

00550



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRIA Y DOCTORADO
EN CIENCIAS QUIMICAS

CONTRIBUCION AL ESTUDIO DEL TRANSPORTE
DEL TITANIO (IV) EN MEMBRANAS Y SOPORTES
POLIMERICOS USANDO COMPUESTOS FOSFORADOS

T E S I S
PARA OPTAR POR EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS
P R E S E N T A

Q. JUAN PABLO SANCHEZ GUERRERO

TUTORA:

DRA. JOSEFINA DE GYVES MARCINIAK



MEXICO, D. F.

2004



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

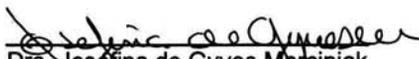
JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE: Dr. José Luz González Chávez
VOCAL: Dra. Aurora Armienta Hernández
SECRETARIO: Dra. Alma L. Revilla Vázquez
PRIMER SUPLENTE: Dra. Patricia Guadarrama Acosta
SEGUNDO SUPLENTE: Dr. Javier Guzmán Pantoja

Lugar donde se desarrolló el trabajo:

Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química, División de Estudios de Posgrado, Departamento de Química Analítica, Laboratorio de Métodos de Separación Inorgánicos.

TUTORA:


Dra. Josefina de Gyves Marciniak

SUSTENTANTE:


Q. Juan Pablo Sánchez Guerrero

AGRADECIMIENTOS

Agradezco sinceramente a las siguientes personas e instituciones que representan el apoyo me que brindaron para la realización del presente trabajo:

Dra. Josefina de Gyves Marciniak, Responsable del Laboratorio de Métodos de Separación Inorgánicos, DEP, Facultad de Química de la UNAM.

Ing. Arquímedes Estrada Martínez, Ejecutivo de la Competencia de Química Aplicada del Instituto Mexicano del Petróleo.

M. en C. Jesús Marín Cruz, Jefe del Proyecto D.00142: Estudio y desarrollo de membranas poliméricas para el transporte de materia con aplicación en la industria del petróleo, Coordinación del Programa de Investigación en Ingeniería Molecular, Instituto Mexicano del Petróleo.

RESUMEN

En el presente trabajo se estudia el transporte del titanio(IV) a través de membranas poliméricas de inclusión en el sistema de separación de celda de doble compartimiento, utilizando como soporte polimérico triacetato de celulosa (TAC) y como extractantes organofosforados DEHPA (ácido di-2-etilhexil fosfórico), de tipo ácido, y DBBP (butilfosfonato de dibutilo), neutro.

En las membranas con DEHPA no se observa un transporte significativo en medio de alimentación clorhídrico de baja acidez, utilizando medios ácidos y complejantes de recuperación. El dopaje de las membranas con titanio(IV) no mejora el transporte del metal.

Se estudió el transporte en membranas con DBBP en medio ácido clorhídrico de alimentación y en presencia de cloruros en la solución de recuperación. El titanio(IV) presenta un transporte de tipo pasivo. La composición óptima de la membrana fue de 0.02g de TAC y 0.04g de DBBP.

El TBP (fosfato de tri-n-butilo), extractante neutro, produce la misma eficiencia de transporte que el DBBP. La combinación del DBBP con TBP y DEHPA no produce una sinergia favorable.

El sistema de alimentación/recuperación $\text{HNO}_3 / \text{NO}_3^-$ (5 M / 1 M) origina la misma eficiencia de transporte que el sistema HCl / Cl^- a las mismas concentraciones, mientras que la combinación $\text{H}_2\text{SO}_4 / \text{SO}_4^{2-}$ la abate. La presencia de aniones diferentes en la solución de recuperación con una alimentación constituida por HCl no produce efectos favorables.

Se caracterizó el sistema de transporte considerando como variables las concentraciones de HCl y Cl^- en alimentación y de Cl^- en recuperación. Los perfiles de transporte obtenidos son similares a los perfiles de extracción por disolvente reportados en la literatura.

Bajo las condiciones de estudio, las membranas TAC-DBBP no resultaron selectivas.

Como extensión del presente estudio se utilizó un soporte polimérico a base de silsesquioxano empleando DEHPA como extractante en medio clorhídrico de baja acidez. La extracción del 60% de la concentración inicial se considera como un resultado alentador y se propone como una alternativa viable al empleo de las membranas poliméricas.

PREFACIO

El trabajo que se presenta contiene en el primer capítulo una introducción en la cual se exponen los elementos que actualmente hacen del titanio un metal estratégico y que han originado su desarrollo industrial, sus principales usos, fuentes naturales y fuentes secundarias de interés, los procesos industriales de obtención, incluyendo algunas generalidades acerca de la química del metal.

El segundo capítulo comprende los fundamentos teóricos, la descripción del sistema de transporte, la naturaleza y constitución de las membranas utilizadas y el tipo de transporte a través de las mismas. Contiene además una breve descripción de los soportes organosilanos, familia a la cual pertenece el soporte que aquí se utiliza.

Se presenta en el capítulo III una revisión de la bibliografía disponible acerca de la separación del titanio a partir de la extracción por disolvente y por membranas, y los trabajos que tocan el problema de la especiación del metal en tales sistemas.

En el capítulo IV se expone la parte experimental, empezando por la descripción del método de medición y la descripción del sistema de prueba. Se presentan en el primer apartado los resultados de la experimentación utilizando membranas con un extractante ácido (DEHPA) y en el segundo con un extractante neutro (DBBP), incluyendo la discusión de los mismos. En un tercer apartado se presenta la caracterización del sistema empleando membranas con DBBP y los medios de alimentación HCl / Cl^- y de recuperación Cl^- .

Finalmente se presentan las conclusiones generales y las perspectivas del trabajo.

OBJETIVOS

Los objetivos del presente trabajo son los siguientes:

Objetivo general

Contribuir al estudio de la separación del titanio utilizando membranas y soportes poliméricos, como una alternativa a los procesos de extracción por disolvente.

Objetivos específicos

- Investigar la posibilidad del transporte del titanio (IV) utilizando membranas poliméricas de inclusión con extractantes organofosforados.
- Estudiar el transporte del metal utilizando un extractante ácido y uno neutro.
- Encontrar las mejores condiciones del sistema para el transporte en medio ácido utilizando el mejor extractante.
- Caracterizar el sistema a partir de la variación de los medios de alimentación y recuperación.
- Complementar el estudio con la participación de un soporte polimérico derivado de un silsesquioxano, con la inclusión de un extractante organofosforado.

CONTENIDO

RESUMEN	p. i
PREFACIO	ii
OBJETIVOS	iii
CONTENIDO	iv
Índice de tablas y figuras.....	vi

I. INTRODUCCIÓN

1. Antecedentes.....	1
2. Fuentes naturales del titanio.....	2
3. Fuentes secundarias.....	3
4. Procesos de obtención del TiO ₂ y titanio metálico.....	3
4.1 Proceso vía sulfatos.....	4
4.2 Proceso por cloración.....	4
5. Química del Titanio.....	6
5.1 Comportamiento en solución acuosa.....	7

II. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

1. Membranas.....	10
1.1 Descripción del sistema.....	10
1.2 Estructura de las membranas.....	11
1.3 Tipos de membranas.....	12
1.4 Tipos de transporte.....	16
1.5 Extractantes.....	20
DEHPA.....	20
DBBP.....	21
2. Soportes inorgánicos.....	22

III. MÉTODOS DE SEPARACIÓN DEL TITANIO

1 Extracción por disolvente.....	25
1.1 Medio ácido perclórico.....	26
1.2 Medio ácido sulfúrico.....	27
1.3 Medio ácido clorhídrico.....	29
1.4 Medio ácido sulfúrico y clorhídrico.....	34
1.5 Medio ácido nítrico.....	35
2. Influencia de la especiación del Ti(IV) en medio HCl.....	37
2.1 Diagrama de distribución del titanio.....	37
2.2 Isotherma de extracción.....	39
3. Separación por membranas.....	41
3.1 Transporte en membranas líquidas soportadas (SLM).....	42
3.2 Transporte en membranas líquidas híbridas (HLM).....	43

IV. PARTE EXPERIMENTAL

1. Equipos.....	45
2. Reactivos.....	45
3. Método de medición.....	46
3.1 Método colorimétrico.....	46
4. Sistema de experimentación.....	48
4.1 Preparación de las membranas.....	48
5. Resultados y discusión.....	49
5.1 Experimentos con extractantes ácidos.....	49
Discusión.....	51
5.2 Experimentos con extractantes neutros.....	54
Optimización de las membranas con DBBP.....	55
Efecto osmótico.....	57
Transporte del ácido.....	57
5.3 Ensayos preliminares de caracterización del transporte con membranas TAC-DBBP.....	57
Variación de las condiciones de transporte.....	57
Experimentos con celdas de triple compartimiento.....	60
Experimentos de extracción por disolvente.....	63
5.4 Caracterización del sistema con membranas TAC-DBBP en medios acuosos HCl / Cl ⁻	64
Influencia de los medios acuosos.....	64
5.5 Experimentos con un soporte polimérico.....	69

V. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

1. Extractantes ácidos.....	71
2. Extractantes neutros.....	71
2.1 Caracterización del sistema de transporte con membranas TAC-DBBP en medio HCl / Cl ⁻	72
3. Soporte polimérico.....	73
4. Perspectivas.....	73
REFERENCIAS.....	74
Abreviaturas.....	80
Tabla de estructuras.....	81

ÍNDICE DE TABLAS Y FIGURAS

TABLAS

	pág.
I.1 Composición de Ilmenita y rutilo provenientes de Australia.....	2
IV.1 Experimentos en medio de alimentación HCl 0.06 M, con membranas TAC-DEHPA-TEHP.....	50
IV.2 Experimentos en medio de alimentación HCl 0.06 M, con membranas de PVC.....	51
IV.3 Experimentos iniciales con DBBP. Alimentación HCl 5M, Recuperación NaCl 1 M. Duración: 5½ h.....	55
IV.4 Experimentos de búsqueda del medio adecuado para la optimización de la membrana.....	55
IV.5 Efecto de la variación de la proporción de TAC-DBBP en el transporte. Alimentación HCl 3 M, recuperación NaCl 1 M.....	56
IV.6 Efecto en el transporte de la variación de la proporción de DBBP, partiendo de 0.02 g de TAC. Alimentación HCl 3 M, recuperación NaCl 1M.....	56
IV.7 Efecto de la variación del peso total de la membrana guardando la misma proporción TAC-DBBP 1/3 a 2/3. Alimentación HCl 3 M, recuperación NaCl 1 M.....	57
IV.8 Influencia sobre el transporte de titanio por la variación del extractante neutro. Alimentación HCl 5 M, Recuperación NaCl 1 M, [Ti] ₀ = 45.5 ppm.....	58
IV.9 Influencia de la concentración de titanio(IV). Alimentación HCl 5 M, Recuperación NaCl 1 M.....	59
IV.10 Influencia del anión. Alimentación: ácidos 5 M, Recuperación: sales de sodio de Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ 1 M, [Ti] ₀ = 45.5ppm.....	59
IV.11 Influencia de un anión diferente en alimentación y recuperación. Alimentación: HCl 5M, Recuperación: sales de sodio de Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ 1M, [Ti] ₀ = 45.5ppm.....	60
IV.12 Transporte con respecto a la concentración inicial de titanio en una celda de triple compartimiento. Membranas TAC-DBBP 0.02-04g.....	61
IV.13 Composición de la ceniza de referencia IRM-109.....	62
IV.14 Transporte de la solución sintética de una ceniza, con respecto a la concentración inicial [C] ₀ de cada elemento en la solución de alimentación.....	62

FIGURAS

	pág.	
I.1	Proceso de obtención del titanio por la vía de los sulfatos.....	5
I.2	Proceso de obtención del titanio por la vía de la cloración.....	6
II.1	Representación esquemática de un sistema de dos fases separado por una membrana.....	10
II.2	Esquema de una membrana líquida soportada.....	12
II.3	Sistema de membranas líquidas híbridas.....	13
II.4	Estructura del triacetato de celulosa.....	14
II.5	Tipos fundamentales de transporte en las membranas.....	16
II.6	Perfil de concentraciones en función del tiempo de una especie S para un sistema de transporte pasivo.....	17
II.7	Modelos de transporte activo.....	18
II.8	Modelo de transporte activo con reacción acoplada.....	18
II.9	Perfil de concentraciones en función del tiempo de una especie S para un sistema de transporte activo.....	19
II.10	Proceso de transporte por salto de sitio fijo.....	20
II.11	Silsesquioxanos completamente condensados (representaciones idealizadas).....	23
III.1	Comportamiento de la extracción del titanio(IV) en medio HClO ₄ con DEHPA y EHEHPA.....	26
III.2	Comportamiento de la extracción del titanio(IV) con DEHPA en diferentes medios ácidos.....	36
III.3	Diagrama de distribución de las especies para el titanio(IV) en medio ácido clorhídrico.....	37
III.4	Isoterma teórica de extracción para el titanio(IV) en medio clorhídrico.....	40
IV.1	Curva estándar A vs. [Ti(ppm)].....	47
IV.2	Esquema del sistema de celda de prueba de doble compartimiento para el transporte de Ti(IV) utilizando membranas poliméricas de inclusión.....	48
IV.3	Complejos Titanio- DEHPA.....	53
IV.4	Complejos Titanio-MEHPA-DEHPA.....	54
IV.5	Sistema de celda de triple compartimiento.....	61
IV.6	Perfil de concentraciones para el transporte de titanio(IV). Alimentación HCl 5 M. Recuperación NaCl 1 M.....	64
IV.7	Influencia de la acidez en la solución de alimentación para concentraciones iguales de Cl ⁻ en alimentación y recuperación, y en ausencia cloruros (H ₂ O) en recuperación.....	65
IV.8	Comparación de la influencia de la acidez en alimentación para concentraciones iguales de Cl ⁻ en alimentación y recuperación, y una concentración inicial constante 0.25 M de Cl ⁻ en recuperación.....	66
IV.9	Influencia de la concentración de Cl ⁻ en recuperación, para una acidez constante, 1.5 M, en alimentación.....	67
IV.10	Influencia de la concentración de Cl ⁻ en alimentación para una acidez constante, 1 M. Recuperación: Cl ⁻ 0.25 M.....	68
IV.11	Influencia de la concentración de Cl ⁻ en alimentación para una acidez constante, (a) HCl 1M en alimentación, Cl ⁻ 0.25 M en recuperación y (b) HCl 3 M en alimentación, Cl ⁻ 1 M en recuperación.....	69

I. INTRODUCCIÓN

1. ANTECEDENTES

El titanio ha llegado a ser conocido como el metal de la era espacial debido a su elevada razón de fuerza a peso y a su carácter inerte en muchos ambientes corrosivos (1). Su dureza es similar a la del acero, pero es un 45% más ligero que éste; 60% más pesado que el aluminio, pero con el doble de dureza.

La producción del metal se inició en 1948, y se usó principalmente en la fabricación de aeronaves militares. Gradualmente sus aplicaciones se extendieron a la aviación comercial, la industria química y más recientemente a bienes de consumo.

El titanio es inmune a la corrosión en todos los ambientes naturales. Del consumo de titanio como metal, se utiliza del 20 al 30% en aplicaciones de resistencia a la corrosión. Ésta se basa en la formación de una película de dióxido de titanio, TiO_2 , típicamente de unos 250 Å de espesor, insoluble, reparable y no-porosa en innumerables ambientes químicos.

Una aplicación que puede ilustrar estas características es el hecho de que se utiliza como ánodo de sacrificio para la protección de acero, en aleaciones con niobio (2) y como constituyente de los equipos en las plantas desalinizadoras (3).

Su principal uso, sin embargo, es como dióxido de titanio, TiO_2 , utilizado como carga en la industria de las pinturas; alrededor del 94% de la demanda mundial de titanio se destina a la producción del mismo. El dióxido de titanio se utiliza principalmente en la industria de los recubrimientos (59%), seguida de la industria de los plásticos (21%) y del papel (13%).

En el año 2000, los principales productores de concentrados minerales del metal fueron Australia, Sudáfrica, Canadá, Ucrania y Noruega, los cuales suministraron un estimado del 84% de la producción mundial (4).

Por lo anterior, el interés económico que representa el desarrollo de los métodos de recuperación del metal de las fuentes primarias como secundarias, cobra por cada vez mayor relevancia.

2. FUENTES NATURALES DEL TITANIO

El titanio es el noveno elemento más abundante en la corteza terrestre con el 0.6%. La abundancia del elemento es unas cinco veces menor que la del fierro y 100 veces mayor que la del cobre.

El titanio mineral se encuentra en la naturaleza principalmente en las formas de "Ilmenita", FeTiO_3 trigonal-rombohédrico; "Rutilo", TiO_2 tetragonal; "Anatasa", TiO_2 tetragonal; "Brukita", TiO_2 rómbico; "Perovskita", CaTiO_3 ; "Esfero" (titanita), CaTiSiO_5 y "Gueikielita" MgTiO_3 . De éstos, la ilmenita es la más común, aunque el rutilo, dado su alto contenido de titanio, como TiO_2 , se ha utilizado como una importante fuente de materia prima (5).

La ilmenita se encuentra tanto en arenas aluviales como en depósitos de roca firme. Cuando el mineral se concentra, su color es negro y se encuentra mezclado con el rutilo; ésta es la arena negra que frecuentemente se observa a manera de bandas de sedimento ("placers") en las playas arenosas o bien en los cambios de cauce de los ríos. Estos depósitos constituyen una importante fuente alternativa de titanio. La densidad de este concentrado es del orden de 4 a 5 g/cm^3 .

Las composiciones (%w) típicas de ilmenita y rutilo (1) provenientes de Australia son las siguientes:

Constituyente	Ilmenita	Rutilo
TiO_2	55.30	96.40
ZrO_2	0.10	0.30
FeO	26.70	-
Fe_2O_3	15.40	0.25
P_2O_5	0.04	0.02
SiO_2	0.2	0.56
Cr_2O_3	0.03	0.15
Al_2O_3	0.38	0.17
V_2O_5	0.08	0.61
MnO	1.64	Trazas
CaO	0.17	0.05
MgO	0.29	0.04

Tabla I.1. Composición de Ilmenita y rutilo provenientes de Australia (1).

El titanio metálico se extrae del mineral como un conglomerado llamado "Esponja" (sponge), 6.50 USD/Kg para 2003 (6). La esponja se procesa a lingote y posteriormente a productos de manufactura de manera semejante al acero.

3. FUENTES SECUNDARIAS

Entre las fuentes secundarias más comunes para la obtención del titanio se encuentra el "lodo rojo" (del inglés "red mud"), desecho proveniente del proceso Bayer de obtención del Aluminio. Una composición (%) típica de lodo rojo, en sus principales componentes, es la siguiente: Fe_2O_3 35.04, Al_2O_3 20.20, SiO_2 13.50, Na_2O 9.40, TiO_2 4.00, CaO 5.30 (7).

En lo que concierne al tratamiento de los desechos industriales, actualmente ha tomado especial auge el tratamiento de las cenizas provenientes de la combustión del carbón mineral, el cual se utiliza en un porcentaje importante a manera de combustible en la producción de electricidad.

Las cenizas volátiles (fly ash) del residuo de combustión pueden contener de 1 a 2% de TiO_2 . En los Estados Unidos, para el año 2000, se produjeron 57.1 millones de toneladas de esta ceniza (8) lo cual constituye un problema con repercusiones ambientales inmediatas.

Las opciones para el uso potencial de las cenizas podrían esquematizarse de la siguiente manera:

- (a) de baja tecnología, aplicadas en la composición de rellenos, pavimentación, estabilización de residuos y modificación de suelos entre otros.
- (b) de tecnología media, como las empleadas en la industria de la construcción en el mezclado y reforzamiento de cementos, varios tipos de concreto y la formación de bloques.
- (c) de alta tecnología, en la recuperación de metales, relleno de materiales compuestos que contienen metales y la elaboración de matrices en materiales "composite".

Por lo anterior, aprovechamiento de las cenizas industriales constituye un punto de interés en el desarrollo de técnicas de separación alternativas para la obtención del metal.

4. PROCESOS DE OBTENCIÓN DEL TiO_2 Y TITANIO METÁLICO

El contenido de TiO_2 en el mineral determina el proceso de tratamiento. Los minerales de alto grado, como el rutilo, rutilo sintético y escoria (en inglés "slag"), se refinan a TiO_2 grado pigmento por la vía de cloración. Los minerales de grado bajo se procesan por la vía de los sulfatos.

El rutilo sintético se produce a partir de la reducción de la ilmenita (proceso Becher) con carbón mineral, separando el hierro y el magnesio por aereación

y lixiviación; se obtiene un producto con un 92% de TiO_2 (9) y el resto, principalmente, de óxido de hierro (10).

Algunas ilmenitas, particularmente de bajo contenido de TiO_2 , se funden para producir un componente ferroso llamado "hierro sucio" (del inglés "pig iron") y escoria (slag), llamada escoria titanífera, que puede contener un 84% de TiO_2 (11).

El proceso de cloración comercializado por Du Pont requiere de minerales de alto grado, con un contenido de $\text{TiO}_2 > 70\%$, con $\text{MgO} < 1\%$ y $\text{CaO} 0.2\%$. El proceso gasta mucho menos cantidad de energía que el de sulfatos y produce una menor cantidad de desechos, cerca de 1 ton de desechos por 1 ton de TiO_2 , contra 6 ton de desecho del proceso de sulfatos.

La tendencia, en los últimos años (1997) se centra en el beneficio del mineral, el cual se logra por la reducción parcial de éste (50-60% de TiO_2), con la posterior lixiviación con ácido sulfúrico o clorhídrico.

4.1 Proceso vía sulfatos

En el proceso por la vía de los sulfatos (1) se trata la ilmenita mineral con ácido sulfúrico a 150-180 °C:



Se remueven los sólidos insolubles, se evapora el líquido al vacío y se enfría. El precipitado de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ se filtra y se concentra. El calentamiento a 90 °C hidroliza el sulfato de titanilo a hidróxido de titanilo insoluble:



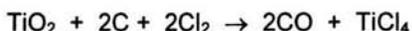
Para asegurar que se formen cristales de rutilo se agregan cristales semilla, de otro modo se obtiene anatasa.

El precipitado se lava exhaustivamente con agua y ácido sulfúrico para remover los elementos que pudieran dar color al producto final, como el hierro, cromo, vanadio y manganeso.

Finalmente se calcina el $\text{TiO}(\text{OH})_2$ a 1000 °C para obtener TiO_2 (Fig.1.1)

4.2 Proceso por cloración

En el proceso de cloración el mineral, se clora en un reactor de lecho fluidizado en presencia de coque a 925-1010 °C. El mineral debe estar completamente seco para evitar la hidrólisis del tetracloruro de titanio:



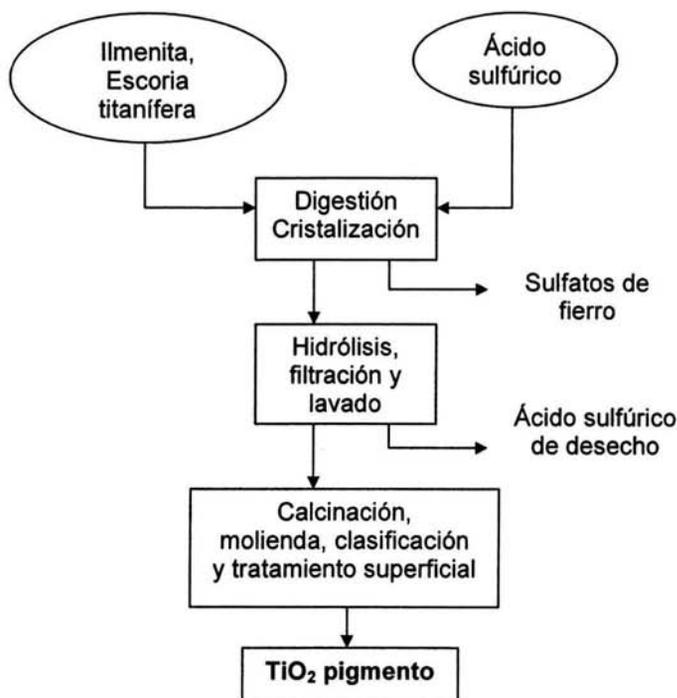


Figura I.1. Proceso de obtención del titanio por la vía de los sulfatos (1).

