

00577

12Ej

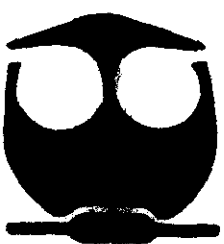
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO



FACULTAD DE QUIMICA

EXTRACCION DE  $Pb^{II}$  Y  $Cd^{II}$ , MEDIANTE  
MEMBRANAS LIQUIDAS SOPORTADAS, USANDO  
D2EHPA COMO ACARREADOR.

**T E S I S**  
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:  
**MAESTRO EN CIENCIAS QUIMICAS**  
**(QUIMICA ANALITICA)**  
**P R E S E N T A :**  
**I.Q. ARMANDO ESCOBAR RAMOS**



MEXICO, D. F.

SEPTIEMBRE, [REDACTED]

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

272900.

1999



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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

F200

ESTA TESIS NO SALE  
DE LA BIBLIOTECA

272900

5000

ESTE TRABAJO FUE DESARROLLADO EN EL LABORATORIO 113  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA  
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO  
FACULTAD DE QUÍMICA  
UNAM

SUSTENTANTE:  
I. Q. ARMANDO ESCOBAR RAMOS

ASESOR:  
DOCTORA JOSEFINA DE GYVES MARCINIAK



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AVANPMA DE  
MEXICO

COORDINACIÓN DEL PROGRAMA  
DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN  
CIENCIAS QUÍMICAS

---

**BIÓL. FRANCISCO INCERA UGALDE**

Jefe de la Unidad Administrativa del Posgrado.

Presente.

Me es grato informarle que el alumno **ARMANDO ESCOBAR RAMOS** presentará próximamente su examen para obtener el grado de Maestría en Ciencias Químicas (Química Analítica), quien defenderá el proyecto de investigación titulado: "Extracción de Cd(II) y Pb(II) mediante membranas líquidas soportadas usando D2EHPA como acarreador", ante el siguiente jurado:

<b>Presidente</b>	Dr. Jesús Gracia Fadrique	Facultad de Química, UNAM
<b>Vocal</b>	Dra. Guillermina Burillo Amezcua	Inst. de Ciencias Nucleares, UNAM
<b>Secretario</b>	Dr. Joaquín Palacios Alquisira	Facultad de Química, UNAM
<b>Primer suplente</b>	M. en C. Santiago Capella Vizcaino	Facultad de Química, UNAM
<b>Segundo suplente</b>	Dra. María Antonia Dosal Gómez	Facultad de Química, UNAM

Atentamente.

"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"

Ciudad Universitaria, D.F., 6 de agosto de 1999.

**DRA. NORÁH BARBA BEHRENS.**

Coordinadora del Programa de Maestría  
y Doctorado en Ciencias Químicas

c.c.p.: *Miembros del Jurado*

*Alumno*

*Sra. Patricia Vargas Valencia. Jefe del Depto. de Control Escolar.*

*Expediente*

---

**Dra. Noráh Barba Behrens.**  
Facultad de Química  
Tel./Fax 5 50 91 96

## AGRADECIMIENTOS

A Dios, que aunque no lo vemos, percibimos su presencia a través de su formidable creación y la perfección de lo que ha hecho nos inspira cada día.

A mis padres, por el amor que me han dado.

A mis hermanos, a quienes llevo en el corazón.

A mi esposa Raquel, por su amor, apoyo y comprensión.

A mis hijos Guillermo, Erick Armando y Evelyn, porque son parte de mi vida.

A mi asesora la Doctora Josefina de Gyves Marciniak, por incluirme en su grupo de trabajo y por sus valiosos comentarios.

A mis compañeros del laboratorio 113, Eduardo, Julio, Lourdes, Mayté, Germán y Luis Joaquín, por su amistad y su inigualable sentido del humor.

A mis compañeros de clases Mari Paz, Norma Ruth, Vicki, Juan Carlos, Ricardo y Gerardo, muchas gracias por su amistad y por los momentos que compartimos.

A la Dirección de Investigación y Posgrado y a la División Académica de Ciencias Básicas de la UJAT por darme la oportunidad de realizar estudios de Posgrado.

A la Dirección General de Intercambio Académico de la UNAM, por apoyarme económicamente.

A los miembros del H. jurado por el tiempo dedicado a la revisión de este trabajo y por sus acertadas observaciones.

## GLOSARIO DE TÉRMINOS

ALAMINA 336	Tri-(C <sub>8</sub> - C <sub>10</sub> ) amina.
ALIQAT 336	Cloruro de metiltricaprilamonio.
BATHOCUPROINA	4,7-difenil-2,9-dimetil-1,10-fenantrolina.
CTA	Triacetato de celulosa.
CYANEX 302	Ácido bis(2,4,4-trimetilpentil) tiofosfínico.
CYANEX 272	Ácido bis(2,4,4-trimetilpentil) fosfínico.
D2EHPA	Ácido Bis(2-etilhexil) fosfórico.
DNNSA	Ácido dinonil-naftalenosulfónico.
E	Extractante (acarreador) de tipo neutro.
EAAF	Espectroscopía de Absorción Atómica de Flama.
EMX	Especie metal-acarreador neutro.
HR	Extractante (acarreador) de tipo ácido.
KELEX 100	7-Dodecenil-8-quinolinol.
LIX 34	8-(p-alquilfenil sulfonamida) quinoleina.
LIX 54	Fenilalquil-β-dicetona.
LIX 70	Oxima 2-hidroxi-3-cloro-5-nonil benzofenona.
LIX 84	2 - Hidroxi-5-nonilacetofenona.
MLS	Membrana líquida soportada.
NMWC	Peso Molecular Nominal de Rechazo.
NPOE	2-Nitrofenil n-octileter.
PC88A	Ácido 2-etilhexil fosfónico mono-2-etilhexil éster.
R2DC18C6	Bis-(1-hidroxiheptilciclohexano)-18-corona-6.
THAC	Cloruro de tetra-n-heptilamonio.
THAN	Nitrato de tetra-n-heptilamonio.
TLACI	Cloruro de trilauril amonio.
TEB	Trietilbenceno.
22DD	1,10-didecildiazo 18-corona-6.
1N4	1X10 <sup>-4</sup>
2N3	2X10 <sup>-3</sup>

## SÍMBOLOS

<b>A</b>	Área (cm <sup>2</sup> )
<b>C</b>	Concentración (mol/L)
<b>C<sub>r</sub> y C<sub>s</sub></b>	Concentración en la disolución de alimentación y recuperación respectivamente (mol/L)
<b>C<sub>Bo</sub></b>	Concentración del soluto B en la intercara acuosa-orgánica, para fibra hidrofóbica (mol/L)
<b>C<sub>Co</sub></b>	Concentración del soluto C en la intercara acuosa-orgánica, para fibra hidrofóbica (mol/L)
<b>C<sub>BT</sub></b>	Concentración total del dímero (mol/L)
<b>C<sub>Hw</sub></b>	Concentración del soluto H en la pared de la fibra del lado acuoso (mol/L)
<b>C<sub>Aw</sub></b>	Concentración del soluto A en la pared de la fibra del lado acuoso (mol/L)
<b>C<sub>Awb</sub></b>	Concentración del soluto A en el volumen total de la fase acuosa (mol/L)
<b>C<sub>Hwb</sub></b>	Concentración del soluto H en el volumen total de la fase acuosa (mol/L)
<b>D</b>	Cociente de distribución
<b>D</b>	Coefficiente de difusión (cm <sup>2</sup> /s)
<b>D<sub>Co</sub></b>	Coefficiente de difusión de la especie C en la fase orgánica (cm <sup>2</sup> /s)
<b>d<sub>b</sub></b>	Diámetro de un paquete de fibras (cm)
<b>d<sub>e</sub></b>	Diámetro equivalente (cm)
<b>d<sub>ti</sub></b>	Diámetro interno de una fibra hueca (cm)
<b>d<sub>to</sub></b>	Diámetro externo de una fibra hueca (cm)
<b>F</b>	Factor de separación
<b>HR</b>	D2EHPA
<b>(HR)<sub>2</sub></b>	D2EHPA como dímero
<b>HX</b>	Extractante ácido
<b>J</b>	Flujo (g/cm <sup>2</sup> -s)
<b>K</b>	Coefficiente de transferencia de masa global (cm/s)
<b>k</b>	Coefficiente de transferencia de masa individual (cm/s)



$k_a$	Constante de acidez
$k_d$	Constante de distribución
$k_{dim}$	Constante de dimerización
$k_{ext}$	Constante de extracción
$k_{mn}$ y $k_{-mn}$	Constante de velocidad de reacción en la intercara acuosa-orgánica de la m-ésima especie
$k_{so}$	Coefficiente de transferencia de la fase orgánica en una fibra hidrofóbica
$l_e$	Espesor efectivo de membrana (cm)
$L$	Longitud de una fibra hueca (cm)
$N$	Número de fibras
$P$	Permeabilidad (cm/s)
$P_{AC}$	Presión aplicada a la fase acuosa (g/cm-s)
$P_{org}$	Presión aplicada a la fase orgánica (g/cm-s)
$\Delta P_{cr}$	Gradiente de presión crítica (g/cm-s)
$Q$	Gasto volumétrico (L/s)
$R$	Razón de transferencia de masa de un soluto (mol/cm-s)
$S$	Selectividad
$t$	Tiempo (s)
$V$	Volumen (L)
$X'$	Contraión X
$X$	Soluto X
$Y$	Factor de enriquecimiento
$[\ ]$	Concentración molar
—	Fase orgánica

## LETRAS GRIEGAS

- $\alpha$  Coeficiente de reacción colateral
- $\beta$  Constante global de formación
- $\Delta_w$  Coeficiente de transferencia de masa en la fase acuosa
- $\Delta_{o,mn}$  Coeficiente de transferencia de masa en la fase orgánica de la m-ésima especie
- $\varepsilon$  Porosidad
- $\tau$  Tortuosidad
- $\gamma$  Tensión interfacial
- $\Gamma$  Tensión superficial
- $\Gamma_c$  Tensión superficial crítica
- $\Phi$  Fracción

## SUBÍNDICES

- if Intercara membrana disolución de alimentación
- im Especie i en la membrana
- io Especie i en la fase orgánica
- is Intercara membrana disolución de recuperación
- iwb Especie i en el volumen total de fase acuosa
- iw Especie i en la pared de la fibra en el lado acuoso
- mo Membrana hidrofóbica
- o Orgánica
- T Total
- w Acuoso

## SUPERÍNDICES

- ' Fase acuosa de alimentación
- " Fase acuosa de recuperación

## RESUMEN

En este trabajo se presenta el estudio del comportamiento de extracción del plomo y el cadmio, empleando dos técnicas novedosas de extracción de metales mediante membranas líquidas soportadas, en una de estas se usan membranas laminares o planas y en la otra fibras huecas (extracción no dispersiva).

Como extractante de metales se usó D2EHPA, que es el ácido bis (2-etilhexil) fosfórico.

Con el propósito de establecer las condiciones óptimas de extracción y separación del plomo y el cadmio, el trabajo inició con experiencias en extracción líquido-líquido usando medios de cloruros y nitratos. Los mejores resultados de separación se obtuvieron cuando se utilizaron medios cloruros. Con base en los resultados obtenidos en esta primera etapa se diseñaron experimentos para la separación de estos metales mediante membranas planas, y fibras huecas. Los resultados indican que se logra una excelente recuperación de ambos metales por las dos técnicas. Sin embargo para lograr su separación, se requieren varias etapas de recuperación, y se obtiene el mayor éxito cuando se usan fibras huecas, debido a que ésta técnica presenta gran estabilidad experimental y las condiciones iniciales permanecen sin cambio durante todo el experimento.

Para calcular la permeabilidad en las membranas planas se usó el modelo de Danesi y para calcular el flujo de las especies en las fibras huecas se usó el modelo de Sirkar.

También se presenta un análisis para determinar los equilibrios químicos probables que se establecen en el proceso de extracción del plomo y el cadmio en medios cloruros, usando el programa de cómputo LETAGROP-DISTR.

