados, y como fase acuosa de recuperación agua, medio en el que se da la reextracción de arsénico. Los perfiles obtenidos son similares a los perfiles característicos de transporte acoplado discutidos por Danesi (1984-85) y observados por numerosos autores (Valiente; Alguacil, 2000; Salvado; Marchese, 1993; Muñoz, 1989), donde la permeabilidad es una constante a altas concentraciones de acarreador y varía linealmente en el rango de bajas concentraciones, como se observa en la Figura VIII.23.

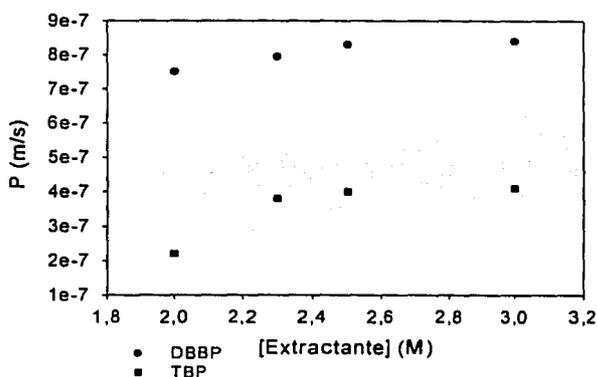
De acuerdo a este modelo se consideran los siguientes eventos en el transporte de arsénico:

- A. La especie  $H_3AsO_4$  difunde de la fase acuosa hacia la membrana a través de una capa difusiva de espesor  $d_a$ .
- B. Una vez que el  $H_3AsO_4$  llega a la interfase formada entre la fase acuosa y la membrana, reacciona con el acarreador, en este caso el DBBP o el TBP.
- C. El complejo formado entre ambas especies difunde a través de la membrana (de espesor  $d_0$ ) de la interfase fase de alimentación/membrana, a la interfase fase de recuperación/membrana, ya que su gradiente de concentración es negativo.
- D. El complejo es hidrolizado en la solución de recuperación.
- E. Una vez liberada la especie  $H_3AsO_4$ , el acarreador difunde libre hacia la solución de alimentación.

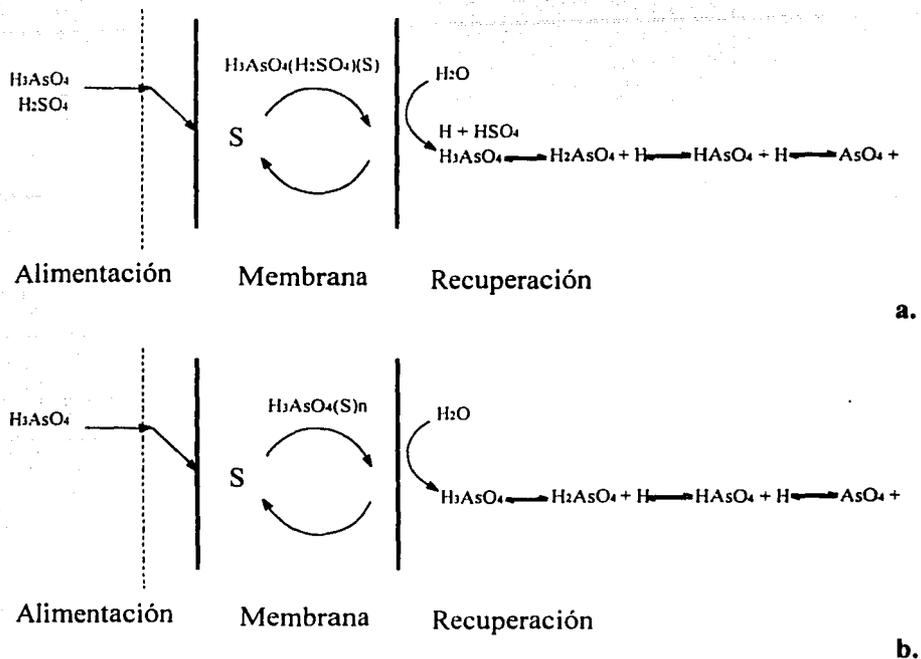
De conformidad con el análisis efectuado en SX, tanto con el DBBP como con el TBP se forman especies del tipo  $\overline{H_3AsO_4 \cdot H_2SO_4 \cdot S}$  y  $\overline{H_3AsO_4 \cdot nS}$ , donde S = DBBP o TBP. Por tanto, el transporte de arsénico puede ocurrir en un fenómeno de acoplamiento con el ácido sulfúrico, como se esquematiza en la Figura VIII.24 a., en adición a un fenómeno de transporte facilitado, como se indica en la Figura VIII.24 b. En el tratamiento de Danesi, se describe el transporte evaluando el flujo de las especies en el estado estacionario, mediante la aplicación de la primera ley de Fick a la difusión de la especie en la capa difusiva de espesor  $d_a$ , así como a la difusión del complejo orgánico a través de la membrana. El flujo interfacial se evalúa en términos de cinética interfacial. Por tanto en el estado mencionado se tiene la siguiente ecuación que describe al flujo para una especie química en concentración C:

$$P = \frac{J}{C} = \frac{(\bar{S})/nC}{(\bar{S})/nC \Delta_a + \Delta_0} \quad \dots(VIII.26)$$

Donde  $P$ =permeabilidad en  $\text{cm s}^{-1}$ ,  $J$ =flujo molar en  $\text{mol cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ ,  $K_o$ =cociente de reparto,  $\Delta_o$  es el inverso del coeficiente de transferencia de masa orgánico que relaciona  $d_o$  con el coeficiente de difusión del complejo orgánico en la membrana,  $d_o/D_o$  y  $\Delta_a$  es el inverso del coeficiente de transferencia de masa en fase acuosa que relaciona  $d_a$  con el coeficiente de difusión de la especie en fase acuosa,  $d_a/D_a$ . Cuando la permeabilidad alcanza una meseta en función de la concentración de acarreador, su valor es independiente del  $\Delta_o$ , con lo cual  $P = \Delta_a^{-1}$ . Con base en este análisis, la permeabilidad en la meseta debería de ser la misma, independientemente del acarreador, al emplear las mismas fases acuosas de alimentación. Este fenómeno no se observa en los sistemas de MLS estudiados (Figura VIII.23), por lo que la ecuación VIII.26 debe de contener otras relaciones no consideradas en este modelo que afectan el transporte de arsénico a altas concentraciones de acarreador y cuyo desarrollo queda fuera del alcance del presente trabajo de investigación. Hill [1996] reporta como una de las causas de disminución de la permeabilidad experimental con respecto a la teórica, los cambios de la viscosidad en la solución orgánica debido a un drástico decremento en su concentración (después del fenómeno de partición) lo cual altera el coeficiente orgánico de difusión del complejo; o los cambios en el espesor de la membrana debido a pérdidas del acarreador durante la operación de la ML. En relación a esto último, se estudió la estabilidad de las membranas líquidas mediante el análisis de  $P$  en las fases acuosas de alimentación y de recuperación.



**Figura VIII.23** Permeabilidad de arsénico en función de la concentración de extractante. Fase de alimentación:  $As(V)=1200 \text{ ppm}$ ,  $H_2SO_4=2M$ , Fase de recuperación:  $H_2O$ .



**Figura VIII.24. a. Transporte acoplado de arsénico mediante MLS utilizando TBP o DBBP (S). b. Transporte facilitado de arsénico.**

Los resultados se muestran para los tiempos finales (6 horas) de cada uno de los casos en términos de concentración de fósforo en la fase acuosa de recuperación y de alimentación (Tabla VIII.19). La cantidad inicial de extractante en la membrana se obtuvo mediante pesada de la membrana antes y después de la impregnación<sup>1</sup>. Como se observa las pérdidas de acarreador son aproximadamente constantes a medida de que aumenta su concentración en membrana y son próximas al 50% del total impregnado para el TBP y al 60 % para el DBBP. Las pérdidas son superiores a las reportadas en sistemas de ML utilizando D2EHPA como acarreador, Zha (1995) mediante un método

<sup>1</sup> Rigurosamente este cálculo debería de efectuarse con el valor real de la densidad de la solución orgánica, sin embargo se aproximó mediante el uso de la densidad del compuesto puro, como un parámetro relativo inicial.

TRABAJOS COM  
FALLA DE ORIGEN

de pesada como el del presente trabajo, determinó un pérdida del 19% en 8 horas de operación al transportar Ni (II) (825 ppm en 0.1 M Hac-NaAc) a 0.1 M HNO<sub>3</sub>.

Este comportamiento puede deberse a diversos factores relacionados con cambios en el sistema de membrana. En primer lugar la solubilidad de los acarreadores en los medios manejados es grande, como fue corroborado en los experimentos de SX. En algunos casos la interacción cohesiva entre el líquido orgánico y el soporte es menor que la que existe entre él y las fases acuosas, lo cual produce la pérdida del acarreador de la membrana. Otro factor importante de considerar con los compuestos organofosforados es su capacidad de extraer agua (Sección III.2.2), lo cual aumenta la hidrofiliidad del sistema de membrana líquida [Colinart,1984], y su capacidad de formar emulsiones, causa adicional de la inestabilidad del sistema [Neplenbroek, 1987].

En suma en los medios estudiados, la inestabilidad es tal que no es factible utilizar la membrana en un modo continuo. Esto último se verificó experimentalmente mediante experiencias de transporte independientes para las membranas más concentradas de DBBP y TBP (3M) en dos usos continuos. Los flujos de arsénico en el segundo uso cayeron apreciablemente, pues no se detectó transporte en él para 6 horas de operación.

**Tabla VIII.19** Pérdidas de extractante en función de la concentración de TBP y DBBP (6 horas).

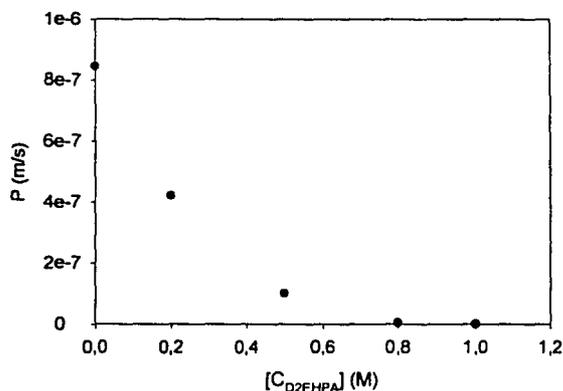
[TBP] (M)	[P] (ppm) fase alimentación	[P] (ppm) fase recuperación	% Extractante perdido de la membrana	[DBBP] (M)	[P] (ppm) fase alimentación	[P] (ppm) fase recuperación	% Extractante perdido de la membrana
2	170	200	49	2	389	221	61
2.3	190	220	41	2.3	330	255	58
2.5	200	210	41	2.5	440	150	59
3	210	280	49	3	460	125	58

Por otra parte, se estudió el sistema de ML utilizando la mezcla sinérgica formada por DBBP-D2EHPA como acarreador. Como se observa en la Figura VIII. 25 al aumentar la concentración de D2EHPA se tiene una disminución apreciable en el transporte de arsénico. Como fue mencionado en VIII.1.2 el D2EHPA por sí solo no extrae arsénico, con lo cual esta pérdida en la permeación debe de estar asociada con la distribución de la mezcla sinérgica en el soporte: el D2EHPA al ser una molécula de

mayor polaridad que el DBBP, debe de presentar una orientación preferencial hacia la fase acuosa, con sus grupos polares hacia la interfase. Este tipo de fenómenos ha sido extensamente estudiado en operaciones de SX [Szymanowski, 2000]. En particular, los compuestos organofosforados ácidos [Neuman, 1992] forman micelas inversas desde muy bajas concentraciones ( $10^{-5}$ - $10^{-3}$  M), con la consiguiente solubilización de agua en la fase orgánica.

*C. Síntesis del transporte de arsénico en sistemas de MLS con compuestos organofosforados.*

El transporte de arsénico en sistemas de MLS mediante el uso de compuestos organofosforados tales como el DBBP, el TBP y la mezcla DBBP-D2EHPA presenta permeabilidades del orden de  $1 \times 10^{-8}$  a  $1 \times 10^{-6}$  m/s. Estas permeabilidades se traducen en un máximo de 15% de recuperación de arsénico en un término de 6 horas de operación. Las pérdidas de acarreador en este lapso de tiempo son muy grandes (50-60% de la cantidad inicial en membrana), lo cual es una desventaja adicional sobre el uso de estos compuestos en MLS. Con respecto a la selectividad del proceso, se verificó que el cobre no se transporta significativamente (menos del 2%) con DBBP y TBP en la MLS. Con el objeto de mejorar la permeabilidad y la selectividad del proceso membranal, se desarrollaron los sistemas de MPI que serán presentados en la siguiente sección.



**Figura VIII.25** Permeabilidad de arsénico en función de la concentración de D2EHPA en presencia de DBBP (3M) en la membrana. Fase de alimentación: As(V)=1200 ppm, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>=2 M, Fase de recuperación: H<sub>2</sub>O.

### VIII.2.2 MEMBRANAS POLIMÉRICAS DE INCLUSIÓN.

La expectativa general de una MPI es que gracias a su naturaleza de gel es posible tener una disminución en la pérdida del acarreador por incremento en la viscosidad de la membrana. Dicho aumento puede ocasionar una disminución en los coeficientes de difusión de los complejos en fase orgánica [Riggs, 1997]. Sin embargo, aunque la permeabilidad sea menor, la estabilidad y la selectividad del sistema pueden ser superiores a las respectivas en MLS. Por ejemplo, Walcowiak y colaboradores (2000) sintetizaron MPI's formadas por tri-n-octil amina (TOA) para la separación de Cr(VI)/Cr(III) de soluciones diluidas de ácido sulfúrico (0.5 M). Encontraron que la selectividad de la MPI hacia Cr (VI) es mayor que en la MLS (de 2820 en MLS a 4800 en MPI); los flujos son menores (de 14.1 a 9.6  $\mu\text{mol}/\text{m}^2\text{s}$  para Cr (VI) de la MLS a la MPI) y la estabilidad es mayor.

Esta particularidad no es una regla, puesto que en algunos casos se tienen flujos superiores a los que se tienen en MLS de composición similar. Jong Seung Kim (2000) y colaboradores investigaron el transporte de metales alcalinos utilizando diferentes éteres corona en sistemas de MLS y de MPI. Las MPI fueron obtenidas de acuerdo a Sugiura (1990) empleando NPOE y TBEP como plastificantes. Sus resultados demuestran la superioridad de los sistemas de MPI frente a los de MLS en términos de velocidad de transporte y estabilidad. Pero en términos generales, en todos los sistemas de MPI se reporta una estabilidad superior a la obtenida en los sistemas de MLS [Schow, 1996; Paugam, 1998].

Los primeros estudios efectuados en MPI fueron con el PVC. Sin embargo, en poco tiempo se reconoció su no-operabilidad debido a su hidrofiliidad [Jagur-Grodzinski, 1973]. Recientemente Riggs (1997) concluyó que las membranas de CTA absorben muy poca cantidad de agua (2%) y se conservan transparentes durante los experimentos. Mientras que las membranas de PVC rápidamente se vuelven opacas, ya que forman clusters de agua lo que produce una disminución en la permeabilidad de los analitos.

La interacción entre los compuestos organofosforados como plastificantes del CTA es bien conocida [Geddes, 1954]. En los sistemas de MPI esta particularidad ha sido utilizada en adición a su capacidad extractiva [Sección III.3.2.1] produciendo el transporte facilitado de diferentes especies químicas. Los primeros estudios realizados con membranas de CTA-TBP se aplicaron al transporte de uranio en medio de ácido

nítrico [Matsukoa, 1980]. Después de este trabajo existen pocas investigaciones sobre los sistemas de MPI con ésteres organofosforados y CTA. Sugiura (1990) reporta que en el caso del escandio, el TBEP funciona como plastificante y como extractante: lo co-transporta en presencia de iones tiocianato. Lamb y Nazarenko (1997) utilizan TOPO para transportar Pb (II) en una MPI formada con CTA y NPOE como plastificante.