El tetracloruro de titanio se separa de los demás cloruros -de los cuales entre los más volátiles están los de hierro, manganeso y cromo- por destilación doble. El oxiclорuro de vanadio, el cual presenta un punto de ebullición cercano al del titanio, se separa por la acción de aceite mineral, reducido a VOCl_2 con H_2S o complejoado con cobre.

Posteriormente el TiCl_4 se hace reaccionar con oxígeno en una reacción exotérmica, a $985\text{ }^\circ\text{C}$, para dar TiO_2 y cloro, el cual es reciclado hacia el paso de la cloración. La temperatura elevada asegura la formación exclusivamente de cristales de rutilo.

Después de enfriar, la corriente gaseosa pasa a través de un separador que colecta las partículas de TiO_2 , las cuales son tratadas para eliminar el cloro absorbido.

Finalmente, se trata la superficie del producto normalmente con alúmina (12), sílica y/o zirconia, dependiendo de la aplicación (Fig.I.2)

El titanio metálico puede obtenerse por reducción del tetracloruro. Los procesos más conocidos utilizan magnesio (Proceso Kroll) y sodio.

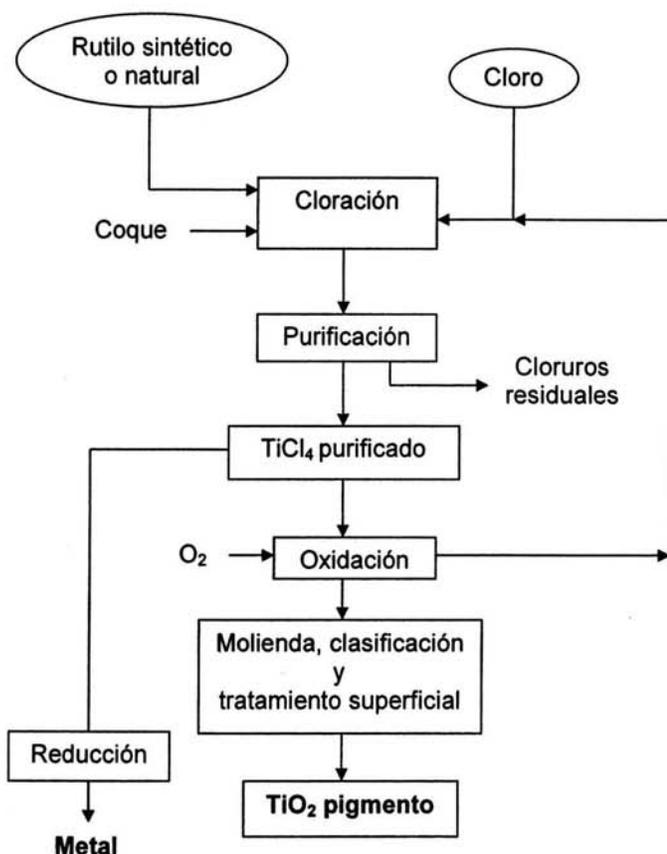


Figura I.2. Proceso de obtención del titanio por la vía de la cloración (1).

5. QUÍMICA DEL TITANIO

El titanio es el primer miembro del bloque "d" de los elementos de transición. Su configuración electrónica es $[\text{Ar}] 4s^2 3d^2$.

Los compuestos de Ti(II) y Ti(III) se oxidan fácilmente al estado tetravalente por el aire, el agua y otros agentes oxidantes. Dado que la energía para remover los cuatro electrones de valencia es elevada, el ion Ti^{4+} como tal no

debe existir; los compuestos de Ti(IV) son por lo general significativamente covalentes (13).

El titanio es capaz de utilizar la capa 3d para formar compuestos de adición en los cuales el metal queda coordinado con átomos donadores del tipo oxígeno, azufre o cloro (1).

5.1 Comportamiento en solución acuosa

El titanio, como parte de los elementos del grupo IV-B de la tabla periódica: Ti, Zr, Hf y Th, posee dos electrones en la capa exterior n, y dos electrones en la capa (n-1)d. El estado de oxidación 4+ caracteriza a dicho grupo por la pérdida de estos cuatro electrones. Sólo el titanio exhibe otro grado de oxidación, 3+, en solución acuosa (14).

Debido a su carga elevada, estos iones acuosos M^{4+} , muestran una fuerte tendencia a hidrolizarse, la cual se incrementa de manera notable del Th^{4+} ($r \approx 1.0 \text{ \AA}$) al Ti^{4+} ($r = 0.68 \text{ \AA}$).

Se considera a los cuatro iones como "duros", los cuales forman complejos más estables con ligandos "duros" como F^- , que con los "suaves", como los halogenuros pesados y los ligantes donadores de azufre.

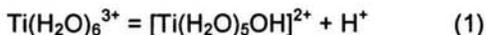
Como bases duras pueden mencionarse los grupos nitrogenados, como las aminas; grupos que contienen oxígeno, como el agua, los iones OH^- y O^{2-} , alcoholes y alcóxidos; oxianiones como alquil-carboxilatos, CO_3^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , ClO_4^- ; y los iones halógeno F^- y Cl^- (15).

Ti(II), (d^2)

El ion Ti^{2+} acuoso se dice estar presente en solución como TiO por espacios de tiempo muy cortos en soluciones heladas de HCl; se cree que los complejos con Cl^- son un factor de estabilidad (16).

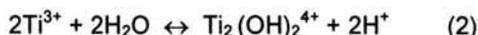
Ti(III), (d^1)

El ion Ti^{3+} se produce rápidamente en medio ácido por la disolución del metal, por la adición de $TiCl_3$ o Ti_2O_3 en agua, o por la reducción electrolítica del Ti(IV). Forma el complejo de color púrpura $Ti(H_2O)_6^{3+}$ en soluciones diluidas de H_2SO_4 , $HClO_4$ y HCl. Este complejo sufre hidrólisis (17) según la siguiente reacción:



siendo el grado de hidrólisis aparentemente mínimo para $[Ti^{3+}] \approx 0.4 \text{ M}$. El valor estimado del pK es de 2.2 ± 0.3 para una fuerza iónica $I = 3 \text{ M}$.

En cuanto a la especie polinuclear, formada según el siguiente equilibrio:



el valor de pK fue estimado (16) en 3.6 ± 0.5 , para la misma fuerza iónica.

Los complejos del Ti^{3+} con Cl^- y SO_4^{2-} no son muy fuertes y se ha propuesto en medio Cl^- la existencia de $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$ y el *cis* y *trans*- $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$. El ion hexa-acuo permanece en la estructura de estado sólido para el compuesto $\text{TiCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Ti(IV), (d⁰)

La hidrólisis del ion Ti^{4+} a $\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+}$ ha sido investigada principalmente por los métodos de extracción líquido-líquido, de solubilidad y potenciométricos; la hidrólisis es completa en medio HClO_4 1 M.

La precipitación de TiO_2 hidratado limita la presencia del ión arriba de $\text{pH} = 1$, a no ser que estén presentes iones como F^- , SO_4^{2-} o Cl^- .

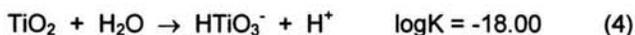
Considerando la solubilidad del dióxido de titanio en función del pH, Baes y Mesmer (14) estiman que a $\text{pH} < 2$, la única especie en solución es $\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+}$ según el siguiente equilibrio:



Arriba de $\text{pH} 4$, la especie predominante sería $\text{Ti}(\text{OH})_4$ soluble.

La hidrólisis fue reinvestigada (16) en medio Cl^- 3 M: Se encontró que el ion $\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+}$ predomina en un rango de acidez de $0.5 \text{ M} < [\text{H}^+] < 2.0 \text{ M}$ ($-0.3 < \text{pH} < 0.3$) para un rango de concentración de titanio (IV) de 1.5×10^{-3} a 0.05 M .

En medio básico, el dióxido de titanio estaría en equilibrio (18) con el ión HTiO_3^- según la reacción:



Existencia del ion TiO^{2+} .

Respecto a la existencia del ion titanilo, TiO^{2+} , es del acuerdo general que se trata de un catión dipositivo mononuclear. En medio HClO_4 2 M la hidrólisis podría continuar a $\text{TiO}(\text{OH})^+$, o bien partiendo del ion $\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+}$ llegar a $\text{Ti}(\text{OH})_3^+$.

En medio HCl las especies predominantes que podrían estar en equilibrio serían, entre otras, $\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+}$, $\text{TiCl}(\text{OH})^{2+}$ y TiCl_2^{2+} además del supuesto TiO^{2+} (16). En medio sulfúrico podría hablarse de la formación de $\text{Ti}(\text{OH})_3\text{HSO}_4$ y $\text{Ti}(\text{OH})_2\text{HSO}_4^+$.

De hecho el grupo $Ti=O^{2+}$ se observa como tal en pocos complejos como los formados con la porfirina y la ftalocianina. Los compuestos supuestamente derivados del ion titanilo, como el $TiOSO_4 \cdot H_2O$, consisten de cadenas $-Ti-O-Ti-O-$, mejor que en unidades TiO^{2+} . La misma situación se presentaría con los oxihaluros, como el $TiOCl_2$ y con derivados como el $TiO(ClO_4)_2$ y $TiO(NO_3)_2$.

Complejos del Ti(III) y Ti(IV):

La recopilación de Kortlý y Šúcha (19) incluye complejos del Ti(III) con OH^- , Cl^- , EDTA y acetilacetona y para el Ti(IV) con OH^- , F^- , Cl^- y SCN^- , con compuestos carboxilados como los ácidos ascórbico, salicílico y EDTA, compuestos hidroxiaromáticos como el 1,2-dihidroxi benceno y con compuestos hidroxisulfónico-aromáticos como el Tirón (ác. 1,2-dihidroxibencil 3,5-disulfónico) y el ácido cromotrópico (ác. 1,8-dihidroxinaftil 3,6-disulfónico).

Cuando se agrega peróxido de hidrógeno a una solución que contiene compuestos de Ti(IV) se obtiene una solución de un amarillo intenso, el cual se toma como base para la determinación colorimétrica (20) del metal. El color probablemente resulta, por debajo de $pH = 1$, del complejo peroxo $[Ti(O_2)(OH)(H_2O)_3]^+$. Es posible aislar de medios alcalinos sales cristalinas del tipo $M_2[(O_2)Ti(SO_4)_2] \cdot nH_2O$, con $M = Li^+$, Na^+ , K^+ o NH_4^+ en presencia de sulfatos.

La adición en frío de potasa, sosa, amoníaco o carbonato a una sal de Ti(IV) forma un hidrogel voluminoso, muy absorbente, $TiO_2 \cdot 2H_2O$, llamado ácido α -ortotitánico. Sin embargo, si la adición es en caliente se obtiene un precipitado granuloso, poco absorbente, soluble en ácidos fuertes solamente en caliente: se trata del monohidrato $TiO_2 \cdot H_2O$, conocido como ácido β -metatitánico (21).

II. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

1. MEMBRANAS

1.1 Descripción del sistema

Una membrana es una barrera de permeación selectiva colocada entre dos fases (22). La representación esquemática del sistema sería la siguiente:

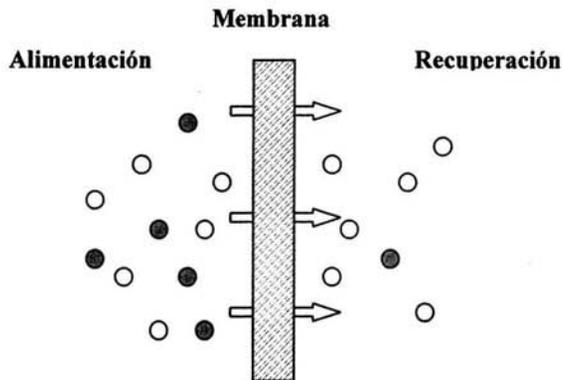


Figura II.1. Representación esquemática de un sistema de dos fases separado por una membrana.

Un sistema de separación por membrana puede representarse por una fase de alimentación, la cual contiene los componentes a separar, y una fase de recuperación, la cual recibe los componentes que han logrado pasar a través de la membrana. El transporte de los componentes no depende, sin embargo, sólo de la membrana, sino de la composición química de ambas fases.

La eficiencia de una membrana se mide por dos parámetros: la selectividad y el flujo de los componentes a través de la misma. La fuerza impulsora que origina el transporte de un componente a través de la membrana puede ser, entre otras, una diferencia de concentración entre una fase y otra, de presión, de temperatura, o de un potencial particular.

1.2 Estructura de las membranas

Membranas homogéneas y heterogéneas.- Las membranas pueden clasificarse de acuerdo a su estructura en homogéneas y heterogéneas, de acuerdo a la homogeneidad de la fase de la membrana (42). Una membrana homogénea indica una estructura uniforme, en el sentido tridimensional, del material que la forma. El grado de heterogeneidad de una membrana puede conducir a tipos muy diversos de material, como mezclas de polímeros separadas a nivel molecular, membranas compuestas (composites), membranas laminadas o membranas porosas que son heterogéneas a nivel microscópico.

Membranas simétricas y asimétricas.- Las membranas también pueden clasificarse en simétricas y asimétricas, desde el punto de vista de la simetría del grosor de la membrana. Cuando la estructura de la membrana muestra una simetría perpendicular a la superficie de la membrana, se dice que es simétrica. Las membranas homogéneas son entonces un tipo de membrana simétrica. Las membranas asimétricas, como las constituidas por una capa densa sobre una membrana porosa, se utilizan ampliamente en los procesos de ósmosis inversa y ultrafiltración a presiones elevadas.

Membranas densas y porosas.- En lo relativo a la estructura de las membranas poliméricas, las membranas pueden ser densas o porosas. Las membranas densas desempeñan un papel muy importante en los procesos de separación de moléculas pequeñas, como la separación de gases. La estructura de las membranas porosas está estrechamente relacionada a las propiedades del polímero y del disolvente utilizado en el proceso de su formación.

Efecto del permeante.- La estructura de las membranas puede verse notablemente afectada por el permeante. Una fuerte interacción polímero-permeante abate la energía cohesiva del polímero y facilita la permeación y difusión. Por otra parte, cuando la interacción polímero-polímero es más fuerte que la interacción polímero-permeante, el permeante no es capaz de mejorar el transporte a través de la membrana. Un ejemplo de fuerte interacción polímero-permeante, lo constituye la permeabilidad del vapor de agua a través de polímeros hidrofílicos capaces de formar puentes de hidrógeno; la permeabilidad del vapor de agua aumenta con el contenido de agua o la humedad relativa (23).

Aditivos.- Los aditivos como los plastificantes y las cargas (fillers) ablandan o endurecen los sistemas polímero-aditivo. Un sistema polímero-plastificante abate su temperatura de transición vítrea (T_g) -la temperatura en la cual el polímero pasa de un estado vítreo a un estado "huloso"- con el aumento de plastificante. Esto conlleva a un aumento del movimiento de los segmentos, o cadenas, que componen el polímero, facilitando la difusión del permeante y en algunos casos su solubilidad en el interior de la membrana.

Los sistemas polímero-carga comúnmente aumentan la temperatura de transición vítrea, lo cual indica restricción en el movimiento de las cadenas del

polímero, causado por una fuerte interacción polímero-carga. La difusión del permeante disminuye con el contenido de la carga.

1.3 Tipos de membranas

En lo relativo a los sistemas de separación de solutos entre dos fases líquidas, puede pensarse en las membranas destinadas para tal fin como una extensión de un sistema de extracción líquido-líquido, en el cual la interfase estaría constituida por una barrera selectiva.

Las membranas que se han utilizado en este campo abarcan una amplia gama de posibilidades, como las membranas constituidas sólo por una fase líquida -las membranas de emulsión-, membranas compuestas por una fase líquida y un polímero, como las membranas líquidas soportadas, o bien membranas constituidas sólo por una fase sólida polimérica.

Actualmente, de entre las membranas poliméricas, son de particular relevancia las membranas líquidas soportadas (SLM), las membranas líquidas híbridas (HLM), las cuales constituyen un caso particular de éstas, y las membranas poliméricas de inclusión (PIM), las cuales se utilizaron en este trabajo.

Membranas líquidas soportadas. - Están constituidas por un soporte polimérico sobre el cual se impregna en ambas caras de la membrana una solución del agente acarreador, disuelto en un disolvente inerte insoluble en agua (Fig.II.2). Su principal desventaja es la pérdida del acarreador por el desgaste del soporte.

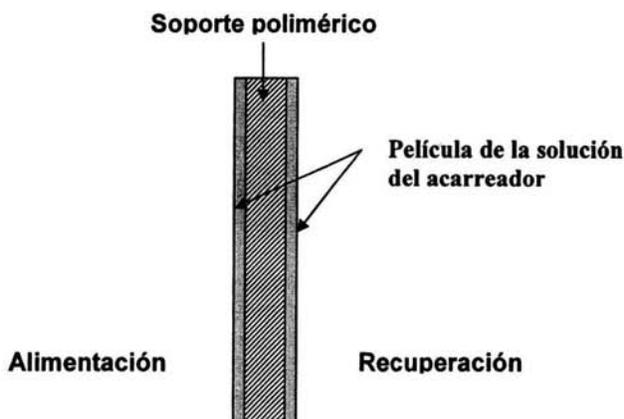


Figura II.2. Esquema de una membrana líquida soportada

Membranas líquidas híbridas.- Este sistema de membranas líquidas propuesto por Kislik (24) incorpora el concepto de la extracción líquido-líquido y las membranas de separación, utilizando una solución de un agente extractante, o acarreador, entre las membranas, en vez de impregnarla sobre el soporte polimérico, como en el caso de las membranas líquidas soportadas. Las membranas son permeables al soluto e impermeables al acarreador, y pueden ser hidrofílicas, hidrofóbicas o de intercambio iónico. Se establece una diferencia de presión entre las fases inmiscibles, acuosa y orgánica, para evitar la mezcla de las mismas:

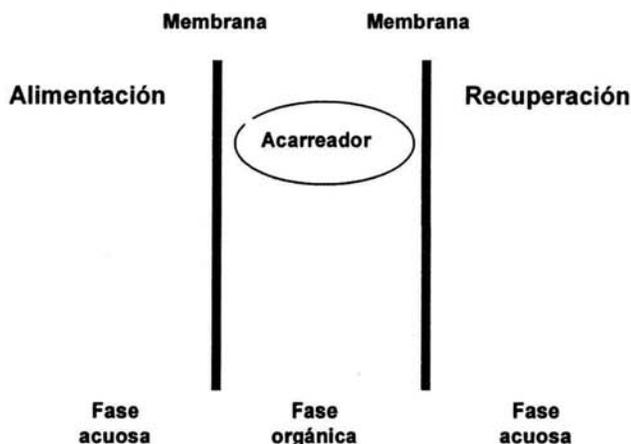


Figura II.3. Sistema de membranas líquidas híbridas.

Membranas poliméricas de inclusión.- Representan una alternativa a las membranas líquidas soportadas. Están constituidas por un polímero, un plastificante y un agente acarreador o extractante. Se han utilizado para la separación de diversos metales en solución, como tierras raras (25), Zn(II), Cr(VI), Cs, Cu(II), Ag(I) y Hg(II) (cf. 26), Pb(II), Cd(II) (27), metales preciosos como Pd(II) (28) y Au(III) (29), y para cierto tipo de compuestos orgánicos, como carbohidratos pequeños (30) y aminoácidos (31).

Polímeros.- Los polímeros que comúnmente se han utilizado en las membranas poliméricas de inclusión para la separación de iones son el triacetato de celulosa (CTA) y el cloruro de polivinilo (PVC).

El triacetato de celulosa se obtiene por la acetilación de la celulosa. A medida que aumenta la acetilación de la celulosa la distancia promedio entre las cadenas adyacentes disminuye, disminuyendo así el tamaño del poro. En el

mismo orden aumenta la permeabilidad iónica y disminuye la permeabilidad del agua, debido a la disminución de la cantidad de los grupos hidrofílicos OH⁻.

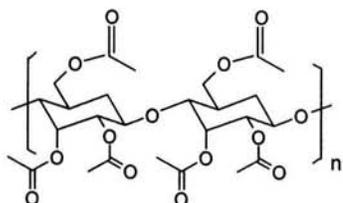


Figura II.4. Estructura del triacetato de celulosa

Este compuesto posee un alto grado de regularidad estructural y capacidad de cristalización cuando se deposita como una capa densa partiendo de un sólo disolvente y se somete a un proceso de templado. Sin embargo, se cree que es sumamente amorfo cuando se ha llevado a la micelización, inherente al proceso de formación por inversión de fases (32).

El proceso de inversión de fases, que supone el empleo de un solvente compatible al polímero utilizado y un solvente no compatible (no-solvente), contempla (a) la pérdida de los solventes volátiles de una solución clara y homogénea (Sol 1) a una solución turbia (Sol 2) compuesta por dos fases (b) gelación (c) contracción del gel (d) evacuación de los espacios capilares y (e) pérdida del no-solvente residual. El proceso se utiliza básicamente para controlar la porosidad de la membrana resultante.

Cuando se parte del polímero disuelto en un solvente simple y se lleva a evaporación; esto es, en ausencia de un no-solvente, como es el caso del proceso de formación de membranas seguido en este trabajo, el proceso de inversión de fases no se lleva a cabo, de tal manera que se obtiene una membrana, o película, densa y resistente. Las membranas de triacetato de celulosa así formadas, permiten el transporte de los iones entre dos soluciones acuosas impidiendo por otra parte que las fases se mezclen entre sí.

El CTA es una base de Lewis (parámetro de solubilidad de Hildebrand, $\delta = 9.5$), es por tanto soluble en disolventes ácidos, como diclorometano ($\delta = 9.7$) y cloroformo ($\delta = 9.3$). También es soluble en ciertos disolventes fuertemente apróticos, como la dimetilformamida (DMF). Para el CTA, el agua actúa como no-solvente.

Pese a su alto desempeño, los ésteres de celulosa son sensibles a la degradación térmica, química y biológica (22); en condiciones alcalinas, la hidrólisis ocurre de manera rápida.

El cloruro de polivinilo (PVC) es también utilizado en las membranas poliméricas de inclusión. La presencia de los átomos de cloro limita

severamente la movilidad de los enlaces C-C. También los enlaces C-Cl aumentan la intensidad de las fuerzas de cohesión, de tal manera que $\delta = 9.5$ comparado con $\delta = 8.0$ del polietileno.

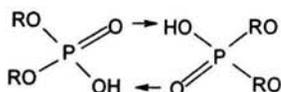


El PVC es un ácido de Lewis soluble en disolventes básicos, en particular en tetrahidrofurano (THF), $\delta = 9.5$, y ciclohexanona, $\delta = 9.9$. Es un polímero duro con una temperatura de transición vítrea relativamente alta, de 80 °C. En principio es atáctico y amorfo, con una cantidad significativa de ramificaciones, pero posee alrededor del 5% de segmentos sindiotácticos cristalinos.

Plastificantes.- Los plastificantes que se utilizan comúnmente son del tipo de los organofosforados, como el TBEP, fosfato tris(2-butoxiétilico), el TEHP, fosfato tris(2-etilhexílico), y el TIMD, difosfato metilén-tetra isopropílico. El NPOE, éster o-nitrofenil octílico, también es de empleo recurrente.

Su función es la de producir una membrana manejable, no quebradiza, con la combinación de polímero y extractante seleccionados.

Extractantes.- Los extractantes organofosforados pueden clasificarse en ácidos y neutros. Los extractantes ácidos; esto es, que poseen una o más funciones ácidas, como el MEHPA (monoéster del ácido fosfórico), DEHPA (diéster del ácido fosfórico) y EHEHPA (monoéster del ácido fosfónico), entre los más conocidos, dimerizan en fase orgánica con solventes no-polares, por formación de puentes de hidrógeno (33).



Los extractantes ácidos actúan en reacciones de intercambio catiónico; es decir, intercambiando protones por cationes, y pueden actuar en reacciones de solvatación en medios fuertemente ácidos, formando un agregado con el metal y el contra-anión del ion metálico (34).

Los extractantes organofosforados neutros, como el TOPO (óxido trialquílico de la fosfina), el TBP (triéster del ácido fosfórico) y el DBBP (diéster de un ácido alquilfosfónico), actúan en reacciones de solvatación en medios de acidez elevada.

1.4 Tipos de transporte

El transporte de material a través de las membranas se clasifica en general (23) en tres tipos, como se muestra en la Figura II.5.

La Figura II.5(a) representa el modelo de transporte pasivo, en el cual la especie S, pasa de la fase de alimentación, A, a la fase de recuperación, R. La especie pasa de una fase de mayor concentración a una de menor concentración, presentando un gradiente de concentración a través de la membrana. La variación de la concentración en función del tiempo de la especie transportada sigue un perfil típico como el que se muestra en la Figura II.6. En ésta, S_0 representa la concentración inicial de la especie en la fase de alimentación.