# INDICE

CAP.	PAG.
<b>I INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
1.1. Antecedentes	2
1.1.1. Experiencias con MLS	2
1.1.2. Experiencias con otro tipo de membranas	5
1.1.3. Efecto de la temperatura	6
1.1.4. Sistemas de extracción para plomo y cadmio usando MLS	6
1.2. Objetivos	9
<b>II EXTRACCIÓN LÍQUIDO-LÍQUIDO</b>	<b>10</b>
2.1. Teoría de la extracción líquido-líquido	11
2.1.1. Reactividad de átomos o grupos de coordinación	13
2.1.2. Efecto de la tensión interfacial sobre la transferencia de masa	13
2.1.3. Desventajas de la extracción líquido-líquido	13
2.1.4. El D2EHPA como extractante de metales	14
2.1.5. Aspectos generales	16
2.2. Cationes metálicos objetos del estudio	17
2.2.1. El Cadmio	17
2.2.1.1. Toxicidad	17
2.2.1.2. Usos	18
2.2.2. El Plomo	18
2.2.2.1. Toxicidad	18
2.2.2.2. Usos	19
2.3. Experiencias en extracción líquido-líquido	19
2.4. Parte Experimental	23
2.4.1. Reactivos	23
2.4.2. Disoluciones utilizadas	24
2.4.3. Equipos	25
2.4.3.1. Espectroscopía de absorción atómica de flama	25
2.4.4. Procedimiento experimental	27
2.4.4.1. Estudio de la extracción de plomo y cadmio en función del tiempo	27
2.5. Resultados y discusiones	29
2.5.1. Estudio de la extracción de plomo y cadmio en función de la concentración de D2EHPA	30
2.5.2. Estudio de la extracción de plomo y cadmio en función del pH, en medios cloruros y nitratos	34
2.5.3. Selección del medio más adecuado para la separación plomo-cadmio	38

<b>CAP.</b>	<b>PAG.</b>
2.5.4. Estequiometría de las especies extraídas	41
2.5.4.1. Método gráfico	41
2.5.4.2. Programa LETAGROP-DISTR	43
2.5.5. Especies extraídas	44
2.6. Conclusiones	50
<b>III EXTRACCIÓN MEDIANTE MEMBRANAS LÍQUIDAS SOPORTADAS</b>	<b>53</b>
3.1. Ventajas de las membranas líquidas soportadas (MLS)	53
3.2. Sistemas de membranas líquidas soportadas (MLS)	54
3.3. Modelos de transporte a través de la MLS	57
3.4. Factores que afectan el transporte a través de las MLS	57
3.5. Criterios para evaluar las membranas líquidas soportadas	58
3.5.1. Flujo	58
3.5.2. Factor de enriquecimiento	59
3.5.3. Selectividad	59
3.5.4. Estabilidad	61
3.6. Perfil de rendimiento de una MLS	62
3.7. Selección del disolvente orgánico	64
3.8. Selección del soporte	65
<b>3.9. Parte Experimental</b>	<b>66</b>
3.9.1. Reactivos	66
3.9.2. Disoluciones utilizadas	66
3.9.3. Disoluciones de alimentación	66
3.9.4. Disoluciones de recuperación	67
3.9.5. Soporte de la membrana	67
3.9.6. Equipos	67
3.9.7. Procedimiento experimental	68
3.10. Resultados y discusión	69
3.10.1. Influencia de la fuerza iónica	69
3.10.2. Influencia de la concentración del acarreador	71
3.10.3. Celda triple	74
3.10.4. Extracción en etapas	76
3.10.5. Efecto de la concentración de plomo	78
3.10.6. Modelo teórico de transporte a través de una MLS	79
3.11. Conclusiones	84
<b>IV Extracción mediante fibras huecas</b>	<b>85</b>
4.1. Fibra hueca impregnada	86
4.2. Fibra hueca no impregnada (extracción no dispersiva)	86
4.3. Efecto de la presión	89
4.3.1. Método del punto de burbuja para determinar el tamaño de poro de una membrana	90

<b>CAP.</b>	<b>PAG.</b>
4.4. Transferencia de masa	91
4.5. Ventajas de la extracción con fibras huecas	92
4.6. Experiencias en extracción con fibras huecas	92
4.7. Modelo matemático para calcular el flujo en fibras huecas	93
4.7.1. Transporte de masa en permeación simple	94
4.7.2. Transporte de masa con reacción química	97
<b>4.8. Parte experimental (Extracción no dispersiva)</b>	<b>100</b>
4.8.1. Reactivos	100
4.8.2. Disoluciones utilizadas	100
4.8.3. Equipos	100
4.8.4. Disoluciones de alimentación	102
4.8.5. Disoluciones de recuperación	102
4.8.6. Procedimiento experimental	102
4.9. Resultados y discusión	103
4.9.1. Efecto de la presión	103
4.9.2. Influencia de la concentración del acarreador	104
4.9.3. Influencia del pH de la disolución de alimentación	105
4.9.4. Influencia del gasto volumétrico	106
4.9.5. Extracción óptima	108
4.9.6. Extracción en etapas	110
4.9.7. Cálculo del flujo $J_{\alpha}$	113
4.10. Conclusiones	115
<b>Conclusiones generales y perspectivas</b>	<b>116</b>
<b>APÉNDICE</b>	<b>117</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>126</b>

# **CAPÍTULO I**

## **INTRODUCCIÓN**

## 1.1. ANTECEDENTES.

Cada día nuestro mundo está más contaminado, grandes cantidades de compuestos tóxicos se vierten como desechos en suelos, ríos y aire. Por tanto, es de suma importancia desarrollar técnicas que permitan eliminar las sustancias tóxicas de los desechos industriales buscando al mismo tiempo que la propia técnica no sea un agente contaminante.

Las membranas líquidas soportadas (MLS) han recibido considerable atención debido a su potencial para la separación y concentración de especies metálicas a escala industrial. Su uso en aplicaciones en el medio ambiente para limpiar corrientes de efluentes también ha recibido atención [5]. Asimismo se han utilizado para concentrar aminas aromáticas y alifáticas en muestras de orina, para concentrar herbicidas ácidos en aguas naturales y ácidos carboxílicos en abonos [40].

Frecuentemente en los procesos hidrometalúrgicos se requiere la separación selectiva de iones de metales pesados. Se sabe que la extracción con disolventes es un método útil para separar tales iones metálicos de la disolución acuosa. En el desarrollo de procesos en continuo de tales sistemas se han ensayado separaciones a base de MLS. Sin embargo, a pesar de las numerosas ventajas que estas presentan, actualmente la inestabilidad de estos sistemas plantea un problema de aplicación industrial práctica a resolver.

### 1.1.1. EXPERIENCIAS CON MLS.

En cuanto a la química en solución, se sabe que ciertos iones metálicos pesados forman complejos con iones  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  y  $\text{I}^-$ , los cuales son extraídos selectivamente hacia una solución orgánica que contiene un líquido intercambiador de aniones tales como sales de amonio cuaternarias lipofílicas [62]. De acuerdo con las diferencias en las constantes de formación del ion metálico con el ion haluro y la interacción entre el complejo haluro metálico y el catión del extractante, se ha observado la extracción selectiva de iones metálicos



pesados en MLS. Es decir ciertos iones presentan mayor permeabilidad a través de la membrana.

**TABLA 1.1.** Constantes sucesivas de estabilidad de complejos de cloruros metálicos [62].

Ion metálico	constantes sucesivas de estabilidad					(Medio)
	log K <sub>1</sub>	log K <sub>2</sub>	log K <sub>3</sub>	log K <sub>4</sub>	log K <sub>5</sub>	
Ag(I)	3.04	2.00	0.00	0.26		
Cd(II)	1.58	0.65	0.12			(3 M NaClO <sub>4</sub> )
Cu(II)	0.08					
Fe(II)	0.66					(1 M HClO <sub>4</sub> )
Hg(II)	6.74	6.48	0.95	1.05		(0.5 M NaClO <sub>4</sub> )
Ni(II)	-0.25	0.20				(3 M NaClO <sub>4</sub> )
Pb(II)	1.23	0.53	0.39	-0.57	-0.28	(4 M NaClO <sub>4</sub> )
Zn(II)	-0.49	0.59	0.09			(2 M NaClO <sub>4</sub> )

Debido a que el Pb(II), Cd(II) y Hg(II), son fuertemente complejados por el ion cloruro (tabla 1.1), se pueden diseñar sistemas de extracción selectivos para separar estos iones metálicos. Así se han realizado experimentos de extracciones individuales para Pb(II), Cd(II) y Zn(II) a partir de disoluciones acuosas de cloruros o nitratos y empleando como extractante una disolución clorofórmica de cloruro de tetra-n-heptilamonio (THAC) o nitrato de n-heptilamonio (THAN) [62]. En medios nitratos la extracción es despreciable debido a la baja capacidad de complejación de los nitratos para estos iones metálicos pesados. Por otra parte, se observa una alta extracción selectiva (89%) para el Cd(II) cuando la concentración del ion Cl<sup>-</sup> en la fase acuosa es 0.02 M. Cuando la concentración del ion Cl<sup>-</sup> se incrementó hasta 0.52 M, se extraen cantidades importantes de Pb(II) y Zn(II) hacia la fase clorofórmica y la eficiencia de la extracción se realiza en el siguiente orden Cd(II) (100%) > Zn(II) (69%) > Pb(II) (44%). Para la reextracción de los complejos cloruros de estos metales pesados desde la fase clorofórmica hacia una disolución 1.0 mM de HCl, la eficiencia fue inversa: Pb(II) (99%) > Zn(II) (92%) > Cd(II) (75%). Las especies extraídas tienen la siguiente estequiometría  $\overline{(\text{THA})}_2 \text{CdCl}_4$  y  $\overline{\text{THAPbCl}_3}$ , (donde la barra indica la especie en

fase orgánica). Se observa que el Pb(II) presenta mayor permeación que el Cd(II), los porcentajes de recuperación de ambos metales se incrementa con el tiempo y se alcanzan valores de 45% y 9% respectivamente, después de 26 hr de extracción [62].

El transporte selectivo de plomo se logra cuando la concentración de iones  $\text{Cl}^-$  es mayor o igual a 0.1 M. Lo anterior se debe a que cuando se incrementa la concentración de iones  $\text{Cl}^-$ , el Cd(II) es retenido más fuertemente en la fase de la membrana. Por otra parte, no se observa retención significativa para el plomo. Esto demuestra que la liberación del Cd(II) del complejo cloruro en la intercara membrana-recuperación es la etapa determinante para el transporte de Cd(II).

También se han realizado experimentos para extraer cadmio a partir de soluciones de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y HCl, usando como extractante el ácido bis(2,4,4-trimetilpentil) tiosfosfínico (cyanex-302) disuelto en queroseno [27]. Los resultados mostraron que una concentración de 1% del extractante era suficiente para lograr una extracción completa de este metal. Además se demostró que los mejores resultados para la recuperación del cadmio se obtienen cuando se usa HCl 3M.

Se han desarrollado experimentos de recuperación de cadmio empleando: batocuproina, batofenantrolina y neocuproina [63]. Estos son ligantes derivados de la 1,10 fenantrolina y pertenecen al grupo de ligantes bidentados, que tienen dos átomos de nitrógeno en su estructura molecular. Los resultados demostraron que la batocuproina y la batofenantrolina proporcionan transportes eficientes del ion Cd(II); sin embargo, para la batofenantrolina el transporte muestra una tendencia a disminuir gradualmente con el paso del tiempo. Esto puede ser ocasionado por su mayor solubilidad en el agua.

La velocidad de permeación del cadmio se incrementa de manera lineal y proporcionalmente con la concentración inicial del ion Cd(II). Esto sugiere que la difusión del metal hacia la fase superficial de la membrana juega un papel importante y es una etapa determinante para el transporte del ion Cd(II). La velocidad de permeación de este ion se incrementa linealmente con el incremento

de la concentración de iones cloruros. Experiencias con sistemas que contienen iones nitratos demostraron que no hay transporte de cadmio, lo cual indica que los iones nitratos no juegan un papel importante en las fuerzas conductoras.

En otras investigaciones se ha informado de la separación de Cd(II) y Zn(II) en medios cloruros, usando como extractante el cloruro de trilaurilamonio (TLACI) disuelto en trietilbenceno [19]. Los resultados mostraron que cuando se parte de una disolución que contiene una concentración de  $1 \times 10^{-3}$  M de Cd(II) y Zn(II), se remueve el 95% de Cd(II) junto con un 3% de Zn(II), después de 400 minutos de extracción. Cuando el tiempo de recuperación se reduce a 200 minutos se obtiene un 75% de Cd(II) prácticamente puro.

En los Estados Unidos de América las MLS también han tenido una amplia aplicación en la preparación de agua para consumo humano. Se espera una alta demanda de esta técnica en hidrometalurgia, farmacia y protección ambiental. Las concentraciones de cobre, cobalto, níquel y zinc en aguas de desecho podrían ser reducidas a menos de 0.5 ppm usando acarreadores como ácido bis(2-etilhexil) fosfórico (D2EHPA) o 8-(p-alkilfenil sulfonamida) quinoleina (LIX 34) [47].

### 1.1.2. EXPERIENCIAS CON OTROS TIPOS DE MEMBRANA.

Se han utilizado membranas poliméricas con sitios de intercambio iónico para estudiar su comportamiento en la absorción de estos metales. Se observa un comportamiento similar pero las permeabilidades son más bajas. También se han hecho pruebas con membranas poliméricas plastificadas las cuales se fabrican con triacetato de celulosa (CTA) como soporte, o-nitrofeniloctileter (NPOE) como plastificante (ampliamente utilizado en electrodos de ion selectivos) y, cloruro de trietilmetilamonio (TOMAC) como acarreador de intercambio iónico. Estos ingredientes se mezclan en cantidades apropiadas [62] y se construye una película transparente de unos 50  $\mu\text{m}$  de espesor la cual se utiliza como membrana. Con este tipo de membrana se observa que el cadmio presenta mayor permeación que el plomo y se incrementa la eficiencia del transporte con respecto

a las membranas poliméricas de intercambio aniónico. Se demostró que usando estas membranas plastificadas, la permeabilidad del Cd(II) se incrementa cuando se agrega ácido etilendiamino tetraacético (EDTA) a la disolución de alimentación, mientras la permeabilidad del Pb(II) disminuye gradualmente al incrementar la concentración de EDTA.

#### 1.1.3. EFECTO DE LA TEMPERATURA.

En cuanto a la temperatura, se sabe que su incremento ocasiona un aumento en la velocidad de permeación del ion Cd(II). Esto sugiere que el uso de altas temperaturas favorece la permeación en términos de la activación de la difusión de los iones Cd(II) y Cl<sup>-</sup> en la solución acuosa y al mismo tiempo incrementa la velocidad de difusión del complejo de cadmio en la membrana. Sin embargo, el uso de altas temperaturas conduce al rápido deterioro de la membrana. Por ejemplo, a una temperatura de 50 °C, la membrana fue estable solo por 6 hr [63].