Hasta la fecha no se conoce ningún estudio sobre el uso de TBP y DBBP en un sistema de MPI para la recuperación de arsénico de medio de ácido sulfúrico. Por tanto, en el presente trabajo se estudió el transporte de arsénico en MPIs, desde bajas concentraciones (5ppm) hasta el nivel reportado en los electrolitos de refinación de cobre alrededor de 5000 ppm en medios de ácido sulfúrico variable (20 a 220 g/L). Las membranas poliméricas empleadas fueron obtenidas mediante la técnica de inversión de fases reportada por Sugiura (1990) utilizando los extractantes estudiados en SX como agentes acarreadores de arsénico: TBP, DBBP y TBP-Aliquat. Con algunos extractantes, como Cyanex 923 y la mezcla sinérgica formada por DBBP-D2EHPA, no fue posible obtener un polímero homogéneo y manejable que pudiese operar como MPI.

La permeabilidad del arsénico y la selectividad del proceso fueron estudiadas en términos de los siguientes parámetros:

1. La concentración del acarreador empleado y por consiguiente la composición de la membrana.
2. La composición de la fase acuosa de alimentación en términos de la concentración de arsénico, cobre y ácido sulfúrico.

### ***2.2.1 Transporte de As en función de la naturaleza del acarreador.***

#### ***a. Compuestos organofosforados.***

La polimerización entre el TBP y el triacetato de celulosa o el PVC es prácticamente inmediata, formando una red plástica que funciona como membrana selectiva [Jagur-Grodzinski, 1973]. Bloch (1963) determinó en sus estudios realizados con una membrana formada por TBP y PVC para el transporte de uranio (0.02·M) de medio de ácido nítrico (3M), que las interacciones entre los solutos y solventes son similares a las que ocurren en las operaciones de SX. Observó que en el proceso de separación, el nitrato era transportado del mismo modo que el uranio, en semejanza con los resultados en SX. El transporte de nitrato afectó el transporte de uranio en un fenómeno de acoplamiento de flujos.

Por otra parte, no existe ningún sistema de MPI reportado hasta la fecha en el que se emplee el DBBP como acarreador, ni el TBP con Aliquat 336.

Argiropoulos y colaboradores (1998) reportaron el transporte de Au (III) con una membrana formada por Aliquat 336 y PVC de un medio de ácido clorhídrico a una solución de recuperación de tiourea, obteniendo una estabilidad muy buena (7% de pérdida en 10 días de operación).

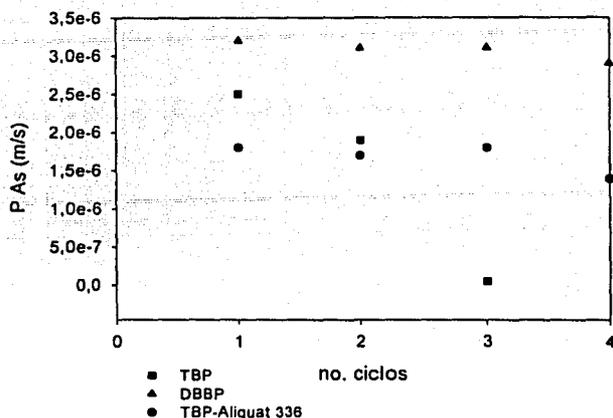
Por tanto, se sintetizaron diferentes membranas utilizando TBP, DBBP y TBP-Aliquat como acarreador para separar arsénico (3000 ppm) en presencia de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2 M. Los resultados en permeabilidad y selectividad sobre el ácido sulfúrico se muestran en la Tabla VIII.20 para una concentración superficial de CTA = 0.22 mg/cm<sup>2</sup>.

*Tabla VIII.20 Valores de permeabilidad obtenidos para As (V)=3000 ppm, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2 M. Fase de recuperación: Agua:*

Extractante	Composición (mg/cm <sup>2</sup> )	Permeabilidad (m/s)	Selectividad
TBP	2.04	2.5 x 10 <sup>-6</sup>	0.213
DBBP	2.04	3.2 x 10 <sup>-6</sup>	0.312
TBP-Aliquat 336	1.75-0.24	1.8 x 10 <sup>-6</sup>	0.521

De los sistemas de MPI sintetizados el DBBP presentó la mayor permeabilidad para arsénico y el TBP-Aliquat 336 la mayor selectividad. En estos sistemas se transportan tanto el ácido sulfúrico como el arsénico. La permeabilidad sigue el orden de los cocientes de distribución de los extractantes individuales en SX : D<sub>As, TBP</sub> < D<sub>As, DBBP</sub>.

Por otra parte, se corroboraron el número de ciclos que pueden efectuarse con cada una de las MPI. Como se observa en la Figura VIII.26 la MPI de mayor estabilidad es la formada con DBBP. Por tanto, el resto de estudios se realizó utilizando principalmente DBBP como acarreador, por su mayor estabilidad y permeabilidad. Por otra parte al estudiar la selectividad en presencia de 30000 ppm de Cu (II) , se observa que en todos los casos el flujo de cobre no fue mayor al 5% en 6 horas de operación.



**Figura VIII.26.** Permeabilidad de arsénico vs. no. de ciclos con los diferentes sistemas de MPI.

#### b. Fosfonato de dibutil butilo.

En el caso de las membranas formadas por DBBP y CTA, la polimerización es prácticamente inmediata aún en altas relaciones DBBP/CTA. Para que ocurra transporte de arsénico en estas membranas es necesario que la relación DBBP/CTA sea superior al 98%, es decir que se tenga un mínimo de CTA en la matriz y un máximo de DBBP. En estas condiciones, se obtienen membranas muy delgadas (los análisis por SEM indican que una membrana compuesta por  $0,22$  y  $2,53$   $mg/cm^2$  de CTA y DBBP, respectivamente, presenta un espesor de  $8 \pm 2$   $\mu$ ), viéndose incrementado con adiciones de CTA a la matriz (el espesor en éste tipo de membranas esta controlado por su contenido en CTA). La homogeneidad de la membrana fue determinada mediante el análisis por EDAX-SEM, que indicó la misma composición en términos de %P (en una relación fósforo /oxígeno) en varios puntos de la muestra.

En el sistema de membrana polimérica, el DBBP mantiene la misma afinidad por los elementos que son extraídos en fase orgánica en operaciones de SX. Una membrana compuesta exclusivamente por CTA, en la misma proporción que la usada en la síntesis con membranas de DBBP, no muestra transporte de arsénico ni de ácido sulfúrico que sea significativo en un periodo de análisis de 20 hrs.

En las membranas formadas por DBBP y CTA, el DBBP transporta arsénico y ácido sulfúrico en un amplio rango de concentración en un fenómeno acoplado que será abordado con más detalle en la sección b2, teniendo además la ventaja de no presentar pérdidas de acarreador significativas, como en el caso de las membranas líquidas soportadas, como fue mostrado en la evaluación de la permeabilidad en función del número de ciclos que pueden efectuarse y corroborado al no detectar fósforo en las fases acuosas de alimentación y de recuperación en función del tiempo de análisis.

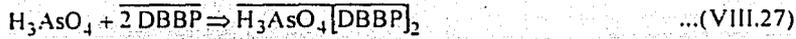
### *b.1 Transporte de arsénico y ácido sulfúrico en la membrana de DBBP-CTA.*

En las membranas poliméricas de inclusión el agente acarreador se encuentra embebido en la fase continua formada por la matriz polimérica que puede ser considerada como un gel o un polímero con propiedades de solvente. El acarreador se encuentra en estado dinámico, es decir, posee una cierta movilidad dentro de la red polimérica [Aguilar, 2001]. En una membrana con acarreador móvil el proceso de transporte puede estar controlado por la difusión de la especie acarreador-metal en la membrana o por la reacción interfacial entre los compuestos en fase acuosa y el acarreador. Para conocer si el proceso de transporte de arsénico se encuentra difusivo o cinéticamente controlado, es necesario analizar los datos de transporte a través de un modelo específico, como el desarrollado por Kolev y colaboradores y abordado en la sección IV.2.

Con base en el modelo propuesto, la extracción de la membrana puede ser considerada como una reacción interfacial en la que el arsénico en la fase de alimentación reacciona con el DBBP contenido en la MPI. El complejo es entonces transferido del bulto de la membrana y nuevas moléculas de DBBP reaccionan con el arsénico en un proceso transiente.

La extracción de arsénico y ácido sulfúrico con DBBP ha sido estudiada con detalle en los procesos de SX (VIII.1.1.B, VIII.1.2). En el caso de la extracción de arsénico se demostró que la especie orgánica que predomina en todo el rango de concentración de ácido sulfúrico (0-2 M) es:  $\text{H}_3\text{AsO}_4[\text{DBBP}]_2$ . En ausencia de ácido sulfúrico la especie predomina en un 100%.

Por tanto, al evaluar el proceso de transporte de arsénico de una solución de alimentación de composición  $\text{As(V)}=3000$  ppm, en ausencia de ácido sulfúrico, el siguiente equilibrio se lleva a cabo:



que de manera simplificada es:



Por otro lado, la extracción de ácido sulfúrico (2 M) en una solución en ausencia de arsénico mediante DBBP, se lleva a cabo mediante la formación del siguiente complejo orgánico:



que de manera simplificada es:



cada uno de los equilibrios expuestos están caracterizados por sus respectivas constantes cinéticas, de reacción directa ( $k_f$ ) y de reacción inversa: ( $k_b$ ). Las cuales están relacionadas con la constante de extracción a través de la expresión  $K_{ex} = k_f/k_b$ .

Las ecuaciones diferenciales que describen la concentración transiente de las especies involucradas en el proceso de transporte de arsénico son:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_A \frac{\partial^2 C_A}{\partial^2 x} \quad \dots(\text{VIII.31})$$

$$\frac{\partial C_{BA_2}}{\partial t} = D_{BA_2} \frac{\partial^2 C_{BA_2}}{\partial^2 x} \quad \dots(\text{VIII.32})$$

$$\frac{dC_B}{dt} = -\frac{k_f}{L} (C_A)_{x=\delta}^2 (C_B) + \frac{k_b}{L} (C_{BA_2})_{x=\delta} \quad \dots(\text{VIII.33})$$

donde  $D_A$ ,  $D_{BA_2}$  son los coeficientes de difusividad para el acarreador y el complejo respectivamente,  $L$  es una longitud geométrica ( $L = \text{Volumen}/\text{Area superficial}$ ),  $\delta$  es la mitad del espesor de la membrana,  $x$  es la distancia axial de la membrana,  $t$  es el tiempo y los subíndices se refieren a los compuestos.

El modelo se simplifica de manera adicional, asumiendo que  $D_{BA_2} = D_A$  de tal forma que el balance de masas puede ser directamente aplicado:  $C_A + 2C_{BA_2} = C_A^0$  y la concentración del complejo puede determinarse si se conoce  $C_A$ . En este sentido el proceso se simplifica y se describe con las ecuaciones VIII.31 y VIII.33, con las siguientes condiciones a la frontera:

$$C_A(0, x) = C_A^0 \quad \text{para } 0 \leq x \leq \delta \quad \dots(\text{VIII.34})$$

$$\left(\frac{\partial C_A}{\partial x}\right)_{x=0} = 0 \quad \text{para } t > 0 \quad \dots(\text{VIII.35})$$

$$\left(\frac{\partial C_A}{\partial x}\right)_{x=\delta} = \frac{-L}{2D_A} \frac{dC_B}{dt} \quad \text{para } t > 0 \quad \dots(\text{VIII.36})$$

$$C_B(0) = C_B^0 \quad \dots(\text{VIII.37})$$

Para el transporte de ácido sulfúrico el modelo empleado es el señalado en IV.2. Ambos casos fueron solucionados mediante el método implícito de diferencias finitas (apéndice 2) de acuerdo al trabajo de Kolev y colaboradores (1997).

El algoritmo fue resuelto mediante un programa escrito en Matlab para calcular  $C_B$  y la concentración promedio del complejo en la membrana ( $C_{BA_2}^{av}$ ). La estabilidad del procedimiento numérico fué establecida mediante la validez de la siguiente relación:

$$\partial C_{BA_2}^{av} + LC_B = LC_B^0 \quad \dots(\text{VIII.38})$$

Los parámetros utilizados para el modelaje se enlistan en la Tabla VIII.22. Los valores del coeficiente de difusividad y de la constante cinética de reacción inversa, solo pueden ser obtenidos mediante la variación sistemática de ellos hasta lograr el ajuste adecuado. Las condiciones experimentales de las experiencias de transporte, en términos de los valores de  $Kex$ ,  $\delta$ ,  $L$ ,  $C_A^0$ ,  $C_B^0$  y  $C_C^0$  están dadas también en la Tabla VIII.22.

Los resultados del ajuste se observan en la Figura VIII.27 (a-b) con la presentación de los perfiles teóricos obtenidos (líneas) y los datos experimentales (círculos). Del cálculo se determina que el transporte en estas condiciones se encuentra en un régimen cinético, controlado exclusivamente por la reacción interfacial entre el arsénico y el DBBP en la membrana. El ajuste por tanto, fue dependiente exclusivamente de  $kb$ , tanto para el proceso de transporte de arsénico como para el del ácido sulfúrico. Este hecho es el esperado al usar membranas muy delgadas y muy concentradas en extractante: el proceso difusivo a través de la fase polimérica es más rápido que el proceso cinético (Kolev, 1997).

Como también se observa en las curvas de la Figura VIII.27, el transporte de arsénico y de ácido sulfúrico a través de las membranas poliméricas de DBBP, ocurre aproximadamente en el mismo lapso de tiempo. Esto se debe principalmente a las

diferencias de concentración del ácido sulfúrico y del arsénico así como a las constantes cinéticas obtenidas. El ácido sulfúrico se encuentra 100 veces más concentrado que el arsénico; aunque la constante cinética inversa del primero es 4 ordenes de magnitud superior a la del segundo (lo cual explica su baja extracción en el proceso de SX), la concentración de las especies es la variable más relevante en el proceso de transporte controlado cinéticamente.

*Tabla VIII.22. Parámetros experimentales y teóricos obtenidos mediante el modelo propuesto para el transporte de As y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.*

	<i>Kex</i>	$\delta$ (m)	<i>L</i> (m)	$C_A^o$ (mol/m <sup>3</sup> )	$C_B^o$ (mol/m <sup>3</sup> )	$C_C^o$ (mol/m <sup>3</sup> )	<i>Kb</i> (m/s)	<i>Po</i> (m/s)	<i>P</i> (m/s)
As(V)	2.884	8 x 10 <sup>-6</sup>	0.1103	11980	16.2	0	1.1x10 <sup>-14</sup>	4.5 x10 <sup>-6</sup>	4.9x10 <sup>-6</sup>
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.0389	8 x 10 <sup>-6</sup>	0.1103	11980	0	2000	3x10 <sup>-10</sup>	3.6 x10 <sup>-6</sup>	3.3x10 <sup>-6</sup>

Como se observa, el DBBP en la membrana se encuentra en exceso respecto a las relaciones molares del arsénico y del DBBP. En estas condiciones las siguientes relaciones son válidas:

$$\frac{dC_B}{dt} = -\frac{P_{o1}}{L}[C_B] \quad \dots(\text{VIII.37})$$

y

$$\frac{dC_C}{dt} = -\frac{P_{o2}}{L}[C_C] \quad \dots(\text{VIII.38})$$

donde

$$P_{o1} = kf_1 C_A^2 \quad \dots(\text{VIII.39})$$

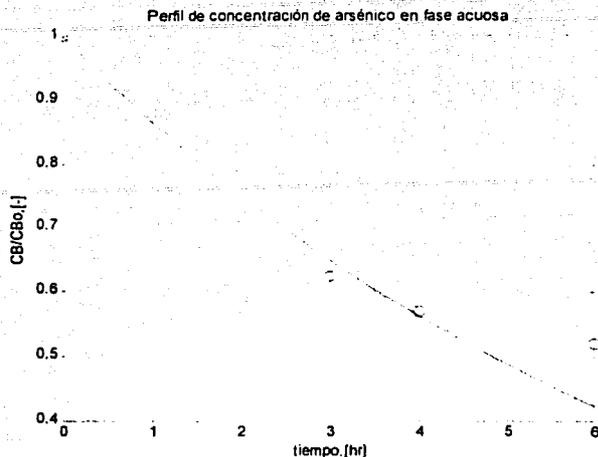
y

$$P_{o2} = kf_2 C_A \quad \dots(\text{VIII.40})$$

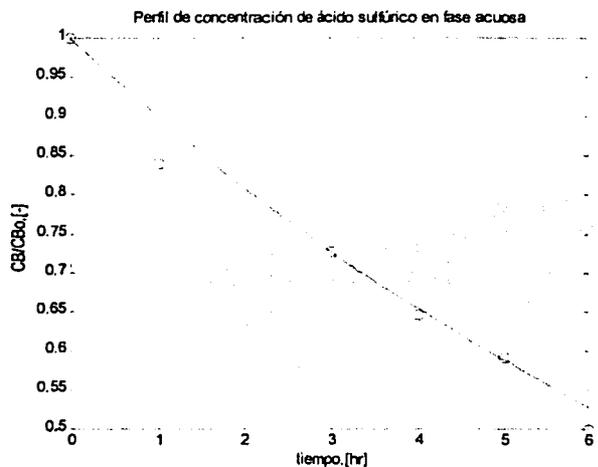
son las permeabilidades iniciales del arsénico y del ácido sulfúrico respectivamente, las cuales pueden ser evaluadas mediante el uso de las constantes de reacción cinéticas directas de cada una de las especies determinadas por la relación  $Kex_1 = kf_1/kb_1$  para el arsénico y  $Kex_2 = kf_2/kb_2$  para el ácido sulfúrico.