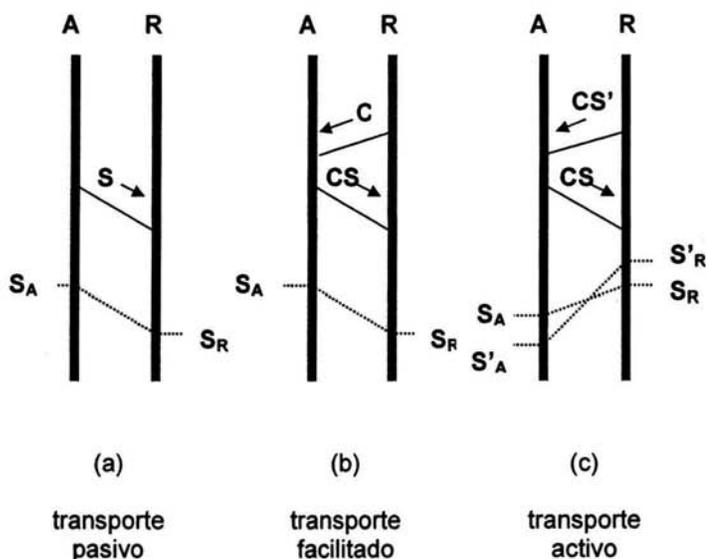


Figura II.5. Tipos fundamentales de transporte en las membranas. C es el acarreador, CS el compuesto que forma el acarreador con la especie S. S_A y S_B se refieren a la especie S en las soluciones de alimentación y recuperación, respectivamente. S' es una segunda especie.

En la Figura II.5(b) la membrana contiene un acarreador, C, el cual forma un compuesto, CS, con la especie S. En este sistema, además del transporte pasivo de S, se presenta el "transporte facilitado" de S en la forma del compuesto CS. Por otra parte, si C forma un compuesto predominantemente con S, el transporte es selectivo.

En ambos tipos de transporte, pasivo y facilitado, la especie S pasa de una fase de mayor concentración a una fase de menor concentración. Si la concentración de S en ambas fases es la misma, el transporte de S no se presenta. El perfil de concentraciones para un sistema que presenta transporte pasivo es el siguiente:

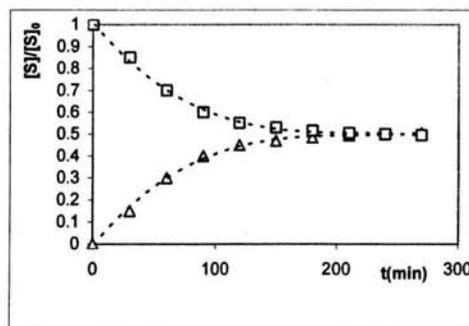


Figura II.6. Perfil de concentraciones en función del tiempo de una especie S para un sistema de transporte pasivo. (□) Alimentación, (Δ) Recuperación.

El tercer caso de la Figura II.5 presenta el modelo de transporte activo, el cual es un caso particular de transporte facilitado. En este caso S forma un compuesto con el acarreador C, el cual lo transporta a la fase de recuperación. Pero, a su vez, C forma un compuesto con una segunda especie, S', que se encuentra en la fase de recuperación, la cual es transportada a la fase de alimentación. Como resultado, S puede ser transportada a la fase de recuperación en contra de su gradiente de concentración: la concentración de S en la fase de recuperación puede ser mayor que en la fase de alimentación.

El transporte activo puede ser "contra-transporte", en la cual se transporta la especie de interés a la fase de recuperación y una segunda especie se transporta simultáneamente de la fase de recuperación a la de alimentación, que es el caso visto en la Figura II.5(c), y "co-transporte", esto es, el acarreador transporta simultáneamente dos especies, de la fase de alimentación a la de recuperación como se muestra en la Figura II.7.

Cuando la especie transportada reacciona con una tercera especie (D) que se encuentra en la fase de recuperación, se presenta un tipo particular de transporte activo con reacción acoplada, como se muestra en la Figura II.8.

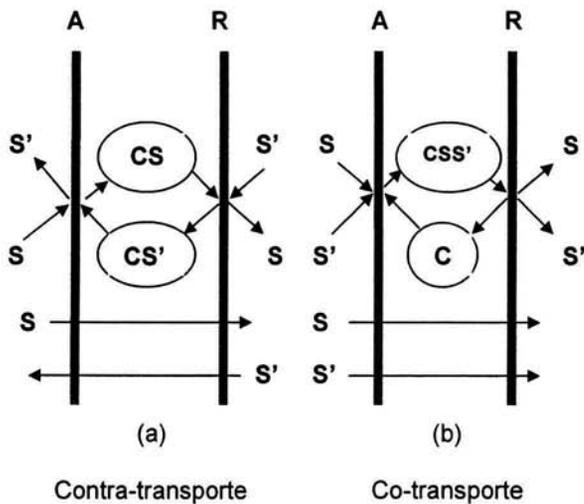


Figura II.7. Modelos de transporte activo. C es el acarreador, CS el compuesto que forma el acarreador con la especie S. S' es una segunda especie y CSS' es el compuesto que forma el acarreador con las especies S y S'.

En este caso el acarreador facilita el transporte solamente de S, y la concentración de S puede ser mayor en la fase de recuperación que en la de alimentación por la formación del compuesto SD:

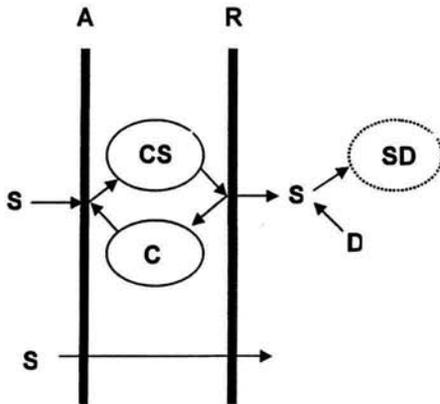


Figura II.8. Modelo de transporte activo con reacción acoplada. C es el acarreador, CS el compuesto que forma el acarreador con la especie S. SD es el compuesto que la especie S forma con la especie D en la solución de recuperación.

El perfil de concentraciones de una especie S típico de un transporte activo se muestra en la siguiente figura:

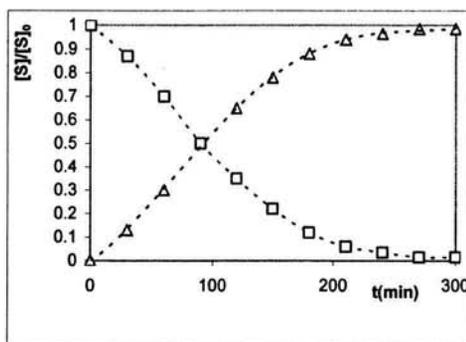


Figura II.9. Perfil de concentraciones en función del tiempo de una especie S para un sistema de transporte activo. (□) Alimentación, (Δ) Recuperación.

Transporte en las membranas de triacetato de celulosa.- Actualmente se considera que pueden existir dos tipos de mecanismos de transporte facilitado en el caso de las membranas poliméricas de inclusión: por difusión y por "salto de un sitio fijo" (del inglés fixed site-jumping).

M.F. Paugam (35) realizó un estudio comparativo del transporte de Cu(II) en membranas líquidas soportadas y membranas plastificadas de triacetato de celulosa, utilizando ácido láurico como extractante; en ambos casos encuentra que el transporte está controlado por difusión. Schow (36) llega a una conclusión similar utilizando macromoléculas como extractantes.

El mecanismo por salto de sitio fijo se ha puesto en evidencia en el transporte de azúcares pequeños (30), como la sacarosa, y de aminoácidos (31), en ambos casos, utilizando como agente acarreador cloruro de trioctilmetil amonio (TOMAC), utilizando membranas de triacetato de celulosa, NPOE y TBEP como plastificantes. Este tipo de mecanismo se caracteriza por un "umbral de percolación" que corresponde a la concentración (%w) mínima de extractante a partir de la cual el flujo del permeante empieza a crecer de manera notable. La concentración del umbral correspondería, por cálculo, a la cantidad de extractante necesaria para asegurar una distancia mínima entre las moléculas del mismo y permitir el salto de las moléculas de la especie transportada, como se muestra en la siguiente figura:

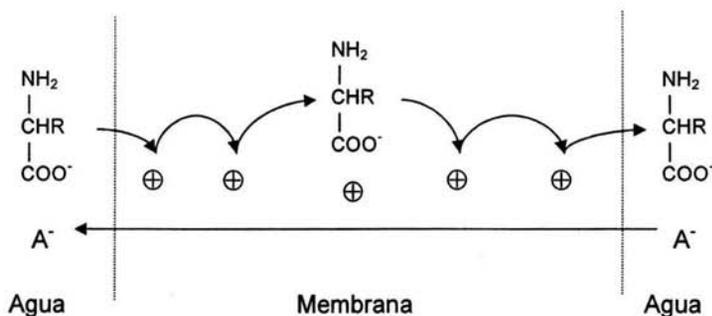


Figura II.10. Proceso de transporte por salto de sitio fijo.

White (37), utilizando derivados del mismo extractante, en el transporte de sacáridos, concluye que el mecanismo es por salto de sitio fijo, pero con sitios a los cuales atribuye cierta movilidad.

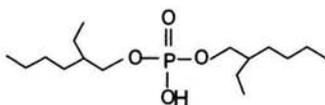
En un trabajo reciente, Gherrou (38) estudió el transporte de Ag(I) , Cu(II) y Au(III) en membranas de sitio fijo –otra manera de llamar a las membranas plastificadas de triacetato de celulosa- utilizando éteres corona como extractantes, mencionando la existencia del mecanismo señalado.

1.5 Extractantes

En el presente trabajo se utilizaron básicamente como extractante ácido el DEHPA, y como extractante neutro el DBBP. A continuación se describen sus principales propiedades.

DEHPA

El DEHPA, ácido di-(2-etilhexil) fosfórico, es un extractante ampliamente conocido (34). Ha sido utilizado en la extracción por solvente en una cantidad importante de elementos, como los alcalinotérreos Be, Ca y Sr, de las familias III a VIA de la tabla periódica Al, Ga, In, Sb, Bi y Se, elementos de transición como Hf, Ti, Zr, Hf, Mo, Fe, Os y Zn, y tierras raras como La, Ac, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk y Cf.



DEHPA

El DEHPA posee estabilidad química, baja solubilidad en agua, buena capacidad de carga y facilidad para liberar los iones complejados en las operaciones de recuperación.

Aunque la solubilidad del DEHPA (HR) en agua es baja, logra disociarse:



El equilibrio de distribución en hexano es el siguiente:



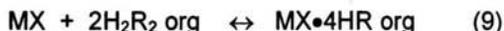
y el equilibrio de dimerización:



En medio ácido, de baja acidez, actúa en reacciones de intercambio catiónico del tipo:

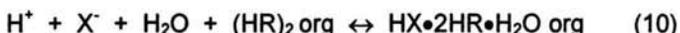


y en medios de acidez elevada, en reacciones de solvatación, como la siguiente:



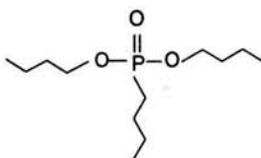
donde M^+ es un catión monovalente y X el contra-anión.

El DEHPA, como otros extractantes organofosforados, es capaz de co-extraer el ácido del medio, como en el siguiente equilibrio, con un ácido monoprotonado, HX:



DBBP

El DBBP, dibutilfosfonato de dibutilo, es relativamente menos conocido que el DEHPA. Se utiliza como extractante en membranas sensoras como las de La(III)(39), Mg(II)(40), Cd(II)(41), VO^{2+} (42), o bien como plastificante en sensores de Sr(II)(43) entre otras aplicaciones.



DBBP

En la extracción por solventes se emplea para separar metales como Au(I)(44, 45), U(VI)(46), Zn(II)(47) y con poca eficiencia Cr(III)(48).

Los extractantes neutros (R) actúan en reacciones de solvatación, como la siguiente en medio iónico (cloruros):



También pueden co-extraer los ácidos, como en el siguiente equilibrio en medio ácido sulfúrico:



2. SOPORTES INORGÁNICOS

Desde los años 30's del pasado siglo se empezaron a desarrollar polímeros orgánicos derivados del estireno, divinilbenceno y sus formas sulfonadas, dando origen a los primeros sistemas de extracción en fase sólida (SEF) basados en el intercambio de especies por medio de fuerzas electrostáticas.

Una variante de los SEF son los sistemas que actúan por adsorción; esto es, la adherencia de una substancia a la superficie de un sólido con la cual se ha puesto en contacto. Soportes de este tipo son el carbón, algunas arcillas y compuestos organosilanos, entre otros.

La importancia de los silsesquioxanos, de la familia de los organosilanos, como estructuras químicas de interés desde el punto de vista de los métodos de separación inorgánicos, ha crecido de manera constante desde su descubrimiento en los años 50's del pasado siglo por Sprung y Guenther (49). Su estructura es variable y el tiempo de síntesis, inicialmente de meses, se ha reducido en algunos casos a algunas horas o días.

Los silsesquioxanos han encontrado actualmente aplicación en grandes áreas de la química como en catálisis, materiales (polímeros, fotoresistores) y en la química de coordinación.

La etimología del término silsesquioxano indica una familia de compuestos caracterizada por una proporción de 1.5 ("sesqui", del latín "semisque", "y medio") entre los átomos de silicio y oxígeno. Los silsesquioxanos son compuestos cuya fórmula general es $(\text{RSiO}_{1.5})_a(\text{H}_2\text{O})_{0.5b}$, o bien, por arreglo $\text{R}_a\text{Si}_a\text{O}_{(1.5a-0.5b)}(\text{OH})_b$, donde R es un átomo de hidrógeno o un grupo orgánico, y "a", "b" son números enteros ($a = 1, 2, 3, \dots$; $b = 0, 1, 2, 3, \dots$).

Estructuralmente los silsesquioxanos consisten en unidades tetraédricas en las cuales un átomo de silicio está unido a tres átomos de oxígeno y un grupo R. Los átomos de oxígeno pueden actuar como puentes entre átomos de

silicio que pertenecen a diferentes unidades tetraédricas o entre átomos de silicio e hidrógeno.

Los silsesquioxanos se han sintetizado ya sea como especies oligoméricas, es decir, estructuras discretas constituidas por un número limitado de estructuras tetraédricas, o bien como especies poliméricas (50). Sobre la base de su fórmula general pueden clasificarse en completamente o incompletamente condensados, según b sea igual o diferente de cero, respectivamente:

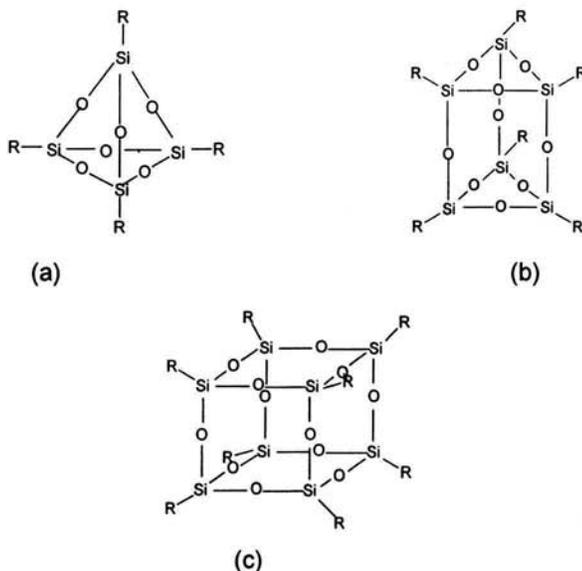


Figura II.11. Silsesquioxanos completamente condensados (representaciones idealizadas).

La ruta más común para obtener silsesquioxanos oligoméricos es la condensación hidrolítica de monosilanos del tipo $RSiX_3$ ($X = Cl, OMe, OEt, \dots$), como el etil-triclorosilano, del cual se parte para obtener el soporte utilizado en este trabajo.

Entre los factores que afectan la cinética de la reacción pueden mencionarse los siguientes: (a) La naturaleza del grupo R influencia la termodinámica y la cinética de la reacción por efectos estéricos y electrónicos; junto con la naturaleza del solvente, determina la solubilidad del silsesquioxano, influenciando por tanto el equilibrio y la velocidad de condensación. (b) La naturaleza del grupo X; por ejemplo, cuando X es un halogenuro la hidrólisis es más rápida que cuando intervienen grupos alcoxi. (c) La concentración

inicial del monosilano, RSiX_3 . Se piensa que una concentración elevada del mismo favorece la formación de las especies poliméricas. (d) La cantidad y la velocidad de adición del agua. (e) La temperatura tiene influencia sobre la cinética de la reacción y la solubilidad de las especies de silsesquioxano.

La síntesis de los silsesquioxanos puede requerir incluso de años. Si la reacción se detiene y el producto es forzado a condensar secando el medio de reacción, se obtienen silsesquioxanos de menor peso molecular, al esperarlo cuando la reacción es completa.

Recientemente han sido utilizados para la separación de Cd(II) y Pb(II) , encontrados con frecuencia en productos industriales y de consumo (51). Se proponen como una alternativa a los diversos métodos desarrollados para tal fin, como los de bioadsorción, extracción por solvente, intercambio iónico, resinas impregnadas de solvente y a las membranas de separación. El material incorpora el DEHPA como extractante.

Las ventajas de los soportes inorgánicos en comparación a los soportes orgánicos poliméricos y las membranas poliméricas de separación son la capacidad para no hincharse, la rápida asimilación de los iones metálicos y una buena estabilidad mecánica.

Preparación del material (51).- Se agrega una cantidad de DEHPA a una solución de etil-triclorosilano disuelto en alcohol etílico. Se agita a temperatura ambiente al mismo tiempo que se agrega agua desionizada. La mezcla se extrae con éter etílico. Separadas las fases, se deja evaporar el solvente y el líquido resultante se seca en la estufa. El material se pulveriza en un vial de poliestireno y se lava con agua desionizada hasta no observarse variación alguna del pH (potenciométrico). Finalmente se vuelve a secar en la estufa. Se prepara además un blanco del soporte sin el extractante.

En el caso del plomo, la extracción podría representarse por el siguiente equilibrio:



donde PbX^+ es un catión monovalente. La extracción del Cd(II) y Pb(II) presenta una cinética de extracción rápida, capacidades elevadas de absorción y buenas propiedades de reciclamiento.

III. MÉTODOS DE SEPARACIÓN DEL TITANIO

La recuperación del titanio, vanadio y hierro de las fuentes minerales, tradicionalmente se ha llevado a cabo por medio de procesos pirometalúrgicos. Sin embargo, las opciones hidrometalúrgicas han adquirido cada vez mayor importancia (52). Si los elementos de interés pueden solubilizarse de manera adecuada en un medio ácido, la extracción por disolvente ofrece un método viable para obtener soluciones del metal de alta pureza en concentraciones razonables.

Los extractantes que han sido más ampliamente utilizados en la recuperación del titanio, como de otros metales, son los organofosforados, principalmente por la ventaja económica que representan en los procesos de extracción a gran escala (34).

La separación por membranas de los metales en solución representa una alternativa a los métodos de extracción por disolvente. No se tiene noticia de un trabajo relativo a la separación del titanio por medio de membranas poliméricas de inclusión, como son las utilizadas en el presente trabajo, por lo cual la revisión de la bibliografía disponible sobre la extracción por disolvente del metal se hizo indispensable, siendo como es la separación por membranas, un método particular de extracción.

1. EXTRACCIÓN POR DISOLVENTE

Se presenta a continuación una revisión de las publicaciones referidas a la extracción por disolvente del titanio(IV), utilizando extractantes organofosforados, a partir de los años 90's. Es posible clasificar los trabajos de acuerdo a la naturaleza del medio acuoso utilizado.

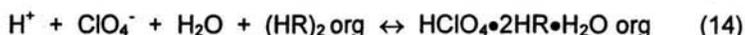
La revisión está enfocada a presentar la química del proceso de extracción, omitiendo la influencia de la temperatura.

Para nombrar los extractantes se utilizan las siglas en inglés. En las páginas finales del trabajo se presenta una lista de las abreviaturas de los extractantes mencionados, las fórmulas y las estructuras correspondientes. Para abreviar la presentación sólo se hace referencia al segundo nombre de los dos primeros autores del trabajo.

1.1 Medio ácido perclórico

El trabajo de Singh y Dhadke (53) se refiere a la extracción de titanio en medio perclórico utilizando dos extractantes ácidos: el DEHPA (también llamado D2EHPA) y EHEHPA en tolueno. El interés del trabajo se centra en la recuperación del metal de la ilmenita, magnetita y del lodo rojo (red mud).

Proponen para la extracción del ácido, en concentraciones mayores a 3 M, el siguiente equilibrio:



Aquí, el ácido actúa como un complejo neutro.

Como efecto de la acidez observan un mínimo (Fig.III.1) en el porcentaje de extracción para ambos extractantes: 3.5 M para el DEHPA y 2.0 M para el EHEHPA. La extracción es cuantitativa en los rangos de acidez de 0.01 a 0.1 M y 9.0 M. Este comportamiento dual del titanio ha sido consignado en la mayor parte de los trabajos de la extracción por disolvente del metal (54):

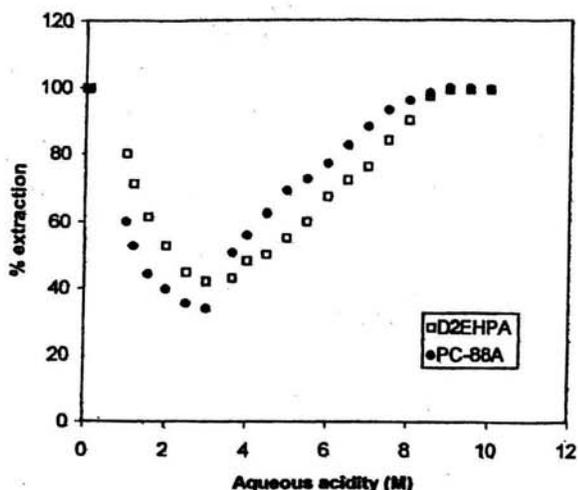


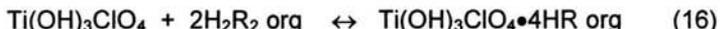
Figura III.1. Comportamiento de la extracción del titanio(IV) en medio HClO_4 con DEHPA y EHEHPA (53).

Para una concentración de titanio 10^{-2} M y 3×10^{-2} M de DEHPA, el equilibrio de extracción se alcanza en 1 minuto, y para el EHEHPA 10^{-2} M, en 3 minutos.

Los equilibrios de extracción propuestos son, a baja acidez, 0.1 M:



y para una acidez elevada, 9.0 M:



Como puede observarse en la Figura III.1, El DEHPA, derivado del ácido fosfórico, muestra una mejor eficiencia que el EHEHPA, derivado del ácido fosfónico, a baja acidez; lo contrario sucede en el intervalo de acidez elevada. Si en este intervalo la reacción del extractante es por solvatación, probablemente la protonación del extractante afecte más al DEHPA que contiene dos grupos P-O-C que al EHEHPA que sólo presenta uno.

Los mejores agentes de recuperación resultan ser la mezcla H_2SO_4 1 M – H_2O_2 3% y el ácido perclórico 4.5 M. La utilización de la mezcla sulfúrico-peróxido de hidrógeno como agente de recuperación es recurrente en la mayor parte de los trabajos.

En cuanto a la selectividad, en un intervalo de concentración de HClO_4 de 0.1 a 0.01 M, el DEHPA y el EHEHPA extraen el Ti(IV) arriba del 99.7%. El Fe(III) y Al(III) son extraídos por el DEHPA el 75% primero y menos del 60% el segundo, mientras que el EHEHPA los extrae en menos del 60% y 40%, respectivamente. El EHEHPA por tanto, resulta ser más selectivo en este intervalo de acidez.

1.2 Medio ácido sulfúrico

Jayachandran y Dhadke (58) utilizan EHEHPA nuevamente en tolueno, en concentraciones de titanio (IV) de 35 ppm y 3×10^{-2} M del extractante.