#### 1.1.4. SISTEMAS DE EXTRACCIÓN PARA PLOMO Y CADMIO USANDO MLS.

La tabla (1.2) muestra un resumen de los trabajos de extracción encontrados en la literatura para plomo y cadmio usando MLS [29]. De esta tabla se puede concluir que hay pocos trabajos realizados en relación con la extracción de Pb(II) y ninguno para la extracción de Pb(II) o Cd(II) mediante membranas líquidas soportadas usando D2EHPA como acarreador. Por tanto es interesante estudiar el comportamiento de la extracción del Pb(II) y Cd(II) con este extractante a fin de buscar la posibilidad de poder separarlos.

**TABLA 1.2.** Sistemas de extracción mediante MLS reportados de 1980 a 1997.**Para Cd:**

Alimentación	Recuperación	Acarreador/Diluyente	Referencias
NaCl/HCl	NaAcO/NaCl	TLACI/TEB	20
HCl	NaAcO	Alamina 336/Xileno	31
HCl	NH <sub>4</sub> AcO	TLACI/TEB	23,24
NaCl	NH <sub>4</sub> AcO/ NH <sub>4</sub> Cl	Alamina 336/n-Heptano	49
bufe de acetatos	2% peso de HCl	Lix 84/queroseno	43
NaCl 1M	AcONa+NH <sub>4</sub> Cl	Alamina 336/queroseno	49
Zn: Br <sup>-</sup> Cl <sup>-</sup>	agua destilada	R2DC18C6/Fenilhexano	39
I <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup>	agua	Oxoiminato tetradentado/CHCl <sub>3</sub>	66
LiCl 0-0.8M	agua	Bathocuproina/Dibencileter	63
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 30%, H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 85%	HCl 4M	Cyanex 302 / queroseno	2
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + MES. pH 6.0	CDTA, pH 6.0	22DD/Fenilhexano-tolueno (1+1 v/v)	50

**Para el Pb:**

Alimentación	Recuperación	Acarreador/Diluyente	Referencias
SCN <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup>	agua	Oxoiminato tetradentado/CHCl <sub>3</sub>	66
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + MES. pH 6.0	CDTA, pH 6.0	22DD/Fenilhexano-tolueno (1+1 v/v)	50

En este trabajo se presenta el estudio del comportamiento de extracción del plomo (II) y el cadmio (II), empleando técnicas novedosas de separación de metales, a base de membranas líquidas soportadas. En una de ellas se usan membranas laminares o planas y en la otra fibras huecas o tubulares (extracción no dispersiva). Como extractante se utilizó el ácido bis(2-

etilhexil) fosfórico (D2EHPA). Los resultados indican una buena recuperación de ambos metales; su separación se puede lograr si se emplean varias etapas de recuperación. El mayor éxito se tiene con extracción no dispersiva debido a que es una técnica que presenta gran estabilidad experimental.

El presente trabajo está enfocado no sólo a eliminar metales pesados tóxicos como son el plomo y el cadmio de desechos acuosos, sino también a recuperarlos para ser utilizados como metales puros.

## 1.2. OBJETIVOS.

### OBJETIVO GENERAL:

- Estudiar la capacidad del ácido bis(2-etilhexil) fosfórico (D2EHPA) como extractante de  $Pb^{II}$  Y  $Cd^{II}$ , mediante membranas líquidas soportadas en disoluciones que contengan estos metales en medios cloruros y nitratos, a fin de establecer las condiciones de separación.

### OBJETIVOS ESPECÍFICOS:

- Estudiar la extracción líquido-líquido de cada metal de manera individual en soluciones acuosas de medios cloruros y nitratos, para determinar las condiciones de extracción óptima.
- Obtener las curvas de extracción en función del pH de la fase acuosa y de la concentración de D2EHPA. Caracterizar los equilibrios de extracción líquido-líquido.
- Establecer las condiciones óptimas de separación del  $Pb^{II}$  Y  $Cd^{II}$  en el medio más adecuado (con base en los datos obtenidos en extracción líquido-líquido) mediante membranas líquidas soportadas planas.
- Establecer las condiciones óptimas de separación del  $Pb^{II}$  Y  $Cd^{II}$  en extracción no dispersiva, utilizando fibras huecas.
- Aplicar modelos matemáticos que describan el flujo de las especies en membranas líquidas soportadas y en extracción no dispersiva.

## **CAPÍTULO II**

# **EXTRACCIÓN LÍQUIDO-LÍQUIDO**



## 2.1. TEORÍA DE LA EXTRACCIÓN LÍQUIDO-LÍQUIDO.

Los métodos de extracción han adquirido gran popularidad desde hace muchos años y son especialmente adecuados para la separación de pequeñas cantidades de metales [52]. La extracción líquido-líquido es un equilibrio de distribución de las especies por separar entre dos fases líquidas no miscibles. Generalmente los disolventes son el agua y un disolvente orgánico (donde se encuentra el extractante) *normalmente de baja constante dieléctrica*. Por tanto, en el disolvente orgánico sólo existirán moléculas [12].

La extracción se basa en la sencilla ley de distribución que establece que a una temperatura constante un soluto se distribuye entre dos disolventes esencialmente inmiscibles, de tal forma que la relación de las concentraciones del soluto en las fases es constante.

El cociente de distribución  $D_x$  (a temperatura constante), definido por:

$$D_x = \frac{[X]_T}{[X]_T} \dots\dots\dots(2.1)$$

es entonces independiente de la concentración total de soluto (donde la barra indica la especie en fase orgánica) [52].

La adición de una fuerte concentración de sales disociadas a la disolución acuosa se utiliza frecuentemente para facilitar el paso de compuestos a la fase orgánica. Este hecho se explica por la acción de diversos factores: variación de los coeficientes de actividad a causa de la fuerza iónica en la disolución acuosa, cambio del grado de hidratación de los iones en la disolución acuosa por la presencia de elevadas concentraciones iónicas y *disminución de la constante dieléctrica de la disolución acuosa al incrementar la concentración de iones, con la consiguiente estabilización de los complejos* [12].

Si bien son pocos los cuerpos minerales solubles en los disolventes orgánicos (aquellos con una carga nula o pequeña, un tamaño bastante grande y naturaleza poco polar), cada día aumenta el número de reactivos orgánicos que con los iones minerales dan lugar a compuestos solubles en un disolvente o en

una mezcla de estos. Con los cationes metálicos, algunos ácidos orgánicos, en particular los ácidos carboxílicos, sulfónicos y fosfóricos, dan sales extraíbles con disolventes orgánicos. Es así que más de sesenta elementos pueden extraerse de una disolución acuosa clorhídrica con el ácido dodecilsulfúrico. Entre estos ácidos orgánicos los más interesantes son sin lugar a duda, los ácidos alquilfosfóricos entre los que el más conocido es el ácido bis(2-etilhexil) fosfórico (D2EHPA), el cual permite efectuar interesantes extracciones y separaciones de las tierras raras y de los actínidos.

Considerada la presencia de dos fases, se pueden efectuar separaciones, por ejemplo, retirar de la fase acuosa cuerpos solubles en la fase orgánica. Además actuando sobre los equilibrios en la fase acuosa por los medios habituales (pH, formación de complejos, oxidoreducción) se puede alterar la distribución de los cuerpos entre los dos disolventes y conseguir así separaciones muy efectivas.

Se trata por tanto de un método de separación muy importante. Presenta gran rapidez pues a veces los equilibrios se establecen en pocos minutos y la separación de las dos fases por decantación es generalmente rápida [12].

La extracción de metales, la cual está basada en la formación de complejos por ligantes orgánicos con iones metálicos o especies iónicas correspondientes, puede ser reconocido como un proceso de coordinación multicomponente entre fases heterogéneas. La propiedad radical de la separación extractiva es sin embargo dependiente principalmente de la estabilidad del complejo metálico, la cual está relacionada con la naturaleza del ion metálico y la estructura del ligante. En relación a esta última la reactividad de los átomos o grupos de coordinación, los efectos estéricos y la solubilidad de los ligantes son los principales factores a considerar en extracción de metales. Un examen cuantitativo de la contribución de estos efectos estructurales en el rendimiento de la extracción proveerá las bases experimentales para el diseño molecular de extractantes con las propiedades esperadas.

### 2.1.1. REACTIVIDAD DE ÁTOMOS O GRUPOS DE COORDINACIÓN.

Se ha demostrado, por numerosos datos experimentales, que el comportamiento de la extracción de especies metálicas por ligantes con base de fósforo está muy relacionada con la estructura química de estos últimos. Por ejemplo, cuando se extraen cerio, prometio e itrio con ésteres organofosforados neutros el cociente de distribución (**D**) se incrementa en varios órdenes de magnitud con el incremento de enlaces C-P en la molécula del extractante [16].

### 2.1.2. EFECTO DE LA TENSIÓN INTERFACIAL ( $\gamma$ ) SOBRE LA TRANSFERENCIA DE MASA.

En la extracción con disolventes basada en la dispersión convencional, un alto valor de la tensión interfacial (por ejemplo, extracción de acetona en el sistema agua-tolueno con  $\gamma = 23.1$  dinas/cm) producirá gotas grandes. Mientras un sistema con muy baja tensión interfacial (por ejemplo, extracción de ácido succínico en el sistema agua-n-butanol con  $\gamma = 1.5$  dinas/cm) producirá gotas pequeñas. Una observación común es que la eficiencia de la extracción en el diseño basado en la dispersión es afectada fuertemente por la tensión interfacial ( $\gamma$ ). Las tensiones interfaciales bajas proporcionan coeficientes de transferencia de masa altos [58]. Cuando se usan membranas para extracción no dispersiva, en general la tensión interfacial no afecta al coeficiente de transferencia de masa.

### 2.1.3. DESVENTAJAS DE LA EXTRACCIÓN LÍQUIDO-LÍQUIDO.

En el proceso de extracción líquido-líquido, se consumen cantidades importantes de disolvente orgánico lo cual lo hace costoso y al mismo tiempo contaminante. Para procesos donde **D** es bajo se requieren hacer extracciones sucesivas, lo que incrementa el consumo de reactivos y el número de manipulaciones.

Los equipos convencionales tienen desventajas tales como: la necesidad de dispersión y unión de las fases, problemas de emulsificación, límites de inundación y carga del aparato, la necesidad de diferencias de densidad entre las



Un hecho que afecta notablemente la extracción con estos compuestos es la posibilidad que presentan como ácidos para formar polímeros en fase orgánica dependiendo de la polaridad del disolvente y de la factibilidad de formación de puentes de hidrógeno entre las moléculas de extractante y disolvente. Así, los ácidos dialquilfosfóricos como el D2EHPA tienden a dimerizar en disolventes de baja polaridad [33] y los ácidos monoalquilfosfóricos polimerizan en gran proporción.

La estructura del extractante afecta su solubilidad en fase acuosa. Así, en la mayoría de los casos, una cadena alquílica corta da como resultado una solubilidad excesiva, mientras que la consecuencia de una cadena larga es una solubilidad baja, pero puede reducir la extracción debido a efectos estéricos.

Existen numerosos estudios de la cinética y mecanismos de reacción de la extracción de metales con extractantes organofosforados, principalmente con el D2EHPA [20,44]. De estos estudios se ha concluido que la actividad interfacial del extractante es uno de los parámetros fundamentales en el mecanismo de extracción [67].

Por otra parte, la cinética del proceso de extracción líquido-líquido es función de la velocidad de las reacciones químicas que ocurren en el sistema y de la velocidad de difusión de las especies en la fase acuosa, la región interfacial y la fase orgánica. La diferencia de la cinética en las reacciones químicas se debe a que ocurren cambios químicos drásticos en las especies de como se encuentran en la fase acuosa a como son extraídas. En el caso de la extracción de iones metálicos, la composición de la esfera de coordinación cambia, ya sea por la formación de complejos con el agente complejante, o por el remplazo de las moléculas de solvatación por moléculas de mayor carácter lipofílico en la fase orgánica principalmente. En ocasiones la reacción de remplazo de las moléculas de hidratación es tan lenta que suele ser el paso determinante en la cinética del proceso, al grado de competir contra la velocidad de difusión de la especie en la película interfacial [21].

### 2.1.5. ASPECTOS GENERALES.

Se pueden generalizar ciertos aspectos acerca de la extracción de metales con compuestos organofosforados ácidos en función de las características del ion metálico. Conforme aumenta la carga del ion metálico se extrae más fácilmente. Para iones con la misma carga la extracción varía inversamente en relación al radio iónico, es decir, los iones pequeños se extraen mejor que los iones grandes con la misma carga.

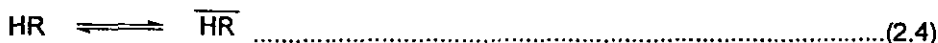
El D2EHPA (HR), es un extractante que presenta propiedades ácido-base en agua:



La constante de acidez es [36]:

$$K_a = \frac{[H^+][R^-]}{[HR]} = 0.053 \dots\dots\dots(2.3)$$

Se distribuye entre la fase orgánica y la fase acuosa:



La constante de distribución en queroseno es [36]:

$$K_d = \frac{[\overline{HR}]}{[HR]} = 2.8 \times 10^{-4} \dots\dots\dots(2.5)$$

Como se sabe el D2EHPA dimeriza [8] en disolventes de baja polaridad.

El equilibrio de dimerización se representa por:



La constante de dimerización en queroseno es [36]:

$$K_{dim.} = \frac{[\overline{(HR)_2}]}{[HR]^2} = 3.8 \times 10^{-5} \dots\dots\dots(2.7)$$

Por tanto el D2EHPA puede existir como monómero y anión en fase acuosa y como dímero en fase orgánica. El proceso de extracción ocurre generalmente a nivel de la intercara.