Por otra parte, la permeabilidad de cada uno de los sistemas puede ser determinada mediante la expresión VIII.25. Las permeabilidades calculadas en cada caso son comparadas en la Tabla VIII.22. Los valores presentan una desviación del 8%

para el caso del arsénico y del 9,2% para el ácido sulfúrico, lo cual confirma la validez del modelo empleado.



VIII.27A.



VIII.27B.

Perfiles de concentración de arsénico (A) y de ácido sulfúrico (B) en función del tiempo en membranas formadas por CTA-DBBP.

*b2. Transporte de arsénico en presencia de ácido sulfúrico a través de la membrana de DBBP-CTA.*

Se realizaron diferentes experimentos para recuperar arsénico de medios de ácido sulfúrico con membranas de DBBP-CTA para diferentes niveles de concentración de arsénico (5-3000 ppm) y de ácido sulfúrico (0-200 g/L). La solución de recuperación empleada fue LiCl 2 M, con la cual no fueron observados flujos osmóticos.

En primer lugar se estudió la variación de la permeabilidad en función de la cantidad de CTA y DBBP en la membrana, utilizando la misma composición en las fases de alimentación y de recuperación. Los resultados se muestran en la Figura VIII.28. La permeabilidad de arsénico varía apreciablemente con el contenido en CTA de la membrana, esto debido a que existe una modificación en el espesor como ha sido determinado en otros sistemas MPI formados por CTA [Schow, 1996]. Por otra parte, la permeabilidad sigue una curva de segundo orden en función de DBBP, lo cual esta de acuerdo con lo expresado en la ecuación VIII.39.

En la Figura VIII.29 se muestra la variación de la permeabilidad de arsénico en función de su concentración en la fase de alimentación. En todos los experimentos llevados a cabo el ácido sulfúrico se encontró 90 veces más concentrado que el arsénico en una escala molar. Como se observa, el transporte de arsénico no varía significativamente en el rango de concentración estudiado. Este hecho también esta de acuerdo con la ecuación VIII.39, la cual predice este comportamiento.

La selectividad de la membrana se evaluó en presencia de ácido sulfúrico y cobre (30 000 ppm de Cu (II), 5000 ppm de As (V) y  $H_2SO_4$  2 M). Con una membrana compuesta por DBBP-CTA (2.2-0.22 mg/cm<sup>2</sup>), no se observó flujo de cobre en un periodo de 10 horas de operación, ni tampoco variación en la permeabilidad de arsénico. En contraste, el transporte de arsénico esta fuertemente influenciado por la concentración de ácido sulfúrico, como se describirá a continuación.

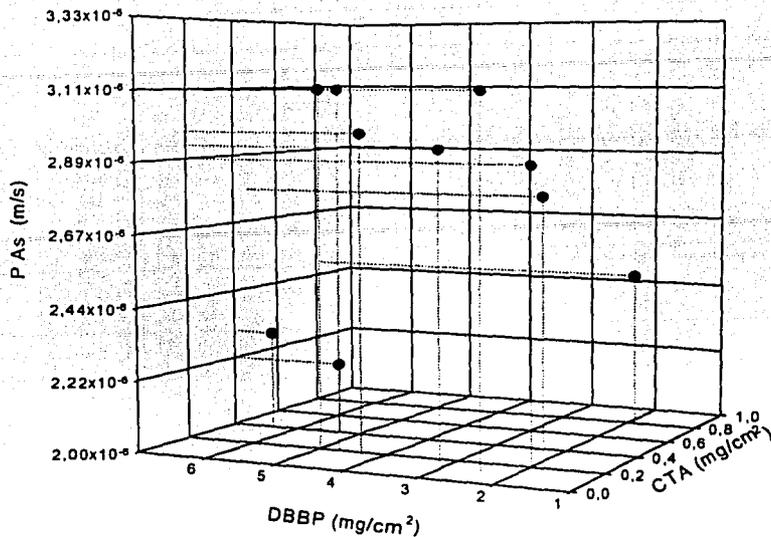


Figura VIII.28 Variación de la permeabilidad de arsénico en función de la composición de la membrana de DBBP-CTA.

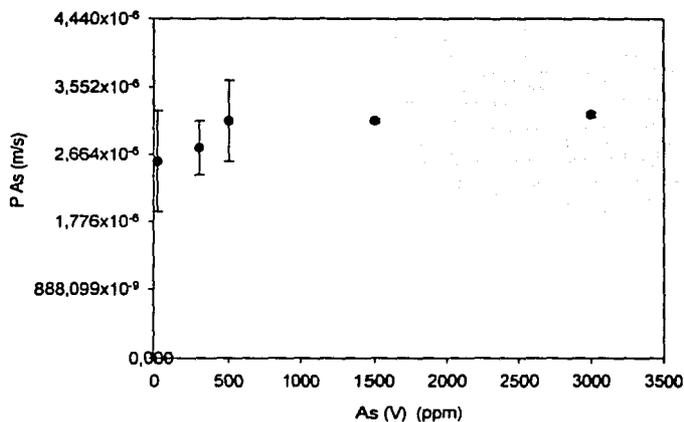


Figura VIII.29 Variación de la permeabilidad de arsénico en función de su concentración en la fase de alimentación. Membrana DBBP-CTA.

b3. Transporte acoplado y facilitado de arsénico en la membrana de DBBP-CTA.

Cuando en la solución de alimentación se encuentran el ácido sulfúrico y el arsénico juntos, se presenta un fenómeno de acoplamiento en los flujos como en el caso reportado por Vofsi (1963). Tanto la permeabilidad del arsénico como la del ácido sulfúrico disminuyen respecto a los valores obtenidos en su transporte independiente (b1). Esto se debe a una disminución de la cantidad de extractante efectiva para el transporte de las especies químicas. Es decir, al ser un proceso de transporte cinéticamente controlado las concentraciones de las especies químicas participantes son determinantes: el DBBP existente en la membrana será utilizado para transportar ácido sulfúrico por un lado y arsénico por otro. Este fenómeno se muestra de manera esquemática en la Figura VIII.30. Estudios por EDAX indican saturación de la membrana después del transporte. Se encontraron del 10-15 % S y 85-90% P en la membrana después de 6 horas de operación.

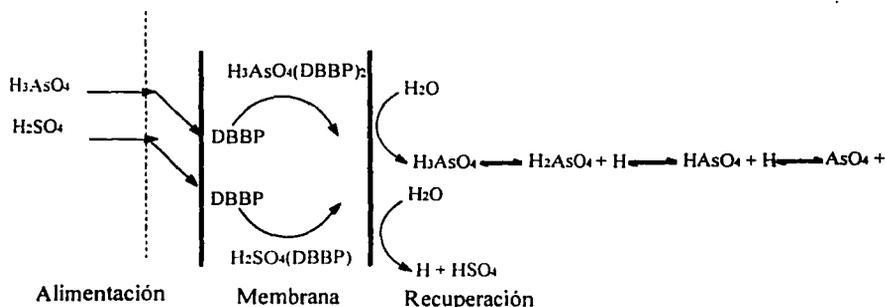


Figura VIII. 30. Representación esquemática del proceso de transporte facilitado de arsénico y ácido sulfúrico en la membrana de CTA-DBBP.

Por otra parte es importante considerar la formación de la especie mixta  $H_3AsO_4 \cdot H_2SO_4 \cdot DBBP$  la cual contribuye tanto a la permeación de arsénico como a la permeación de ácido sulfúrico.

El proceso de permeación simultánea de ácido sulfúrico y arsénico no permite que la segunda especie, que se encuentra en menor concentración, se transporte en contra de su gradiente. La paridad de los fenómenos produce la igualdad de los potenciales químicos de la solución de alimentación y la solución de recuperación lo cual impide el transporte activo de arsénico en estas condiciones. Para que se de lugar el

transporte activo es necesario que la siguiente condición de los potenciales químicos se cumpla:

$$\sum (\mu_s - \mu_f) < 0 \quad \dots(\text{VIII.41})$$

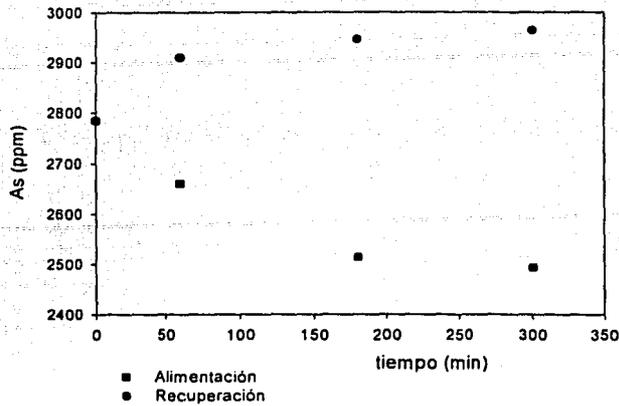
donde  $s$  y  $f$  se refieren a la fase acuosa de recuperación y de alimentación respectivamente. En términos de la concentración de las especies (donde B: arsénico y C: ácido sulfúrico):

$$\frac{C_{B,s}}{C_{B,f}} < \frac{C_{C,s}}{C_{C,f}} \quad \dots(\text{VIII.42})$$

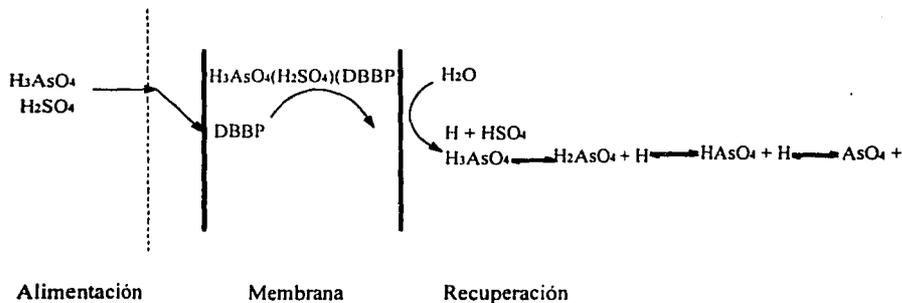
Esto quiere decir que es necesario que la relación de las concentraciones de arsénico en la recuperación y la alimentación debe de ser menor que la relación de concentraciones de ácido sulfúrico. Esta condición no es posible de alcanzar en las condiciones trabajadas (separación en una sola operación de una solución de arsénico de 3000 ppm en ácido sulfúrico 2 M a una solución de LiCl 2 M) al transportarse el arsénico y el ácido sulfúrico con flujos muy similares. La variación de arsénico y de ácido sulfúrico continua se detiene cuando el sistema llega a un estado de igualdad de potenciales químicos.

Con el objeto de evaluar el transporte activo con la MPI estudiada se siguió el procedimiento utilizado por Sugiura (1981, 1990, 1992) en el transporte de lantánidos. Se partió de soluciones de recuperación y alimentación con la misma concentración de arsénico pero diferente concentración en ácido sulfúrico (solución de alimentación de 2750 ppm de As (V) y  $\text{H}_2\text{SO}_4 = 2$  M y una solución de recuperación de 2750 ppm de As (V) y  $\text{LiCl} = 2$  M). Estas condiciones cumplen inicialmente con la expresión VIII.42. Los resultados se muestran en la Figura VIII.31. El transporte que ocurre es en contra del gradiente de concentración de arsénico, la fase de recuperación se enriquece en arsénico y la fase de alimentación se empobrece de tal forma que  $C_{As f} < C_{As s}$ . El transporte de arsénico en estas condiciones se explica con base en la formación de la especie mixta  $\text{H}_3\text{AsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{DBBP}$  como se indica en la Figura VIII.32. La especie migra hasta que el gradiente de concentración de ácido sulfúrico es nulo, es decir al cumplirse la condición  $C_{\text{H}_2\text{SO}_4 f} = C_{\text{H}_2\text{SO}_4 s}$ .

En la intención de que la concentración de sulfúrico  $C_{\text{H}_2\text{SO}_4 f} \neq C_{\text{H}_2\text{SO}_4 s}$  en función del tiempo para lograr que  $C_{As f} \ll C_{As s}$  y aumentar la recuperación de arsénico en contra de gradiente de concentración, se evaluó el transporte en una configuración de triple celda como la descrita en la sección VII.2.2.2.



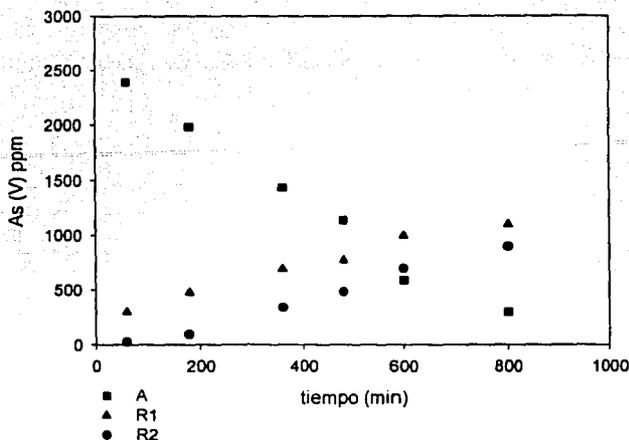
**Figura VIII.31** Transporte activo de arsénico con una membrana de DBBP-CTA (0.22-2.5 mg/cm<sup>2</sup>). Arsénico inicial en las dos fases 2750 ppm.



**Figura VIII.32** Representación esquemática del proceso de transporte acoplado de arsénico y ácido sulfúrico en la membrana de CTA-DBBP.

En esta aplicación se utilizaron dos membranas idénticas de DBBP-CTA (0.22-2.53 mg/cm<sup>2</sup>). La triple celda esta compuesta por tres semiceldas a las que nos referiremos como alimentación (A), recuperación 1 (R1) y recuperación 2 (R2). La solución de As 3000 ppm en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2 M se vertió en A. En R1 y R2 se vertió la solución de LiCl 2 M. En esta configuración el ácido sulfúrico que se transporta de A a R1 vuelve a entrar en otro proceso de transporte de R1 a R2 en un fenómeno de migración continuo en función del tiempo, de tal forma que  $C_{H_2SO_4 A} \neq C_{H_2SO_4 R1}$ . De esta forma la especie H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·DBBP migra en contra del gradiente de concentración de arsénico, de A

a R1 y de R1 a R2. El perfil de concentración de arsénico se presenta en la Figura VIII.33.



**Figura VIII.33** Transporte de arsénico en la configuración de triple celda.

Como se observa, se logra tener el transporte activo de arsénico, con una disminución del 80% de la solución de alimentación en 800 minutos de operación.

Esta misma configuración en presencia de cobre (30 000 ppm) en A, mantiene la selectividad observada en el sistema de dos semiceldas. El cobre se transporta en menos de un 2% en el mismo periodo de operación.