Para el intervalo de baja acidez, H_2SO_4 0.03 a 0.3 M, proponen el mecanismo de intercambio catiónico visto en el inciso anterior (ec.15)

Para el intervalo de acidez elevada, H_2SO_4 12.0 a 14.0 M, el mecanismo también es idéntico, cambiando ClO_4^- por HSO_4^- , en una reacción por solvatación; ahora se forma la especie $\text{Ti(OH)}_3\text{HSO}_4 \bullet 4\text{HR org}$.

La mejor mezcla para la recuperación del titanio de la fase orgánica la llevan a cabo con H_2SO_4 2.0 a 3.5 M y H_2O_2 al 3%.

Sole (56) compara la selectividad de tres extractantes neutros, TOPO, DBBP y DEDP con el DEHPA, en la recuperación de titanio de lixiviados de magnetitas del metal en medio sulfúrico (~0.8 M). Utiliza diluentes industriales con diferente contenido de aromáticos.

El DEHPA, extrae el 90% del titanio, en un intervalo aproximado de pH de 1.5 a 2.75. La selectividad es pobre: el Fe, V, Pb y Zn se extraen del 40 al 50%.

El DEDP presenta un comportamiento muy similar al DBBP. La extracción con DBBP es pobre y no selectiva. El Ti se extrae con los otros metales (Fe, Al, V

y Mg) en un 2% para una acidez 0.8 M (lixiviado). Con el DBBP, además, la separación de fases es lenta, con formación de emulsiones estables.

El TOPO resultó ser el extractante más apropiado. En el intervalo de acidez de 0.01 a 0.8 M el titanio se extrae en un valor medio del 50%. A la acidez del lixiviado, el hierro se extrae en menos del 1%. La cinética de extracción es lenta, requiriéndose para alcanzar el equilibrio, de 15 a 20 min.

De especial relevancia es la revisión de la literatura (1999) concerniente a la especiación en fase acuosa y la extracción por solvente del titanio, en medio sulfúrico, realizada por la misma autora (52), en la primera parte de su trabajo relativo a los lixiviados de magnetitas de titanio.

Con base en la carencia de datos confiables de la cinética de formación de las especies en fase acuosa, y esperando que ésta sea muy lenta, excluye de su modelo de especiación los hidróxidos y sus formas combinadas con el titanio, encontrando que las especies que predominan son TiOSO_4 , $\text{TiO}(\text{SO}_4)_2^{2-}$, TiOHSO_4^+ y TiO^{2+} .

Concluye que la mayor parte de los extractantes son ineficientes en la región de predominio de la especie TiO^{2+} , $\sim \text{pH} = 0$, aparentemente debido a la elevada energía de hidratación que presenta esta especie. El comportamiento dual de la extracción para los diversos tipos de extractantes –incremento de la extracción para una acidez menor a 0.1 M, descenso a un mínimo con un aumento de acidez y un nuevo ascenso para valores de acidez mayores a 4 M– se explicaría por la presencia de especies catiónicas, aniónicas y neutras en las condiciones de acidez establecidas.

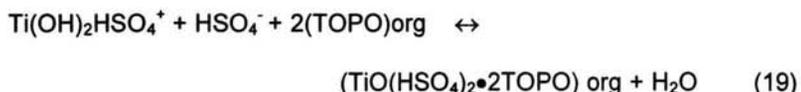
La zona de predominancia del ion TiO^{2+} como la zona en la cual la extracción se abate, también es señalada por Kislik en su revisión crítica acerca de la dependencia de la extracción del Ti(IV) en medio HCl (54).

Sole subraya además, que el ácido sulfúrico se co-extrae con el TOPO, extractante neutro, dependiendo de la concentración del ácido, conforme a los siguientes equilibrios:



La extracción del ácido también es mencionada por Singh y Dhadke, como ya se vio, en medio HClO_4 .

El ácido sulfúrico asociado al TOPO en fase orgánica es desplazado por el complejo de titanio. Se encontró, por análisis de infrarrojo, que el titanio está unido al oxígeno del grupo fosforilo, sugiriendo que la especie existe, en un arreglo octahédrico, como el complejo $\text{Ti}(\text{OH})(\text{SO}_4)(\text{HSO}_4)(\text{TOPO})_2$ y se propone el siguiente equilibrio de extracción:

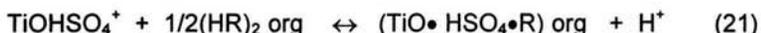


Biswas y Zaman (57) investigaron la extracción del ion TiO^{2+} en medio (Na^+ , H^+) SO_4^{2-} 1 M con DEHPA (HR), utilizando hexano como diluyente, en un intervalo de concentración del extractante de 0.02 a 1 M, de titanio 1.04 a 62.5 mM y de H_2SO_4 0.5 a 1.0 M.

Considerando que el ion titanilo se comporta como un catión divalente, El equilibrio de extracción lo postulan como:



El valor de x está en función de la concentración del ion TiO^{2+} y varía aproximadamente de 0.5 a 4. Para concentraciones bajas de extractante, la extracción está gobernada por el siguiente equilibrio:



Considerando que la disminución del coeficiente de reparto del ion titanilo al aumentar la concentración del mismo en fase acuosa se debe a la polimerización de TiO^{2+} , y asumiendo que TiO^{2+} es n-mérico en fase acuosa y m-mérico en fase orgánica, encuentran que para una concentración del catión mayor o igual a 10 mM, el complejo de TiO^{2+} en fase orgánica es trimérico, cuando la concentración de $(\text{RH})_2_{\text{org}}$ en el equilibrio es 0.02 M.

Para una concentración de TiO^{2+} 42 mM en fase acuosa, $n = 12$, y en fase orgánica se encuentra a lo más como trímero ($m \leq 3$), y para una concentración de TiO^{2+} cercana a 1 mM en agua, se encuentra como trímero ($n = 3$) y como monómero en fase orgánica.

A medida que la concentración de TiO^{2+} en fase acuosa aumenta arriba de 1 mM, n aumenta gradualmente de 3 a 12, y m de 1 a 3.

1.3 Medio ácido clorhídrico

Kakade y Shinde (58) utiliza el TPPO, un extractante neutro, realizando una extracción selectiva en tolueno para los elementos del grupo IVB, Ti, Zr y Hf, para una concentración respectiva de ácido clorhídrico 9.0, 7.0 y 3.5-5.0 M. El equilibrio de extracción del metal, M, podría representarse como:



Encuentran aplicaciones en el ámbito del análisis de aleaciones. La recuperación del titanio en aleaciones Al-Zn (Ti 0.09%) la reportan arriba del 99%.

Enfocado a la recuperación de titanio de efluentes de desecho provenientes de la fabricación electroquímica de aleaciones de titanio, Allal y Hauchard (59) prueba dos extractantes neutros, uno del tipo de los ésteres del ácido fosfórico, el TBP, y otro de los óxidos de fosfina, el TOPO, de manera individual y en mezclas binarias con decanol.

Utilizan como diluyente dodecano y una concentración media de titanio 0.01 M, ajustando el nivel de acidez con HCl y de cloruros con CaCl₂. La concentración de TBP varía de 0.1 a 0.5 M y la de TOPO de 0.2 a 1 M.

En cuanto a la especiación, consideran solamente el TiO²⁺, TiOCl⁺ y TiOCl₂ suponiendo que la especie neutra sería la que se extraería, en tanto que se trata de extractantes solvatantes; la extracción, por tanto, se vería facilitada por una elevada concentración de cloruros.

Para concentraciones de HCl mayores a 7 M, utilizando TBP, se forma una tercera fase, lo que no se observa cuando se emplea xileno. La adición de decanol como modificador evita el fenómeno. Esto lo explican por la extracción del ácido: el complejo TBP-HCl es insoluble en dodecano y soluble en xileno. Lo mismo se observa con el TOPO.

La extracción del titanio se ve favorecida con el aumento de la concentración de cloruros para ambos extractantes. Aún más, utilizando iguales concentraciones de HCl y Cl⁻ en un intervalo de 2 a 8 M para el TOPO y de 6 a 8 M para el TBP, la extracción del titanio es similar en ambos casos, lo cual sugiere que únicamente los iones cloruro influyen en la extracción, en un equilibrio de solvatación sin la intervención de protones.

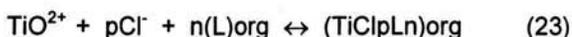
Este resultado sería congruente con la consideración de que la mezcla HCl-H₂O se comporta como una sal fundida: H₃O⁺-Cl⁻.

Se observó por otra parte que el decanol presenta un efecto sinérgico con el TBP.

El TOPO pareció ser mejor extractante que el TBP. La causa sería que la reactividad de los pares libres del oxígeno del grupo fosforilo es mayor en el caso de la unión directa carbono-fósforo, como es caso del TOPO, que en el caso de la unión carbono-oxígeno-fósforo, como en el TBP. El TOPO entonces, resulta más básico en fase orgánica que el TBP.

La hipótesis anterior concuerda con el resultado obtenido por Sole (56) arriba mencionado, cuando reporta que el TOPO resulta ser mejor extractante que el DBBP y DEDP, ambos derivados del ácido fosfónico, con enlaces P-O-C, como el TBP.

Proponen finalmente el siguiente equilibrio de extracción:



donde n es el extractante. Para el decanol (~0.2 a 0.8 M) n = 1 y para el TBP (~0.08 a 0.5 M) y TOPO (~0.5 a 3 M) n = 2.

Biswas y Begum (60) investigaron la extracción de titanio (IV) con DEHPA en medio ácido clorhídrico empleando keroseno.

El equilibrio del sistema $-Ti^{4+}$ 20.8 mM, H^+ 1 ó 0.5 M y DEHPA 0.05 M- se alcanza en 2 horas, lo cual resulta ser un proceso más lento que la extracción en medio sulfúrico. El efecto de la acidez sobre el coeficiente de distribución indica la extracción de TiO^{2+} o $TiCl_2^{2+}$ mejor que de Ti^{4+} .

Con base en el efecto de la variación de la concentración de extractante, postulan el siguiente equilibrio para bajos valores de la proporción $Ti^{4+}/DEHPA$:

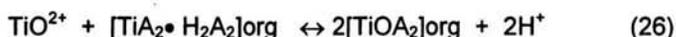


y para valores elevados de la misma:

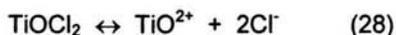


La especie extraíble sería $TiOA_2$ y la especie $TiO(HA_2)_2$ se formaría por solvatación de la primera, cuando el extractante se encuentra en abundancia.

En la etapa final de la extracción o cuando prevalece la escasez del extractante, la extracción de Ti^{4+} ocurre de la siguiente manera:



Para una concentración de DEHPA 0.05 M y HCl 0.5 y 1 M, no es visible el efecto de la concentración de cloruros; la especie $TiCl_4$ existiría como $TiOCl_2$, el cual estaría en equilibrio con TiO^{2+} :



La ionización de $TiOCl_2$ sería más rápida que la formación del complejo con el extractante.

En un estudio cinético posterior los mismos autores (61) encuentran que para un sistema DEHPA 0.03 M – HCl 10 M, con el extractante parcial o completamente cargado, el complejo Ti-DEHPA es trimérico en fase orgánica, resultado similar, por tanto, al obtenido por ellos mismos en medio HCl para concentraciones del ion TiO^{2+} en fase acuosa del orden 1mM, como ya se vio.

Saji John y Saji, con otros autores, han investigado la extracción de titanio utilizando diversos extractantes, con aplicación al procesamiento del mineral (ilmenita) o de licores de desecho.

Consideran para el titanio, en solución acuosa, los siguientes equilibrios:



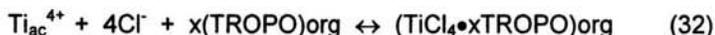
y la concentración total de titanio, Ti^{4+}_{ac} , como:

$$[\text{Ti}^{4+}_{ac}] = [\text{TiO}^{2+}]\{1 + \beta_1[\text{Cl}^-] + \beta_2[\text{Cl}^-]^2\} \quad (31)$$

Con el sistema Cyanex 923 en xileno (62), un extractante neutro, al variar la concentración de HCl de 1.0 a 7.0 M, con Ti^{4+} 1 mM y extractante 0.4 M, aumenta la extracción del metal, lo cual se atribuye al efecto del ion común, Cl^- .

La variación de H^+ a una concentración constante de Cl^- , 7 M, utilizando mezclas HCl+CaCl₂ con extractante 0.1 M, no presenta ninguna influencia sobre la extracción, mientras que variando la concentración de Cl^- de 4.5 a 7M para una acidez constante, 4 M, la extracción aumenta.

El equilibrio de extracción con Cyanex 923 (TROPO) se presenta de la siguiente manera:

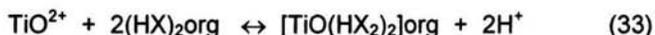


donde $x = 1$ y 2 .

La variación de la concentración del metal, de 1 a 10 mM, no reporta ningún efecto para HCl 5 M y extractante 0.4 M.

El extractante resulta ser poco selectivo frente al Fe(III) y Cr(VI), separando parcialmente el titanio del vanadio(V) a un valor de acidez elevado, ~8 M.

Saji John (63), investigó la extracción en xileno con EHEHPA (HX), extractante ácido, y propone el mismo equilibrio que Biswas con el DEHPA, para bajos valores de la proporción $\text{Ti}^{4+}/\text{DEHPA}$, arriba mencionado (v. ec. 24):



Para concentraciones de Ti(IV) 1 mM y 0.05 M del extractante, en un intervalo de acidez de 0.2 a 1.5 M de HCl; El equilibrio se alcanza en menos de 5 minutos.

La variación de la concentración del metal no influye en la extracción, por lo que estiman que sólo se formarían especies mononucleares en fase orgánica.

En cuanto a la selectividad, es posible separar el Ti(IV) de Fe(III), Mg(II), V(V), Mn(II) y Zn(II) variando la acidez del medio.

En un tercer trabajo (64) utilizan como extractante de tipo ácido en xileno, dos derivados del ácido fosfínico, el ácido bis(2,4,4-trimetil pentil)-fosfínico (Cyanex 272), y su similar monosulfurado (Cyanex 302) proponiendo el mismo equilibrio de extracción que el anterior.

El tiempo de equilibrio para el Cyanex 272 es de 2.5 h para Ti(IV) 2.5×10^{-3} mol/dm³, HCl 0.14 mol/dm³ y extractante 0.05 mol/dm³, mientras que para el Cyanex 302 es menor a 5 min en condiciones similares.

Comparan la eficiencia de ambos extractantes con el EHEHPA, un monoéster de un ácido alquilfosfónico, y en orden de mayor a menor eficiencia resulta ser: EHEHPA > Cyanex 272 > Cyanex 302 (log K_{ex} 4.77, 2.27 y 1.08 respectivamente). Aunque la sustitución del grupo P=O por P=S disminuye el pKa del extractante de 6.37 a 5.63, se interpreta que la naturaleza menos ácida del grupo P=S, desde el punto de vista de Pearson, lo hace un grupo menos afín al titanio.

En una publicación reciente (65) relativa a la extracción de titanio en keroseno con EHEHPA, se compara la eficiencia de tres extractantes ácidos en keroseno: Cyanex 272, EHEHPA y DEHPA, derivados de los ácidos fosfínico, fosfónico y fosfórico, respectivamente. En orden de mayor a menor eficiencia resulta DEHPA > EHEHPA > Cyanex 272 (log K_{ex} 5.42, 4.09, 2.27) con valores de pKa respectivos de 1.72, 3.42 y 6.37.

Se diría entonces para los extractantes ácidos, de manera inversa a lo previsto para los extractantes neutros, que a medida que disminuyen los enlaces P-O-C en la molécula de extractante, éste se vuelve más eficiente.

Esta aseveración, sin embargo, debe tomarse con reserva. En la Figura III.1, relativa a la extracción en medio ácido perclórico, El DEHPA aparece más eficiente que el EHEHPA a baja acidez, pero el orden se invierte en el rango de acidez elevada. No todos los autores se circunscriben al comportamiento de la curva de extracción y en este orden deben de tomarse las conclusiones aquí descritas.

En cuanto a selectividad de la extracción del sistema con EHEHPA, el titanio puede separarse cuantitativamente del Fe(III) y V(V) a una acidez 2 M de HCl.

Deep (66) investigó la extracción del titanio en ilmenita y lodo rojo utilizando el Cyanex 302 y su similar disulfurado, el Cyanex 301. En medio ácido clorhídrico, sulfúrico y nítrico, la extracción es cuantitativa (>98%) para concentraciones de ácido de 10^{-2} a 10^{-1} M, disminuyendo hasta un 70% para

valores mayores de acidez, con $Ti\ 1 \times 10^{-3}\ M$ y extractante $0.1\ M$ en tolueno. El tiempo de equilibrio es de 2 minutos. Ambos extractantes presentan una eficiencia muy similar en la extracción del titanio.

En medio HCl, en un intervalo de pH de 1.0 a 1.6, asumiendo que el Ti(IV) se encuentra principalmente como $Ti(OH)_2^{2+}$ en solución acuosa, la especie extraída sería $Ti(OH)_2R_2$, con HR como extractante, en un equilibrio de intercambio.

Para la extracción conjunta de Ti(IV) y Fe(III) se prefiere el Cyanex 301. La recuperación del titanio se realiza con la mezcla $H_2O_2\ 30\% - H_2SO_4\ 0.5\ M$ seguida de la del hierro con ácido oxálico $0.1\ M$. Reportan un 98% de recuperación del titanio de la ilmenita, con una pureza del 99%.

También de Saji es un estudio (67) de la extracción de titanio en xileno utilizando la 3-fenil, 4-benzoil isoxazolona (HPBI), un extractante ácido sintético. Propone un equilibrio de intercambio a partir de TiO^{2+} ac para dar en fase orgánica $TiO(PBI)_2$.

1.4 Medio ácido sulfúrico y clorhídrico

Kurihara y Shibata (68) comparan la capacidad de extracción en keroseno de tres óxidos trialquílicos de la fosfina: el Cyanex 921 (TOPO), el Cyanex 923 y Cyanex 925 en concentración $0.5\ mol/dm^3$ y $0.01\ M$ de Ti(IV). Utiliza en la fase acuosa $NaClO_4$ para regular la fuerza iónica a 0, 0.1 y 0.5. La concentración de cloruros se fija con la mezcla HCl / $CaCl_2$ y la de sulfatos con H_2SO_4 / Na_2SO_4 .

A concentraciones elevadas de cloruros ($8\ mol/dm^3$) los tres extractantes muestran una eficiencia mayor al 90%, pero a medida que va disminuyendo la concentración de cloruros, hacia $2\ mol/dm^3$, la eficiencia decrece como $TOPO > Cyanex\ 923 > Cyanex\ 925$.

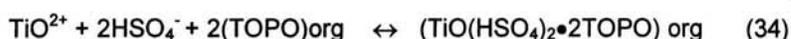
Parecería entonces, que a medida que aumenta el tamaño y la linealidad de la cadena, el extractante es más eficiente a concentraciones moderadas de Cl^- .

Consideran finalmente que el mecanismo de extracción en medio HCl comprende la solvatación de la especie $TiCl_4$.

En medio ácido sulfúrico la eficiencia de los extractantes sigue el mismo orden, pero en todo el rango de concentración del ácido: de 0.5 a $4\ mol/dm^3$. Es visible la existencia de un mínimo de extracción para el TOPO y Cyanex 925 en el intervalo de acidez de 1 a $1.5\ mol/dm^3$ (pH de 0 a -0.18) en las condiciones establecidas. La dependencia del coeficiente de distribución para acidez elevada es de 2.0.

Consideran que a bajas concentraciones de ácido sulfúrico las especies predominantes son TiO^{2+} y $TiOSO_4$, mientras que a concentraciones elevadas

serían TiOHSO_4^+ y $\text{TiO}(\text{HSO}_4)_2$. Proponen el siguiente equilibrio para una acidez elevada:



A bajas concentraciones del ácido, 1.0 mol/dm^3 , asume que la especie extraída es $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{TOPO}$.

1.5 Medio ácido nítrico

lio y Takahashi (69) estudiaron la extracción del titanio(IV) con DEHPA (HR) en ácido nítrico para aleaciones metálicas, utilizando n-heptano. Asumen, como los demás autores que trabajan con extractantes ácidos, que a baja acidez la reacción es de intercambio, considerando que el titanio se encuentra como $\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+}$:



mientras que a una acidez elevada, la reacción se efectúa por solvatación, calculando $n = 1.5$. La estructura de las especies extraídas resultaría de dos moléculas monoméricas de DEHPA, de las cuales se libera un protón, y una molécula monomérica de DEHPA coordinada al hidróxido de titanio, propuesta similar a la de Biswas y Begum en medio HCl con el mismo extractante, a bajas proporciones $\text{Ti}^{4+}/\text{DEHPA}$, como arriba se vio (p.31), quienes proponen la formación de la especie $[\text{TiO}(\text{HA}_2)_2]_{\text{org}}$.

Encuentran que la extracción aumenta con la concentración de NaNO_3 en mezcla con HNO_3 , de manera similar a la extracción con HNO_3 sólo, e Interpretando que la extracción del Ti(IV) puede llevarse a cabo por intercambio o por solvatación. Las concentraciones empleadas son, de Ti $3.6 \times 10^{-3} \text{ M}$ y de $(\text{HR})_2$ 10^{-2} M , variando la concentración de ácido hasta 7 M.

También presentan un estudio (Fig.III.2) acerca de la extracción del metal con diferentes ácidos, para una concentración de extractante $(\text{HR})_2$ 10^{-1} M . La eficiencia de la extracción disminuye en el orden $\text{HNO}_3 > \text{HCl} > \text{H}_2\text{SO}_4$. Los tres ácidos muestran, como ya se tiene visto, el mismo comportamiento dual de la extracción del titanio(IV), con un mínimo de extracción en la vecindad de la acidez 2 M.

En mezclas de HNO_3 2.68 M con HCl y H_2SO_4 , el mínimo de extracción se desplaza hacia valores más elevados de acidez, aprox. de 2 a 2.5 M para el primer caso, y de 2 a 6 M para el segundo. En ambos casos, la eficiencia de la extracción también aumenta. Cada contra-anión participaría entonces de manera independiente en la extracción.

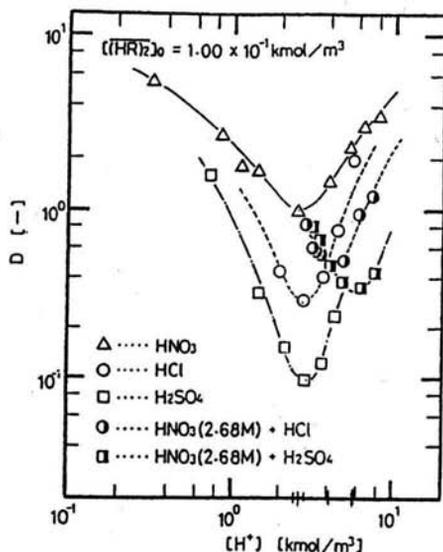


Figura III.2. Comportamiento de la extracción del titanio(IV) con DEHPA (HR) en diferentes medios ácidos (69).

Selectividad.- En lo referente a la selectividad, como ha podido observarse en la revisión realizada, varía con cada sistema; sin embargo, de los resultados expuestos es visible el interés de los autores en separar el titanio del hierro y del vanadio, metales presentes en los lixiviados minerales de titanio.

En general, los extractantes neutros, dado su carácter solvatante, son menos selectivos que los extractantes ácidos (52). El TOPO en medio ácido sulfúrico co-extrae al hierro (56), y el Cyanex 923 en medio HCl a pH = 6, a V(V), Fe(III) y Cr(VI). Sin embargo, las curvas de extracción son diferentes para cada metal, y esto permite separar unos metales de otros en función de la acidez del medio. Por ejemplo, en el último caso, es posible separar el vanadio del cromo y hierro para una acidez 2 M.

Lo anterior vale también para los extractantes ácidos, aunque éstos se muestran más selectivos. Con EHEHPA en ácido clorhídrico y xileno, el titanio puede separarse del Fe(III) para una acidez mayor de 0.4 M, aunque la extracción del titanio disminuye al aumentar la acidez. La extracción del vanadio(V) se reporta despreciable (63).