## 2.2. CATIONES METÁLICOS OBJETOS DEL ESTUDIO.

### 2.2.1. EL CADMIO.

#### 2.2.1.1. TOXICIDAD.

En el ámbito de contaminación, se considera un metal muy tóxico y los niveles permitidos en aguas para consumo humano son de 5 a 10 ppb [68].

El destino de contaminantes tóxicos en el medio ambiente representa un gran riesgo para la salud humana. El Cd es uno de los principales contaminantes tóxicos que se caracteriza por una gran persistencia en el medio ambiente y sistemas biológicos, lo que implica su bioacumulación en las personas. Los fertilizantes a base de fosfatos son una de las principales fuentes de Cd en los suelos que se usan para agricultura. Con el uso continuo de fertilizantes en la agricultura y debido al proceso de concentración, el cadmio aparece en productos alimenticios en niveles perjudiciales. Además, las aguas de desecho que se producen en la industria de fosfatos son altamente ácidas y están contaminadas con metales pesados, lo que tiene un severo impacto ambiental cuando se descargan hacia corrientes de aguas naturales. El desarrollo de nuevas técnicas para recuperar cadmio de aguas de drenaje de plantas industriales de fosfatos o su reducción a niveles aceptables es una demanda creciente [26].

Por ejemplo en algunas regiones de Japón, los compuestos de cadmio contenidos en desechos de aguas industriales que se descargan a los ríos desde algunas minas o plantas de moldeado de metales, han causado enfermedades tales como la osteomalacia y diabetes mellitus entre las personas que viven de la producción de arroz, debido al uso de las aguas contaminadas del río. La enfermedad se conoce como "itai-itai". Como resultado, ellos tienen ahora estrictas normas para la calidad del agua (menos de 0.01 ppm) [63].

Se ha asociado la incidencia de hipertensión con la presencia de cadmio en el ambiente, también causa problemas renales [34].

#### 2.2.1.2. USOS.

El cadmio se encuentra acompañando al zinc en la calamina, la blenda y la esfalerita. La demanda creciente ha conducido al desarrollo de procedimientos para recuperar cadmio contenido en los hollines de zinc y de latón, que se encuentran donde son calentados estos materiales. El metal se destila y sus vapores son retenidos en losas refractarias porosas de las que se recupera disolviendo en HCl diluido y reprecipitándolo con zinc.

Se usa como material de revestimiento en la industria del automóvil, para producir pigmentos amarillos, junto con el sulfato de cadmio en la pila de cadmio Weston, en aleaciones con cobre para hacer cables aéreos de los tranvías y en algunas aleaciones antifricción y en soldadura [34]. También se usa en el "cadmiado" de partes de aviones, componentes eléctricos e instrumentos metálicos, sirve para hacer aleaciones fusibles y soldaduras especiales; el sulfato se emplea en oftalmología; en estado metálico puro se emplea como absorbente de neutrones en las pilas atómicas y en los vidrios de cadmio para gafas de protección contra neutrones, etc.

En 1960 la producción mundial fue de más de 10,000 toneladas de las que 5,000 fueron producidas en los Estados Unidos de América [34].

#### 2.2.2. EL PLOMO.

##### 2.2.2.1. TOXICIDAD.

Todas las sales de plomo son venenosas y si se ingieren durante mucho tiempo, aún en cantidades pequeñas, puede acumularse en el organismo produciendo envenenamientos crónicos (saturismo). Los niveles permitidos de plomo en aguas para consumo humano son de 50 ppb [34, 68].



### 2.2.2.2. USOS.

El mineral de plomo más abundante es la galena ( $PbS$ ), también se encuentra en la cerusita ( $PbCO_3$ ), anglesita ( $PbSO_4$ ), crocosita ( $PbCrO_4$ ), esfalerita ( $ZnS$ ), entre otros. El plomo puede obtenerse de sus minerales por reducción de los óxidos mediante carbón. La purificación ulterior se realiza disolviendo el metal en ácido y depositándolo puro por electrólisis.

Es usado en artes debido a la facilidad con que puede ser trabajado; para fabricar vainas de cables eléctricos, chapas para fregaderos, en cámaras de plomo en las fábricas de ácido sulfúrico, en la fabricación de balas, placas para acumuladores, para soldaduras, peltre, aleaciones fusibles, aceros al plomo. El litargirio (monóxido de plomo) se usa en la preparación de aceites y barnices. El plomo rojo  $Pb_2PbO_4$  (ortoplumbato plumboso) se emplea en la industria del vidrio, como cemento en las juntas de vapor y en la fabricación de pinturas y fósforos [34].

El plomo se emplea para recubrir cables, perdigones de caza, tubos, planchas; el óxido se emplea en esmaltes cerámicos; el  $Pb_3O_4$  (minio) se emplea en pinturas antioxidantes.

En 1960 la producción mundial fue de 2,300,000 toneladas [34].

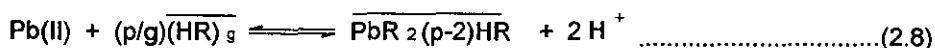
### 2.3. EXPERIENCIAS EN EXTRACCIÓN LÍQUIDO-LÍQUIDO.

El interés en procesos metalúrgicos en medios cloruros se ha incrementado en años recientes. Se han propuesto muchos procesos diferentes en intentos por tratar una amplia variedad de materiales incluyendo minerales de sulfuros, barro rojo de mar y pedazos de metal. Muchos de estos procesos involucran la disolución de bases metálicas de alto costo (oro, plata, cadmio, indio, etc.) seguidas por etapas de separación y purificación de los constituyentes del metal. La remoción de plomo por enfriamiento y precipitación con cloruros se sugiere a menudo; sin embargo la solubilidad del cloruro de plomo es una función compleja de la actividad del ion cloruro por lo que deben investigarse mecanismos alternativos para la remoción del plomo.

La extracción por disolventes y el intercambio iónico son técnicas de separación hidrometalúrgicas bien conocidas. Sin embargo, los reactivos para extracción por disolventes para las bases metálicas comunes fueron desarrollados para emplearse en medios sulfatos, en los cuales la solubilidad del plomo es extremadamente baja; es claro que en disoluciones de cloruros no se da este caso.

Se han hecho estudios de extracción con disolventes para el plomo en disoluciones de cloruros y nitratos, usando ácidos carboxílicos [11,28] y también en disoluciones de acetato usando 8-(p-alquilfenil sulfonamida) quinoleina (LIX 34). La extracción de plomo con disolventes en disoluciones de cloruro usando aminas como extractantes ha recibido bastante atención y ha sido propuesta como una alternativa a la cristalización para remover plomo [8]. Sin embargo, esta técnica es más efectiva a concentraciones bajas o moderadas de cloruros (menos de 4 M); a concentraciones altas la extracción disminuye, sugiriendo que el complejo aniónico  $PbCl_4^{2-}$ , el cual predomina en soluciones de alta actividad de cloruros, no se extrae [8].

La reacción de extracción del plomo con un extractante orgánico ácido o quelatante (HR) puede representarse con la siguiente ecuación.



Donde g, es el grado de polimerización del extractante en la fase orgánica y p es el número de moléculas de extractante requeridos por átomo de plomo extraído.

La ecuación (2.8), no toma en cuenta polimerización alguna del complejo orgánico de plomo; esto se ha despreciado porque el coeficiente de correlación de la recta resultante del estudio de log D en función del pH, en los experimentos realizados, es aproximadamente la unidad y la polimerización de especies extraídas normalmente se asocia con una curvatura de esta relación. La

estequiometría de la ecuación (2.8) proporciona la siguiente relación matemática (admitiendo la formación de complejos de cloruro de plomo acuoso).

$$\log D = 2pH + \log K_{\text{ext.}} + (p/g) \log \overline{[(HR)_g]} - \log \left\{ 1 + \sum_{i=1}^n \beta_i [Cl^-]^i \right\} \dots\dots\dots(2.9)$$

Donde  $K_{\text{ext}}$  es la constante del equilibrio de extracción y  $\beta_i$  la constante de estabilidad global para los complejos de cloruro de plomo acuoso.

Se sabe que ecuaciones como la (2.8) y (2.9) deben ser escritas en términos de actividades y no de concentraciones. Sin embargo, el uso de medios acuosos de fuerza iónica constante permite mantener coeficientes de actividad constantes [8].

Los valores de  $p$ , en la ecuación (2.9), se pueden calcular considerando la variación de pH de media extracción ( $pH_{0.5}$ , definido como el pH al cual las concentraciones de plomo que existen en cada fase son iguales) con la concentración de extractante, para un valor constante de  $\log D$  (generalmente tomado a  $\log D = 0$ ).

$$\frac{d pH_{0.5}}{d \log \overline{[(HR)_g]}} = \frac{-p}{2g} \dots\dots\dots(2.10)$$

Se encontró que para el D2EHPA disuelto en queroseno el valor de  $g$  es 2 [8].

Sustituyendo este valor en la ecuación (2.10), se encuentra que el plomo es extraído por el D2EHPA en la forma  $PbR_2 \cdot 2HR$  [8].

Se realizó un estudio de extracción con disolventes para el plomo en disoluciones que contenían cloruros en un intervalo de concentraciones de 0 a 5 M empleando los siguientes extractantes: D2EHPA, VERSATIC 10, LIX 34, LIX 54, LIX 70 y KELEX 100. Las constantes de extracción encontradas fueron 1.5,  $1.3 \times 10^{-7}$ ,  $6.6 \times 10^{-7}$ ,  $4.2 \times 10^{-11}$ ,  $7.7 \times 10^{-7}$  y  $2.9 \times 10^{-5}$  respectivamente, lo que indica que el D2EHPA es el extractante más fuerte para el plomo en medios cloruros [8]. Si se consideran los efectos de las especies de hidróxidos, la ecuación (2.9) se transforma en:

$$\log D = 2pH + \log K_{\text{ext.}} + (p/g) \log \overline{(HR)_g} - \log \left( 1 + \sum_{i=1}^n \beta_i [Cl^-]^i \right) - \log (1 + \alpha[OH]) \dots\dots\dots(2.11)$$

Se observó [8] que la extracción de plomo procede de manera consistente con la ecuación (2.11) para concentraciones de cloruros menores de 0.5 M; a concentraciones altas el coeficiente de extracción es mucho menor que el predicho por la ecuación.

Para los extractantes ácidos las velocidades de extracción fueron altas, el equilibrio se alcanzó en menos de cinco minutos [8].

Con el D2EHPA se observó que la extracción del plomo procede de manera exotérmica, por tanto un incremento en la temperatura del sistema es acompañada por un decremento en la extracción [8].

En Colorado, el D2EHPA se ha utilizado a nivel industrial para extraer uranio mediante un proceso denominado Dapex, el complejo se extrae en la forma  $\overline{UO_2R_4H_2}$  que contiene hidrógenos ácidos no reemplazados. Para una concentración 0.1M de D2EHPA se extraen alrededor de 4.5 a 7 gramos de uranio por litro [10].

## 2.4. PARTE EXPERIMENTAL.

Dado que las membranas líquidas soportadas (MLS) conjunta n en una sola etapa las operaciones de extracción y reextracción es importante caracterizar dichos procesos fisicoquímicos con experiencias previas, mediante extracción líquido-líquido.

### 2.4.1. REACTIVOS.

Todos los reactivos utilizados para los experimentos de extracción líquido-líquido, MLS planas y MLS tubulares se presentan en la tabla 2.1. El proceso de extracción líquido-líquido y la permeación a través de la MLS para el plomo y el cadmio no son afectados por las impurezas que contienen estos reactivos porque se encuentran en cantidades muy pequeñas.

**TABLA 2.1** Reactivos utilizados en los experimentos y contenido de impurezas metálicas.

REACTIVO	IMPUREZAS
PbCl <sub>2</sub> , 98% (Aldrich)	Sin impurezas metálicas
CdCl <sub>2</sub> , 99.9% (Aldrich)	Cobre, menos de 0.001%
	Fierro, menos de 0.001%
	Plomo, menos de 0.005%
	Zinc, menos de 0.1%
Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , 99+% (Aldrich)	Cobre, menos de 0.002%
	Fierro, menos de 0.001%
Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , 99.1% (Aldrich)	Cobre, 0.0005%
	Fierro, 0.0003%
	plomo, 0.0005%
	Zinc, 0.03%
CH <sub>3</sub> COOH, 99.7% (Baker)	Arsénico, 0.05 ppm
	Cobre, 0.5 ppm
	Plomo, 0.5 ppm

	Fierro, 0.1 ppm
	Niquel, 0.5 ppm
CH <sub>3</sub> COONa, 99+% (Aldrich)	Plomo, 0.001%
	Fierro, 0.0005%
HCOOH, 97% (Baker)	Sin impurezas metálicas
HCl, 37% (Mallinckrodt)	Metales pesados menos de una ppm
	Arsénico menos de 0.01 ppm
	Fierro menos de 0.2 ppm
HCOONa, 99% (Baker)	Calcio, menos de 0.005%
	Fierro, menos de 5 ppm
NaOH, 98% (Baker)	Fierro, menos de 0.0003%
	Niquel, menos de 0.0005%
	Potasio, 0.01%
	Cobre, 0.001%
	Mercurio, 0.1 ppm
NaCl, 99.5% (Baker)	Bario, 0.001%
	Calcio, 0.005%
	Potasio, 0.0018%
	Plomo, 1 ppm
	Fierro, menos de 0.5 ppm
D2EHPA, 97% (Aldrich)	Sin impurezas metálicas

#### 2.4.2. DISOLUCIONES UTILIZADAS.

- D2EHPA (Aldrich), con una pureza del 97%, diluido en queroseno comercial.
- Las sales empleadas para preparar las disoluciones de los metales fueron: PbCl<sub>2</sub>, CdCl<sub>2</sub>, Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, todos de la marca Aldrich.
- Las sales empleadas para fijar la fuerza iónica fueron: NaCl y NaNO<sub>3</sub> de la marca Baker.