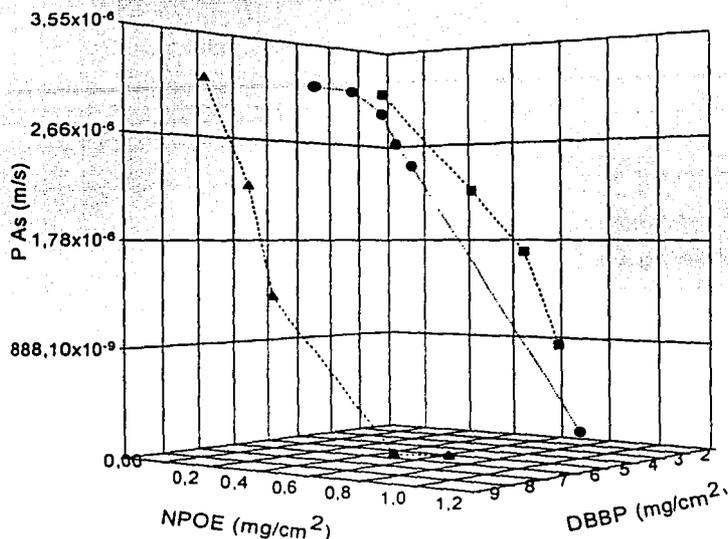
*b3. Transporte de arsénico en membranas de DBBP-CTA plastificadas con TBEP o NPOE.*

Como fué mencionado anteriormente, las membranas compuestas por DBBP y CTA son muy delgadas por lo que no presentan suficiente fuerza mecánica para operar en ciclos continuos en condiciones prácticas. Con la intención de mejorar esto se sintetizaron MPI de CTA-DBBP-NPOE o TBEP y se realizó un estudio sistemático para evaluar su comportamiento en el transporte de arsénico de medios de ácido sulfúrico 2 M.

*b.3.1. Adición de NPOE como plastificante.*

Se realizó la síntesis de diversas MPI con diferente contenido en NPOE como se encuentra descrito en la sección VII.2.2.2. Los valores de la permeabilidad de arsénico en función de la composición de esta MPI se presentan de forma gráfica en la Figura

VIII.34. El transporte de arsénico cae drásticamente con adiciones mínimas del plastificante a una MPI con DBBP constante, disminuyendo en un orden de magnitud la permeabilidad respecto a la MPI sin NPOE. Por otra parte, para una cantidad fija de NPOE la permeabilidad de arsénico no varía significativamente para DBBP constante.

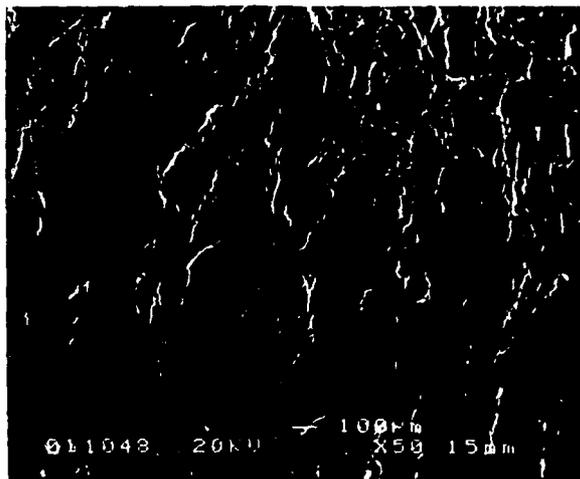


**Figura VIII. 34** Variación de la permeabilidad de arsénico en las MPI formadas por CTA-DBBP-NPOE.

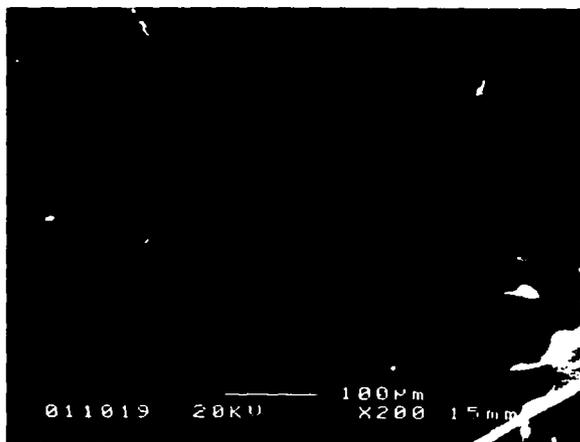
La disminución en la permeabilidad con incremento en la cantidad de NPOE en la MPI ha sido también observado por Sugiura (1993) en el transporte de lantánidos con MPI de CTA y sales de amonio. En su trabajo explica este fenómeno en términos de los cambios en la viscosidad de la MPI al agregar el plastificante.

Shang Chul Lee (2001) y colaboradores reportan una diferencia dramática en el transporte de cesio en función de la concentración relativa de NPOE: se tiene un decremento importante en la permeabilidad a medida de que aumenta la concentración de acarreador para NPOE constante. Llegando a una concentración crítica de acarreador en la que el transporte es nulo. Esto lo explican con base a un fenómeno de agregación no específico del acarreador con el NPOE.

Con el objeto de evidenciar diferencias morfológicas en los sistemas de MPI con NPOE y sin NPOE, se realizaron los análisis de las membranas mediante microscopia de barrido electrónico (SEM) y microscopia de fuerza atómica (AFM). Los imágenes obtenidas en ambas técnicas se muestran en la Figuras VIII.34 A y B, y VIII.35 A y B.



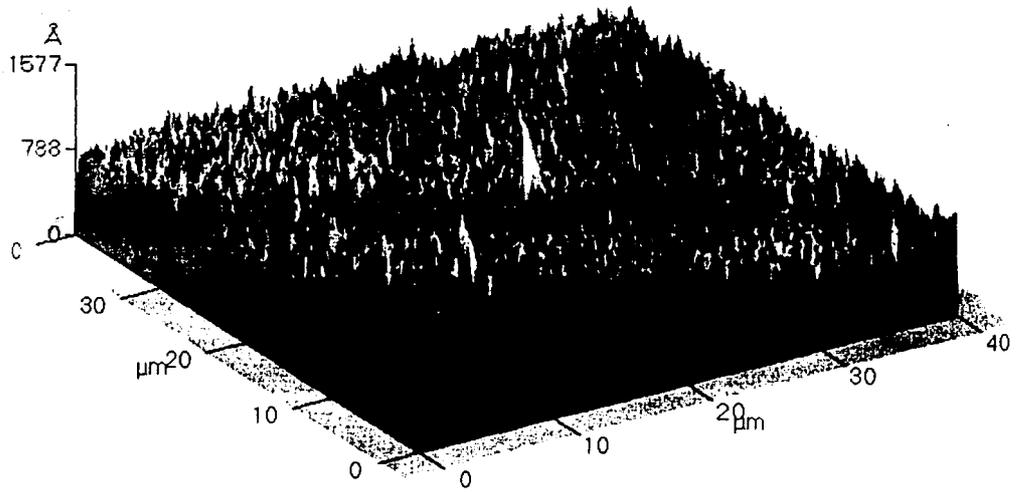
A.



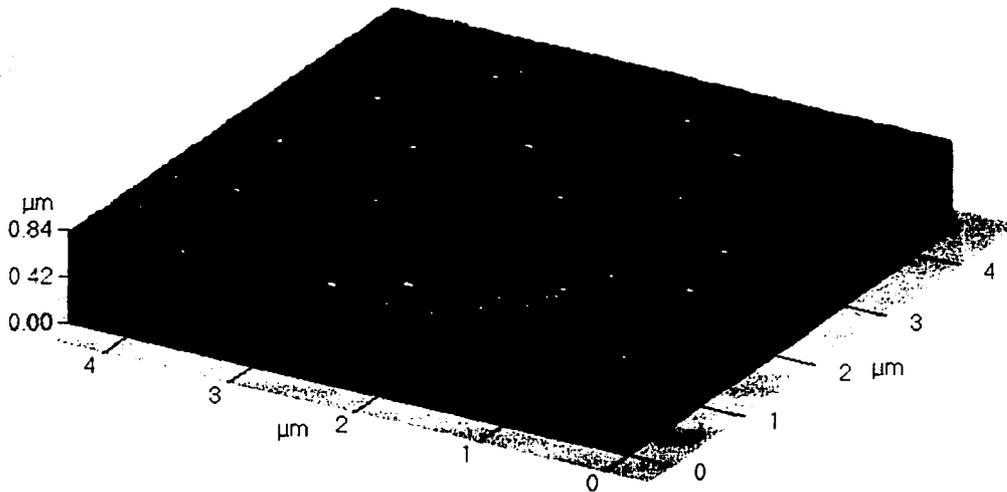
B.

*Figura VIII.34* Imágenes obtenidas por SEM de una membrana de A. DBBP-CTA (2.68-0.181 mg/cm<sup>2</sup> respectivamente) a 100 aumentos. B. NPOE-DBBP-CTA (0.634, 5 y 0.181 mg/cm<sup>2</sup> respectivamente) a 200 aumentos.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



A.



B.

*Figura VIII.35* Imágenes obtenidas pos AFM para una membrana de A. DBBP-CTA y B. DBBP-CTA-NPOE.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Con ambas técnicas se observan diferencias en la morfología de las membranas, la apariencia de la membrana formada únicamente por DBBP y CTA es más rugosa que la que contiene plastificante (Figura VIII.34).

El análisis por la microscopía de fuerza atómica (Figura VIII.35) permite obtener imágenes tridimensionales de la muestra. El procesamiento de la imagen de manera numérica permite conocer parámetros topográficos de la superficie analizada como son: los valores de la rugosidad promedio del material (Ave rough), la altura promedio (Mean Ht), y las distancias pico-valle (Rp-V) entre otros. La rugosidad promedio del material es uno de los parámetros relativos más empleados en la comparación de materiales poliméricos suaves [Khulbe, 2000]. Los valores obtenidos para las membranas de DBBP-CTA y DBBP-NPOE se muestran en la Tabla VIII.23

*Tabla VIII.23 Valores de los parámetros topográficos de las membranas obtenidas por AFM.*

Membrana	Rp-V( $\mu$ )	Ave rough ( $\mu$ )	Mean Ht( $\mu$ )
DBBP-CTA	0.144	0.0074	0.0600
DBBP-CTA-NPOE	0.0471	0.0043	0.0216

La distancia que existe entre pico y valle en una membrana sin NPOE es tres veces mayor. También la altura y la rugosidad promedio presentan valores más altos para la MPI de DBBP-CTA que la MPI de DBBP-CTA-NPOE. Del mismo modo, las imágenes muestran una superficie más sinuosa para la MPI de DBBP-CTA.

Este hecho está relacionado con una mayor disposición superficial de las moléculas en la interfase de la membrana. Al adicionar NPOE a la membrana esta disponibilidad disminuye formando una red polimérica con menor área superficial. Este efecto debe de combinarse con un incremento en la viscosidad del medio, lo cual en conjunto disminuye la permeación de arsénico en la membrana, como ha sido reportado en otros sistemas de MPI con NPOE [Sugiura, 1993; Shang Chul Lee 2001].

Por otra parte, se observa un incremento en la permeabilidad de arsénico al humedecer la MPI de DBBP-CTA-NPOE previamente al transporte [Monroy Barreto, 2002]. El mojado se realizó de la siguiente manera: se sintetizó la MPI y después de 24 hrs se mantuvo en contacto con una cantidad de agua fija durante 5 días. La cantidad de agua absorbida se calculó mediante un método gravimétrico, a partir del peso de la MPI antes de ser humedecida y después de tal efecto. Los resultados se muestran en la Tabla

VIII.24. Con la humectación de la MPI la permeabilidad de arsénico aumentó por lo menos dos veces frente a la membrana "seca" lo cual esta relacionado con cambios en estructura interna de la membrana por el aumento de la cantidad de agua unida a la red polimérica. Estos efectos también fueron observados por Monroy (2002) en el transporte de In (III) a través de una MPI de D2EHPA-CTA-NPOE.

Por otra parte, la adición de NPOE afecta la selectividad de la membrana definida como  $S = P_{H_3AsO_4} / P_{H_2SO_4}$ . El transporte de ácido sulfúrico disminuye a medida que aumenta la concentración de NPOE en la MPI y no se altera con la humectación de la membrana (Tabla VIII.24). Por tanto la selectividad del sistema humedecido es mayor. Esto puede estar relacionado a un cambio en la constante dieléctrica del medio. El NPOE es un líquido con una constante dieléctrica alta  $\epsilon = 24$  por lo que promoverá la separación de las cargas del ion hidronio solvatado por el DBBP y el anion bisulfato. El mismo efecto se esperará con la presencia de agua contenida en la red polimérica. Sin embargo, la corroboración de estas hipótesis necesitarían del uso de técnicas alternativas (por ejemplo, NMR o espectroscopia de impedancia electroquímica) lo cual queda fuera de los alcances del presente trabajo de investigación.

*Tabla VIII.24 Permeabilidad de arsénico y de ácido sulfúrico para las MPI de DBBP-CTA-NPOE (CTA: 0.22 mg/cm<sup>2</sup>, NPOE y DBBP variable. Las incorporaciones del agua es del 3, 5 y 6 % p/p para las tres membranas respectivamente.*

DBBP:NPOE (mg/cm <sup>2</sup> )	Sin humedecer			Humedecidas		
	P <sub>As</sub> (V) (m/s)	P <sub>H2SO4</sub> (m/s)	S	P <sub>As</sub> (V) (m/s)	P <sub>H2SO4</sub> (m/s)	S
4:0	3.1E-06	9.54E-06	0.325	6.66E-06	1.28E-05	0.52
4:0.78	2.31E-06	8.88E-07	2.6	5.33E-06	1.77E-06	3.01
4:0.98	7.10E-07	2.22E-07	3.2	3.99E-06	3.99E-07	10
8:0	3.24E-06	1.02E-05	0.32	-----	-----	-----
8:0.78	1.68E-07	3.55E-09	47.5	-----	-----	-----
8:0.98	1.33E-07	7.10E-09	18.7	-----	-----	-----

*b.3.2. Adición de TBEP como plastificante.*

El TBEP es un compuesto organofosforado que es capaz de extraer arsénico de medios de ácido sulfúrico. La interacción entre el TBEP y el DBBP es importante en

sistemas de extracción líquido-líquido [de Gyves, 2001]. La polimerización con CTA es inmediata. La permeabilidad de arsénico y de ácido sulfúrico en una MPI de composición CTA: 0.22. TBEP: 3.14 mg/cm<sup>2</sup> es de  $1.3 \times 10^{-6}$  m/s y  $0.95 \times 10^{-6}$  m/s respectivamente.

Sin embargo, la adición de TBEP a la MPI de DBBP-CTA no aumenta la permeabilidad de arsénico. Como se muestra en la Figura VIII.35 la permeabilidad de arsénico con las MPI de DBBP-CTA-TBEP se encuentra en el orden de las MPI formadas por TBEP-CTA por lo que se infiere que el proceso está controlado por la interacción del TBEP con los permeatos.

Por tanto, ni la selectividad ni la permeabilidad de arsénico aumentan en estos sistemas membranales en relación a los sistemas de MPI formados por DBBP y CTA.