Las regiones del diagrama pueden dividirse en partes simétricas con respecto a una región central: la Región (I) en la cual predomina la especie TiO^{2+} , en el intervalo de acidez de 1 a 4 M de HCl. La región de predominancia (IIIa) de la especie neutra $Ti(OH)_4 \cdot 2H_2O$, entre una acidez de 0.01 a 0.005 M, sería simétrica a la región de predominancia (IIIb) de la especie neutra $TiCl_4 \cdot 2HCl$, de 8.0 a 12.0 M. Las regiones intermedias entre estas dos regiones y la región central guardarían también una relación simétrica, con la presencia de la especie $[Ti(OH)_2 \cdot 4H_2O]^{2+}$ a baja acidez, entre 0.05 a 0.01 M (IIa), y de la especie $[TiCl_2 \cdot 2HCl \cdot 2H_2O]^{2+}$ a una acidez elevada, de 4 a 8 M (IIb), ambas especies con número de coordinación de 6.

Una cuarta región, para una acidez menor a 0.005 M (IVa) sería simétrica a la región de acidez mayor a 11 M (IVb), en la cual podrían formarse los complejos aniónicos del titanio con Cl^- , probablemente con número de coordinación de 8.

De acuerdo al modelo que presenta, la extracción del hidroxio-ion del titanio, coordinado (hidratado) con moléculas de agua, con extractantes orgánicos ácidos, es considerada como una interacción ácido-base (Lewis) en la cual el primero, a $pH \geq 2$ en la fase acuosa, se comporta como una base conjugada (donadora de electrones) del extractante. El extractante en un diluyente orgánico inerte –por ejemplo, DEHPA en Keroseno- se comporta en este caso como un ácido (aceptor de electrones).

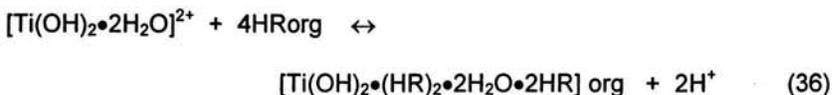
El átomo de titanio complejado en fase orgánica se encuentra coordinado vía el oxígeno del grupo fosforilo (o sulfurilo, o carboxilo) de las moléculas orgánicas del ácido, y de las moléculas de agua.

A $pH \leq -0.9$, o una acidez $\geq 8 \text{ mol/Kg}$ de HCl en solución acuosa, el ion titanio coordinado (solvatado) con moléculas de HCl, se comporta como un ácido conjugado con respecto al mismo extractante orgánico ácido; y en este caso, el extractante se comporta como una base.

Ahora el átomo de titanio del complejo en fase orgánica está coordinado vía los átomos de oxígeno del grupo fosforilo (o carbonilo) de las moléculas del extractante en fase orgánica, y de los cloruros del HCl.

Las consideraciones anteriores son válidas para un gran número de extractantes ácidos, neutros y básicos, y para casi todos los metales arriba mencionados.

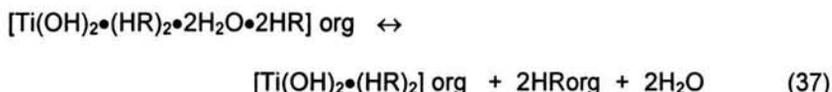
Para la Región IIa, de acidez 0.01 a 0.5 M, sugiere la siguiente reacción:



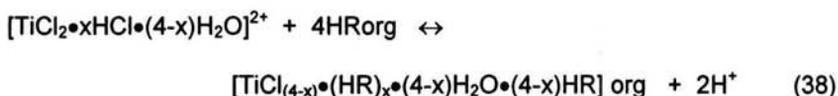
donde nosotros hemos denotado DEHPA por HR.

La reacción ácido-base se inicia con la solvatación (coordinación) del ion metálico. El agregado formado presenta dos ligaduras fuertes de transferencia de carga, dos por OH⁻ y dos por R⁻. Dos moléculas de agua ocupan los sitios de coordinación del Ti(IV) hasta saturación, en la primera esfera de coordinación, y dos moléculas de DEHPA unidas por puentes de hidrógeno a los dipolos del agua en la segunda esfera de coordinación.

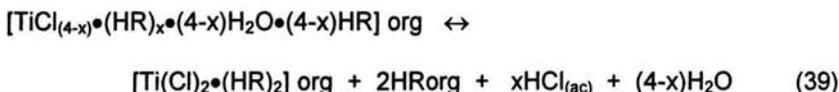
El envejecimiento del agregado, durante algunas semanas, da lugar a un complejo amarillo con enlaces bidentados del titanio con los oxígenos del grupo fosforilo:



De manera similar, el equilibrio en la región simétricamente opuesta, de acidez elevada IIb, de 5 a 8 M, sería el siguiente:



Aquí $x = 1$ ó 2 . En este caso la transformación del agregado es rápida, y toma el tiempo que tarda el equilibrio de contacto de las fases:



No se observa la extracción del titanio a una acidez media, en la Región I, para concentraciones bajas de titanio.

2.2 Isoterma de extracción

El autor afirma que el proceso de agregación debe considerarse en todas las regiones de la isoterma de extracción del metal: concentración del ion metálico en fase orgánica vs. concentración del ion metálico en fase acuosa. La formación de la esfera de solvatación podría entenderse como una forma de agregación nuclear.

En la primera región de una isoterma general de extracción (Fig.III.4), la extracción es ineficiente a bajas concentraciones del metal en fase acuosa. En una segunda región, la extracción aumenta de manera notable con pequeños incrementos de la concentración del metal en fase acuosa. En estas regiones los núcleos de agregado en fase orgánica corresponden a los complejos metálicos rodeados de su esfera de solvatación, la cual se

caracteriza por un rápido intercambio con las moléculas de solvente circundante.

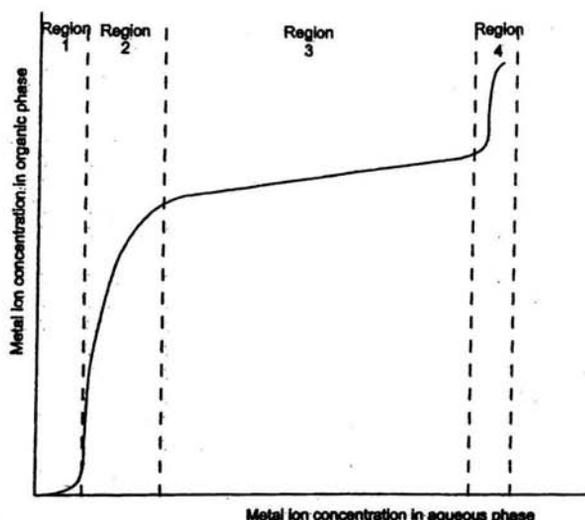


Figura III.4. Isoterma teórica de extracción para el titanio(IV) en medio clorhídrico (70).

La estructura de los agregados nucleares en la primera región de la isoterma se encuentra formada por medio de interacciones débiles (coordinación, puentes de hidrógeno), aunque en alguna medida, por interacciones fuertemente electrostáticas de transferencia de carga del metal con el extractante.

Si C_{Morg} es la concentración equivalente del metal en fase orgánica, C_{ME} la del metal unido al extractante, P_{MEs} el coeficiente de partición del metal solvatado con el extractante y P_{MEc} el del complejo metálico, en esta primera región $C_{Morg} / C_{ME} < 1$ y $P_{MEs} \geq P_{MEc}$.

La dependencia del pH en esta región no es marcada, aunque se observan límites de estabilidad de los complejos formados con el pH.

En la segunda región los agregados se forman principalmente por medio de fuertes interacciones electrostáticas o de intercambio iónico; $P_{MEs} \leq P_{MEc}$ y $C_{Morg} / C_{ME} \approx 1$. Las estructuras de los agregados se forman principalmente a través de un fuerte intercambio catiónico del metal con los protones del ácido orgánico, aunque en alguna medida a través de interacciones de coordinación con las moléculas de extractante o de otros componentes.

Las interacciones en esta región presentan una fuerte dependencia del pH o de la concentración del anión en fase acuosa.

Cuando la concentración equivalente del metal aumenta, los agregados nucleares interactúan y forman agregados lineales o cíclicos. Esto corresponde a la tercera región de la isoterma, donde $C_{Morg} / C_{ME} > 1$. La región se caracteriza por la formación de puentes de los agregados con el ion metálico o su sal, con el extractante o con aductos activos, incluyendo al agua. Los componentes de los agregados, lineales o cíclicos, están abiertos a la interacción con los solventes circundantes y al intercambio entre agregados.

En el caso del titanio se comprueba que en el rango de baja acidez de la fase acuosa, el ion metálico sirve como puente, interactuando con las moléculas de DEHPA de dos (o tres) agregados nucleares. En el rango de acidez elevada se sugiere que los puentes se establecen a través de moléculas de HCl, con la formación de agregados cíclicos.

Para concentraciones elevadas, o muy elevadas, del ion metálico, ocurre una reorganización de los agregados con la formación de estructuras supramoleculares, del tipo de las micelas inversas y de los clústers interconectados. La cuarta región de la isoterma se caracteriza por $P_{MEs} < P_{MEc}$ y $C_{Morg} / C_{ME} \gg 1$. Las interacciones están sujetas a las leyes de formación estructural tridimensional (encadenación, micelación, gelación y polimerización). Las estructuras micelares pueden cambiar de tal manera, que el interior polar se dirija hacia la fase orgánica o acuosa.

En la extracción del titanio a partir de una concentración del metal muy alta, se observa la formación masiva de una tercera fase. El envejecimiento de esta fase separada, lleva a la formación de un gel.

3. SEPARACIÓN POR MEMBRANAS

Sólo se conoce un trabajo de separación por membranas del titanio en las publicaciones periódicas de la especialidad, por lo cual se presenta con mayor detalle. En cuanto a la composición del sistema y los modelos de transporte, se remite a la parte teórica.

Kislik y Eyal (24) estudiaron el transporte de titanio(IV) en membranas líquidas soportadas (SLM) impregnadas con DEHPA y con la mezcla DEHPA-MEHPA (1 mol/Kg) en benceno y como soluciones acarreadoras (con agitación o con circulación) entre las membranas líquidas híbridas (HLM).

Para las SLM utilizaron películas hidrofóbicas y microporosas de polipropileno en benceno. En el caso de las HLM utilizaron las mismas películas, además de membranas hidrofílicas de intercambio catiónico y aniónico

Considerando el comportamiento de la extracción del titanio en función de la acidez -previamente descrito- estudian el transporte del mismo. Como fase de alimentación emplearon dos medios con soluciones de Ti(IV) 0.1 mol/Kg en

ácido clorhídrico, el primero a baja acidez, a un pH de 0.65, y el segundo de acidez elevada, con HCl 7 mol/Kg. La fase de recuperación fue una solución 2 mol/Kg del mismo ácido.

En los experimentos sobre ambos sistemas, SLM y HLM, utilizan la misma alimentación, acarreador, recuperación, membranas hidrofóbicas y las mismas velocidades de agitación o circulación.

El enfoque del trabajo es con aplicación en aguas industriales de desecho y en lixiviados de cenizas de carbón mineral.

3.1 Transporte en Membranas Líquidas Soportadas (SLM)

Alimentación de baja acidez.- El transporte en la interfase solución de alimentación –membrana está dado por el siguiente equilibrio:



donde "A" se refiere a la solución de alimentación y "E" la interfase con la membrana, en la cual se encuentra el acarreador.

En la interfase membrana-solución de recuperación (R), el equilibrio propuesto es el siguiente:



Se observa un flujo de titanio mayor cuando se utiliza una membrana soportada con DEHPA (HL) previamente cargada con Ti(IV), 0.08 M, de 3.8 a 5.2×10^{-6} mol/m²s, durante las 6-7 primeras horas del experimento. Después de 10-12 h el flujo se estabiliza en 0.1×10^{-6} mol/m²s para cualquier tipo de acarreador.

El transporte de H⁺ concuerda con la estequiometría de la segunda reacción, para la fase de recuperación, y la excede en la primera, para la fase de alimentación, lo cual se explicaría por la hidrólisis del titanio en dicha fase.

Cuando se agrega MEHPA como acarreador el flujo de titanio cae de 3.5 a 0.2×10^{-6} mol/m²s.

El examen visual de las membranas después de 6 a 8 h de experimentación muestra una película compuesta por productos de la hidrólisis del titanio por el lado de alimentación. Por el lado de recuperación, al final de los experimentos, aparece una película de gel orgánica lavable con benceno.

Las membranas con DEHPA sólo, o cargadas con titanio, fueron completamente regenerables, mientras que las que contenían MEHPA, únicamente lo fueron de manera parcial. Lo anterior se atribuye al bloqueo de los poros de la membrana por los complejos Ti-MEHPA. Tales complejos

contienen grupos hidrofóbicos e hidrofílicos, los cuales originan la formación de emulsiones en fase acuosa.

Alimentación de acidez elevada.- El equilibrio en la interfase membrana-alimentación se establece como sigue:



y en la interfase membrana-recuperación:



Se observa una diferencia de flujo de titanio similar a la del caso de baja acidez, cuando se utiliza DEHPA sólo y cargado con Ti(IV). Después de 24 h el flujo también se estabiliza a un valor menor.

Después de 8-10 h la proporción Ti:H⁺ se determinó en 1:2; interpretando que el transporte de titanio -como TiCl₄ o TiOCl₂- y de HCl, se lleva a cabo por gradiente de concentración.

Después de los experimentos la interfase de alimentación se observa limpia, y la de recuperación similar a la del caso anterior.

Los experimentos con membranas del doble de espesor no mostraron diferencias de flujo a baja acidez, y sólo un 20% menos en el caso de acidez elevada, por lo que los autores concluyen que la difusión por la membrana no es el paso determinante en el transporte de titanio.

La disminución del flujo de titanio en un segundo paso, se explicaría por a) la formación de gel dentro de los poros, proveniente de los complejos DEHPA-Ti, b) elusión del acarreador y diluyente con formación de gel por el lado de recuperación, c) bloqueo de la entrada de los poros por la presencia de productos de hidrólisis del titanio (baja acidez).

La elusión del acarreador se llevaría a cabo por el desplazamiento que éste sufre por las moléculas de los complejos Ti-DEHPA, Ti-DEHPA-MEHPA de mayor tamaño. El desplazamiento adicional del diluyente aumentaría la concentración de los complejos promoviendo la formación del gel dentro de los poros.

3.2 Transporte en Membranas Líquidas Híbridas (HLM)

Los fenómenos observados con las membranas líquidas soportadas se repiten en las membranas líquidas híbridas.

Baja acidez.- La carga previa de la solución del acarreador con Ti 0.08 M aumenta el transporte a recuperación en un 25%. La adición de MEHPA en la misma solución disminuye el transporte en un orden de magnitud.

Después de 6-8 h de experimentación la interfase membrana-solución de alimentación, aparece cubierta por productos de hidrólisis del titanio; cuando se utilizan membranas hidrofílicas, los poros se cierran.

De manera similar, cuando se utilizan membranas hidrofílicas o de intercambio, la interfase recuperación-membrana aparece cubierta de un gel; sucede lo mismo, pero en menor grado, en la interfase acarreador-membrana del lado de recuperación.

Acidez elevada.- Los flujos observados de alimentación a la solución del acarreador son 1-2 órdenes de magnitud menores en comparación con los flujos de baja acidez. Lo mismo sucede con los flujos solución acarreador-recuperación, aunque en menor grado. Esto implica una mayor importancia de la cinética de difusión de los complejos de titanio en el proceso.

La carga previa de la solución de alimentación con Ti 0.08 M aumenta en 6 veces el flujo de titanio a la solución de recuperación.

Cuando se utilizan membranas hidrofílicas e hidrofóbicas se observa, después de 3-4 h de experimentación, la liberación de un compuesto orgánico hacia la solución de alimentación, el cual forma con el titanio un complejo soluble de color amarillo, no identificado.

Las membranas de intercambio se observan, al final de los experimentos, libres de cualquier precipitado o gel, siendo completamente regenerables.

Se probó finalmente un sistema de extracción acoplado a una membrana de intercambio, conteniendo en la celda de alimentación una solución acuosa de titanio a una acidez elevada y en la celda de recuperación una solución de DEHPA en benceno en concentraciones idénticas a las utilizadas con las HLM. Durante las primeras 6-8 h los flujos observados en este sistema son la mitad o menos, de los observados con las HML: El titanio pasa por la membrana como un complejo neutro.

IV. PARTE EXPERIMENTAL

1. EQUIPOS

Las determinaciones colorimétricas se realizaron en un espectrofotómetro Ultravioleta-Visible marca Perkin-Elmer, Modelo λ 3.

El análisis elemental de la mezcla sintética de la ceniza se llevó a cabo por Emisión de Plasma en un equipo ICP Marca Jobin Yvon Modelo JY 24.

Para realizar los experimentos de extracción se utilizó un agitador mecánico marca Burrel Modelo 75.

El agua utilizada se obtuvo de un sistema de purificación Marca Barnstead Thermolyne Modelo D4741.

2. REACTIVOS

Polímeros:

TAC: Triacetato de celulosa, Aldrich.

PVC: cloruro de polivinilo, Aldrich.

Plastificantes:

TBEP: fosfato tris(2-butoxiético) 94%, Aldrich.

TEHP: fosfato tris(2-etilhexílico) 97%, Aldrich.

Extractantes:

Cyanex 471X: sulfuro de triisobutil fosfina, Cyanamid

DBBP: butilfosfonato de dibutilo, Rhodia.

DEHPA: ácido di-2-etilhexil fosfórico 97%, Aldrich.

EHEHPA (Ionquest 801): éster (2-etilhexil) mono-(2-etilhexílico) del ácido fosfónico, Rhodia.

TBP: fosfato de tri-n-butilo 98%, Aldrich.

Disolventes:

Diclorometano 99%, Aldrich.

Tetrahidrofurano 99%, Aldrich.

Otros reactivos:

Ácidos: HCl, H₂SO₄, HNO₃, J.T.Baker, reactivos ACS.

H₂O₂ Select (ACS) 30%, Mallinckrodt AR.

NaCl 99%, Aldrich.

Na₂SO₄ 99%, Aldrich.

Ti⁰ metálico 99.7%, Aldrich.

TiCl₄ 99.9%, Aldrich.

TiO₂ 99.21%, J.T. Baker.
Solución estándar de Ti para Absorción atómica 1,009 ppm, Aldrich.
Agua calidad nanopura

Los reactivos adicionales que no se mencionan aquí fueron grado analítico.

3. MÉTODO DE MEDICIÓN

Las técnicas comunes para determinación del titanio en solución acuosa son la de Absorción Atómica, Emisión de Plasma (ICP) y Colorimetría (63,66). De entre éstas, la última es la técnica recurrente en la mayor parte de los trabajos de extracción por solvente del titanio (57,59,63,24). Representa una técnica rápida, económica y sensible: el análisis por absorción atómica presenta la desventaja de ser menos sensible (71), dado que el titanio es un metal refractario, y el costo de un análisis por ICP es considerablemente más alto que el de una medición espectrofotométrica.

La técnica de emisión de plasma sólo se utilizó para la determinación de una mezcla sintética de metales en solución, simulando la disolución de una ceniza.

Disoluciones de titanio. - La primera parte de la experimentación se realizó con una solución proveniente de la disolución del metal en HCl al 10% (~1.2 M) cuyo color púrpura acusaba la presencia de Ti(III), el cual es inestable en agua (21) - en menos de tres meses la solución se torna completamente incolora, evidenciando la conversión de Ti(III) a Ti(IV). La concentración de la solución fue de 909.5ppm de Ti. (Sol. Ti(HCl)).

La caracterización sistema con membranas TAC-DBBP se llevó a cabo utilizando una solución de titanio obtenida por la disolución de TiCl₄ en HCl 10% con el fin de contar, en primer lugar, con un punto de comparación con los trabajos realizados principalmente en la extracción por solvente, y en segundo lugar para simplificar el cuadro de las especies presentes en solución. La concentración resultó en 2,505 ppm de Ti. (Sol. Ti(TiCl₄)).

La concentración de titanio en las soluciones descritas se determinó por Emisión de Plasma (ICP).

3.1 Método colorimétrico

El titanio forma un complejo de color amarillo con el peróxido de hidrógeno, propiedad que fue utilizada para desarrollar un método colorimétrico (20, 73). El método ordinario propone realizar la lectura de las muestras en el máximo de absorción del espectro en el rango del visible, el cual se encontró en 409 nm.

Las soluciones de las celdas de medición contenían 1.5 ml de la solución de experimentación, 1 ml de H_2SO_4 2 M y 0.1ml de H_2O_2 30%. El blanco contenía 2.5 ml de H_2SO_4 2 M y 0.1 ml de H_2O_2 30%.

Las celdas de medición se enjuagaron con agua tres veces antes de una nueva lectura.

Linealidad.- Se obtuvo una curva estándar Absorbancia vs. [Ti(ppm)] utilizando la solución de $Ti(H_2SO_4)$. Se consideró un intervalo de trabajo en la concentración de titanio del orden de 50 ppm (1.04×10^{-3} M). Los resultados fueron los siguientes:

[Ti(ppm)]	0	10	20	30	40	50
Absorbancia	0	0.1528	0.3123	0.4612	0.6137	0.7597

La pendiente de la curva (Fig.IV.1) fue de 3.3×10^{-4} y la ordenada al origen de 0.0100uA. El límite de detección se estimó en 0.78 ppm, considerando la ordenada del límite de detección como $y_{ld} = b + 3S_{xy}$, donde b es la ordenada de la línea de regresión y S_{xy} es la desviación estándar entre los valores de ordenada de la regresión y de la curva experimental (74).

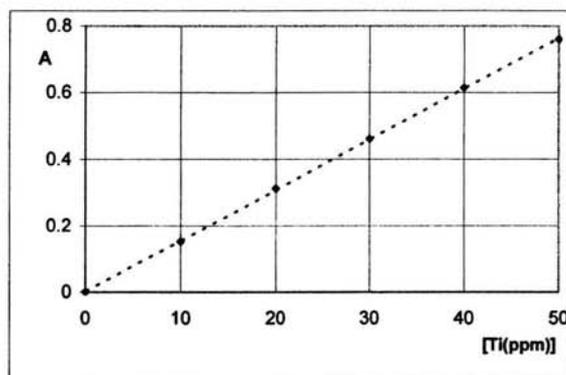


Figura IV.1. Curva estándar A vs. [Ti(ppm)]. Regresión, $r^2 = 0.999949$.

Efecto de la concentración de HCl y NaCl.- La absorbancia de una solución de titanio en medio HCl / Cl⁻ se ve afectada por la concentración de ácido y sal de la siguiente manera: para una concentración de titanio(IV) 50 ppm, la absorbancia no varía en el intervalo de concentración de NaCl de 0 a 1 M; a concentraciones mayores la absorbancia disminuye el 2.6% y 5.3% para concentraciones de la sal 1.5 M y 2 M, respectivamente.

De manera similar no se observó ningún efecto para concentraciones de HCl de 0 a 3 M, pero para concentraciones mayores, 5 a 7 M, se observó una disminución de la absorbancia nuevamente del 2.6%.

4. SISTEMA DE EXPERIMENTACIÓN

El sistema de experimentación (Fig.IV.2) para el estudio del transporte de titanio (IV) empleando membranas poliméricas de inclusión consistió en dos compartimientos de material acrílico interconectados por un orificio circular central. La membrana se coloca entre las dos celdas cubriendo el orificio; formando un área efectiva de contacto entre las soluciones de cada celda de 4.52 cm^2 . El volumen inicial en ambos compartimientos, de alimentación y recuperación, fue de 80 ml.

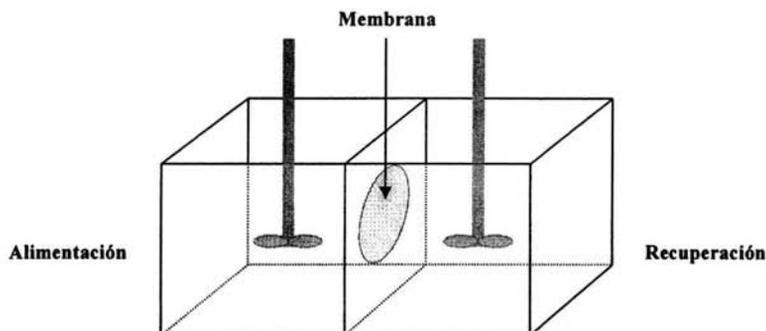


Figura IV.2. Esquema del sistema de celda de prueba de doble compartimiento para el transporte de Ti(IV) utilizando membranas poliméricas de inclusión.

Cada compartimiento cuenta con un agitador mecánico independiente. La velocidad de giro promedio a lo largo de los experimentos se mantuvo en 650rpm. Las pruebas se realizaron a temperatura ambiente.