- Para preparar el amortiguador de pH se empleó:  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (Baker) y  $\text{CH}_3\text{COONa}$  (Aldrich).
- Se prepararon disoluciones madres de Pb (II) y Cd (II) de 5000 ppm cada una en medios nitratos y cloruros. Posteriormente se efectuó la dilución correspondiente en el medio de interés y se agregó la disolución amortiguadora de pH, hasta una concentración de  $1 \times 10^{-3}$  M cuando la concentración del metal era de  $1 \times 10^{-4}$  M y hasta una concentración de  $1 \times 10^{-2}$  M cuando la concentración del metal era de  $2 \times 10^{-3}$  M con el fin de minimizar la formación de complejos metal-acetatos.
- Para preparar las disoluciones se empleó siempre agua destilada y desionizada.

#### 2.4.3. EQUIPOS.

La agitación se hizo mecánicamente con un agitador Burrel modelo 75. Para medir el pH se utilizó un pH-metro marca Metrohm modelo 620, equipado con un electrodo Cole-Palmer. Para la detección de los cationes metálicos se empleó Espectroscopía de Absorción Atómica de Flama (EAAF, espectrofotómetro Perkin-Elmer 3100). Las condiciones empleadas fueron las recomendadas por el fabricante.

##### 2.4.3.1. ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA DE FLAMA.

La espectroscopía atómica está basada en la absorción, emisión o fluorescencia de átomos o iones en estado elemental, obteniéndose información en dos regiones del espectro electromagnético; la región UV/visible y la región de rayos X. La absorción y la emisión de energía radiante por los átomos son medios analíticos poderosos, para el análisis cualitativo y para el cuantitativo. Las flamas o llamas de combustión son un medio para convertir analitos disueltos, en átomos dentro de la fase vapor, liberados de su entorno químico. Entonces dichos átomos libres son promovidos a estados electrónicos de excitación por absorción de energía radiante que proviene de una fuente externa de radiación. En la espectroscopía de absorción atómica de flama (EAAF), la flama que contiene los átomos libres se convierte en una simple celda. Los átomos libres absorben la

radiación enfocada en la celda desde una fuente externa a la flama. Como en todos los métodos de espectroscopía de absorción, la radiación incidente absorbida por los átomos libres al ir desde el estado basal al de excitación, proporciona los datos analíticos.

La muestra disuelta se introduce en forma de aerosol dentro de la flama en donde los iones del analito se convierten en átomos libres. Una vez formados los átomos libres se detectan y se determinan cuantitativamente. En las determinaciones de EAAF se mide la absorbancia, y la concentración del analito está relacionada con la absorbancia por medio de la ley de Beer-Lambert.

La espectroscopía de absorción atómica presupone la utilización de dos técnicas para determinar con exactitud y precisión la concentración de un elemento en una disolución. La primera consiste en la elaboración de una curva de calibración directa, la cual permite establecer una relación lineal entre las concentraciones conocidas de un cierto número de disoluciones (estándares), y las lecturas de absorbancia que proporciona el equipo para tales disoluciones. La utilización de esta técnica es confiable si se manejan concentraciones dentro del intervalo de linealidad determinado (recomendadas por el fabricante, tabla 2.2) para cada elemento y si se verifica que ninguna de las sustancias contenidas en la disolución interfiera directamente en la proporcionalidad concentración-absorbancia para el elemento de interés. La segunda posibilidad consiste en el uso de la técnica denominada como adiciones estándar. Esta técnica proporciona mayor exactitud en la determinación de elementos en matrices complejas, pero también se limita a un intervalo de linealidad.

Para este trabajo se utilizó la técnica de calibración directa, los parámetros instrumentales para cada elemento se dan en la tabla 2.2.



**TABLA 2.2.** Parámetros instrumentales en EAAF para cada elemento estudiado en este trabajo.

Elemento	Longitud de onda utilizada (nm)	Solución para Absorbancia = 0.20 (mg/L)	Linealidad	
			desde (mg/L)	hasta (mg/L)
Pb	217.0	9.0	0.190	20.0
Cd	228.8	1.5	0.028	2.0

En todos los casos se usó una mezcla aire-acetileno como oxidante-combustible. Las disoluciones de calibración se prepararon por dilución de disoluciones estándar (Aldrich) que contenían 1000 ppm del elemento.

#### 2.4.4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

En todas las experiencias cada valor graficado corresponde a dos réplicas del experimento correspondiente. La desviación estándar observada fue menor al 3 %.

##### 2.4.4.1. ESTUDIO DE LA EXTRACCIÓN DE PLOMO Y CADMIO EN FUNCIÓN DEL TIEMPO.

Volúmenes iguales (5 mL) de extractante orgánico y una disolución acuosa del catión (Pb(II) o Cd(II)) en el medio de interés (Cl<sup>-</sup> o NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) a un pH dado se colocaron en un embudo de separación y se agitaron mecánicamente durante cinco minutos. El tiempo de agitación seleccionado es un poco mayor al que indican las figuras (2.2 y 2.3) con el propósito de asegurar que el sistema alcanza el equilibrio.

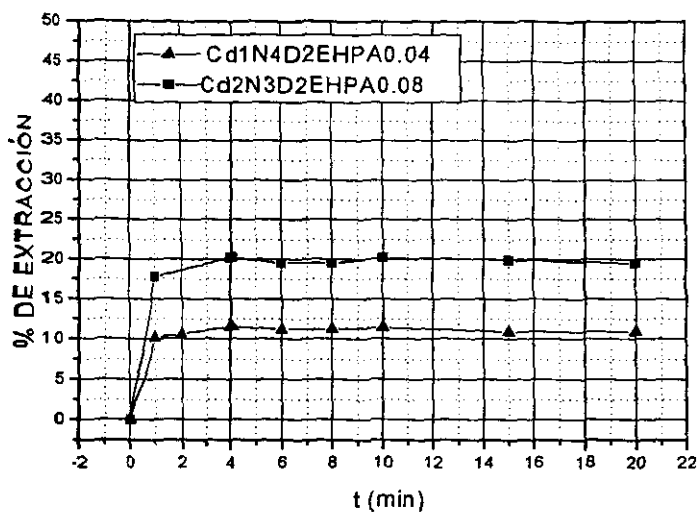


Figura 2.2. Porcentajes de extracción de  $\text{Cd}^{\text{II}}$   $1 \times 10^{-4}$  M y  $\text{Cd}^{\text{II}}$   $2 \times 10^{-3}$  M en función del tiempo.  $[\text{D2EHPA}] = 0.04 \text{ M}$  y  $0.08 \text{ M}$ , respectivamente. Medio: cloruro  $0.1 \text{ M}$ . Disolución de alimentación: pH 2.4.

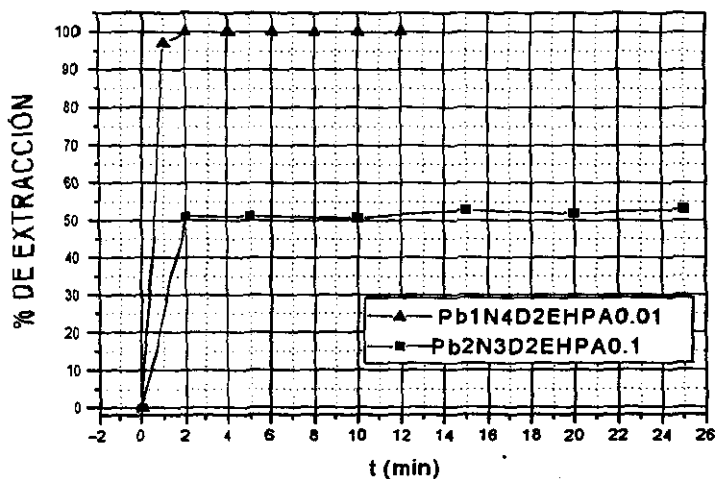


Figura 2.3. Porcentajes de extracción de  $\text{Pb}^{\text{II}}$   $1 \times 10^{-4}$  M y  $\text{Pb}^{\text{II}}$   $2 \times 10^{-3}$  M en función del tiempo.  $[\text{D2EHPA}] = 0.01 \text{ M}$  y  $0.1 \text{ M}$ , respectivamente. Medio: cloruro  $0.1 \text{ M}$ . Los valores de pH de las disoluciones de alimentación fueron 4.5 y 2.3, respectivamente.

## 2.5. RESULTADOS Y DISCUSION.

Se trabajó con concentraciones de plomo y cadmio de  $1 \times 10^{-4}$  M y  $2 \times 10^{-3}$  M porque son las concentraciones que generalmente se encuentran en los desechos industriales.

El proceso de lixiviación de la esfalerita en medios concentrados en ácido clorhídrico ha sido estudiado por nuestro grupo de investigación [53]. Los resultados permiten así disponer de la siguiente información del contenido de metales encontrado en una muestra previamente caracterizada tras lixiviación en medios de HCl 3M:

Catión metálico	contenido muestra sólida	contenido tras lixiviación (mg/L)
Ag (I)	66 ppm	0.265
Pb (II)	0.158% m/m	12.6
Cd (II)	3424 ppm	20.1
Cu (II)	1721 ppm	7.55
Zn (II)	59.39%	4620
Fe (III)	4.40%	316
Ga (III)	89 ppm	0.879
Ge (IV)	317 ppm	0.986
In (III)	43 ppm	0.3

Inicialmente para plomo  $1 \times 10^{-4}$  M se usó una concentración de ácido bis(2-etilhexil) fosfórico (D2EHPA) de 0.01 M (100 veces la concentración del metal), como primera aproximación. Los resultados indicaron que para obtener el 100% de extracción se debía trabajar a pH arriba de cuatro (figura 2.4), en estas condiciones se observó la presencia de emulsiones, es decir la fase acuosa quedaba turbia por la presencia de fase orgánica y la separación total de las fases requería de mucho tiempo.

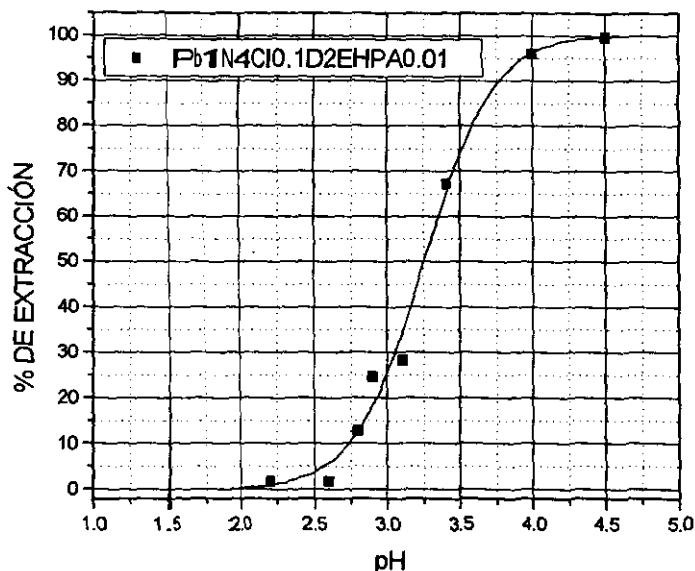


Figura 2.4. Porcentajes de extracción de  $Pb^{II}$   $1 \times 10^{-4}$  M con D2EHPA 0.01M, en función del pH. Medio: cloruro 0.1 M. Los puntos representan los datos experimentales y la línea continua fue obtenida por regresión no lineal.

Debido a lo anterior, se realizaron experimentos que permitieron seleccionar la concentración de extractante a utilizar. Por tanto, se incrementó la concentración del extractante para desplazar las curvas de extracción a medios más ácidos donde no existen problemas de emulsiones.

### 2.5.1. ESTUDIO DE LA EXTRACCIÓN DE PLOMO Y CADMIO EN FUNCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE D2EHPA.

De las figuras (2.5 a 2.8) se puede observar que para una concentración de metal dada, existe una concentración óptima de D2EHPA. Para

concentraciones mayores de este extractante el porcentaje de extracción permanece prácticamente sin variación.

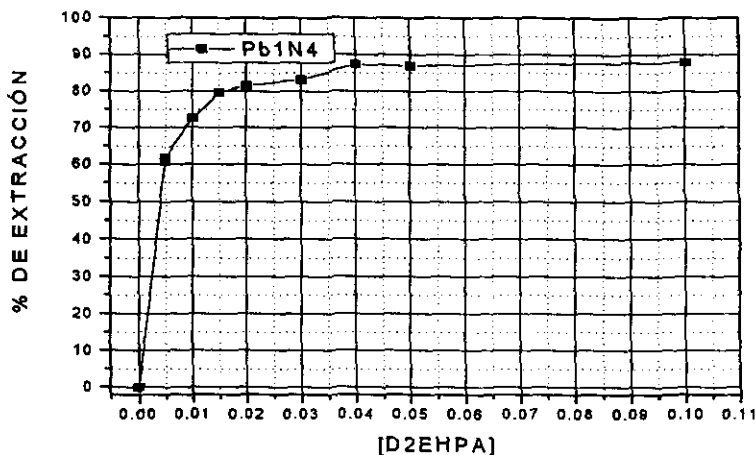


Figura 2.5. Porcentajes de extracción de  $Pb^{II} 1 \times 10^{-4} M$  en función de la concentración de D2EHPA. Medio: cloruro 0.1 M. El pH de la disolución de alimentación fue de 3.5. Tiempo: 5 minutos.