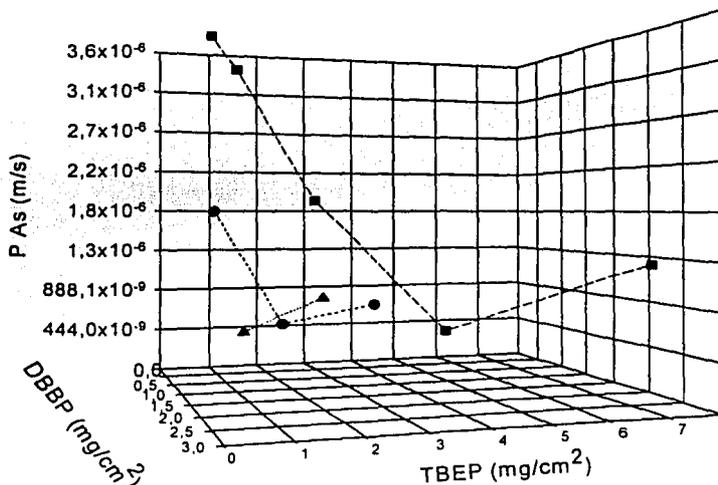


Figura VIII.35. Permeabilidad de arsénico en función de la composición de la MPI formada por CTA (0.22 mg/cm<sup>2</sup>), DBBP y TBEP variables.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Las conclusiones principales del trabajo de investigación realizado son:

**EXTRACCIÓN LÍQUIDO-LÍQUIDO:**

- La extracción de arsénico en medio de ácido sulfúrico 200 g/L sigue el orden TBP < DBBP < Cyanex 923, lo cual se explica con base en el incremento en la basicidad del grupo fosforilo de cada uno de los compuestos.
- La extracción de ácido sulfúrico aumenta también en el mismo orden. Los factores de separación calculados para la separación de As (V) con TBP, DBBP y Cyanex 923 son de 10, 5.4 y 2.4, respectivamente, utilizando una fase acuosa de As (V) de 3000 ppm, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de 200 g/L y fases orgánicas de concentración 2 M en extractante y a T=20 ±2 ° C.
- Las extracciones con TBP producen terceras fases, no así el DBBP y el Cyanex 923. Las pérdidas de extractante son diez veces mayores con DBBP que con TBP.
- El LIX 1104 SM es un extractante efectivo en la recuperación de As (V) en bajas concentraciones, sin embargo presenta tiempos de equilibrio largos y la operación de reextracción sólo se logra en presencia de altas concentraciones de Cu(II) a pH ajustado. En contraste, con los alcoholes alifáticos la reextracción en agua es del 100% con factores de separación y recuperación muy bajos ( S= 0-5-1.3 y % E As= 10-20).
- La mezcla sinérgica formada por TBP-Aliquat 336 presenta un comportamiento superior al TBP en la extracción de As (V), manteniendo la extracción de ácido sulfúrico constante en función de la concentración de amina. Esto se traduce en altos factores de separación. Sin embargo el comportamiento interfacial de la mezcla es inadecuado (tiempo de separación largo).
- La mezcla sinérgica formada por DBBP-D2EHPA es la más adecuada para su aplicación en la recuperación de arsénico de los electrolitos de refinación de cobre, debido a sus altos rendimientos en la extracción, buenos factores de separación,

comportamiento interfacial óptimo, rapidez en las operaciones, rentabilidad y accesibilidad de los extractantes.

- La mezcla de DBBP-D2EHPA remueve eficientemente al As (V) y Sb (III) de las soluciones electrolíticas de cobre con mejores rendimientos que el DBBP solo. El D2EHPA no extrae As (V).
- La cinética de reextracción, la carga de ácido sulfúrico y la recuperación de arsénico es óptima para las mezclas con contenido en DBBP  $\leq 1.5$  M. En este mismo intervalo se tienen los valores más altos del coeficiente sinérgico.
- Para la operación de reextracción son necesarias mezclas con contenido en D2EHPA alrededor de 0.5 M, para tener rendimientos altos (> 80%) y pocas pérdidas de extractante.
- A mayor relación de fases se tiene mejor rendimiento en la extracción. De acuerdo al diagrama de Mc-Cabe Thiele, se tiene una reducción en el electrolito de refinación de 7300 mg/L a 2000 mg/L en cuatro etapas teóricas de separación a una O/A=4.
- La extracción mediante el uso de la mezcla de DBBP-D2EHPA se explica mediante la formación de las especies  $H_3AsO_4(DBBP)_2$ ,  $H_2SO_4(DBBP)$  y  $H_3AsO_4(DBBP)(D2EHPA)$ .

#### MEMBRANAS POLIMÉRICAS.

- Las membranas líquidas soportadas utilizando TBP y DBBP transportan arsénico de medios de ácido sulfúrico, con permeabilidades del orden de  $1 \times 10^{-8}$  a  $1 \times 10^{-6}$  m/s. Sin embargo, su estabilidad es pobre presentando pérdidas del orden del 50% de extractante en la operación.
- Las membranas líquidas soportadas utilizando DBBP-D2EHPA pierden eficiencia en el transporte a medida que aumenta la concentración del segundo componente.

- Las membranas poliméricas de inclusión son más estables que las membranas líquidas soportadas.
- Las membranas poliméricas de inclusión formadas por DBBP y CTA presentan altos flujos de arsénico y sulfúrico, sin transportar cobre de los medios concentrados.
- Los perfiles de concentración individuales e independientes de arsénico y de sulfúrico se pueden obtener mediante un modelo transiente. El modelo indica que el régimen de transporte con las MPI de DBBP-CTA está controlado cinéticamente.
- La selectividad de la membrana aumenta al adicionar NPOE a la membrana de DBBP-CTA. Sin embargo, los flujos de arsénico son menores.
- Existen diferencias estructurales sustanciales entre las membranas compuestas por DBBP-CTA y DBBP-CTA-NPOE. Las primeras muestran una mayor rugosidad y una mayor permeabilidad de As.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

- Agiropoulos, G.; Catral, R. W.; Hamilton, I. C.; Kolev, S.; Paimin, R. The study of a membrane for extracting gold (III) from hydrochloric acid solutions. *J. of Membr. Sci.*, **1998**, 138, 279-285.
- Aguilar, J.C.; Sánchez-Castellanos, M.; Rodríguez de San Miguel, E.; de Gyves, J. Cd(II) and Pb(II) extraction and transport modeling in SLM and PIM systems using Kelex 100 as carrier. *J. of Membr. Sci.*, **2001**, 190, 107-118.
- Alcock, K.; Grimley S. S.; Healy T.V.; Kennedy, J.; Mc Kay, H.A.C. *Trans. Farad. Soc.*, **1956**, 52, 39.
- Alguacil, F. J.; Martínez, S. Permeation of iron (III) by an immobilised liquid membrane using Cyanex 923 as mobile carrier. *J. Membr. Sci.*, **2000**, 176, 249-255.
- Alegret, S. *Developments in Solvent Extraction*. Ellis Herwood: England, **1998**.
- Alexander, P. R.; Callahan, R. W. *J. Membr. Sci.* **1987**, 35, 57.
- Apelblat, A., *J.C.S. Dalton Trans.* **1973**, 1198.
- Armienta, M.A.; Villaseñor, G.; Rodríguez, R.; Ongley, L.K.; Mango, H. The role of arsenic-bearing rocks in groundwater pollution at Zimapán Valley, México. *Environ. Geol.* 2001, 40 (4-5), 571-581.
- Baes, C.F.; Mesmer, R.M. *The Hydrolysis of Cations*, John Wiley and Sons, **1976**, N.Y. USA.
- Babock, W. C.; Baker, B. W.; Kelly, D. J.; Lonsdale, H.; Ray, R. J.; Tuttle, M. E. Coupled Transport membranes for metal separations. Final Report. US Bureau of Mines Technical Report, NTIS, No. PB 8011430, Springfield, Virginia, **1977**.
- Ballinas C. Lourdes "Contribución al estudio de la permeación de In(III) en membranas líquidas soportadas utilizando D2EHPA como acarreador químico", Tesis de maestría en Ciencias Químicas. Facultad de Química. UNAM, **1998**.
- Baradel, A.; Guerreiro, R. US Pat. 4737350, **1988**.
- Baker, H.T.; Baes, C.F. An infra-red and isopiestic investigation of the interaction between di(2-ethylhexyl) phosphoric acid and tri-n-octyl phosphine oxide. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1962**, 24, 1277-1286.
- Baker, R. W.; Tuttle, M. E.; Kelly, D. J.; Lonsdale, H. K. *J. Membr. Sci.* **1977**, 2, 213.

- Bhattacharya P.; Chatterjee D.; Jacks G. Occurrence of arsenic contaminated groundwater in alluvial aquifers from Delta Plains, Eastern India: options for safe drinking water supply. *Water Resource Dev.* **1997**, 13, 79-92.
- Bogacki, M.; Wisniewski, M.; Szymanowski, J. Effect of extractant on arsenic (V) recovery from sulfuric acid solutions. *J. Radioanalytical and Nuclear Chemistry.* **1998**, 228 (1-2), 57-61.
- Blake, C. A.; Baes, C. F. Solvent extraction with alkyl phosphoric compounds. *Industrial and Eng. Chem.* **1958**, 50, 12, 1764-1767.
- Bloch, R.; Kedem, O.; Vofsi, D. *Nature*, **1963**, 199, 802.
- Bloch, R.; Finkelstein, A.; Kedem, O.; Metal-Ion separation by dialysis through solvent membranes. *Ind. Eng. Chem. Process Res.* **1967**, 6, 2, 231-237.
- Bloch, R. Hydrometallurgical separations by solvent membranes in Proceedings of Membrane Science and Technology, Columbus Laboratories of Battelle Memorial Institute, Columbus, Ohio, **1970**, Plenum Press.
- Bromberg, L.; Levin, G.; Kedem, O. Transport of metals through gelled supported liquid membranes containing carrier. *J. Membr. Sci.* **1992**, 71, 41-50.
- Cahn, R.P.; Frankenfeld, J. W.; Li, N. N. Recent Developments in Separation Science, vol. 6, **1981**, CRC Press, Boca Raton, Florida, USA, 51.
- Cao, Y.; Nakashio, F. Mechanism of membrane extraction of molybdenum (VI) with Cyanex 272. *Huaxue Fanying Gongcheng Yu Gongyi*, **1990**, 6, 3, 67-73.
- Colinart, P.; Delpine, S.; Trouve, G.; Renon, H. *J. Membr. Sci.* **1984**, 20, 167-187.
- Chatterjee, A.; Das, D.; Mandal, B. K.; Chowdhury, T. R.; Samanta, G., Chakraborty, D. Arsenic in ground water in six districts of West Bengal, India: the biggest arsenic calamity in the world, Part I. Arsenic species in drinking water and urine of the affected people. *Analyst*, **1995**, 120, 643-656.
- Ching-Rong, Huang; Ken-Chao, Wang; Dung-Wei, Zhou. Mathematical modelling of carrier facilitated transport in emulsion membranes. En Bartsch R. A., Way, J.D. Chemical Separations with Liquid Membranes. ACS Symposium Series 6442. Washington D. C. **1996**.
- Chuchalin, L. K.; Pashkov, G. L. *Cvetnuye Metally*, **1980**, 9, 16-18.

- Coleman, C.F.; Leuze, R. F. Some milestone solvent extraction processes at the Oak Ridge National Laboratory, *J. Tenn. Acad. Sci.*, **1978**, 53, 102.
- Cox, J.; Bhatnagar, A. Uphill transport driven by hydrolysis of a complex partition into a liquid membrane: application to the preconcentration of arsenic. *Analytical Letters*, **1988**, 21(12), 2307-2321.
- Cussler, E. L. Multicomponent diffusion, **1976**, Elsevier Publishing Co., Amsterdam.
- Chitra, K. R.; Gaikwad, A. G.; Surender, G. D.; Damodaran, A. D. *Hydrometallurgy*, **1997**, 4, 377.
- Danesi P., Separation of metal Species by supported liquid membranes. *Sep.Sci. and Technol.* **1984-1985**, 19(11&12), 857-894.
- Demaerel, J. P. The behavior of Arsenic in the Electrorefining process, The Electrorefining and Wining of Copper. Eds. J.E. Hoffmann et al.. Warrendale, P.A., TMS, **1987**, 195-209.
- Daiminger, U.A; Geist, A.G.; Nitsch, W.; Plucinski, P. K. Efficiency of hollow fiber modules for nondispersive chemical extraction. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, 35, 184-191.
- Das, D.; Chatterjee, A.; Samanta, G.; Mandal, B. K.; Chowdhury, P.P.; Chanda C.; Basu G.; Lodh, D.; Nandi, S.; Chakroborty, T.; Mandal, S.; Battacharya, S. M.; Chakraborty, D. Arsenic in groundwater in six districts of Wet Bengal, India; the biggest arsenic calamity in the world. *Analyst*, **1994**, 119, 168M-170N.
- Dalewski, F. Removing Arsenic from Copper Smelter Gases, *JOM*. September. **1999**.
- Danesi, P.R. Separation of metal species by supported liquid membranes. *Sep. Sci. and Technol.* **1984-85**, 19, 11-12, 857-894.
- Danesi, P.R.; Reichley-Yinger, L.; Cia, C.; Rickert, P.G. Separation of cobalt and nickel by liquid-liquid extraction and supported liquid membranes with bis(2,5,5-trimethylpentyl)phosphinic acid (CYANEX 272). *Solv. Extr. Ion. Exch.* **1985**, 3 (1-2), 49-60.
- Deblay, P.; Delepine, S.; Minier, M.; Renon, H. Selection of organic phases for optimal satability and efficiency of flat-sheet supported liquid membranes. *Sep. Sci. and Technol.* **1991**, 26, 1, 97-116.

- De Gyves, J.; Rodríguez de San Miguel, E. Metal ion separation by supported liquid membranes. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1999**, *38*, 2182-2202.
- De Gyves, J.; Muñoz, M.; Ballinas, L.; Rodríguez, E.; Valiente, M. Procedimiento de metales contaminantes presentes en soluciones ácidas mediante extracción líquido-líquido con mezclas a base de dialquil alquil forfonatos, trialquil fosfatos y fosfatos ácidos. Pat ESP, P200101409.
- Dreher, T.M.; Stevens, G. W. Instability mechanisms of supported liquid membranes. *Sep. Sci. and Technol.* **1998**, *33*, 835.
- Dreisinger, D. B.; Leong, B. J. Y.; Saito, B. R.; West-Sells, P.G. The solvent extraction and ion exchange removal of As, Sb and Bi from copper sulphate-sulphuric acid solutions. *Hydrometall. Proc. Milton E. Wadsworth Int. Symp.* **1993**, 801.
- Drioli, E.; Romano, M. Progress and new perspectives on integrated membrane operations for sustainable industrial growth. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, *40*, 1277-1300.
- EPA, 816-K-02-018 Implementation Guidance for arsenic rule. Feb. 2002.
- Ferguson J.F., and Davies J. A review of the arsenic cycle in natural water. *Water Res.* **1972**, *6*, 1259-1274.
- Frank, D. A.; Kamenetskii, Diffusion and heat transfer in Chemical Kinetics, Plenum Press, N. Y. **1969**.
- Frost, F.; Frank, D.; Pierson, K.; Woodruff, L.; Rasina, B.; Davis, R.; Davies J. A. seasonal study of arsenic in groundwater, Snohomish Country, Washington, USA, , *Environ. Geochem. and Health*, **1993**, *15*, 209-213.
- Jian, Li. Study of extracting arsenic from electrolyte solution using supported liquid membrane. Kunming University of Science and Technology, Kunming, Peop. Rep. China. Editor(s): Yang, Xianwan; Chen, Qiyuan; He, Aiping. *Hydrometall., Proc. Int. Conf.*, 3rd **1998**, 489-491. Publisher: International Academic Publishers. Beijing, Peop. Rep. China.
- García-Valls, R.; Muñoz, M.; Valiente, M. Selective separation of lanthanides by supported liquid membranes containing Cyanex 925 as a carrier. *Analytica Chimica Acta*, **1999**, *387*, 77-84.
- Geddes, A.L. The interaction of organo-phosphorous compounds with solvents and cellulose acetate, *J.Phys.Chem.*, **1954**, *58*, 1062

- Hanson, C.; Patel, A. N. *J. Appl. Chem. USSR*, **1968**, 41, 1124.
- Hano, T.; Matsumoto, M. *Bio. Ind.* **1992**, 9, 7, 42.
- Hardy, C.; Scargill, D. Studies on mono and di-n-butyl phosphoric acids II. The solubility and distribution of mono and di-n-butyl phosphoric acids in aqueous organic solvent systems. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1959**, 11, 128-143.
- Hazen Research, US 4244734, **1981**.
- Healy, T.V.; Kennedy, J. The extraction of nitrates by phosphorylated reagents. The relative extraction rates and solvating mechanisms for uranyl nitrate. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1959**, 10, 128.
- Henkel, Boletín técnico de CEPP y LIX 1104, Agosto **1992**.
- Higgins, C.E.; Baldwin, W. H.; Soldano, B. A. Effects of electrolytes and temperature on the solubility of tributyl phosphate in water. *J. Phys. Chem.*, **1959**, 63, 115.
- Hill, C.; Dozol, J.E.; Rouquette, S.; Eymard, S.; Tournois, B. Study on stability of some supported liquid membranes. *J. Membr. Sci.* **1996**, 114, 73-80.
- INEGI, Estadística de la industria minerometalúrgica en [www.inegi.gob.mx](http://www.inegi.gob.mx).
- Izatt, R.M.; Lindh, G.C.; Bruening, R.L.; Bradshaw, J.D.; Lamb, J.D.; Christensen, J. J. Design of cation selectivity into liquid membrane systems using macrocyclic carriers. *Pure Appl. Chem.*, **1986**, 58, 1453.
- Jagur-Grodzinski; Marian, S.; Vofsi, D. The mechanism of a selective permeation of ions through "Solvent Polymeric Membranes. *Separation Sci.* **1973**, 33-44.
- Katzin, L. I. Infrared spectra of water in tributyl phosphate containing dissolved salts and the effects of solutes on the trialkyl phosphate spectrum. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1961**, 20, 300.
- Kislik, V. S.; Eyal, A.M. Hybrid liquid membranes (HLM) systems in separation technologies. *J. Membr. Sci.* **1996**, 111, 259.
- Kemperman, A.; Bargeman, D.; Boomgard, Th; Strathmann, H. The stability of supported liquid membranes: A state of the art literature review. *Sep. Sci. and Technol.* **1998**, 33, 835.
- Khulbe, K. C.; Matsuura, T. Characterization of synthetic membranes by Raman spectroscopy, electron spin resonance and atomic force microscopy; a review. *Polymer*, **2000**, 41, 1917-1935.