4.1 Preparación de las membranas

Las membranas se prepararon con base al método propuesto por Sugiura (25), utilizando como disolvente CH_2Cl_2 , conforme al siguiente procedimiento: (a) Se disuelve una cantidad de polímero, plastificante y extractante en un disolvente apropiado. (b) Se agita por espacio mayor o igual a una hora y la solución se vierte sobre una caja petri de 5 cm de diámetro. (c) Se deja evaporar el solvente a temperatura ambiente durante toda la noche. (d) La membrana ya formada se despegue de la base de la caja adicionando una pequeña cantidad de agua para facilitar la operación. Las membranas se colocaron en la celda, con la cara que daba al aire, hacia el compartimiento de alimentación, como reporta el mismo autor que se promueve un mayor transporte. Para las membranas de triacetato de celulosa (TAC) se utilizó como disolvente diclorometano, y para las de PVC, tetrahidrofurano.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Experimentos con extractantes ácidos

Se eligió el DEHPA como extractante ácido el cual, como se vio en la revisión de la literatura, es el que se ha utilizado de manera más recurrente en la extracción por disolvente del titanio (53, 56, 57, 60, 69) y en el trabajo Kislik con membranas líquidas soportadas (24). Como polímero, se eligió el triacetato de celulosa y como plastificante el TEHP, el cual ya se ha probado en la separación de Pd(II)(28) e In(II)(75) utilizando membranas poliméricas de inclusión.

Los experimentos se realizaron a tres horas, tiempo suficiente para apreciar la eficiencia del transporte, calculada como $\%T = [Ti]_R \times 100 / [Ti]_O$, porcentaje de la concentración de titanio en la solución de recuperación, $[Ti]_R$, con respecto a su concentración inicial en alimentación, $[Ti]_O$.

Se empleó la solución de titanio Ti(HCl). La solución de alimentación quedó constituida solamente por la dilución de la alícuota de la solución madre, resultando en una concentración de HCl 0.06 M (pH~1.2), situándose de esta manera en un intervalo de baja acidez en el cual se reporta una extracción significativa del titanio (54, 60, 69). La concentración inicial del metal fue de 45.5 ppm (0.95 mM).

La constitución de las membranas fue la siguiente: 27% TAC, 18% DEHPA y 55% TEHP, proporciones medias utilizadas en un estudio genérico de caracterización de las PIM para la separación de Indio (75), las cuales se tomaron aquí como punto de partida. El peso total de las membranas fue de 0.110 g.

Se probaron en la solución de recuperación medios ácidos y complejantes que ya han sido utilizados en la extracción por disolvente del titanio (54). El empleo del peróxido de hidrógeno, utilizado con frecuencia en la recuperación (stripping) del titanio de la fase orgánica en la extracción por disolvente, no produjo el resultado esperado en el sistema estudiado: invariablemente el peróxido puesto en la solución de recuperación, pasa de inmediato a la de alimentación; y estando presente inicialmente en la solución de alimentación, el transporte de titanio no se lleva a cabo.

En la Tabla IV.1 se muestran los medios de recuperación probados, utilizando tres membranas, anotadas como A, B y C. Los experimentos se realizaron, para cada membrana, en orden descendente como aparecen en la tabla. Cuando se utilizó la misma membrana, se enjuagaron al final del experimento los compartimientos de la celda y se llenaron con agua, asegurándose que la membrana quedara completamente cubierta por la misma. El sistema permaneció de esta manera hasta ser reutilizado.

En ningún caso se observó transporte.

Medio de recuperación	Membrana
HNO ₃ 1 M	A
SCN ⁻ 0.01 M	
Ascorbato 0.01 M	
EDTA,2Na 0.01 M	
Oxalato 0.01 M	B
Citrato 0.01 M	
HCl 1M (S/EtOH)	C
Tartrato 0.01 M	

Tabla IV.1. Experimentos en medio de alimentación HCl 0.06 M, en diferentes medios de recuperación, con membranas TAC-DEHPA-TEHP.

Dopaje de las membranas.- Se prepararon nuevas membranas dopadas con una cantidad conocida de titanio(IV). El aumento del transporte con la presencia previa del metal en membranas líquidas soportadas y membranas líquidas híbridas, fue reportado ya por Kislik (24).

El titanio se extrajo de una solución con 90.5 ppm del metal en fase acuosa, en medio HCl 1%, utilizando una solución de DEHPA 0.01 M disuelta en diclorometano, el mismo disolvente que se emplea en la preparación de las membranas. En tres extracciones sucesivas (25 ml fase acuosa, 25 ml fase orgánica) la extracción es cuantitativa en un 99%. El tiempo de agitación fue de 20 min.

Se doparon posteriormente tres membranas guardando la misma proporción de componentes TAC-DEHPA-TEHP que en los casos anteriores, con adiciones respectivas de titanio 0.04, 0.15 y 0.26% respecto al peso total de la membrana. Estos porcentajes implicarían de 1 a 7 ppm de titanio en solución, retenido en la membrana. El medio de recuperación fue HCl 1 M, utilizando en cada caso membranas nuevas. El resultado en los tres casos fue negativo. El dopaje de las membranas poliméricas de inclusión, en las condiciones descritas, no reproduce los resultados observados en los sistemas SLP y HLM.

Experimentos con PVC.- Se intentó el cambio de polímero, el triacetato de celulosa por PVC, haciendo intervenir al extractante (DEHPA) y plastificante (TEHP) por separado, y soluciones de recuperación compuestas por HCl y Cl⁻, probando de este modo la influencia de la acidez del medio. Los resultados se ofrecen en la Tabla IV.2.

Se utilizó la misma membrana para probar ambos medios de recuperación en el orden ya descrito. El resultado nuevamente fue negativo: no se observó transporte.

Medio de recuperación	PVC-DEHPA TEHP	PVC-DEHPA	PVC-TEHP
HCl 1 M	0	0	0
NaCl 1 M	0	0	0

Tabla IV.2. Experimentos en medio de alimentación HCl 0.06 M, con membranas de PVC.

El hecho de que sea indiferente utilizar TAC o PVC para obtener el mismo resultado, indica por tanto, que la interacción Ti-DEHPA juega un papel decisivo en el transporte, sin descontar la posibilidad de que las membranas presenten las mismas características físicas.

Extracción sólido-líquido.- Para contrastar los experimentos de separación por transporte, se realizó un experimento de extracción sólido-líquido, agitando 30 ml de una solución de Ti(IV) en medio HCl de baja acidez, 0.1 M, y de mediana acidez, 3 M, con la fase sólida constituida en cada caso por la mitad de una membrana de composición TAC-DEHPA 0.03-0.05 g. El tiempo de agitación fue de 1 hora.

En medio HCl 0.1 M la extracción del titanio fue del 30%, mientras que en medio HCl 3 M fue del 19%.

Se realizó un experimento paralelo en una celda de transporte utilizando una membrana idéntica (TAC-DEHPA 0.03-0.05 g) con alimentación HCl 0.1 M y recuperación HCl 1 M. La membrana absorbe el 7.4% de la concentración inicial pero el transporte de titanio es nulo.

El titanio por tanto puede ser absorbido por la membrana, pero no encuentra el medio adecuado para su transporte al medio de recuperación. Una mayor concentración del ácido en la solución de recuperación respecto a la alimentación, disminuye incluso su absorción en la membrana.

Discusión

Ya se había utilizado el DEHPA como extractante en membranas poliméricas de inclusión con triacetato de celulosa. Monroy (75) lo utiliza para la separación de Indio(II), y prueba varios plastificantes empleando como medio de alimentación HCl 10^{-1} M, o bien, HNO₃ 10^{-2} M y de recuperación HCl 1 M, medios similares a los utilizados en este trabajo. Salazar, con el mismo extractante, estudió el transporte de Cd(II)(76) en membranas con NPOE, y de Pb(II)(77) en membranas con TBEP, en este caso con alimentación HNO₃ 10^{-1} M y NaNO₃ 1.0 M, y recuperación HNO₃ 1.5 M. El transporte de los iones metálicos en membranas con DEHPA, ciertamente se ha observado.

a.- Podría pensarse, a primera instancia, en la fuerza del complejo TAC-DEHPA como la causa de la retención del titanio en la membrana. Sin embargo, si hemos de atenernos a los valores de las constantes de extracción, K_{ex} , en la extracción por disolvente donde interviene el DEHPA, los valores de las constantes para la extracción del Ti(IV) son similares o aún menores a otros casos:

Biswas (60) reporta en Keroseno un valor de $\log K_{ex} = 3.96$, en medio HCl 0.2-3 M. Iio (69) reporta un valor de $\log K_{ex} = 5.42$ en medio HNO_3 con heptano. Por otra parte, en la extracción del Pb(II), Salazar (77) obtiene un valor de $\log K_{ex} = 4.86$, a $\text{pH} = 2.85$. Para el Indio(III), Ballinas (78) obtiene un valor de $\log K_{ex} = 21.24$ para el equilibrio más probable.

b.- Debe decirse, sin embargo, que los casos probados de transporte arriba mencionados, comprenden iones metálicos con una baja tendencia a hidrolizarse en comparación a la tendencia que presenta el ion Ti^{4+} , el cual ya se encuentra como un hidroxidación a valores de pH ácidos. Los complejos inferiores $\text{Ti}^{4+}\text{-Cl}^-$ aparecen en solución a partir de una acidez 2 M en medio HCl, y para una acidez mayor a 8 M, aparecen los complejos superiores (TiCl_3^+ a TiCl_6^-) solvatados con moléculas de HCl (54).

El ion Ti^{4+} , de un radio cristalino pequeño y carga elevada, posee una alta densidad de carga, la cual orienta radialmente los dipolos del agua un buen número de diámetros moleculares más allá de la primera capa de solvatación (32). Las moléculas de agua alrededor de este tipo de iones poseen menor movilidad que las moléculas del volumen de agua, fenómeno llamado "hidratación positiva" por Somoilov (79).

En contraste, los iones grandes monovalentes, como Cl^- , generan a su alrededor un efecto contrario: su campo eléctrico es capaz, a lo más, de orientar las moléculas de agua inmediatamente adyacentes, observándose más allá un efecto de "ruptura de estructura": las moléculas de agua más allá de las moléculas adyacentes al ion, poseen mayor movilidad que las moléculas en el volumen de agua; esto es, se trata de una "hidratación negativa".

Los iones que presentan una hidratación positiva aumentan la viscosidad del agua, y en el caso de las membranas neutras, sin carga, permean con mayor dificultad que los iones con hidratación negativa, los cuales disminuyen la viscosidad de la solución y permean con mayor facilidad (32).

c.- Kislik (80) estudió la extracción del Ti(IV) con benceno en medio HCl, utilizando mezclas de DEHPA y MEHPA como extractantes. En el intervalo de acidez de 0.01 a 0.001 M el titanio forma en la fase orgánica complejos hexacoordinados con 4 moléculas de DEHPA donde participa el agua, y para una acidez menor a 0.001 M, puede formar complejos octa-coordinados.

Algo similar ocurre en el intervalo de acidez de 8 a 11 M, ahora con la participación de las moléculas de HCl en la formación de los complejos:

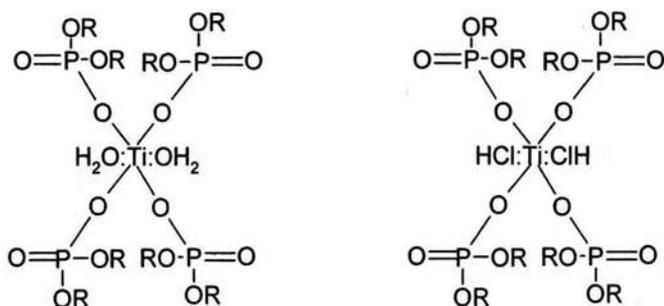


Figura IV.3. Complejos Titanio- DEHPA (80).

El titanio entonces, podría estar fuertemente solvatado al interior de la membrana, formando complejos hexa u octa-coordinados con el DEHPA de un volumen tal que pudieran impedir el transporte del metal. La hidrólisis del titanio es visible: en referencia a la membrana TAC-DEHPA utilizada en el experimento de transporte, simultáneo a la prueba de extracción sólido-líquido (p. 54), en la cual el titanio ha sido absorbido, esta se torna amarilla cuando está completamente seca, evidencia de los complejos Ti-DEHPA o Ti-DEHPA-MEHPA deshidratados (70,80).

Más aún, ya Kislik había demostrado, trabajando con membranas líquidas soportadas (24), que la presencia del MEHPA en mezclas DEHPA-MEHPA hacía menos eficiente el transporte del titanio(IV). En la extracción por disolvente, el MEHPA extrae al titanio(IV) tres órdenes de magnitud de manera más eficiente que el DEHPA (80); sin embargo, el MEHPA en el sistema de membranas señalado, actúa como un fuerte complejante que atrapa al titanio.

El reactivo utilizado en el presente trabajo (Aldrich 97%) contiene al menos un 3% de MEHPA. Considerando una composición típica de las membranas utilizadas (27% TAC, 18% DEHPA, 55% plastificante, para un peso total de 0.11g) el MEHPA presente podría complejar el 15% del titanio total inicial.

De manera semejante al DEHPA, el MEHPA forma complejos hexa-coordinados con el titanio(IV), en este caso con 2 moléculas del extractante, también con moléculas de agua presentes, en el intervalo de baja acidez. En los intervalos de acidez menor a 0.001 M, y entre 8 y 11 M, también puede formar complejos octa-coordinados.

También pueden formarse complejos Ti-MEHPA-2(DEHPA) hexa o hepta-coordinados, como se muestra en la siguiente figura:

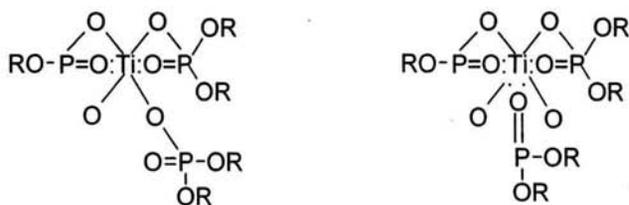


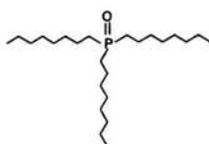
Figura IV.4. Complejos Titanio-MEHPA-DEHPA (80).

5.2 Experimentos con extractantes neutros

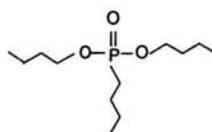
En lo que respecta a los extractantes organofosforados, los extractantes neutros representan una alternativa a los extractantes ácidos, como lo son el DEHPA y el EHEHPA. El DBBP es uno de los extractantes neutros que ha sido utilizado para la extracción del titanio (56), a la par que el TBP, el TOPO óxido trioctílico de la fosfina, y el Cyanex 923, mezcla de cuatro óxidos de trialquil fosfina.

En los trabajos realizados con extractantes neutros organofosforados, Allal (59) reporta eficiencias de extracción del titanio(IV) del 95 al 99 % para el TBP y TOPO en medio 6 M de cloruros totales. Por otro lado, Sole (56) reporta diferencias en la extracción entre el TOPO y el DBBP en medio sulfúrico.

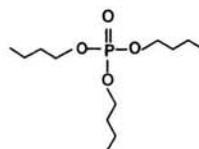
Dado que el DBBP, dialquil alquifosfonato, ocupa un lugar intermedio, en cuanto a su estructura, entre el TBP (incluido el Cyanex 923), óxido de trialquil fosfina, y el TOPO, trialquil fosfato, se eligió el primero como extractante neutro de prueba:



TOPO



DBBP



TBP

En general la acidez del medio de extracción por disolvente es mayor cuando se utilizan extractantes neutros, dado su carácter solvatante. Se inició la experimentación con DBBP en un medio de alimentación fuertemente ácido. Así mismo, se cambió la composición de las membranas respecto a las utilizadas con DEHPA, pero se continuó utilizando TAC como polímero; la proporción fue genérica. Las membranas contenían el extractante sólo en un

caso y con plastificante, TEHP, en el otro. El peso total de la membrana en ambos casos fue de 0.1 g.

Es conocida la influencia del anión del ácido en fase acuosa para aumentar la eficiencia de la extracción del titanio (59). En este caso se ensayó incluirlo en el medio de recuperación, considerando que podría favorecer el transporte reforzando la complejación del metal.

Las pruebas realizadas se muestran en la Tabla IV.3. Como puede observarse la membrana con plastificante impide el transporte del titanio, reteniendo además el metal en un 6.5% respecto a la concentración inicial, contra 1.4% retenido por la primera membrana.

Ciertamente el DBBP actúa como plastificante en la membrana TAC-DBBP, por lo cual no es necesaria la presencia de un segundo plastificante.

Membrana	Proporción	% Transporte	% Retención
TAC-DBBP	1:1	13	1.4
TAC-DBBP-TEHP	1:1:1	0	6.5

Tabla IV.3. Experimentos iniciales con DBBP. Alimentación HCl 5 M, Recuperación NaCl 1 M. Duración: 5½ h.

Optimización de las membranas con DBBP

Se consideró la conveniencia de disminuir la acidez de la solución de alimentación para realizar las pruebas de optimización de la membrana; para tal fin se realizaron los siguientes experimentos:

Alimentación (HCl)	Recuperación (NaCl)	% Transporte	% Retención
5 M	1 M	12.8	0
3 M	1 M	10.6	0
3 M	0.1 M	7.2	2.5

Tabla IV.4. Experimentos de búsqueda del medio adecuado para la optimización de la membrana. Duración: 3 h.

La proporción de TAC-DBBP se mantuvo 1:1, disminuyendo sin embargo el peso total de la membrana, de 0.1g del caso anterior, a 0.04 g, considerando que una membrana más delgada puede facilitar el transporte del metal (81).

Como puede observarse, el transporte para una alimentación 3 M en HCl y 1 M en NaCl está muy cerca de la obtenida para una alimentación 5 M de HCl. En el tercer caso, con una recuperación 0.1 M de NaCl se observó retención

del metal en la membrana. Se eligió por tanto un medio de alimentación 3 M de HCl y 1 M de Cl⁻ (NaCl) en recuperación. Los experimentos de optimización se muestran en la siguiente tabla:

W_{TAC}-W_{DBBP} (g)	% DBBP	% Transporte
0.03-0.01	25	1.2
0.02-0.02	50	5.5
0.01-0.03	75	18.7

Tabla IV.5. Efecto de la variación de la proporción de TAC-DBBP en el transporte. Alimentación HCl 3 M, recuperación NaCl 1 M.

Se intentó repetir la preparación del tercer caso, el mejor observado, sin éxito; la membrana es sumamente frágil, por lo que se optó tomar como base 0.02 g de TAC y aumentar la cantidad del extractante con los siguientes resultados:

W_{TAC}-W_{DBBP} (g)	% DBBP	% Transporte
0.02-0.03	60	15
0.02-0.04	66	19.5
0.02-0.05	71	18.8

Tabla IV.6. Efecto en el transporte de la variación de la proporción de DBBP, partiendo de 0.02 g de TAC. Alimentación HCl 3 M, recuperación NaCl 1 M.

El mejor caso se observó para la proporción TAC-DBBP 0.02-0.04 g. En el tercer caso el extractante se encuentra en exceso y más allá de esta proporción la membrana ya no muestra las características de maleabilidad necesarias para el experimento.

Finalmente se ensayó aumentar el peso total de la membrana guardando la misma proporción de ambos componentes; los resultados se muestran en la Tabla IV.7. Como puede observarse el mejor resultado se obtuvo para la membrana TAC-DBBP 0.02-0.04 g. Se observa también un mínimo para una composición intermedia entre el primer y tercer caso.

En lo sucesivo se eligió la membrana formada por 0.02 g TAC-0.04 g DBBP, (1:2), para realizar las pruebas, aunque la optimización podría refinarse disminuyendo la proporción del polímero.

$W_{TAC}-W_{DBBP}$ (g)	% Transporte
0.02-0.04	21.3
0.03-0.06	9
0.04-0.05	12.3

Tabla IV.7. Efecto de la variación del peso total de la membrana guardando la misma proporción TAC-DBBP 1/3 a 2/3. Alimentación HCl 3 M, recuperación NaCl 1 M.

Efecto osmótico

Cuando se aumenta en una de las fases, de alimentación o recuperación, la concentración de una sal, como NaCl o Na_2SO_4 , se observa el efecto osmótico (paso del agua a través de la membrana hacia la solución de mayor concentración). Sucede de manera similar cuando se trata de un ácido. El efecto es más evidente cuando se emplean concentraciones elevadas, particularmente de las sales.

Transporte del ácido

En algunos de los trabajos revisados de la extracción del titanio(IV) se reporta la extracción del ácido por el extractante del sistema. En particular Singh (53), en el caso de la extracción en medio $HClO_4$ y Sole (52) en su revisión acerca de la extracción del metal en medio H_2SO_4 , plantean los mecanismos de extracción (pp.10 y 13).

En el presente trabajo, en los experimentos realizados en la celda de transporte, se observa el paso del ácido a través de la membrana. No se realizaron experimentos particulares para estudiar la influencia de este fenómeno.

5.3 Ensayos preliminares de caracterización del transporte con membranas TAC-DBBP

Variación de las condiciones de transporte

Con base en los resultados obtenidos, en las siguientes pruebas se utilizó un sistema de alimentación en HCl 5 M y de recuperación NaCl 1 M, como medios que demostraron promover el transporte del titanio de manera importante (Tablas IV.3 y 4). La constitución de las membranas fue TAC-DBBP 0.2 g-0.4 g, excepto cuando se indique. La concentración inicial de titanio en alimentación fue $[Ti]_0 = 45.5$ ppm (0.95 mM), partiendo de la solución Ti(HCl) 909.5 ppm.

Influencia del tiempo: En una prueba mixta de larga duración, con 23 horas de agitación y 46 horas sin agitación, el sistema llega al equilibrio con la misma concentración de titanio en alimentación y recuperación (50% - 50%), lo cual indica que el tipo de transporte es pasivo.

Influencia del extractante.- Se probaron diferentes extractantes. En particular se investigó si existía un efecto sinérgico favorable del DBBP con otros extractantes; por ejemplo, en la extracción por disolvente del As(V) existe un efecto sinérgico entre el DBBP y el DEHPA (81). Se comparó el desempeño del DBBP en conjunto con dos extractantes neutros, el TBP y el Cyanex 923. Los resultados se muestran en la siguiente tabla:

Membrana	Proporción	% Transporte
TAC-DBBP	1:2	20.3
TAC-TBP	1:2	19.9
TAC-Cyanex 923	1:2	0.7
TAC-DBBP-TBP	1:1:1	15.7
TAC-DBBP-DEHPA	2:3:1	18.4
TAC-DEHPA	1:2	0

Tabla IV.8. Influencia sobre el transporte de titanio por la variación del extractante neutro. Alimentación HCl 5 M, Recuperación NaCl 1 M, $[Ti]_0 = 45.5$ ppm.

Como puede observarse el transporte obtenido con la membrana TAC-TBP es prácticamente el mismo que el obtenido con la membrana TAC-DBBP. Sin embargo, la combinación DBBP-TBP disminuye el transporte en un 25%. Lo mismo puede decirse de la combinación DBBP-DEHPA, aunque el efecto es menor. Además, en este último caso, las membranas presentan una apariencia no-homogénea y son de difícil formación.

Adicionalmente, en la misma tabla, se presenta el resultado del transporte con una membrana TAC-DEHPA en la proporción y peso total idénticos a los empleados en los tres primeros casos: el transporte observado fue nulo.

Influencia de la concentración de titanio(IV).- Con el objeto de observar la influencia de la concentración de titanio sobre el transporte, se realizaron los experimentos que aparecen en la Tabla IV.9.

La concentración de titanio se aumentó y disminuyó por un factor cercano a 10 respecto a la concentración utilizada en los casos precedentes. La solución de mayor concentración produce un ligero aumento del transporte, y la de menor concentración prácticamente no muestra ningún efecto. La cantidad de extractante, por tanto, no limita el paso de cantidades mayores del metal y el carácter del transporte es difusional, originado por el gradiente de concentración del metal.

[Ti] ₀ (ppm)/mM	% Transporte
422/ 8.8	22.7
45.5/ 0.95	20.3
5.3/ 0.14	20.0

Tabla IV.9. Influencia de la concentración de titanio(IV). Alimentación HCl 5 M, Recuperación NaCl 1 M.

Influencia del anión.- Se varió el anión en las soluciones de alimentación y recuperación, de Cl⁻ a NO₃⁻ y SO₄²⁻, con la misma concentración del ácido (5 M) en alimentación y de la sal de sodio (1 M) en recuperación. En cada caso se utilizaron membranas nuevas. Los resultados se muestran en la Tabla IV.10.