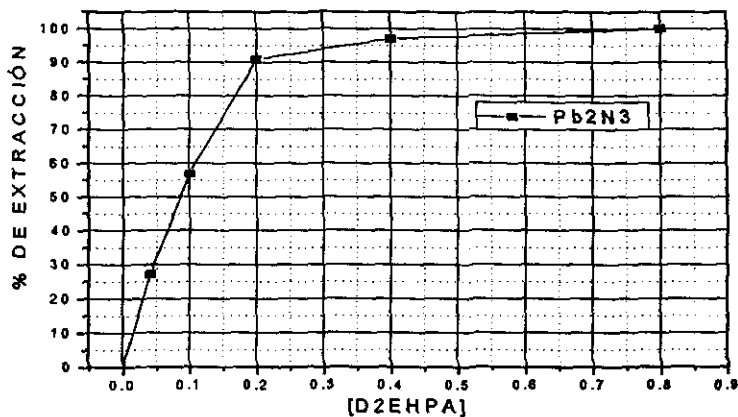


Figura 2.6. Porcentajes de extracción de  $Pb^{II} 2 \times 10^{-3} M$  en función de la concentración de D2EHPA. Medio: cloruro 0.1 M. El pH de la disolución de alimentación fue de 2.5. Tiempo: 5 minutos.

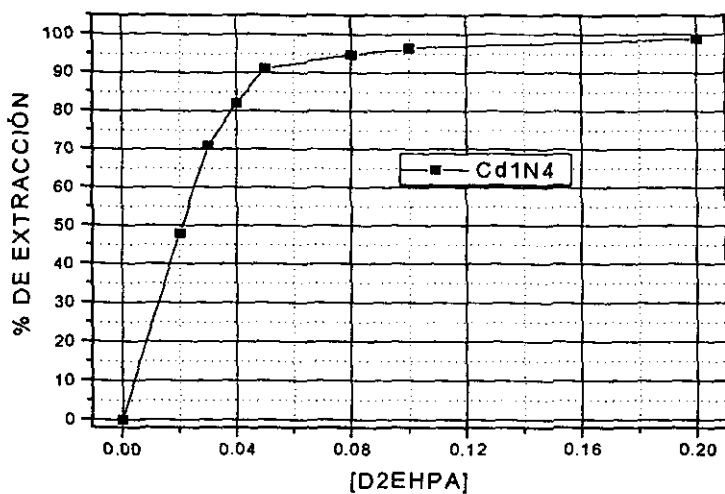


Figura 2.7. Porcentajes de extracción de Cd<sup>II</sup> 1X10<sup>-4</sup> M en función de la concentración de D2EHPA. Medio: cloruro 0.1 M. El pH de la disolución de alimentación fue de 3.4. Tiempo: 5 minutos.

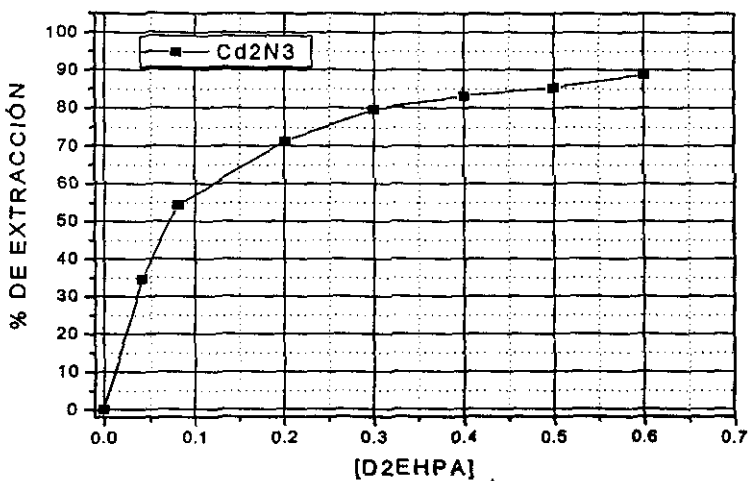


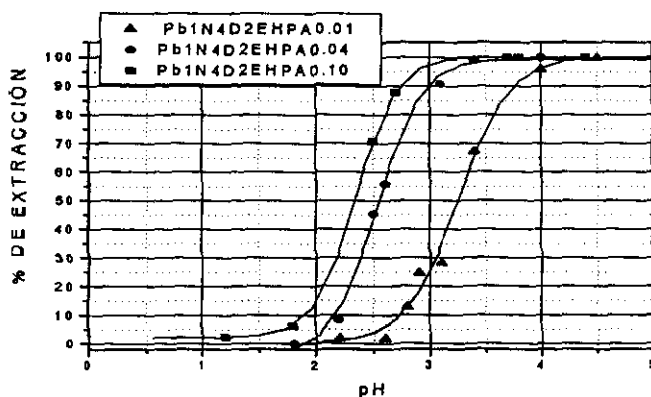
Figura 2.8. Porcentajes de extracción de Cd<sup>II</sup> 2X10<sup>-3</sup> M en función de la concentración de D2EHPA. Medio: cloruro 0.1 M. El pH de la disolución de alimentación fue de 2.8. Tiempo: 5 minutos.

Con base en el porcentaje de extracción de metal y el consumo de extractante se seleccionaron como óptimas las siguientes concentraciones de extractante (tabla 2.3).

**TABLA 2.3.** Concentraciones de metal y de extractante seleccionadas para los estudios de extracción líquido-líquido.

METAL	[METAL]	[D2EHPA]
Pb	$1 \times 10^{-4}$	0.04
Pb	$2 \times 10^{-3}$	0.20
Cd	$1 \times 10^{-4}$	0.08
Cd	$2 \times 10^{-3}$	0.30

La influencia de la concentración del extractante sobre las curvas de extracción se muestra en la figura (2.9). En ésta se observa que para un incremento de D2EHPA de 0.01M a 0.04M la curva de extracción de plomo se desplaza cerca de una unidad de pH hacia medios ácidos; sin embargo, cuando la concentración del extractante se incrementa de 0.04M a 0.1M el desplazamiento no es tan fuerte, por lo que no se justifica emplear una concentración mayor de 0.04M de D2EHPA, de la figura (2.5) se obtiene la misma conclusión cuando se trabaja con una concentración de plomo de  $1 \times 10^{-4}$ .



**Figura 2.9.** Porcentajes de extracción de  $Pb^{II} 1 \times 10^{-4}$  M en función del pH. [D2EHPA]=variable, medio: cloruro 0.1M. Los puntos representan los datos experimentales y las líneas continuas el ajuste obtenido mediante regresión no lineal.

## 2.5.2. ESTUDIO DE LA EXTRACCIÓN DE PLOMO Y CADMIO EN FUNCIÓN DEL pH, EN MEDIOS CLORUROS Y NITRATOS.

Con las condiciones seleccionadas (tabla 2.3) se realizaron las extracciones de cada metal (Pb(II) o Cd(II)) en función del pH. Los datos obtenidos se muestran en las figuras (2.10 a 2.17).

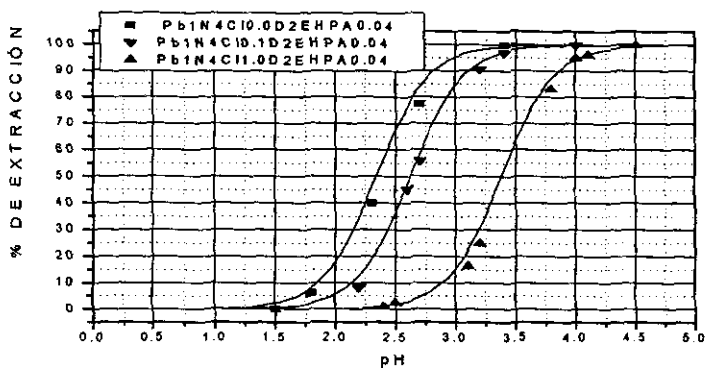


Figura 2.10. Porcentajes de extracción de  $Pb^{II} 1 \times 10^{-4}$  M con D2EHPA 0.04M en función del pH. En ausencia de cloruros y en medios cloruros 0.1M y 1M. Los puntos representan los datos experimentales y las líneas continuas el mejor ajuste obtenido mediante el programa LETAGROP-DISTR.

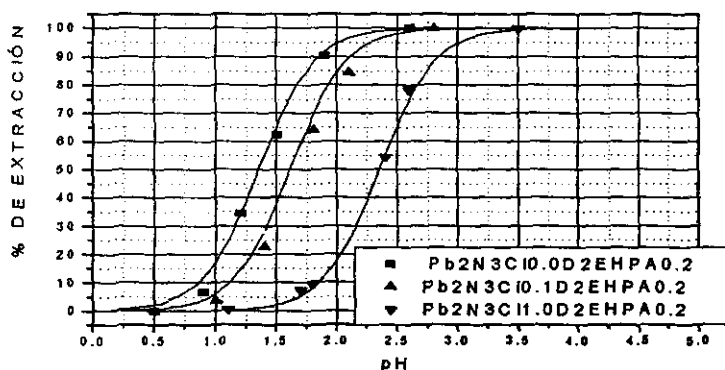


Figura 2.11. Porcentajes de extracción de  $Pb^{II} 2 \times 10^{-3}$  M con D2EHPA 0.2M en función del pH. En ausencia de cloruros y en medios cloruros 0.1M y 1M. Los puntos representan los datos experimentales y las líneas continuas el mejor ajuste obtenido mediante el programa LETAGROP-DISTR.



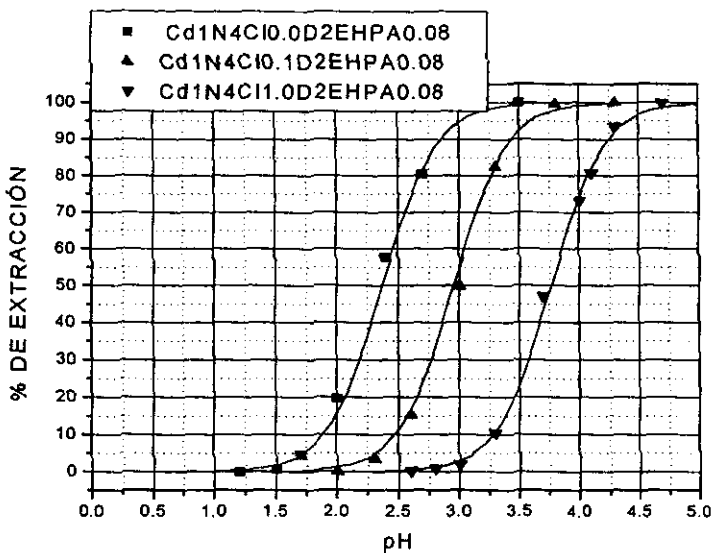


Figura 2.12. Porcentajes de extracción de  $\text{Cd}^{\text{II}} 1 \times 10^{-4} \text{ M}$  con D2EHPA 0.08M en función del pH. En ausencia de cloruros y en medios cloruros 0.1M y 1M. Los puntos representan los datos experimentales y las líneas continuas el mejor ajuste obtenido mediante el programa LETAGROP-DISTR.

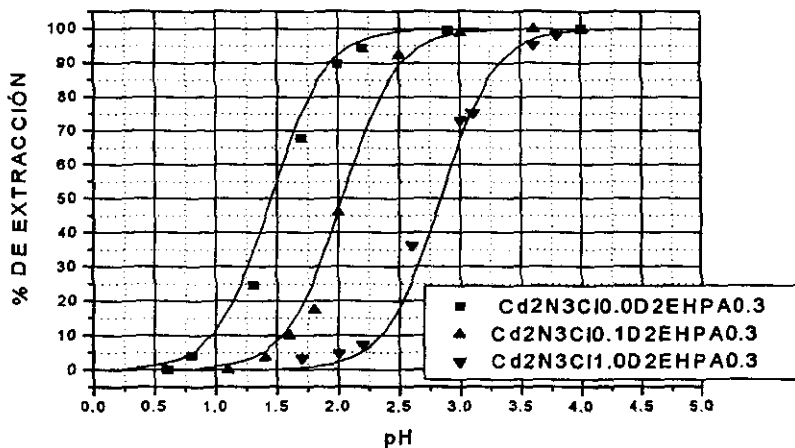


Figura 2.13. Porcentajes de extracción de  $\text{Cd}^{\text{II}} 2 \times 10^{-3} \text{ M}$  con D2EHPA 0.3M en función del pH. En ausencia de cloruros y en medios cloruros 0.1M y 1M. Los puntos representan los datos experimentales y las líneas continuas el mejor ajuste obtenido mediante el programa LETAGROP-DISTR.