- Kopunec. R.; Ngo. Manh. Th. Carrier-mediated transport of actinides and rare earth elements through liquid and plasticized membranes. *Journal of Radioanal. and Nucl Chem.*, **1994**, 183, 1, 181-204.
- S. Kolev, G.; Argiropoulos, R.; Cattrall, I.; Hamilton, R. Paimin, Mathematical modelling of membrane extraction of gold(III) from hydrochloric acid solutions, *J.Membr. Sci.*, **1997**, 137, 261-269.
- Kopunec. R.: Manh Thang Ngo. Carrier mediated transport of rare earth elements through liquid membranes III. Transport of scandium, yttrium, cerium, europium, gadolinium, thulium and ytterbium through supported liquid membrane containing DEHPA. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **1993**, 170, 1, 51-66.
- Kopunec, R.; Mahnhand, T. N. *J. Radioanal. Chem.* **1994**, 183, 181.
- Korte N. E., and Fernando Q. A review of arsenic (III) in groundwater. *Critical review of Environmental Control*, **1991**, 21, 1-11.
- Krea, M.; Khalaf, H. Liquid-liquid extraction of uranium and lantahanides from phosphoric acid using a synergistic DOPPA-TOPO mixture. *Hydrometallurgy*. **2000**, 58, 215-225.
- Lamb, J.; Nazarenko, A. Selective Metal Ion Sorption and Transport Using Polymer Inclusion Membranes containing Dicyclohexano-18-crown-6. *Sep. Sci. and Technol.*, **1997**, 32, 17, 2749-2764.
- Lamb, J.; Nazarenko, A. Lead (II) ion sorption and transport using polymer inclusion membranes containing tri-octaphosphine oxide. *J. Membr. Sci.* **1997**, 134, 255-259.
- Lawrence R. W.; Higgs T. W. Removal and Stabilizing As in Acid Mine Water. *JOM*, September, **1999**.
- Long Quan Li; Ping Yan; Wenzhong Gao; Yadong Li. Emulsion liquid membrane separation of As(III) and As (V). *Fresenius J. Anal. Chem.* **1999**, 363, 317-319.
- Lu Gang; Li Dang Shan; Lu Q. *Water treatment*, **1989**, 4, 2, 165-175.
- Macásek. F. membrane extraction instead of solven extraction, what does it give?, *Journal of Radioanal. and Nucl. Chem.*, **1989**, 129, 2, 233-244.
- Marchese. J.; Campderros, M.E.; Acosta, A. Mechanistic study of cobalt, nickel and copper transfer across a supported liquid membrane. *J.Chem. Tech. Biotechnol.* **1993**, 57, 37-42.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

- Marcus, Y.; Kertes, A. S. Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes. Wiley Interscience, New York, 1969.
- Marr, R.; Bart, H.; Wachter, R. Method of removing arsenic from a copper electrolyte, USA Pat, 4,503,015, 1985.
- Mason, G. W.; Mc Cart. S.; Peppard. D.F. Synergistic effects in the extraction of selected metallic cations by mono (2-ethyl hexyl) phosphoric acid (H2MEHP). *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1962, 24, 967-977.
- Matsuoka, H.; Aizawa, M.; Suzuki, S. Uphill Transport of Uranium across a liquid Membrane. *J. Membr. Sci.* 1980, 7, 11-19.
- Motoba, K., JP11099301A2: Cleaning method for arsenic-containing copper electrolyte by solvent extraction, 1999.
- Monroy Barreto Minerva, Caracterización de las membranas poliméricas de inclusión para la separación de indio. Tesis para optar por el grado de Maestra en Ciencias Químicas, Noviembre del 2002. Facultad de Química, UNAM.
- Muñoz, M. Diseño y desarrollo de membranas líquidas en procesos de separación de ácidos inorgánicos y metales de importancia estratégica. Julio. 1989. Tesis doctoral Universitat Autonoma de Barcelona, España.
- Nakura, S.; Akiba, K. Transport of europium(III) through supported liquid membrane containing diisodecyl phosphoric acid. *Sep. Sci. Technol.*, 1989, 24, 673.
- Navarro, P.; Simpson, J.; Alguacil, F.J. Removal of antimony (III) from copper in sulphuric acid solutions by solvent extraction with LIX 1104SM. *Hydrometallurgy*, 1999, 53, 121-131.
- Neplenbroek. A.M.; Bargeman, C.; Smolders. C.A. Mechanism of supported liquid membrane degradation: emulsion formation. *J. Membr. Sci.* 1987, 30, 97-104.
- Neuman, R.P.; Park, S. J. *J. Colloid interface Sci.*, 152, 41, 1992.
- Noble, R.D.; Koval, C.A.; Pellegrino, J. J. Facilitated transport membrane systems. *Chem Enginering Research*, March, 1989.
- Okushita, H.; Shimidizu, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1990, 63, 920.
- Osseo-Asare K., Aggregation, reversed micelles, and microemulsions in liquid-liquid extraction: the Tri-n-butyl-phosphate diluent-water-electrolyte system. *Advances in Colloid and interface Science*, 1991, 37, 123-173.

- Piret, N. L. The removal and safe disposal of arsenic in copper processing. *JOM*, September. **1999**.
- Palanivelu K., Balasubramaniam N., Ramakrishna T.V., Chemical enhancement method for spectrometric determination of trace amounts of arsenic. *Talanta*, **1992**, 39, 555-561.
- Preston, J.S.; Du Preez, A. C. Solvent extraction of neodymium (III) and erbium (III) from chloride media by mixtures of 3.5-diisopropylsalicylic acid and neutral organophosphorus compounds. *Solvent extraction and Ion Exchange*, **1995**, 13, 1, 27-41.
- Pahlavanpour, B.; Michael, T.; Laurance, T. Simultaneous determination of trace amounts of arsenic antimony and bismuth in herbage by hydride generation and induced coupled plasma atomic emission spectrometry. *Analyst*, **1998**, 106. 467-477.
- Patil, S.K.; Ramakrishna V.V.; Haraprakas. B. Synergistic extraction of metal ions involving mixed adduct formation by  $\beta$ -diketone-neutral donor mixtures. **1981**, 1377-1382.
- Patnaik, P.R. *Biotechnol. Adv.* **1995**, 13. 2. 175-208.
- Reichley-Yinger; Danesi, P.R. Glycine enhanced separation of cobalt (II) and nickel (II) with bis(2,4,4-trimethylpentyl) phosphinic acid (CYANEX 272) by liquid-liquid extraction and supported liquid membranes. *Solv. Extr. And Ion Exch.* **1985**, 3 (1-2), . 49-60.
- Reimann, W.; Yeo, I. Ultrafiltration of agricultural waste waters with organic and inorganic membranes. *Desalination*, **1997**, 109. 263-267.
- Riggs, J.; Smith, B. D. Facilitated transport of small carbohydrates through plasticized cellulose triacetate membranes. Evidence of fixed-site jumping transport mechanism. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119. 2765-2766.
- Robins, R.G. Arsenic Hydrometallurgy en Arsenic Metallurgy fundamentals and Applications, (Reddy, R. G.; Hendrix, J.L.; Queneau, P.B., eds) TMS-AIME, Warrendale: P A. U.S., **1988**, 234.
- Rodríguez de San Miguel, E. Extracción de cationes metálicos de medios concentrados en ácido con membranas líquidas soportadas. Tesis de doctorado en Ciencias Químicas, Facultad de Química, UNAM, **1998**.

- Ruey-Shing Juang, Modelling of the competitive permeation of cobalt and nickel in a di(2-ethyl hexyl) phosphoric acid supported liquid membrane process. *J. of Membr. Sci.* **1993**, 85, 157-166.
- Ruey-Shing Juang; Huey-Lo, Ru. Mass transfer characteristics of a membrane permeation cell and its application to the kinetic studies of solvent extraction. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1994**, 33, 1001-1010.
- Ruey-Shing Juang; Hwai-Luh Chang. A mechanistic study of uphill transport of metal ions through countertransport supported liquid membranes. *Sep. Sci. and Technol.* **1996**, 31, 3, 365-379.
- Robertson F.N., Arsenic in groundwater under oxidizing conditions, South West United States. *Environmental Geochemistry and Health*, **1989**, 11, 171-176.
- Rodríguez Salazar Ma. Teresa de J. Evaluación de metodologías analíticas para la determinación de arsénico en muestras sólidas. Tesis de maestría UNAM, Facultad de Química, **2001**.
- Sato, Y.; Kondo, K.; Fumiuyuki, N. A novel membrane extractor using hollow fibers for separation and enrichment of metal. *J.Chem. Eng. Jpn.* **1990**, 23, 1, 23-29.
- Saito, N., Yamasaki, A. The infrared spectra of tributyl phosphate containing extracted salts. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1963**, 36, 1055.
- Scargill, D.; Alcock, K.; Fletcher, J.M.; Hesford, E.; McKay, H. A. C. *J.Inorg. Nucl. Chem.*, 4, **1957**, 315.
- Schwab, W.; Kehl, R. US Pat. 4,834,951; **1989**.
- Shang Chul Lee. J. Labm. Mangmang Cai, J. T. Davis. Cs<sup>+</sup> and Ba<sup>2+</sup> selective transport by a novel self-assembled isoguanosine ionophere through polymer inclusion and bulk liquid membranes. *J. of Incl. Phenomena and Macrocyclic Chem.* **2001**, 40, 51-57.
- Shibayama, R.; Nagai, T. On application of solvent extraction and chelatin ion-exchange resin for purification of copper electrolytes. *Solvent Extraction*, **1990**, T. Sekine (Editor, 1992, Elsevier Science Publishers, B. V.
- Singh, H.; Vijayalakshmi, R.; Mishra, S.L.; Gupta, C.K. Studies on uranium extraction from phosphoric acid using di-nonyl phenyl phosphoric acid-based synergistic mixtures. *Hydrometallurgy*. **2001**, 59, 69-76.
- Stelmaszck, J. *J. Membr. Sci.* **1983**, 14, 1.

- Stugeron, R. E.; Siu, K.W.M.; Willie, S.N.; Berman, S. Quantification of arsenic species in a river water reference material for trace metals by graphite furnace atomic absorption spectrometry technique. *Analyst*, **1989**, 114, 1393-1396.
- Schow, A. J.; Randall, T. P.; Lamb, J. D. Polymer inclusion membranes containing macrocyclic carriers for use in cation separations. *J. of Membrane Sci.* **1996**, 1111, 291-295.
- Schultz, J. S.; Goddard, J.D.; Suchdeo S. R. Facilitated transport via carrier mediated diffusion in membranes. Part I. Mechanistic aspects, experimental systems and characteristic regimes. *Am. Inst. Chem. Eng. J.*, **1974**, 20, 417.
- Schultz, W.; Navratil, J. Science and technology of tributyl phosphate. VI. CRC Press, **1984**, Boca Raton Fl. USA.
- Sekine, T.; Dyrssen, D. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1967**, 29, 1457, 1481-1489.
- Sugiura, M. Coupled-Ion Transport through a Solvent Polymeric Membrane. *Journal of Colloid and Interface Science*. **1981**, 81, 2, 385-389.
- Sugiura, M.; Kikkawa, M.; *J. Membr. Sci.*, **1989**, 42, 47.
- Sugiura, M. Transport of Lanthanide Ions through Cellulose Triacetate Membranes Containing Hinokitiol and Flavanol as Carriers. *Sep. Sci. Technol.* **1990**, 25, 1189.
- Sugiura, M. *Sep. Sci. Technol.* **1992**, 27, 269.
- Sugiura, M. Effect of Quaternary Ammonium Salts on Carrier-Mediated Transport of Lanthanide Ions through Cellulose Triacetate Membranes. *Sep. Sci. Technol.* **1993**, 28, 1453.
- Szymanowski, J. Kinetics and interfacial phenomena. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **2000**, 18(4), 729-751.
- Tait, B. K.; Mdlalose, K.E.; Taljaard, I. The extraction of some metal ions by LIX 1104 dissolved in toluene. *Hydrometallurgy*, **1995**, 38, 1-6.
- Takiwaga, D. Y. The effect of porous support composition and operation parameters on the performance of supported liquid membranes. *Sep. Sci. Technol.*, **1992**, 27, 3, 325-329.
- Teramoto, M.; Matsuyama, H.; Takaya, H.; Asano, S. Development of spiral type supported liquid-membrane module for separation and concentration of metal ions. *Sep. Sci. and Technol.*, **1987**, 22, 11, 2175-2201.

- Travkin, V. F.; Kravchenko, A. N.; Miroevsky, G. P. Solvent extraction of arsenic and antimony from sulfate solutions using mixtures of phosphorganic extractants. *Tsvetnye Metally*, **1993**, 4, 14.
- Tromp, M.; Burgard, M.; Leroy, M.J.F. Extraction of gold and silver cyanide complexes through supported liquid membranes containing macrocyclic extractants. *J. Membr. Sci.* **1998**, 38, 295.
- Ullman. 4<sup>th</sup> edición, vol. 8, 46-66.
- Vogel, A. *Vogel's Textbook of Quantitative Chemical Analysis*. Longman: England, **1989**.
- Vofsi, D.; Kedem, O.; Bloch, R.; Marian, S. Selective uranyl-nitrate permeation through plasticized poly (vinyl chloride) membranes: correlation of fluxes with complexation rates. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1969**, 31, 2634-2636.
- Walcowiak, W.; Bartsch, R. A.; Kozlowski, C.; Gega, J.; Charewicz, W. A.; Amri-Eljasi, B. Separation and removal of metal ionic species by polymer inclusion membranes. *J. of Radioanal. Nucl. Chem.* **2000**, 246, 3, 643-650.
- Ward, W. J. *Am. Ind. Chem. Eng. J.* **1970**, 16, 405-410.
- Whitney, D. C.; Diamond, R. M. The extraction of acids by basic organic solvent. I. Tributyl phosphate-HClO<sub>4</sub> and tributyl phosphate-HReO<sub>4</sub>. *J. Phys. Chem.*, **1963**, 67, 209.
- Wisniewski, M. Extraction of arsenic from sulphuric acid solutions by Cyanex 923. *Hydrometallurgy*, **1997**, 46, 235-241.
- Yaou, Huei Huang; Chuh-Yung Chen; Jen-Feng Kuo. Permeation of As(III) from hydrochloric acid solutions using an o-xylene supported liquid membrane. *Hydrometallurgy*, **1991**, 27, 7-18.
- Yinming, C.; Fumiyuki, N. Mechanism of membrane extraction of molybdenum(VI) with Cyanex 272. *Huaxue Fanying Gongchn Yu Gongyi*, **1990**, 6, 3, 67-73.
- Zangen M. Some aspects of synergism in solvent extraction-I Uranium. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1963**, 25, 581-594.
- Zha, F.F.; Fane, A. G.; Fell, C.J.D. Effect of surface tension gradients on stability of supported liquid membranes. *J. Membr. Sci.* **1995**, 107, 75-86.