Prácticamente el sistema HNO₃ / NO₃⁻ produce el mismo resultado que el sistema HCl / NaCl. En cambio, el sistema H₂SO₄ / SO₄²⁻ disminuye el transporte en un 50%, con la retención adicional del titanio en la membrana:

Alimentación	Recuperación	%Transporte	%Retención
HCl	NaCl	20.3	0
HNO ₃	NaNO ₃	19.9	0
H ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄	10.7	6.9

Tabla IV.10. Influencia del anión. Alimentación: ácidos 5 M, Recuperación: sales de sodio de Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻ 1 M, [Ti]₀= 45.5 ppm.

Los trabajos relativos a la extracción del titanio(IV) por medio de extractantes neutros en medio HCl, coinciden en la formación de la especie TiCl₄•xR en fase orgánica, donde R es la molécula de extractante, con x= 1 ó 2 (58,59,62,68). En medio H₂SO₄ se propone la formación de TiO(HSO₄)₂•2R, donde R es el TOPO (52,68); para la extracción en medio HNO₃ no se poseen datos.

De los resultados obtenidos puede observarse que el anión NO₃⁻ se comporta de manera muy similar al anión Cl⁻, sin que existan los datos necesarios para proponer la especie formada al interior de la membrana. Como una mera hipótesis podría pensarse en una especie del tipo TiO(NO₃)₂•xR, dado que no se sabe que el titanio forme complejos con NO₃⁻ como los forma con Cl⁻, para esperar la formación de la especie neutra Ti(NO₃)₄.

En cuanto a la dificultad que presenta el transporte en medio H₂SO₄, podría atribuirse al tamaño de la especie TiO(HSO₄)₂, y más probablemente a la formación del trímero de la especie TiO²⁺ en solución acuosa, la cual ya se presenta para concentraciones de titanio(IV) 1 mM (57).

De manera similar, se probó un sistema con HCl 5 M en alimentación y aniones diferentes a Cl^- en recuperación, NO_3^- y SO_4^{2-} , con los siguientes resultados:

Alimentación	Recuperación	% Transporte	% Retención
HCl	Cl^-	20.3	0
	NO_3^-	10.2	3.8
	SO_4^{2-}	10.7	0

Tabla IV.11. Influencia de un anión diferente en alimentación y recuperación. Alimentación: HCl 5 M, Recuperación: sales de sodio de Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} 1 M, $[\text{Ti}]_0 = 45.5$ ppm.

Se observa que el efecto de la presencia de NO_3^- y SO_4^{2-} en recuperación, con HCl en alimentación, es muy similar: el transporte disminuye a la mitad del obtenido con Cl^- .

Se infiere entonces que la presencia de los iones Cl^- juega un papel importante en la reacción de recuperación del titanio(IV), donde la especie neutra TiCl_4 , solvatada por el extractante al interior de la membrana, pasa a la solución acuosa de recuperación.

Según lo visto, el mejor medio para el transporte de titanio(IV) se logra para una alimentación en medio HCl o HNO_3 y una recuperación que contenga el anión correspondiente.

Experimentos con celdas de triple compartimiento

Se utilizó un sistema de celda triple con el fin de probar tiempos y condiciones de transporte como un antecedente de aplicación. Como se comentó en la parte introductoria, el aprovechamiento de las cenizas, especialmente volátiles, ha logrado actualmente un auge importante. Se probaría entonces la separación de una mezcla de iones metálicos típica de una ceniza, con el fin de estudiar la selectividad del sistema; éste, en tanto que el tipo de transporte es pasivo, separaría el 66% del titanio inicial de la solución de alimentación.

La celda de triple compartimiento se muestra en la Figura IV.5. El sistema es de mayores dimensiones que la celda de doble compartimiento utilizada en los experimentos anteriores. En cada compartimiento el volumen inicial fue de 180ml y el área efectiva de contacto de las membranas con la solución fue de 8.81 cm^2 . Las pruebas fueron realizadas conforme se muestra en la Tabla IV.12.

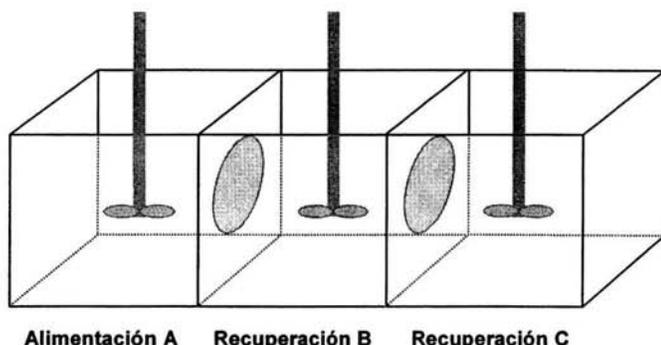


Figura IV.5. Sistema de celda de triple compartimiento: Alimentación (A) y Recuperación, (B) y (C).

Las membranas fueron preparadas de manera idéntica a las utilizadas en los experimentos anteriores: TAC-DBBP 0.02-0.04 g con un diámetro de 5 cm. Se empleó un juego de membranas para los primeros dos experimentos y un segundo juego para los dos últimos. En el primer caso el tiempo de prueba fue de sólo 8 horas, y en el segundo de 72 horas. La adición de un buffer de amoníaco en el tercer compartimiento aumenta la velocidad del transporte de manera notable:

Compartimientos			% Transporte			t(h)
A	B	C	A	B	C	
HCl 5 M	NaCl 1 M		69	30	5	8
		NaCl 1 M	38.9	35.2	25.2	72
		NH ₃ /NH ₄ ⁺ 1 M	34.7	33.3	32.1	48
		NH ₃ /NH ₄ ⁺ 3 M	33.7	33.0	33.3	27

Tabla IV.12. Transporte con respecto a la concentración inicial de titanio en una celda de triple compartimiento: A(alimentación), B(1ª recuperación) y C(2ª recuperación). Membranas TAC-DBBP 0.02-04 g.

Aquí el transporte del ácido parece tener un papel decisivo. Una mayor velocidad del paso del ácido podría favorecer la movilidad de las moléculas de extractante al interior de la membrana, el ácido estaría solvatando en cierto grado al complejo del titanio con el DBBP. Podría considerarse también que el paso de la asumida especie neutra TiCl₄ del interior de la membrana a solución acuosa, trae como consecuencia la necesaria liberación de iones H⁺, por la formación de los oxicationes TiOCl_n²⁻ⁿ a partir de la reacción de dicha especie neutra con el agua. Una disminución de la concentración de H⁺ en la solución receptora, como es el caso por la presencia del buffer de amoníaco

en el tercer compartimiento, desplazaría de manera consecuente el equilibrio de recuperación en el segundo.

Solución sintética de una ceniza.- Fue simulada en el medio de alimentación la disolución de una ceniza de referencia (IRM-109, CAT. Ultrascientific, Inorganic Standards 1996) considerando 1g de material disuelto en 100 ml. La composición de la ceniza, en sus principales componentes, se muestra en la siguiente tabla:

Elemento	Composición (mg/Kg)
Al	33, 000
Ca	51, 900
Fe	12, 700
Pb	4, 414
Ti	2, 900
Zn	22, 217

Tabla IV.13. Composición de la ceniza de referencia IRM-109.

Para tal fin se prepararon las siguientes soluciones de concentración nominal por elemento: Al (AlCl_3) 20,000 ppm, Ca ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 20,000 ppm, Fe ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 10,000 ppm, Pb ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) 2,500 ppm, Ti (TiCl_4) 2,500 ppm y Zn (ZnCl_2) 10,000 ppm.

De cada solución preparada se tomó una alícuota, la cual depositada en el compartimiento de alimentación, produjo las concentraciones iniciales para cada elemento que aparecen en la Tabla IV.14. Se utilizó el sistema HCl 5 M (A), NaCl 1 M (B), $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ 3 M (C):

Metal	[C] ₀ (ppm)	% Transporte		
		(A)	(B)	(C)
Al	335	57.1	30.8	12.0
Ca	458	42.9	35.8	21.3
Fe	109	51.5	33.1	15.2
Pb	41.9	41.9	33.6	24.8
Ti	56.8	50.7	32.3	16.8
Zn	225	38.1	32.7	29.1

Tabla IV.14. Transporte de la solución sintética de una ceniza, con respecto a la concentración inicial [C]₀ de cada elemento en la solución de alimentación. El tiempo del experimento fue de 27 h.

Se eligió para el titanio una concentración cercana a la utilizada en el presente trabajo, de 50 ppm. La membrana TAC-DBBP no resultó selectiva en las condiciones del experimento.

Experimentos de extracción por disolvente

Con el fin de contrastar el comportamiento del DBBP en las membranas poliméricas, se realizaron experimentos adicionales de extracción líquido-líquido utilizando DBBP como extractante. Como diluyente se empleó tolueno con una fase acuosa en HCl 5 M y una concentración de titanio 1 m M, utilizando la solución Ti(HCl). El volumen de las fases fue de 15 ml. En 2 horas el titanio se extrae en sólo 1.7% de la concentración inicial.

En dos experimentos subsecuentes, realizados en el intervalo de baja acidez, con HCl 0.06 M en el primer caso, y en el segundo, con la misma acidez en presencia de NaCl 1 M, se observó la formación de una emulsión estable (después de tres días inalterada) aunque la extracción del titanio, medida en la parte acuosa de la mezcla emulsionada fue de 80.7 y 86.9% respectivamente. El problema de la emulsión producida por el DBBP ya había sido reportado por Sole (56).

Así pues, la cinética de la extracción por disolvente resulta sumamente lenta en el rango de acidez elevada, bajo las condiciones de la prueba. En el rango de baja acidez, el problema de la formación de la emulsión es limitante.

5.4 CARACTERIZACIÓN DEL SISTEMA CON MEMBRANAS TAC-DBBP EN MEDIOS ACUOSOS HCl / Cl⁻

Perfil de concentraciones.- Se obtuvo el perfil de concentraciones del titanio(IV) en función del tiempo en un sistema de alimentación HCl 5 M y de recuperación Cl⁻ 1 M, para una concentración inicial del metal en alimentación de 42.3 ppm (0.9 mM). Los resultados indican un transporte pasivo, para un tiempo de prueba de 32 horas, según la siguiente gráfica:

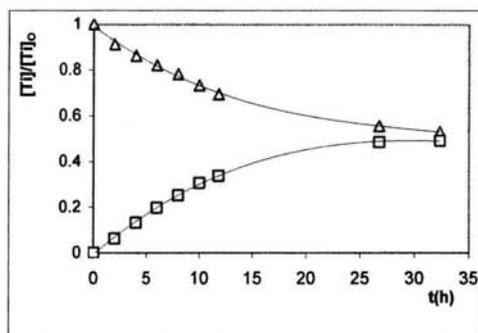


Figura IV.6. Perfil de concentraciones para el transporte de titanio(IV). (Δ) Alimentación HCl 5 M, (□) Recuperación NaCl 1 M.

Influencia de los medios acuosos

Se caracterizó el sistema de transporte variando las concentraciones de una solución de alimentación compuesta por HCl y NaCl, y de recuperación por NaCl, con la membrana de triacetato de celulosa y DBBP 1:2, con un peso promedio de 0.02g-0.04 g, respectivamente. Se utilizó la solución de titanio proveniente de la disolución de TiCl₄ en medio ácido clorhídrico. Las pruebas se realizaron a temperatura ambiente.

En los siguientes estudios se consideró el porcentaje de transporte del titanio(IV) de igual manera que los estudios precedentes, como $[Ti]_R \times 100 / [Ti]_O$, el porcentaje de la concentración de titanio en la solución de recuperación, $[Ti]_R$, con respecto a su concentración inicial en alimentación, $[Ti]_O$. Nuevamente las pruebas se realizaron a 3 horas. La concentración inicial de titanio(IV) en alimentación fue de 50 ppm (1.04 mM).

El intervalo de error de las determinaciones se estimó en $\pm 6\%$, con respecto al porcentaje de transporte, a partir de seis pares de duplicados obtenidos en diferentes medios seleccionados al azar.

a.- Variación de la acidez del medio de alimentación, para la misma concentración de Cl^- en alimentación y recuperación.

Se varió la concentración de HCl en la solución de alimentación igualando la concentración correspondiente de Cl^- en recuperación. Los resultados se presentan en la Figura IV.7. Como puede observarse el perfil del transporte del titanio(IV) es similar al comportamiento que presenta la extracción por disolvente del metal (Figs.III.1 y 2) utilizando diversos extractantes, ácidos, neutros o básicos (54): se observa un incremento del transporte de los medios ácidos más diluidos hacia los medios más ácidos a partir de un mínimo situado a un pH cercano a 1. Por debajo de este pH el transporte vuelve a aumentar.

- En una prueba similar se varió la acidez de la solución de alimentación en ausencia de cloruros en la solución de recuperación (H_2O). El resultado es similar al primer caso (Fig.IV.7); sin embargo, en este caso el rango de variación del transporte disminuye, la curva se hace más plana, lo cual indica una menor influencia sobre el transporte del medio de recuperación. La presencia de cloruros en la solución de recuperación juega entonces un papel importante en el transporte del titanio y la eficiencia del mismo dependerá, en este caso, de su concentración.

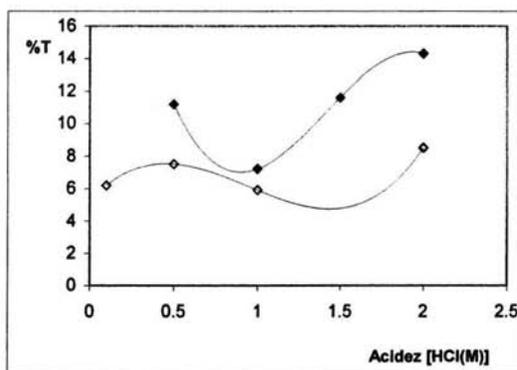


Figura IV.7. Influencia de la acidez en la solución de alimentación para concentraciones iguales de Cl^- en alimentación y recuperación (♦) y en ausencia de cloruros (H_2O) en recuperación (◇).

b.- Influencia de la acidez a una concentración constante de Cl^- en recuperación.

Manteniendo constante la concentración de Cl^- en recuperación, 0.25 M, se varió en esta ocasión la acidez de la solución de alimentación. El efecto de

variar la acidez de la alimentación guardando la concentración de Cl^- constante en recuperación, respecto a la variación de la acidez conservando la misma concentración de Cl^- en ambas fases, es el desplazamiento del mínimo de transporte hacia una mayor acidez, como podrá observarse en la siguiente figura:

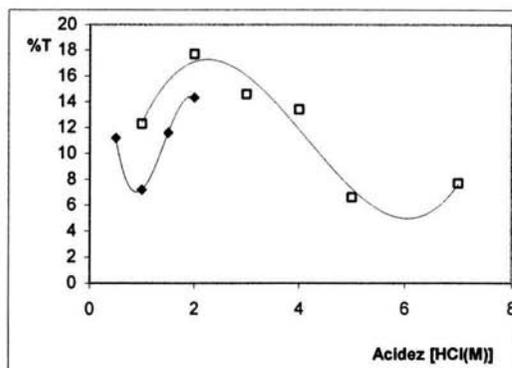


Figura IV.8. Comparación de la influencia de la acidez en alimentación para concentraciones iguales de Cl^- en alimentación y recuperación (♦) y una concentración inicial constante 0.25 M de Cl^- en recuperación (□).

El mínimo de transporte se ha desplazado de una acidez 1 a 5 M. Si el mínimo de extracción, en la extracción por disolvente, se observa según Sole (52) y Kislik (54) en la zona de predominio de la especie TiO^{2+} , lo que aquí es posible constatar es el efecto de la diferencia de concentraciones de cloruros en las soluciones de alimentación y recuperación, lo cual no lo podríamos esperar en la extracción por disolvente, entre una fase acuosa y una orgánica, en tanto que ésta, por su naturaleza, no admitiría sales disueltas, a excepción de algunas especies organometálicas.

c.- Variación de la concentración de Cl^- en recuperación, para una acidez inicial constante, 1.5 M, en alimentación.

La concentración inicial de HCl en alimentación se mantuvo constante en 1.5 M, mientras se varió la concentración de Cl^- en la solución de recuperación. En la Figura IV.9 se muestran los resultados.

Es posible observar, para el intervalo de concentración de Cl^- de 0.125 a 2 M, que el transporte permanece constante, excepto cuando la concentración de cloruros es la misma en alimentación y recuperación, donde se abate.

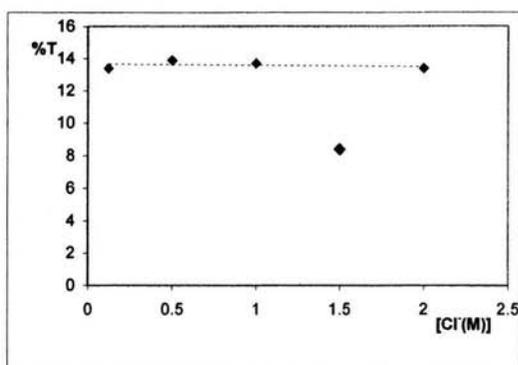


Figura IV.9. Influencia de la concentración de Cl^- en recuperación, para una acidez constante, 1.5 M, en alimentación.

Cuando la concentración de HCl y Cl^- es la misma en ambas fases, cabría esperar sólo el intercambio de los iones H^+ hacia la fase de recuperación y de los iones Na^+ , el contraión de Cl^- , hacia la fase de alimentación, guardándose de este modo la electroneutralidad de las soluciones. El transporte cruzado de H^+ y Na^+ debe ocasionar el retraso del transporte.

Cuando la concentración de ácido es mayor que la concentración de Cl^- en la fase de recuperación, se transportaría la especie neutra HCl a través de la membrana. Y de manera similar, cuando la concentración de Cl^- es mayor que la concentración de HCl en alimentación, cabría esperar el transporte por difusión de la especie neutra NaCl hacia la fase de alimentación. Lo anterior entonces, no debe tener influencia sobre el transporte.

Entre los casos (a) y (b) observamos, en la Figura IV.8, que efectivamente en el intervalo de concentraciones de HCl entre 1 y 2 M, el transporte es consistentemente mayor en el segundo caso – Cl^- constante en recuperación – que en el primero, donde la concentración de cloruros en recuperación es la misma que la concentración del ácido en alimentación.

Dado que la concentración de ácido en la fase de alimentación permanece constante en el caso que estudiamos, la magnitud del transporte debe estar impuesta por la misma. Es necesario, por otra parte, que exista un gradiente de concentración del ácido favorable al transporte del metal: en un sistema alimentación/recuperación HCl 0.1M / HCl 1 M, no se observa transporte.

Cuando los cloruros no están presentes en la recuperación el transporte se abate nuevamente. Aunque en la Figura IV.9 no se reporte el transporte para este punto, es posible estimarlo de los resultados obtenidos para el sistema alimentación/recuperación HCl / H_2O (Fig.IV.7), su valor debe estar cercano al 7%. La eficiencia del transporte depende efectivamente de una concentración mínima de cloruros en la fase de recuperación.

De manera adicional, en la primera parte de los experimentos previos de caracterización de las membranas con DBBP (p.64), se vio que un anión diferente a Cl^- , cuando está presente HCl en la alimentación, abate el transporte. No es entonces el concurso de cualquier anión que hace más eficiente el transporte.

d.- Variación de la concentración de Cl^- en alimentación a un valor de acidez constante, con Cl^- constante en recuperación.

Se varió la concentración de cloruros en alimentación a una concentración constante de HCl 1 M. En recuperación se mantuvo una concentración inicial de cloruros 0.25 M. Los resultados se muestran en la siguiente figura. $[\text{Cl}^-]_T$ es la concentración total inicial de cloruros en alimentación.

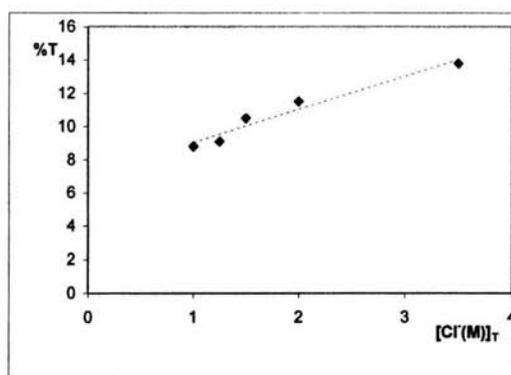


Figura IV.10. Influencia de la concentración de Cl^- en alimentación para una acidez constante, 1 M. Recuperación: Cl^- 0.25 M.

Se observa una tendencia lineal ascendente del transporte, hacia concentraciones totales iniciales de Cl^- mayores, en la solución de alimentación.

La influencia de la concentración del anión del ácido en la extracción de titanio, ya había sido señalada por Allal (59) empleando extractantes neutros. De la gráfica se desprende que la eficiencia del transporte también depende de la concentración de cloruros en el medio de alimentación.

- En el mismo sentido se realizó una segunda serie de experimentos, con una acidez 3 M en alimentación y una concentración de Cl^- 1 M en recuperación; los resultados aparecen en la Figura IV.11, en la cual se han incluido por comparación los resultados del caso anterior.

En ambas gráficas se observa un incremento lineal del transporte, aunque en el segundo caso la pendiente más pronunciada indica un aumento más rápido del transporte con el aumento de la concentración de cloruros.

El resultado confirma la dependencia del transporte con H^+ y Cl^- . En este último caso se observa, sin embargo, una disminución del transporte hacia un medio más concentrado en cloruros (5 M), en la solución de alimentación.

Podría pensarse que el aumento considerable de la concentración de cloruros en alimentación estaría ocasionando el desplazamiento de los equilibrios de formación de los complejos $Ti-Cl^-$, hacia los complejos aniónicos superiores $TiCl_5^-$ y $TiCl_6^{2-}$, los cuales podrían dificultar la formación de la especie neutra $TiCl_4$ que, según los modelos propuestos en la extracción líquido-líquido, es la especie solvatada por los extractantes neutros.

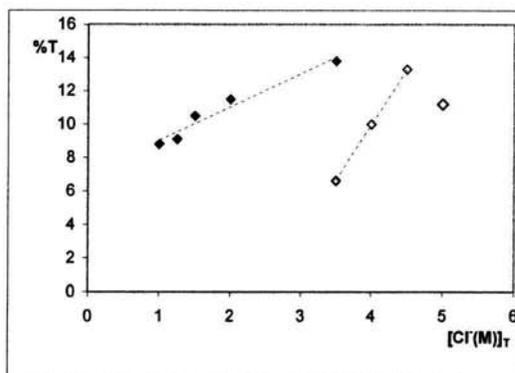


Figura IV.11. Influencia de la concentración de Cl^- en alimentación para una acidez constante, (a) HCl 1 M en alimentación, Cl^- 0.25 M en recuperación (◆) y (b) HCl 3 M en alimentación, Cl^- 1 M en recuperación (◇).

En conclusión puede decirse, con base en los experimentos realizados con las membranas TAC-DBBP en medio HCl / Cl^- , que las mejores condiciones de transporte del titanio(IV) se obtendrían con un medio de alimentación de baja acidez, con la presencia adicional del anión en la misma fase y guardando una concentración inicial mínima de éste en la solución de recuperación.

5.5 EXPERIMENTOS CON UN SOPORTE POLIMÉRICO

Con el fin de completar el alcance de la experimentación realizada, se llevó a cabo un ensayo de extracción del titanio(IV) utilizando un soporte polimérico de silsesquioxano conteniendo DEHPA como extractante; el soporte fue preparado por el laboratorio en el cual se desarrolló el presente trabajo.

Se agitaron durante 1 hora 0.1 g del soporte contenido en 20 ml de una solución de titanio(IV) 0.4 mM (20 ppm) y una concentración de HCl 0.01 M. La suspensión se dejó estabilizar y se extrajo una alícuota de 1.5 ml de solución a la cual se le midió la absorbancia siguiendo el mismo procedimiento utilizado en los experimentos precedentes (p.46). El titanio se extrajo en un 60% con respecto a la concentración inicial. La concentración del ácido se eligió en el rango de baja acidez, conforme a los resultados ya vistos en la extracción por disolvente. Por supuesto que debería realizarse un estudio posterior en el cual se encuentren las condiciones óptimas de la absorción y recuperación del metal.

V. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

Los experimentos realizados en el sistema de celdas de transporte utilizando membranas poliméricas de inclusión constituidas por triacetato de celulosa con extractantes organofosforados, permiten obtener las siguientes conclusiones:

1. EXTRACTANTES ÁCIDOS

Las pruebas realizadas con el extractante ácido DEHPA demuestran que no es efectivo para el transporte del titanio(IV), utilizando membranas con el plastificante TEHP, en un sistema constituido por medios de alimentación de baja acidez en HCl, y medios de recuperación ácidos y complejantes.