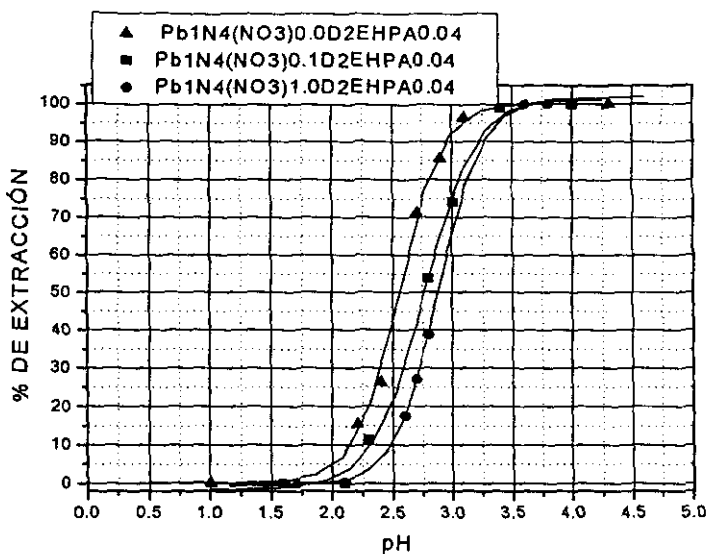


Figura 2.14. Porcentajes de extracción de  $Pb^{II}$   $1 \times 10^{-4}$  M con D2EHPA 0.04M en función del pH. En ausencia de nitratos y en medios nitratos 0.1M y 1M. Los puntos representan los datos experimentales y las líneas continuas el ajuste obtenido mediante regresión no lineal.

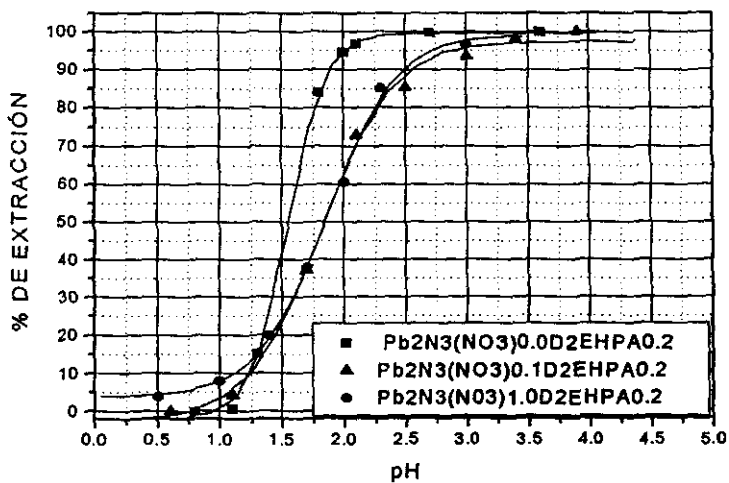


Figura 2.15. Porcentajes de extracción de  $Pb^{II}$   $2 \times 10^{-3}$  M con D2EHPA 0.2M en función del pH. En ausencia de nitratos y en medios nitratos 0.1M y 1M. Los puntos representan los datos experimentales y las líneas continuas el ajuste obtenido mediante regresión no lineal.

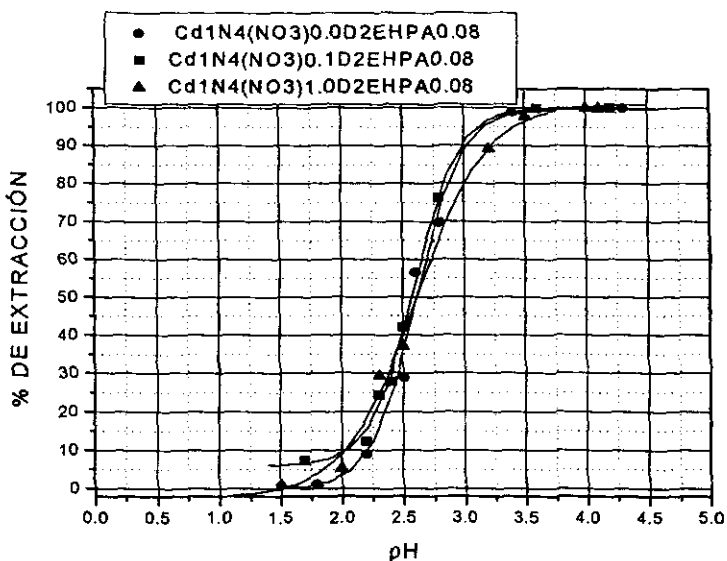


Figura 2.16. Porcentajes de extracción de  $\text{Cd}^{\text{II}} 1 \times 10^{-4} \text{ M}$  con D2EHPA 0.08M en función del pH. En ausencia de nitratos y en medios nitratos 0.1M y 1M. Los puntos representan los datos experimentales y las líneas continuas el ajuste obtenido mediante regresión no lineal.

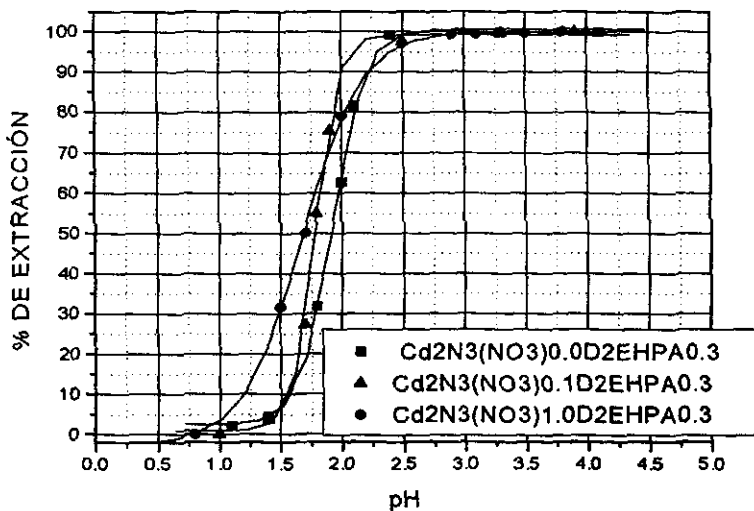


Figura 2.17. Porcentajes de extracción de  $\text{Cd}^{\text{II}} 2 \times 10^{-3} \text{ M}$  con D2EHPA 0.3M en función del pH. En ausencia de nitratos y en medios nitratos 0.1M y 1M. Los puntos representan los datos experimentales y las líneas continuas el ajuste obtenido mediante regresión no lineal.

Los resultados muestran que el efecto de los medios cloruros sobre las curvas de extracción es más fuerte que el efecto ocasionado por los medios nitratos. Esto es debido a que el plomo y el cadmio son más fuertemente complejados por los cloruros (ver apéndice). Más aún, los nitratos complejan muy poco al cadmio, por ello las curvas de extracción de este metal en medios nitratos se encuentran en la misma zona (fig. 2.16 y 2.17).

### 2.5.3. SELECCIÓN DEL MEDIO MÁS ADECUADO PARA LA SEPARACIÓN PLOMO-CADMIO.

Como el objetivo de este trabajo no es sólo estudiar la extracción, sino también la posible separación del Pb(II) y el Cd(II) usando como extractante el D2EHPA, se seleccionó el medio más adecuado para dicha separación con la ayuda de las figuras (2.18 a 2.23). A partir de éstas figuras se concluye que la separación puede efectuarse más fácilmente en medios cloruros.

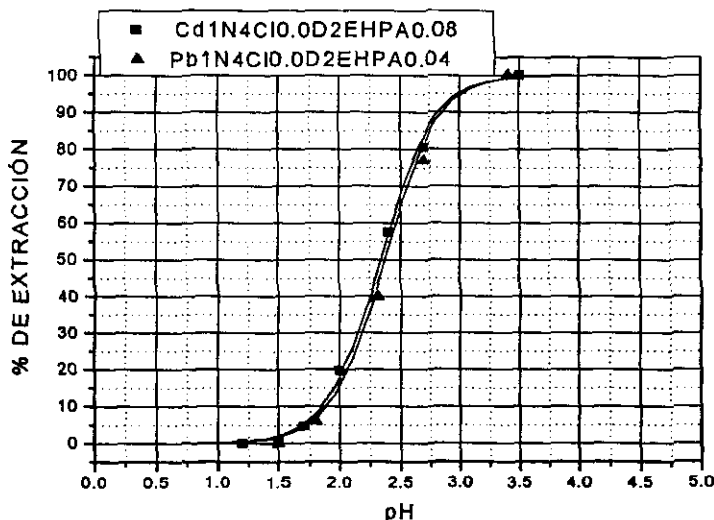


Figura 2.18. Porcentajes de recuperación de una mezcla de  $Pb^{II} 1 \times 10^{-4} M$  y  $Cd^{II} 1 \times 10^{-4} M$  en función del pH.  $[D2EHPA]=0.04M$  y  $0.08M$ , respectivamente. La fuerza iónica es la de las especies en solución. Los puntos representan los datos experimentales y las líneas continuas el mejor ajuste obtenido mediante el programa LETAGROP-DISTR.

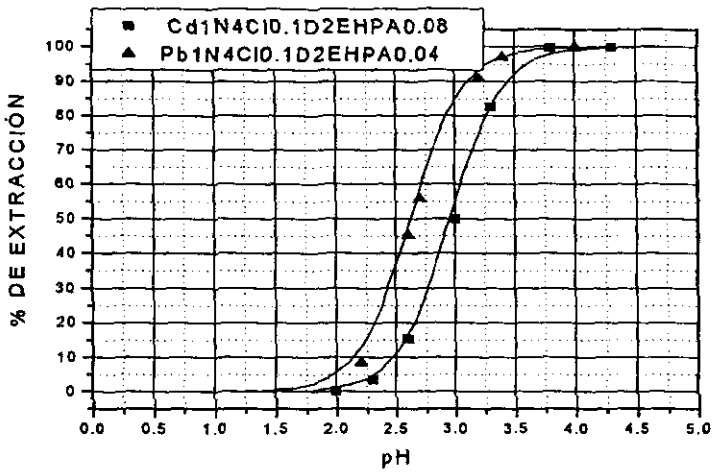


Figura 2.19. Porcentajes de recuperación de una mezcla de  $Pb^{II} 1 \times 10^{-4} M$  y  $Cd^{II} 1 \times 10^{-4} M$  en función del pH.  $[D2EHPA]=0.04M$  y  $0.08M$ , respectivamente. Medio: cloruro  $0.1M$ . Los puntos representan los datos experimentales y las líneas continuas el mejor ajuste obtenido mediante el programa LETAGROP-DISTR.

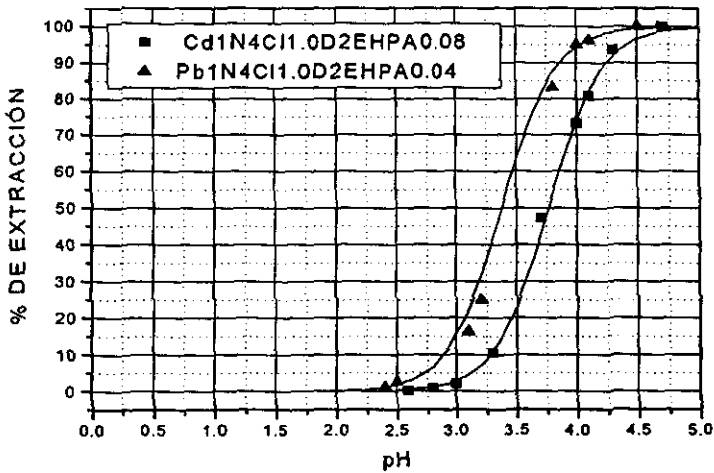


Figura 2.20. Porcentajes de recuperación de una mezcla de  $Pb^{II} 1 \times 10^{-4} M$  y  $Cd^{II} 1 \times 10^{-4} M$  en función del pH.  $[D2EHPA]=0.04M$  y  $0.08M$ , respectivamente. Medio: cloruro  $1M$ . Los puntos representan los datos experimentales y las líneas continuas el mejor ajuste obtenido mediante el programa LETAGROP-DISTR.

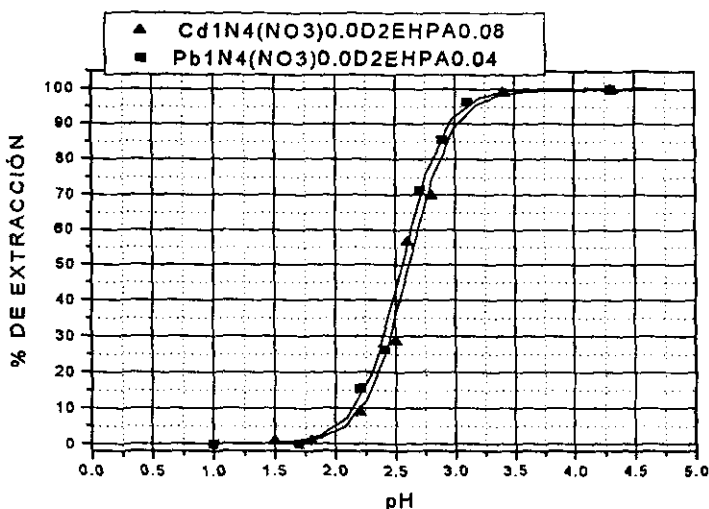


Figura 2.21. Porcentajes de recuperación de una mezcla de  $Pb^{II}$   $1 \times 10^{-4}$  M y  $Cd^{II}$   $1 \times 10^{-4}$  M en función del pH.  $[D2EHPA]=0.04M$  y  $0.08M$ , respectivamente. La fuerza iónica es la de las especies en solución. Los puntos representan los datos experimentales y las líneas continuas el ajuste obtenido mediante regresión no lineal.