- Zuo, G.; Orecchio, S.; Muhammed, M. "Facilitated transport of gold through a membrane via complexation to thiourea-based reagents". *Sep. Sci. Technol.* **1996**, *31*, 1597.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Determinación de la constante de extracción de ácido sulfúrico en presencia de arsénico.

Los datos que se utilizaron son en presencia de arsénico: DBBP= 1, 1.5, 2, 3.6; %E Su=3.5, 5.5, 6.1, 15; log D Su=-1.44, -1.233, -1.19, -0.754; respectivamente, para sulfúrico 200 g/L.

El archivo utilizado en el programa LETAGROP es el de a continuación:

14,

**Sulfuric extraction DBBP-kerosene**

9,4,

6,1,0,1,6,

4,1,

0.3010,2,1.0,0.016,1,0.0362. donde es H,  $SO_4^{2-}$ , DBBP,  $AsO_4^{3-}$ , fi, D.

0.3010,2,1.5,0.016,1,0.0582,

0.3010,2,2.0,0.016,1,0.0645,

0.3010,2,3.6,0.016,1,0.1760,

7,9,9,6,

1,0,1,0,0,0,0,

1,0,0,1,0,0,0,

1,0,0,0,1,0,0,

1,0,0,0,0,1,0,

1,2,1,1,0,0,0, equilibrio de bisulfato.

3.16,11,1,0,0,1,0, equilibrios de arsenato.

2.88,18,2,0,0,1,0,

4.57,20,3,0,0,1,0,

0.3,1,2,1,1,0,1, especie  $H_2SO_4$ (DBBP)

0,0,0,

8,3,-1,-1,1E-6,-1,1E-6,-1,1E-6,

11,1,1,

3,1,9,0,1,

5,5,5,5,5,5,5,

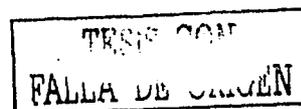
13,15,2,-1

el cual da la siguiente información:

LOG K 9 = .3205 +- .1214

U= 0.170001E-01

SIGY= 0.07528



Ahora, si se considera además la especie  $H_3AsO_4(H_2SO_4)$ (DBBP) se tiene el siguiente archivo:

14,

**Sulfuric extraction DBBP-kerosene**

9,4,

6,1,0,1,6,

4,1,

0.3010,2,1.0,0.016,1,0.0362,

0.3010,2,1.5,0.016,1,0.0582,

0.3010,2,2.0,0.016,1,0.0645,

0.3010,2,3.6,0.016,1,0.1760,

7,10,10,6,

1,0,1,0,0,0,0,

1,0,0,1,0,0,0,

1,0,0,0,1,0,0,

1,0,0,0,0,1,0,

1,2,1,1,0,0,0,

3.16,11,1,0,0,1,0,

2.88,18,2,0,0,1,0,

4.57,20,3,0,0,1,0,

0.2,1,2,1,1,0,1,

especie  $H_2SO_4$ (DBBP)

0.1,21,5,1,1,1,1,

especie  $H_3AsO_4(H_2SO_4)$ (DBBP)

0,0,0,

8,3,-,1,-,1,1E-6,-,1,1E-6,-,1,1E-6,

11,1,1,

3,1,10,0.1,

5,5,5,5,5,5,5,

13,15,2,-1

el cual genera los siguientes resultados:

LOG K10 = 21.2616 MAX= 22.7111

U= 0.175589E-01

SIGY= 0.07785

Estos son los dos datos de menor U y s de la variación sistemática de las especies, para sulfúrico la 1.1., 1.2, 1.3, 1.4, 1.5 (donde la primer cifra es sulfúrico y la segunda

TESE CON  
FALLA DE ORIGEN

DBBP) y con arsénico la 1.1.1, 1.2.1, 1.3.1 (donde la primera es arsénico, la segunda sulfúrico y la tercera DBBP) y combinaciones. Por lo que las especies que se tienen son:  $H_2SO_4$ (DBBP) y  $H_3AsO_4(H_2SO_4)$ (DBBP).

Determinación de la constante de extracción de arsénico con DBBP.

En este estudio se consideraron tres concentraciones de ácido sulfúrico, 160, 220 y 240 g/L. Los archivos de entrada y datos de salida son los siguientes:

*Para sulfúrico 220 g/L:*

14,

**Arsenic extraction DBBP-kerosene 220 g/L**

9,4,

6,1,0,1,6,

5,1,

0.3424,0.0162,0.5,2.2,1,0.05248,

0.3424,0.0162,1.0,2.2,1,0.1905,

0.3424,0.0162,1.5,2.2,1,0.4168,

0.3424,0.0162,2.0,2.2,1,0.6025,

0.3424,0.0162,3.6,2.2,1,2.7164,

7,10,10,6,

1,0,1,0,0,0,0,

1,0,0,1,0,0,0,

1,0,0,0,1,0,0,

1,0,0,0,0,1,0,

1,2,1,0,0,1,0,

3.16,11,1,1,0,0,0,

2.88,18,2,1,0,0,0,

4.57,20,3,1,0,0,0,

0.81,20,3,1,2,0,1,

especie  $H_3AsO_4$ (DBBP)<sub>2</sub>

0.29,21,5,1,1,1,1,

especie  $H_3AsO_4(H_2SO_4)$ (DBBP)

0,0,0,

8,3,-1,-1,1E-6,-1,1E-6,-1,1E-6,

11,1,1,

3,2,9,0.1,10,0.1,

5,5,5,5,5,5,5,

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

13,15,2,-1

de este archivo se generan los datos:

LOG K 9 = 19.9101 +- .1536

LOG K 10 = 20.1361 MAX= 20.8611

U= .115696E-01

SIGY= .06210

**Para sulfúrico 160 g/L:**

14,

**Arsenic extraction DBBP-kerosene 160 g/L**

9,4,

6,1,0,1.6,

4,1,

0.204,0.0162,0.5,1.6,1,0.0525,

0.204,0.0162,1.0,1.6,1,0.2041,

0.204,0.0162,1.5,1.6,1,0.2818,

0.204,0.0162,3.6,1.6,1,2.999,

7,10,10,6,

1,0,1,0,0,0,0,

1,0,0,1,0,0,0,

1,0,0,0,1,0,0,

1,0,0,0,0,1,0,

1,2,1,0,0,1,0,

3.16,11,1,1,0,0,0,

2.88,18,2,1,0,0,0,

4.57,20,3,1,0,0,0,

0.8,20,3,1,2,0,1,

especie  $H_3AsO_4(DBBP)_2$

0.13,21,5,1,1,1,1,

especie  $H_3AsO_4(H_2SO_4)(DBBP)$

0,0,0,

8,3,-1,-1,1E-6,-1,1E-6,-1,1E-6,

11,1,1,

3,2,9,0,1,10,0,1,

5,5,5,5,5,5,

13,15,2,-1

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

el cual genera los datos:

LOG K 9 = 19.9200 MAX= 20.2371

LOG K10 = 20.2400 MAX= 21.5208

U= .416755E-01

SIGY= .14499

*Para sulfúrico 240 g/L:*

14,

**Arsenic extraction DBBP-kerosene sulfuric 240 g/L**

9,4,

6,1,0,1,6,

4,1,

0.3802,0.0162,0.5,2.4,1,0.0631,

0.3802,0.0162,1.0,2.4,1,0.1479,

0.3802,0.0162,1.5,2.4,1,0.4467,

0.3802,0.0162,3.6,2.4,1,2.1727,

7,10,10,6,

1,0,1,0,0,0,0,

1,0,0,1,0,0,0,

1,0,0,0,1,0,0,

1,0,0,0,0,1,0,

1,2,1,0,0,1,0,

3.16,11,1,1,0,0,0,

2.88,18,2,1,0,0,0,

4.57,20,3,1,0,0,0,

0.8,20,3,1,2,0,1,

especie  $H_3AsO_4(DBBP)_2$

0.13,21,5,1,1,1,1,

especie  $H_3AsO_4(H_2SO_4)(DBBP)$

0,0,0,

8,3,1,-1,1E-6,-1,1E-6,-1,1E-6,

11,1,1,

3,2,9,0.1,10,0.1,

5,5,5,5,5,5,5,

13,15,2,-1

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

y los datos de salida son:

LOG K 9 = 19.8429 MAX= 20.0562

LOG K10 = 20.5031 MAX= 21.0384

U= 0.163544E-01

SIGY= 0.09043

Este conjunto de especies son los de menor U y s para los tres medios de ácido sulfúrico estudiados. Se concluye que las especies de arsénico que existen son:

especie  $H_3AsO_4(DBBP)_2$  y  $H_3AsO_4(H_2SO_4)(DBBP)$ .

Y de sulfúrico:

$H_2SO_4(DBBP)$  y  $H_3AsO_4(H_2SO_4)(DBBP)$ .

Para observar el predominio de especies de arsénico en función de la concentración de ácido sulfúrico, se utilizó el siguiente programa en medusa para  $As=0.02$  M y  $DBBP=3M$ :

4, 7, 1, 0 /MEDUSA, t= 25 C, p= 1

H+

AsO4 3-

HSO4 -

DBBP

H2AsO4- , 18.459 2 1 0 0

H3AsO4 , 20.659 3 1 0 0

HAsO4 2- , 11.499 1 1 0 0

SO4 2- , -1.988 -1 0 1 0

OH- , -14.0 -1 0 0 0

H3AsO4(DBBP)2 , 19.84 3 1 0 2

H3AsO4H2SO4(DBBP) , 18.13 4 1 1 1

As2O5(c) , 13.898 6 2 0 0

LC, -9.0, 1.0, HSO4 -,

TV, 2.0 0.0

T, 0.02

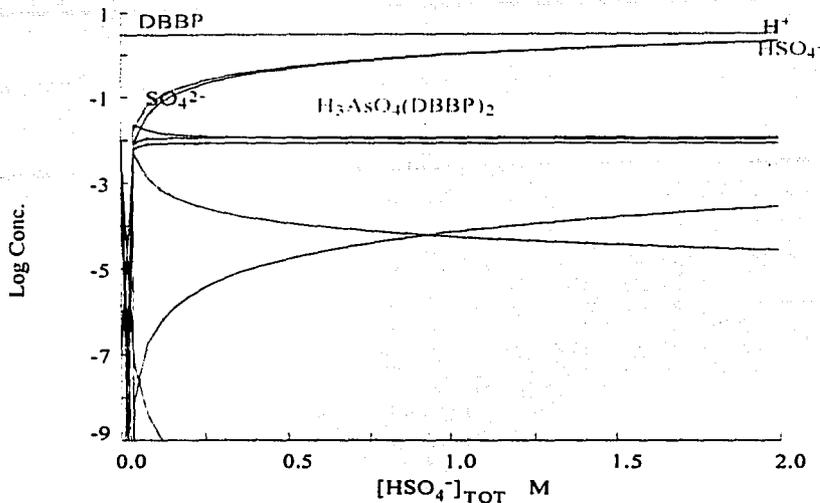
TV, 2.0 0.0

T, 3.0

El cual genera el siguiente diagrama:

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

$[\text{DBBP}]_{\text{TOT}} = 3.00 \text{ M}$   
 $[\text{AsO}_4^{3-}]_{\text{TOT}} = 20.00 \text{ mM}$



Como se observa, la especie de arsénico que realmente predomina en todo el rango de concentración de ácido sulfúrico es la que forma el arsénico con dos moléculas de DBBP.

Determinación de la constante de extracción de arsénico con DBBP y D2EHPA.

En este caso se hicieron los estudios a diferentes concentraciones de la mezcla y de ácido sulfúrico. Por la limitante en el número de especies que pueden manejarse en LETAGROP, no fueron introducidos valores de los equilibrios de formación de las especies mixtas arsénico.sulfúrico.DBBP, pero se introdujeron los valores de las constantes condicionales del equilibrio de extracción de arsénico con DBBP, las cuales no variaron demasiado de las que fueron obtenidas al considerar a las especies de sulfúrico, como se notará a continuación:

14,

**Arsenic extraction DBBP-kerosene 220 g/L sulfuric**

9,4,

6,1,0,1,6,

5,1,

TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN

0.3424,0.0162,0.5,2.2,1,0.05248,  
 0.3424,0.0162,1.0,2.2,1,0.1905,  
 0.3424,0.0162,1.5,2.2,1,0.4168,  
 0.3424,0.0162,2.0,2.2,1,0.6025,  
 0.3424,0.0162,3.6,2.2,1,2.7164,  
 7,9,9,6,  
 1,0,1,0,0,0,0,  
 1,0,0,1,0,0,0,  
 1,0,0,0,1,0,0,  
 1,0,0,0,0,1,0,  
 1,2,1,0,0,1,0,  
 3.16,11,1,1,0,0,0,  
 2.88,18,2,1,0,0,0,  
 4.57,20,3,1,0,0,0,  
 0.81,20,3,1,2,0,1,  
 0,0,0,  
 8,3,-1,-1,1E-6,-1,1E-6,-1,1E-6,  
 11,1,1,  
 3,1,9,0.1,  
 5,5,5,5,5,5,5,  
 13,15,2,-1

únicamente especie  $H_3AsO_4(DBBP)_2$

con los siguientes datos de salida:

LOG K 9 = 19.9399 +- .0784

U= 0.134732E-01

SIGY= 0.05804

Que son muy similares a los obtenidos en el caso estudiado con 2 especies (ver determinación de constante de extracción de arsénico con DBBP a 220 g/L sulfúrico).

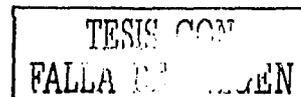
Los archivos de entrada para cada una de las concentraciones de sulfúrico en el estudio de variación de la concentración de D2EHPA y DBBP son:

**Sulfúrico 220 g/L:**

14,

Arsenic extraction DBBP-D2EHPA-kerosene 220 g/L sulfuric

9,4,



6,4,0,1,6,

5,1,

0.3424,0.0162,0.5,0,1,0.05248,

donde es H,  $\text{AsO}_4^{3-}$ , DBBP, A-, fi, D.

0.3424,0.0162,1.0,0,1,0.1905,

0.3424,0.0162,1.5,0,1,0.4168,

BLOQUE 1, 0 M D2EHPA

0.3424,0.0162,2.0,0,1,0.6025,

0.3424,0.0162,3.6,0,1,2.7164,

4,2,

0.3424,0.0162,0.5,0.2,1,0.1412,

BLOQUE 2, 0.2 M D2EHPA

0.3424,0.0162,1.0,0.2,1,0.3090,

0.3424,0.0162,1.5,0.2,1,0.5754,

0.3424,0.0162,2.0,0.2,1,0.7413,

4,3,

0.3424,0.0162,0.5,0.5,1,0.1174,

BLOQUE 3, 0.5 M D2EHPA

0.3424,0.0162,1.0,0.5,1,0.3801,

0.3424,0.0162,1.5,0.5,1,0.6607,

0.3424,0.0162,2.0,0.5,1,0.8709,

4,4,

0.3424,0.0162,0.5,0.8,1,0.1148,

BLOQUE 4, 0.8 M D2EHPA

0.3424,0.0162,1.0,0.8,1,0.3715,

0.3424,0.0162,1.5,0.8,1,0.7244,

0.3424,0.0162,2.0,0.8,1,0.9772,

7,10,10,6,

1,0,1,0,0,0,0,

1,0,0,1,0,0,0,

1,0,0,0,1,0,0,

1,0,0,0,0,1,0,

3.16,11,1,1,0,0,0,

equilibrios de acidez del arsenato

2.88,18,2,1,0,0,0,

4.57,20,3,1,0,0,0,

0.1,18,2,0,0,2,1,

constante de dimerización del D2EHPA

0.85,20,3,1,2,0,1,

complejo  $\text{H}_3\text{AsO}_4(\text{DBBP})_2$

0.15,30,4,1,1,1,1,

complejo  $\text{H}_3\text{AsO}_4(\text{DBBP})(\text{D2EHPA})$

0,0,0,

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

8,3,-1,-1,1E-6,-1,1E-6,-1,1E-6,

11,1,4,

3,1,10,0.1,

5,5,5,5,5,5,5,

13,15,2,-1

y los datos de salida son:

LOG K10 = 28.6510 +- .1384

U= 0.774989E-01

SIGY= 0.06960

Del equilibrio de mejor ajuste considerando en bloque todos los datos de distribución a 220 g/L de sulfúrico y DBBP, D2EHPA variable.