El dopaje de las membranas con Ti(IV) no logró mejorar el transporte del metal en contraste a los sistemas de membranas líquidas soportadas e híbridas estudiados por Kislik (24).

El Ti^{4+} se muestra como un ion fuertemente solvatante, el cual forma de acuerdo con Kislik (80), complejos con el DEHPA y el MEHPA (presente como impureza) solvatados por H_2O o HCl al interior de la membrana, los cuales deben estar dificultando la extracción y difusión del metal al interior de la membrana.

2. EXTRACTANTES NEUTROS

El empleo del extractante neutro DBBP demostró que facilita el transporte del titanio utilizando membranas constituidas sólo por triacetato de celulosa y el extractante, en medio HCl / Cl^- de alimentación y Cl^- de recuperación.

La composición óptima de la membrana se alcanzó para una proporción TAC-DBBP 1:2 con un peso total de 0.06 g.

El tipo de transporte del titanio(IV) en el sistema estudiado es pasivo.

Se observa la misma capacidad de transporte de las membranas que contienen TBP como extractante con respecto a las que contienen DBBP. Las combinaciones DBBP-TBP y DBBP-DEHPA en la misma membrana no producen un efecto sinérgico favorable.

No se observa un efecto importante de la concentración inicial del titanio(IV) sobre el transporte, en el intervalo de 5 a 400 ppm.

Con el sistema de alimentación/recuperación $\text{HNO}_3 / \text{NO}_3^-$ (5 M / 1 M) se obtiene la misma eficiencia de transporte que el sistema HCl / Cl^- a las mismas concentraciones, mientras que la combinación $\text{H}_2\text{SO}_4 / \text{SO}_4^{2-}$ disminuye el transporte a la mitad del observado en los casos anteriores. La presencia de aniones diferentes en la solución de recuperación con una alimentación constituida por HCl no produce efectos favorables.

Los experimentos realizados con la celda de triple compartimiento demostraron que la membrana utilizada no es selectiva al titanio(IV) en una mezcla compuesta por Al(III) , Ca(II) , Fe(III) , Pb(II) , Ti(IV) y Zn(II) , utilizando una solución de alimentación HCl 5 M y de 1ª y 2ª recuperación NaCl 1 M. El empleo de un buffer $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ en el segundo compartimiento de recuperación aumenta la velocidad del transporte del titanio.

Por lo anterior, la extracción del titanio(IV) utilizando membranas poliméricas de inclusión con DBBP ofrece pocas posibilidades debido al transporte pasivo que presenta y la baja selectividad del sistema.

La extracción por disolvente del titanio(IV) en tolueno en medio HCl 5 M muestra una cinética sumamente lenta: extracción del 2% con 2 horas de agitación, lo cual contrasta con el comportamiento observado en el sistema de membranas.

2.1 Caracterización del sistema de transporte con membranas TAC-DBBP en medio HCl / Cl^-

De los experimentos de caracterización del sistema con membranas TAC-DBBP, para un medio de alimentación HCl / Cl^- y de recuperación Cl^- , es posible realizar las siguientes observaciones para las condiciones previstas:

a) El perfil de transporte del titanio (IV) en función de la acidez del medio de alimentación, presenta un comportamiento dual, con un mínimo de transporte, tal y como se observa en la extracción por disolvente.

b) La localización del mínimo de transporte depende de la concentración de cloruros en la solución de recuperación, para una concentración constante del anión en el medio de alimentación.

c) Con el aumento de la concentración de cloruros en la solución de recuperación el transporte permanece constante. En cambio, el transporte se abate cuando la concentración inicial de Cl^- es nula o igual a la concentración del ácido en la solución de alimentación.

d) De manera similar, el aumento de la concentración total de Cl^- en la solución de alimentación, para una acidez constante, aumenta el transporte del titanio(IV) de manera lineal.

Finalmente, puede concluirse que las mejores condiciones para el transporte del metal se obtendrían para un medio de alimentación a baja acidez, en HCl, con la presencia adicional de Cl^- (NaCl) y asegurando una concentración inicial mínima del mismo anión en la solución de recuperación.

3. SOPORTE POLIMÉRICO

El soporte polimérico de silsesquioxano conteniendo DEHPA como extractante resultó eficaz en la extracción del titanio por un 60% en el primer ensayo, en un medio de baja acidez en HCl (0.01 M).

4. PERSPECTIVAS

La investigación de los extractantes ácidos como el DEHPA para la separación del titanio(VI) a través de membranas poliméricas de inclusión no está agotada: es posible que el empleo de un plastificante que lo pueda disolver de manera conveniente al interior de la membrana permita el transporte del metal, con la posibilidad de ganar en selectividad y un tipo de transporte activo. De manera similar, el empleo de otros extractantes neutros, alternativos al DBBP, podría ofrecer condiciones de selectividad favorables.

Por otra parte, en el presente trabajo se ha puesto especial atención en la naturaleza de los medios de alimentación y recuperación dejando para un segundo momento el estudio de la membrana. El mapeo microscópico por infrarrojo, el empleo del EDAX y las microscopías electrónicas podrían esclarecer la dificultad de transporte del titanio cuando se utiliza el DEHPA. Tampoco se han considerado las propiedades intrínsecas de la membrana, como la porosidad y el grado de hidrofobicidad, cuyo conocimiento podría complementar dicho estudio.

La utilización del soporte polimérico de silsesquioxano utilizando DEHPA como extractante demostró capacidad para la extracción del titanio(IV). La investigación está abierta para encontrar las mejores condiciones del sistema que ofrezcan mayor eficiencia y selectividad.

REFERENCIAS

1. Encyclopedia of Chemical Technolgy. 4th ed., Kirk-Othmer, Vol. 24, John Wiley & Sons, New York (1997).
2. http://www.metakem.com/news/html/2000_11_01.htm
3. <http://www.titanium.org/GIsec2a.htm>
4. http://www.dme.gov.za/publications/pdf/project_research/minerals/sami/parttwo_titanium.pdf
5. <http://webmineral.com/>
6. <http://minerals.usgs.gov/minerals/>
7. <http://ceramicindustry.com>
8. <http://www.geocities.com/CapeCanaveral/Launchpad/2095/flyash.html>
9. http://www.outokumpu.com/template/Page___6945.asp
10. <http://www.kerr-mcgee.com/msds/5032/b5032.pdf>
11. <http://google.com.mx/search?hl=es&ie=UTF-8&oe=UTF-8&q=titanium+slag&meta=>
12. <http://www.millenniumchem.com>
13. Química inorgánica avanzada. F.A. Cotton y G.W. Wilkinson, 4a. ed., Limusa-Noriega Eds. México (1997).
14. The Hydrolysis of Cations. Ch.F. Baes & R.E. Mesmer, John Wiley & Sons, New York (1976).
15. Inorganic Chemistry. Principles of structure and reactivity. 4th ed., J.E. Huheey, E.A. Keiter and R.L. Keiter, Harper Collins, New York (1993).
16. The Chemistry of Aqua Ions. Synthesis, structure and reactivity. D.T. Richens, John Wiley and Sons, Chichester (1997).
17. The Chemistry of Titanium and Vanadium. An introduction to the chemistry of the early transition elements. R.J.H. Clark, Elsevier Pub.Co. Amsterdam (1968).

18. Atlas d'équilibres électrochimiques. M. Pourbaix, Gauthier-Villars & Cie., Paris (1963).
19. Handbook of Chemical Equilibria in Analytical Chemistry. S. Kortlý and L. Šúcha, Ellis Horwood Ltd., New York (1985).
20. Colorimetric Determinations of Elements. Principles and methods. G. Charlot, Elsevier Pub. Co., Amsterdam (1964).
21. Nouveau Traité de Chimie Minérale. P. Pascal, Tome IX, Masson et Cie. Ed., Paris (1963).
22. Basic Principles of Membrane Technology. M. Molder, Kluwer Academic Press, Dordrecht (1991).
23. Membrane Science and Technology. Y. Osada and T. Nakagawa, Marcel Dekker Inc., New York (1992).
24. Hybrid liquid membrane (HLM) and supported liquid membrane (SLM) based transport of titanium(IV). V.S. Kislik and A.M. Eyal, *J. Membr. Sci.* 111 (1996) 273-281.
25. Carrier-mediated transport of rare earth ions through cellulose acetate membranes. M. Sugiura and M. Kikkawa, *J. Membr. Sci.* 42 (1989) 47-55.
26. Transporte de Hg(II) a través de membranas poliméricas usando compuestos sulfurados como acarreadores. Tesis de Maestría, F.E. Mercader, UNAM, México (2002).
27. Cd(II) and Pb(II) extraction and transport modeling in SLM and PIM systems using Kelex 100 as carrier. J.C. Aguilar, M. Sanchez-Castellanos, E. Rodríguez de San Miguel and J. de Gyves, *J. Membr. Sci.* 190 (1), 107-118 (2001).
28. Separación selectiva de Pd(II) en medios cloruros mediante membranas poliméricas de inclusión empleando como acarreador sulfuro de triisobutil fosfina (Cyanex 471X) y tris(2-etilhexil)fosfato (TEHP). Tesis de Maestría, A.N. Bautista, UNAM, México (2004).
29. Estudio de la extracción de Au(III) con acarreadores selectivos en sistemas de membranas poliméricas. M.E. Núñez, Tesis de Doctorado, UNAM, México (aún no publicada).
30. Facilitated transport of small carbohydrates through plasticized cellulose triacetate membranes. Evidence of fixed-site jumping mechanism. J.A. Riggs and B.D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* 119 (11), 2765-2766 (1997).
31. Facilitated transport of amino acids by fixed-site jumping. T.A. Munro and B.D. Smith, *Chem. Commun.* p. 2167-2168 (1997).

32. Synthetic and Polymeric Membranes. A structural perspective. 2nd. ed, R.E. Kesting & I. California, John Wiley & Sons, New York (1985).
33. Phosphorous. An outline of its chemistry, biochemistry and technology. 4th. ed., D.E.C. Corbridge, Elsevier, Amsterdam (1990), in Studies in Inorganic Chemistry 10.
34. Solvent Extraction Chemistry. Fundamentals and applications. T. Sekine & Y. Hasegawa, Marcel Dekker, Inc., New York (1977).
35. Comparison of carrier-facilitated copper(II) ion transport mechanisms in a supported liquid membrane and in plasticized cellulose triacetate membrane. M.F. Paugam and J. Buffle, *J. Membr. Sci.* 147 (1998) 207-215.
36. Polymer inclusion membranes containing macrocyclic carriers for use in cation separations. A.J. Schow, R.T. Peterson and J.D. Lamb, *J. Membr. Sci.* 111 (1996) 291-295.
37. Mechanism of facilitated saccharide transport through plasticized cellulose triacetate membranes. K.M. White, B.D. Smith, P.J. Duggan, S.L. Sheahan and E.M. Tyndall, *J. Membr. Sci.* 194 (2001) 165-175.
38. Fixed sites plasticized cellulose triacetate membranes containing crown ethers for silver(I), copper(II) and gold(III) ion transport. A. Gherrou, H. Kerdjoudj, R. Molinari, P. Seta and E. Drioli, *J. Membr. Sci.* 228 (2004) 149-157.
39. Chemical sensors for lanthanum(III) determination using aza-crown as ionophore in poly(vinyl chloride) matrix. V.K. Gupta, S. Jain and S. Chandra, *Anal. Chim. Acta* 486 (2), 199-207 (2003).
40. Poly(vinyl chloride)-based macrocyclic membrane sensors for magnesium. S. Baniwal, S. Chandra, A. Panwar and A. K. Singh, *Talanta* 50 (3), 499-508 (1999).
41. Cadmium(II)-selective sensors based on dibenzo-24-crown-8 in PVC matrix. V.K. Gupta and P. Kumar., *Anal. Chim. Acta*, 389 (1-3), 205-212 (1999).
42. Novel PVC-based sensors selective for vanadyl ions. A.K. Jain, V.K. Gupta, L.P. Singh and U. Khurana, *Talanta* 46 (6), 1453-1460 (1998).
43. Strontium(II)-selective electrode based on a macrocyclic ligand. A. Panwar, S. Baniwal, C.L. Sharma and A.K. Singh, *Anal. Lett.* 34 (14), 2415-2428 (2001).
44. The phosphine oxides Cyanex 921 and Cyanex 923 as carriers for facilitated transport of gold(I) cyanide aqueous solutions. F.J. Alguacil, *Hydrometallurgy* 66 (1-3), 117-123 (2002).
45. The chemistry of gold solvent extraction from alkaline cyanide solutions by solvating extractants. M.B. Mooiman and J.D. Miller. *Hydrometallurgy* 27 (1), 29-46 (1991).

46. Studies on uranium extraction from phosphoric acid using di-nonyl phenyl phosphoric acid-based synergistic mixtures. H. Singh, R.V. Vijayalakshmi, S.L. Mishra and C.K. Gupta, *Hydrometallurgy* 59 (1), 69-76 (2001).
47. Solvent extraction of zinc from chloride solutions. M.K. Jha, V. Kumar and R.J. Singh, *Solv. Extr. Ion Exchange* 20 (3), 389-405 (2002).
48. Mono (2-ethylhexyl) phosphoric acid as an extractant for Cr(III) and its applications to industrial waste. A.R. Khwaja, R. Singh and S.N. Tandon, *Sep. Sci. Technol.* 35 (3), 447-455 (2000).
49. The partial hydrolysis of methyltriethyl silane. M.M. Sprung and F.O. Guenther, *J. Am. Chem. Soc.* 77 (15), 3990-3996 (1955).
50. Oligomeric silsesquioxanes: Synthesis, characterization and selected applications. P.P. Pescarmona and T. Maschmeyer, *Austr. J. Chem.* 54 (2001) 583-596.
51. Proceedings, Congress 227, Am. Chem. Soc., mar 28-abr 1st, Anaheim, Cal. (2004).
52. Recovery of titanium from the leach liquors of titaniferous magnetites by solvent extraction. Part 1. Review of the literature and the aqueous thermodynamics. Kathryn C. Sole, *Hydrometallurgy* 51 (1999) 239-253.
53. Extraction and separation of titanium(IV) with D2EHPA and PC-88A from aqueous perchloric acid solutions. R.K. Singh and P.M. Dhadke, *J. Serb. Che. Soc.* 67 (7), 507-521 (2002).
54. Acidity dependence of Ti(IV) extraction: a critical analysis. V. Kislik and A. Eyal, *Solvent Extr. Ion Exch.* 11 (2), 259-283 (1993).
55. Solvent extraction of titanium (IV) with 2-ethyl hexyl phosphonic acid mono 2-ethyl hexyl ester (HEHEHP). J. Jayachandran and P.M. Dhadke, *J. Chemical Engineering of Japan* 31 (3), 465-468 (1998).
56. Recovery of titanium from the leach liquors of titaniferous magnetites by solvent extraction. Part 2. Laboratory-scale studies. Kathryn C. Sole, *Hydrometallurgy* 51 (1999) 263-74.
57. Extraction of TiO_4^{2-} from 1M $(Na^+, H^+)SO_4^{2-}$ by DEHPA. R.K. Biswas, M.R. Zaman and M.N. Islam, *Hydrometallurgy* 63 (2002) 159-69.
58. Extractive separation of group IVB elements: analysis of alloy samples. S.M. Kakade and V.M. Shinde, *Talanta* 42 (4), 635-639 (1995).
59. Solvent extraction of titanium by tributylphosphate, trioctylphosphine oxide and decanol from chloride media. K.M. Allal, D. Hauchard, M. Stambuli, D. Pareau and G. Durand, *Hydrometallurgy* 45 (1997) 113-128.

60. Solvent extraction of tetravalent titanium from chloride solution by di-2-ethyl hexyl phosphoric acid in kerosene. R.K. Biswas and D.A. Begum, *Hydrometallurgy* 49 (1998) 263-274.
61. Kinetics of extraction and stripping of Ti(IV) in HCl-D2EHPA-kerosene system using the single drop technique. R.K. Biswas and D.A. Begum, *Hydrometallurgy* 55 (2000) 57-77.
62. Solvent extraction of titanium(IV) from acidic chloride solutions by Cyanex 923. K. Saji John, J. Saji, M.L.P. Reddy, T.R. Ramamohan and T.P. Rao, *Hydrometallurgy* 51 (1999) 9-18.
63. Solvent extraction of tetravalent titanium from acidic chloride solutions by 2-ethyl hexyl phosphonic acid mono-2-ethyl hexyl ester. K. Saji John, T.P. Rao, T.R. Ramamohan and M.L.P. Reddy, *Hydrometallurgy* 53 (1999) 245-253.
64. Liquid-liquid extraction of tetravalent titanium from acidic chloride solutions by bis(2,4,4-trimethylpentyl) phosphinic acid. J. Saji, K. Saji John and M.L.P. Reddy, *Solvent Extr. Ion Exch.* 18 (5), 877-894 (2000).
65. Selective extraction and separation of titanium(IV) from multivalent metal chloride solutions by 2-ethyl hexyl phosphonic acid mono 2-ethyl hexyl ester. J. Saji and M.L.P. Reddy, *Sep. Sci. Technol* 38 (2), 427-441 (2003).
66. Extraction and separation of Ti(IV) using thiophosphinic acids and its recovery from ilmenite and red mud. A. Deep, P. Malik and B. Gupta, *Sep. Sci. Technol.* 36 (4), 671-685 (2001).
67. Studies on the liquid-liquid extraction of iron(III) and titanium(IV) with 3-phenyl-4-benzoyl-5-isoxazolone. J. Saji, T. Prasada Rao, T.R. Ramamohan and M.L.P. Reddy, *Talanta* 50 (1999) 1065-1071.
68. Extraction of Ti(IV) and other metal ions from acidic solutions with tri-alkyl phosphine oxide. Y. Kurihara, J. Shibata, S. Nishimura and M. Sano, *Techol. Rep. Kansai Univ.*, 32 (1990) 115-124.
69. Solvent extraction of titanium(IV) from nitric acidic solution by di(2-ethyl hexyl) phosphoric acid, K. Iio, K. Takahashi and H. Takeuchi, *Solvent Extr. Ion Exch.* 9 (1), 27-44 (1991).
70. Competitive complexation/salvation theory of solvent extraction. II. Solvent extraction of metals by acidic extractants. V. Kislik, *Sep. Sci. Technol.* 37 (11), 2623-2657 (2002).
71. Standard Atomic Absorption Conditions for Ti, Perkin-Elmer "Cookbook" (1982).
72. AOAC (9.2.36) Official Method 973.36 Titanium in Cheese.

73. A Text Book of Quantitative Inorganic Analysis. A.I. Vogel, 3rd. ed. Longman (1961).
74. Statistics for analytical chemistry, 2nd.ed. J.C. Miller and J.N. Miller, Ellis Horwood, New York (1988).
75. Caracterización de las membranas poliméricas de inclusión para la separación de Indio. M. Monroy, Tesis de Maestría, UNAM, México (2002).
76. Recuperación de Cd(II) mediante membranas poliméricas de inclusión. G. Salazar, Tesis de Licenciatura, UNAM, México (1999).
77. Study on polymeric inclusion membranes, Transport and characterization. Licentiate Thesis, G. Salazar, Kungl Tekniska Högskolan, Stockholm (2001).
78. Contribución al estudio de la permeación de In(III) en membranas líquidas soportadas utilizando D2EHPA como acarreador químico. M.L. Ballinas, Tesis de Maestría, UNAM, México (1998).
79. The structure of aqueous electrolyte solutions and the hydration of ions. O.Ya. Somoilov, *Dis. Faraday Soc.* 24 (1957) 141-146.
80. Extraction of titanium(IV) by mixtures of mono- and di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid esters. V. Kislik and A. Eyal, *Solvent Extr. Ion Exch.* 11 (2), 285-310 (1993).
81. Recuperación de As(V) mediante compuestos organofosforados de matrices ácidas. M.L. Ballinas, Tesis de Doctorado, UNAM, México (2003).

**ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

Abreviaturas

Extractantes

Cyanex 272	ácido bis(2,4,4-trimetil pentil)-fosfínico
Cyanex 301	ácido bis(2,4,4-trimetil pentil)-ditio-fosfínico
Cyanex 302	ácido bis(2,4,4-trimetil pentil)-monotio-fosfínico
Cyanex 471X	sulfuro de triisobutil fosfina
Cyanex 921	≡ TOPO
Cyanex 923	mezcla de 4 componentes del óxido de la fosfina: dihexil octílico (31%), hexil dioctílico (42%), trioctílico (14%) y trihexílico (8%)
Cyanex 925	óxido bis(2,4,4-trimetilpentil)-n-octílico de la fosfina
DBBP	butilfosfonato de dibutilo
DEDP	dodecilfosfonato de dietilo
DEHPA	ácido di-2-etilhexil fosfórico
D2EHPA	≡ DEHPA
EHEHPA	éster mono-2-etilhexílico del ácido 2-etilhexil fosfórico
HPBI	3-fenil, 4-benzoil isoxazolona
IONQUEST 801	≡ EHEHPA
MEHPA	fosfato mono(2-etil hexílico)
PC 88A	≡ EHEHPA
TBP	fosfato de tri-n-butilo
TOPO	óxido trioctílico de la fosfina
TPPO	óxido de la trifenil fosfina

Plastificantes

NPOE	éster o-nitrofenil octílico
TBEP	fosfato tris(2-butoxiétilico)
TEHP	fosfato tris(2-etilhexílico)
TIMD	difosfato metilén-tetra isopropílico
TOMAC	cloruro de trioctilmetil amonio

Polímeros

CTA (del inglés)	triacetato de celulosa (TAC)
PVC	cloruro de polivinilo

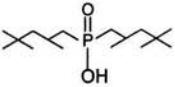
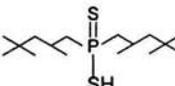
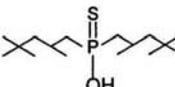
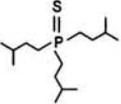
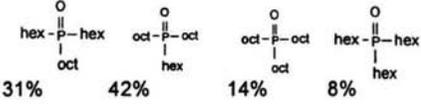
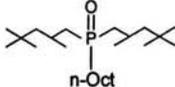
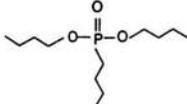
Membranas

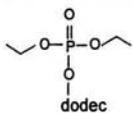
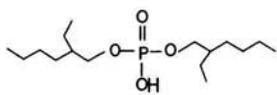
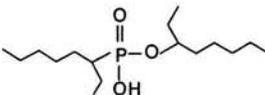
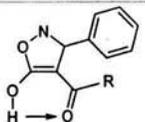
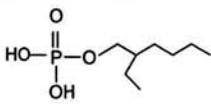
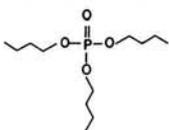
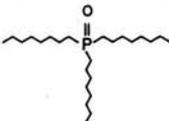
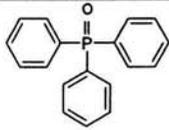
SLM	membranas líquidas soportadas
HLM	membranas líquidas híbridas
PIM	membranas poliméricas de inclusión

TABLA DE ESTRUCTURAS

En la siguiente tabla se presentan las estructuras de los principales extractantes y plastificantes mencionados en este trabajo. Para los extractantes ácidos se incluyen, para algunos casos, los valores del pKa y la referencia de la cual se han obtenido.

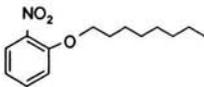
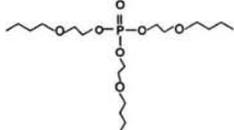
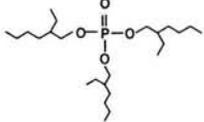
Extractantes

Compuesto	Estructura	pka	Ref.
Cyanex 272		6.37	(64)
Cyanex 301		<5.63	(67)
Cyanex 302		5.63	(64)
Cyanex 471X			
Cyanex 923	 31% 42% 14% 8%		(68)
Cyanex 925			
DBBP			

Compuesto	Estructura	pka	Ref.
DEHDP			
DEHPA		1.35	(57)
EHEHPA		3.42	(65)
HPBI	 R=benzoilo	1.23	(67)
MEHPA		*	
TBP			
TOPO			
TPPO			

* No se cuenta con el dato

Plasticantes

Compuesto	Estructura
NPOE	
TBEP	
TEHP	
TIMD	