*Sulfúrico 200 g/L:*

Se tiene la misma secuencia de datos que en el caso anterior.

14,

**Arsenic extraction DBBP-D2EHPA-kerosene 200 g/L Sulfuric**

9,4,

6,4,0,1,6,

4,1,

0.3010,0.0162,0.5,0,1,0.0158,

0.3010,0.0162,1.0,0,1,0.10715,

0.3010,0.0162,1.5,0,1,0.33113,

0.3010,0.0162,2.0,0,1,0.4677,

4,2,

0.3010,0.0162,0.5,0.2,1,0.08709,

0.3010,0.0162,1.0,0.2,1,0.25703,

0.3010,0.0162,1.5,0.2,1,0.46773,

0.3010,0.0162,2.0,0.2,1,0.61659,

4,3,

0.3010,0.0162,0.5,0.5,1,0.07943,

0.3010,0.0162,1.0,0.5,1,0.28840,

0.3010,0.0162,1.5,0.5,1,0.5495,

0.3010,0.0162,2.0,0.5,1,0.8709,

4,4,

0.3010,0.0162,0.5,0.8,1,0.07762,

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

0.3010,0.0162,1.0,0.8,1,0.31623,

0.3010,0.0162,1.5,0.8,1,0.5888,

0.3010,0.0162,2.0,0.8,1,0.8709,

7,10,10,6,

1,0,1,0,0,0,0,

1,0,0,1,0,0,0,

1,0,0,0,1,0,0,

1,0,0,0,0,1,0,

3.16,11,1,1,0,0,0,

2.88,18,2,1,0,0,0,

4.57,20,3,1,0,0,0,

0.1,18,2,0,0,2,1,

0.85,20,3,1,2,0,1,

0.22,30,4,1,1,1,1,

0,0,0,

8,3,-,1,-,1,1E-6,-,1,1E-6,-,1,1E-6,

11,1,4,

3,1,10,0,1,

5,5,5,5,5,5,5,

13,15,2,-1

y los datos de salida son:

LOG K10 = 28.3535 MAX= 28.6634

U= .359304E+00

SIGY= .15477

**Sulfúrico 160 g/L:**

14,

Arsenic extraction DBBP-D2EHPA-kerosene 160 Sulfuric

9,4,

6,4,0,1,6,

3,1,

0.2041,0.0162,0.5,0,1,0.02630,

0.2041,0.0162,1.0,0,1,0.2041,

0.2041,0.0162,1.5,0,1,0.2818,

4,2,

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

0.2041,0.0162,0.5,0.2,1,0.1122,  
 0.2041,0.0162,1.0,0.2,1,0.2454,  
 0.2041,0.0162,1.5,0.2,1,0.4677,  
 0.2041,0.0162,2.0,0.2,1,0.5370,  
 3,3,  
 0.2041,0.0162,0.5,0.5,1,0.07413,  
 0.2041,0.0162,1.0,0.5,1,0.2951,  
 0.2041,0.0162,1.5,0.5,1,0.5448,  
 4,4,  
 0.2041,0.0162,0.5,0.8,1,0.09932,  
 0.2041,0.0162,1.0,0.8,1,0.2238,  
 0.2041,0.0162,1.5,0.8,1,0.5370,  
 0.2041,0.0162,2.0,0.8,1,0.7413,  
 7,10,10,6,  
 1,0,1,0,0,0,0,  
 1,0,0,1,0,0,0,  
 1,0,0,0,1,0,0,  
 1,0,0,0,0,1,0,  
 3.16,11,1,1,0,0,0,  
 2.88,18,2,1,0,0,0,  
 4.57,20,3,1,0,0,0,  
 0.1,18,2,0,0,2,1,  
 0.85,20,3,1,2,0,1,  
 0.22,30,4,1,1,1,1,  
 0,0,0,  
 8,3,-1,-1,1E-6,-1,1E-6,-1,1E-6,  
 11,1,4,  
 3,1,10,0.1,  
 5,5,5,5,5,5,5,  
 13,15,2,-1

y los datos de salida son:

LOG K10 = 28.3490 MAX= 28.6097

U= .191643E+00

SIGY= .12142

TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN

En todos los casos analizados por bloque se presenta la especie  $H_3AsO_4(DBBP)(D2EHPA)$  como la de menor U.

Al realizar el diagrama de predominio de especies, se consideran todas las especies que pueden existir en la fase orgánica:  $H_3AsO_4(DBBP)(D2EHPA)$ ,  $H_3AsO_4(DBBP)_2$ ,  $H_2SO_4(DBBP)$  y  $H_3AsO_4(H_2SO_4)(DBBP)$ . Y utilice el siguiente archivo en medusa:

5, 9, 1, 0 /HYDRA, t=25 C, p=1 bar

H+

AsO4 3-

A-

DBBP

SO4 2-

$H_3AsO_4(DBBP)_2$ , 19.91 3 1 0 2 0  
 $H_2AsO_4^-$ , 18.459 2 1 0 0 0  
 $H_3AsO_4$ , 20.659 3 1 0 0 0  
 $HAsO_4^{2-}$ , 11.499 1 1 0 0 0  
 $HSO_4^-$ , 1.988 1 0 0 0 1  
 $OH^-$ , -14.0 -1 0 0 0 0  
 $H_2A_2$ , 17.00 2 0 2 0 0  
 $H_2SO_4DBBP$ , 0.3205 2 0 0 1 1  
 $H_3AsO_4DBBP(HA)$ , 28.65 4 1 1 1 0  
 $As_2O_5(c)$ , 13.898 6 2 0 0 0

LC, -9.0, 1.0, A-,

T, 2.0

T, 0.016

TV, 0.0 0.8

T, 2.0

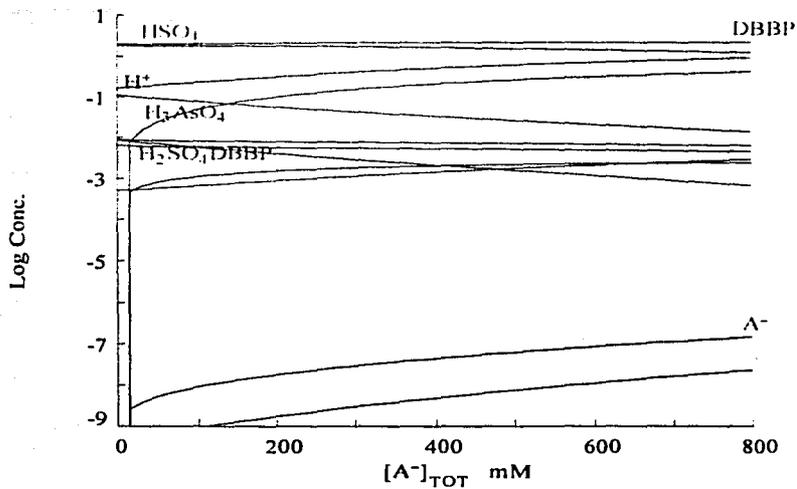
T, 2.0

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

El diagrama obtenido es el que se muestra a continuación. Como se observa, la especie orgánica más importante es el complejo formado entre el sulfúrico y el DBBP. Sin embargo a medida que se va incrementando la concentración de D2EHPA, se va favoreciendo la formación de la especie mixta entre el arsénico, DBBP y D2EHPA y la especie dimérica del D2EHPA ( $H_2A_2$ ).

$[\text{AsO}_4^{3-}]_{\text{TOT}} = 16.00 \text{ mM}$   
 $[\text{H}^+]_{\text{TOT}} = 2.00 \text{ M}$

$[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{TOT}} = 2.00 \text{ M}$   
 $[\text{DBBP}]_{\text{TOT}} = 2.00 \text{ M}$



Con el archivo de salida, se generaron las curvas teóricas de distribución de arsénico a diferentes concentraciones de D2EHPA mediante la sumatoria de todas las especies de arsénico en fase acuosa y en fase orgánica.

TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN

PROGRAMAS UTILIZADOS PARA EL CALCULO DE LOS PERFILES DE CONCENTRACIÓN DE LAS ESPECIES QUÍMICAS EN MATLAB.

1) ÁCIDO SULFÚRICO.

```

clear all
global Kex kf kb delta
global fi lamda1 lamda2
global L M dt tsimul
global CAo CBo
L=0.1103; % longitud de la celda de extraccion, [m]
delta=1e-05; % mitad del espesor de la membrana, [m]
DA=1e-3; % coeficiente de difusion, [m2/s]
Kex=0.0389; % constante de extraccion, [-]
kb=3e-10; % constante cinetica de reccion inversa, 1.3 e-8 [m/s]
kf=Kex*kb; % constante cinetica de reaccion directa, [m4/mol/s]
M=400; % numero de puntos en la malla de discretizacion espacial (400)
tsimul=6; % tiempo total de simulacion, [hr]
tsimul=tsimul*3600; % tiempo total de simulacion, [s]
dx=delta/(M-1); % malla espacial, [m]
%dt=0.5*dx^2; % paso de tiempo, [s]
dt=60; % paso de tiempo, [s]
fi=DA*dt/dx^2;
lamda1=2*dt*kf/dx; lamda2=2*dt*kb/dx;
gamma1=dt*kf/L; gamma2=dt*kb/L;
CAo=11980; CBo=2000; % concentraciones iniciales de extractante y metal, respectivamente, [mol/m3]
beta=Kex*CBo;
for j=1:M
    CAi(j)=CAo;
end
CB(1)=CBo;
i=1;
%CONSTRUCCION DE MATRIZ DE COEFICIENTES PARA RESOLVER SISTEMA LINEAL %%%%
A(1)=0;
B(1)=-(1+2*fi);
D(1)=2*fi;
for j=2:M-1
    A(j)=fi;
    B(j)=-(1+2*fi);
    D(j)=fi;
end
A(M)=2*fi;
B(M)=-(1+2*fi);
D(M)=0;
tiempo=0;
lhs=L*CBo
while tiempo<tsimul
    E(1)=-CAi(1);
    for j=2:M-1
        E(j)=-CAi(j);
    end
    E(M)=-((1-(lamda1*CB(i)+lamda2))*CAi(M)-lamda2*CAo);
%CALCULO DEL PERFIL DE CONCENTRACION DE EXTRACTANTE A TRAVES DE LA
MEMBRANA%
P(1)=-D(1)/B(1);
Q(1)=E(1)/B(1);
for k=2:M

```

TEMA 10  
FALLA DE ORIGEN

```

P(k)=-D(k)/(B(k)+A(k)*P(k-1));
Q(k)=(E(k)-A(k)*Q(k-1))/(B(k)+A(k)*P(k-1));
end
CA(M)=Q(M);
for k=1:M-1
    CA(M-k)=P(M-k)*CA(M-k+1)+Q(M-k);
end

%CALCULO DE LA CONCENTRACION DE METAL EN EL SENO DE LA SOLUCION DE
ALIMENTACIÓN. %
CB(i+1)=(1-gamma1*CAi(M))*CB(i)+gamma2*(CAo-CAi(M));
tiempo=tiempo-dt;
i=i+1;
end
CAav=(sum(CA)-0.5*(CA(1)+CA(M)))/M
rhs=2*delta*(CAo-CAav)+L*CB(i)
lhs
t=(dt/3600)*[0:i-1];
tex=[0 1 3 4 5 6];
CBex=[1 0.8409 0.7272 0.6454 0.5909 0.5];
plot(t,'CB'/CBo,'r-',tex',CBex,'bo'),title('Perfil de concentración de ácido sulfúrico en fase acuosa')
xlabel('tiempo,[hr]'),ylabel('CB/CBo,[-]')
figure(2)
x=1000*dx*[0:M-1];
plot(x,'CA'/CAo,'r-'),title('Perfil de concentración de extractante en la membrana')
xlabel('x, [mm]'),ylabel('CA/CAo,[-]')

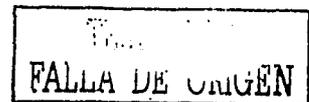
```

## 2) ARSÉNICO.

```

clear all
global Kex kf kb delta
global fi lamda1 lamda2
global L M dt tsimul
global CAo CBo
L=0.1103; % longitud de la celda de extraccion, [m]
delta=4e-06; % espesor de la membrana, [m]
DA=1e-12; % coeficiente de difusion, [m2/s]
Kex=2.88; % constante de extraccion, [-]
kb=1.1e-14; % constante cinetica de reccion inversa, [m/s]
kf=Kex*kb; % constante cinetica de reaccion directa, [m6/mol2s]
M=400; % numero de puntos en la malla de discretizacion espacial
tsimul=6; % tiempo total de simulacion, [hr]
tsimul=tsimul*3600; % tiempo total de simulacion, [s]
dx=delta/(M-1); % malla espacial, [m]
%dt=0.5*dx^2; % paso de tiempo, [s]
dt=60; % paso de tiempo, [s]
fi=DA*dt/dx^2;
lamda1=2*dt*kf/dx;lamda2=2*dt*kb/dx;
gamma1=dt*kf/L;gamma2=dt*kb/L;
CAo=11980;CBo=16.2; % concentraciones iniciales de extractante y metal, respectivamente, [mol/m3]
beta=Kex*CBo;
alfa=kb*CAo*delta^2/(DA*L*CBo);
for j=1:M
    CAi(j)=CAo;
end
CB(1)=CBo;
i=1

```



%CONSTRUCCION DE MATRIZ DE COEFICIENTES PARA RESOLVER EL SISTEMA LINEAL

```

A(1)=0;
B(1)=-(1+2*fi);
D(1)=2*fi;
for j=2:M-1
    A(j)=fi;
    B(j)=-(1+2*fi);
    D(j)=fi;
end
A(M)=2*fi;
B(M)=-(1+2*fi);
D(M)=0;
tiempo=0;
lhs=L*CB0
while tiempo<tsimul
    E(1)=-CAi(1);
    for j=2:M-1
        E(j)=-CAi(j);
    end
    E(M)=-((1-(0.5*lamda1*CB(i)*CAi(M)+lamda2*0.25))*CAi(M)-lamda2*CAo*0.25);

```

%CALCULO DEL PERFIL DE CONCENTRACION DE EXTRACTANTE A TRAVES DE LA MEMBRANA%

```

P(1)=-D(1)/B(1);
Q(1)=E(1)/B(1);
for k=2:M
    P(k)=-D(k)/(B(k)+A(k)*P(k-1));    Q(k)=(E(k)-A(k)*Q(k-1))/(B(k)+A(k)*P(k-1));
end
CA(M)=Q(M);
for k=1:M-1
    CA(M-k)=P(M-k)*CA(M-k+1)+Q(M-k);
end
%CAav=(sum(CA)-0.5*(CA(1)+CA(M)))/M
%rhs=delta*(CAo-CAav)+L*CB(i)
%lhs

```

%CALCULO DE LA CONCENTRACION DE METAL EN EL SENO DE LA SOLUCION DE ALIMENTACIÓN%

```

CB(i+1)=(1-gamma1*CAi(M)^2)*CB(i)+0.5*gamma2*(CAo-CAi(M));
tiempo=tiempo+dt;
i=i+1;
end
CAav=(sum(CA)-0.5*(CA(1)+CA(M)))/M
P=-230.25*(log(CB(i)/CB0))/tsimul%cm/s
rhs=delta*(CAo-CAav)+L*CB(i)
lhs
t=(dt/3600)*[0:i-1];
tex=[0 2 3 4 6];
CBex=[1 0.7176 0.6245 0.5705 0.5215];
plot(t,'CB/CBo','r-',tex,'CBex','bo'),title('Perfil de concentración de arsénico en fase acuosa')
xlabel('tiempo,[hr]'),ylabel('CB/CBo,[-]')
figure(2)
x=1000*dx*[0:M-1];
plot(x,'CA/CAo','r-'),title('Perfil de concentración de extractante en la membrana')
xlabel('x, [mm]'),ylabel('CA/CAo,[-]')

```