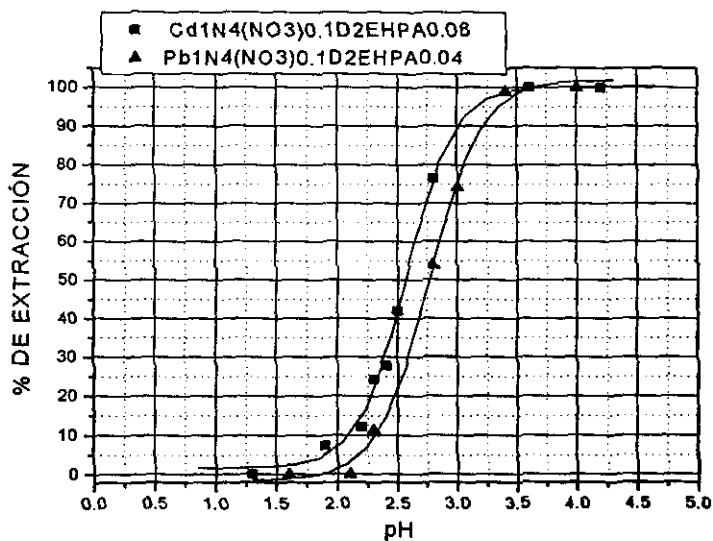


Figura 2.22. Porcentajes de recuperación de una mezcla de  $Pb^{II}$   $1 \times 10^{-4}$  M y  $Cd^{II}$   $1 \times 10^{-4}$  M en función del pH.  $[D2EHPA]=0.04M$  y  $0.08M$ , respectivamente. Medio: nitratos  $0.1M$ . Los puntos representan los datos experimentales y las líneas continuas el ajuste obtenido mediante regresión no lineal.

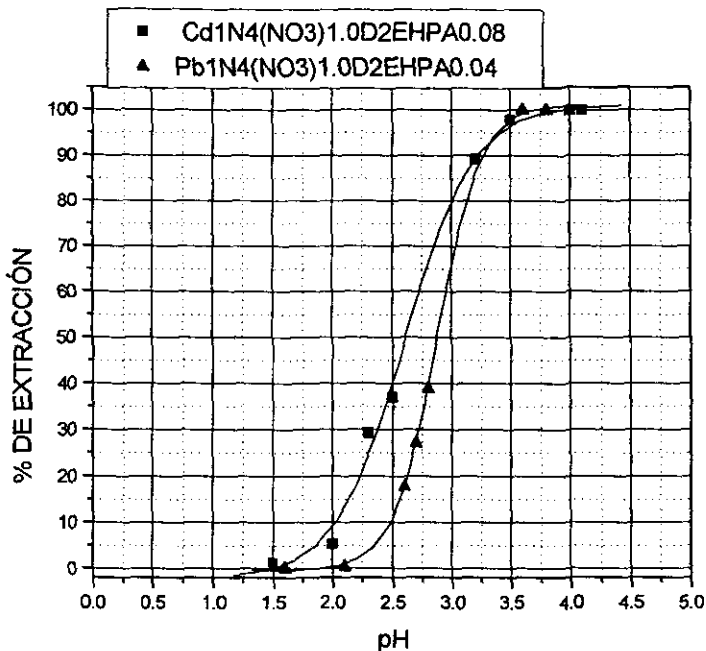
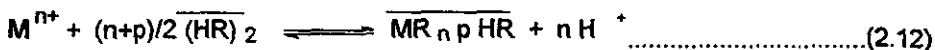


Figura 2.23. Porcentajes de recuperación de una mezcla de  $Pb^{II}$   $1 \times 10^{-4}$  M y  $Cd^{II}$   $1 \times 10^{-4}$  M en función del pH.  $[D2EHPA] = 0.04M$  y  $0.08M$ , respectivamente. Medio: nitratos  $1M$ . Los puntos representan los datos experimentales y las líneas continuas el ajuste obtenido mediante regresión no lineal.

#### 2.5.4. ESTEQUIOMETRÍA DE LAS ESPECIES EXTRAÍDAS.

##### 2.5.4.1. MÉTODO GRÁFICO.

La extracción de cationes metálicos por D2EHPA disuelto en queroseno puede ser descrita por la ecuación (2.12).



Donde p, representa el número de solvatación de la especie extraída por otras moléculas del extractante. La formación de especies polinucleares en la fase orgánica no ha sido considerada en la ecuación (2.12), dado que la relación

metal-extractante empleada fue lo suficientemente baja como para que dicho fenómeno no se evidenciara.

De la ecuación (2.12), se deduce que:

$$K_{ext.} = \frac{\overline{[MR_n p HR]} [H^+]^n}{[M^{n+}] \overline{[(HR)_2]}^{(n+p)/2}} \dots\dots\dots(2.13)$$

$$[M^{n+}]_T = \Sigma [M^{n+}] = [M^{n+}] + \Sigma_i [M(OH)_i^{(n-i)}] + \Sigma_i [MCl_i^{(n-i)}] + \Sigma_i [MA_i^{(n-i)}] \dots\dots\dots(2.14)$$

$$[M^{n+}]_T = [M^{n+}] \{ 1 + \Sigma_i \beta_i^{M(OH)_i} [OH]^{i-1} + \Sigma_i \beta_i^{MCl_i} [Cl]^{i-1} + \Sigma_i \beta_i^{MA_i} (C_A / \alpha_{A(H^+)}) \} \dots\dots\dots(2.15)$$

$$[M^{n+}]_T = [M^{n+}] (\alpha_{M(OH, Cl, A)}) \dots\dots\dots(2.16)$$

$$D = \frac{\overline{[MR_n p HR]}}{[M^{n+}] (\alpha_{M(OH, Cl, A)})} = \frac{K_{ext.} \overline{[(HR)_2]}^{(n+p)/2}}{[H^+]^n (\alpha_{M(OH, Cl, A)})} \dots\dots\dots(2.17)$$

$$\log D = \log K_{ext.} + (n+p)/2 \log \overline{[(HR)_2]} - \log (\alpha_{M(OH, Cl, A)}) + n \text{ pH} \dots\dots\dots(2.18)$$

En las ecuaciones (2.14 a 2.18), la letra A representa el anión del regulador de pH, C<sub>A</sub> es su concentración total, [M<sup>n+</sup>]<sub>T</sub> es la concentración total del metal en fase acuosa, α<sub>M(OH, Cl, A)</sub> es el coeficiente de reacción colateral del ion metálico, β<sub>i<sup>M(OH)<sub>i</sub></sup></sub>, β<sub>i<sup>MCl<sub>i</sub></sup></sub> y β<sub>i<sup>MA<sub>i</sub></sup></sub> son respectivamente las constantes globales de formación de los complejos hidróxido, cloruro y metal-regulador y α<sub>A(H<sup>+</sup>)</sub>, es el coeficiente de reacción colateral del regulador y está definido por la ecuación:

$$[A]_T = [A] + \Sigma_i [HA_i^{(i-1)}] + \Sigma_j [MA_j^{(n-j)}] \dots\dots\dots(2.19)$$

Considerando bajas concentraciones del metal con respecto al regulador de pH:

$$[A]_T = [A] + \Sigma_i [HA_i^{(i-1)}] = [A] (1 + \Sigma_i \beta_i^{HiA} [H^+]) \dots\dots\dots(2.20)$$

$$[A]_T = [A] (\alpha_{A(H^+)}) \dots\dots\dots(2.21)$$

Donde β<sub>i<sup>HiA</sup></sub>, son las constantes globales de protonación del anión.



A partir de la ecuación (2.18) se deduce que los valores de  $K_{ext.}$  condicionada a una fuerza iónica y  $p$  pueden obtenerse al representar gráficamente  $\log D = f \{ \log \frac{[(HR)_2]}{[H][R]} \}$  a pH constante, si los valores de coeficientes de reacción colateral son conocidos. Puesto que la ecuación (2.18) toma la forma de la ecuación de una recta,  $y = a + bx$ .

Donde:

$$y = \log D, \quad x = \log \frac{[(HR)_2]}{[H][R]}, \quad b = (n+p)/2 \quad y \quad a = \log K_{ext.} - \log(\alpha_{M(OH, Cl, A-)} + n \text{ pH}$$

$$\log K_{ext.} = a + \log(\alpha_{M(OH, Cl, A-)} - n \text{ pH} \dots\dots\dots(2.22)$$

Los modelos químicos y constantes de equilibrio deducidas de manera gráfica sirvieron como punto de inicio para el análisis numérico de los datos mediante el programa LETAGROP-DISTR.

#### 2.5.4.2. PROGRAMA LETAGROP-DISTR.

Con el propósito de afinar los modelos y constantes de extracción obtenidas a partir de métodos gráficos se utilizó el programa de cómputo conocido como LETAGROP-DISTR, que es útil para el análisis de sistemas complejos; por ejemplo, aquellos constituidos por cuatro o más componentes y donde pueden formarse varias especies en fase orgánica en cantidades importantes.

Este programa es un método de regresión multiparamétrica no lineal por mínimos cuadrados, en el que se minimiza la suma de los cuadrados de los residuales [45, 53]:

$$u = \sum_1^n (\log D_{calc.} - \log D_{exp.})^2 \dots\dots\dots(2.23)$$

Dado que  $u = f(\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_m)$ , durante el procedimiento de minimización se realiza la variación sistemática del conjunto de constantes de formación de tal modo que:

$$\overline{\beta}_{calc.} = \overline{\beta}_c + SH \overline{V} \dots\dots\dots(2.24)$$

Donde  $\overline{\beta_{\text{calc}}}$  es el conjunto de constantes de formación obtenidas después de incrementar la matriz inicial,  $\overline{\beta_c} = (\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_m)$ . La matriz  $H$  contiene los incrementos  $h_i$ , que se darán a los parámetros que serán afinados, en la dirección definida por  $S$  y por  $\nabla$ . A través de un cierto número de iteraciones, fijado en el programa, se obtienen los mejores valores de constantes de formación, tales que "u" tenga el valor mínimo. A esta técnica de variación se le conoce como pit mapping y fue desarrollada por Sillén y colaboradores. El programa proporciona también el valor de la desviación estándar:

$$\sigma_{(\log D)} = (u/Np)^{1/2} \dots\dots\dots(2.25)$$

$Np$  es el número de datos analizados [4].

### 2.5.5. ESPECIES EXTRAÍDAS.

Empleando los datos experimentales y las ecuaciones (2.18 y 2.22) se determinaron los valores de  $K_{\text{ext}}$  y  $p$ . En la figura (2.24) se muestran los datos experimentales y en la tabla (2.4) se encuentran los valores de constantes y los modelos químicos obtenidos mediante el método gráfico.

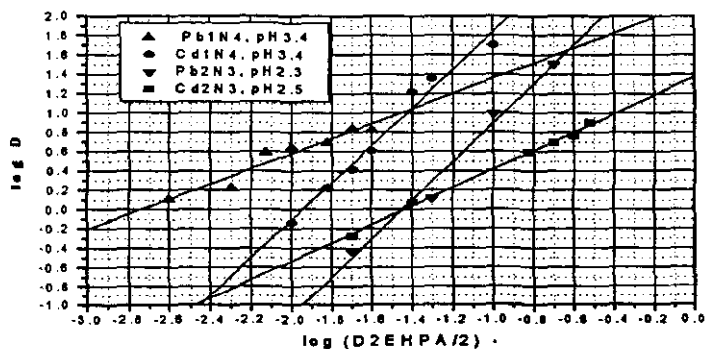


Figura 2.24. Variación del cociente de distribución en función de la concentración de D2EHPA en su forma dimérica. Medio: cloruro 0.1M. Los puntos representan los datos experimentales y las líneas continuas el ajuste obtenido mediante regresión lineal.

Cuando por el método gráfico se obtienen pendientes fraccionarias, generalmente se toma como evidencia de que existe más de un equilibrio de extracción.

**TABLA 2.4.** Valores logarítmicos de las constantes de equilibrio de los modelos asumidos para la extracción de Pb(II) y Cd(II) con D2EHPA en medio cloruro 0.1 M obtenidos por el método gráfico.

M	[M]	pH	a	b	p	EQUILIBRIO	log $K_{ext}$
Pb(II)	$1 \times 10^{-4}$	3.4	2.14	0.78	-0.44	$Pb(II) + 2\bar{R}^- \rightleftharpoons \overline{PbR_2}$	12.8143
Pb(II)	$2 \times 10^{-3}$	2.3	2.91	2.00	2.01	$Pb(II) + 4\bar{R}^- + 2H^+ \rightleftharpoons \overline{PbR_2} + 2\bar{H}R$	32.7771
Cd(II)	$1 \times 10^{-4}$	3.4	3.78	1.95	1.90	$Cd(II) + 4\bar{R}^- + 2H^+ \rightleftharpoons \overline{CdR_2} + 2\bar{H}R$	31.7776
Cd(II)	$2 \times 10^{-3}$	2.5	1.38	0.96	-0.08	$Cd(II) + 2\bar{R}^- \rightleftharpoons \overline{CdR_2}$	14.1507

En las tablas (2.5 y 2.6) se dan los valores de constantes y modelos químicos obtenidos mediante el programa LETAGROP-DISTR. Los datos que fueron introducidos a dicho programa fueron los resultados experimentales del cociente de distribución en función de la concentración de extractante a un pH determinado. Los modelos químicos seleccionados son los que tienen el mínimo valor de "u". Las constantes de equilibrio consideradas para realizar los cálculos aparecen en la tabla (2.7) [48].

TABLA 2.5. Valores logarítmicos de las constantes de equilibrio de los modelos asumidos para la extracción de Pb(II) con D2EHPA en medio cloruro 0.1 M obtenidos por el programa LETAGROP-DISTR.

METAL	ESPECIE	log K	$\sigma_{(\log K)}$	U
Pb(II) 1E-4	PbR <sub>2</sub>	13.3274 MAX 13.6400	0.4030	0.9744
	PbR <sub>2</sub> HR	22.8567 MAX 23.0710	0.2430	0.3543
	PbR <sub>2</sub> 2HR	32.3857 ± 0.1645	0.1426	0.1221
	PbR <sub>2</sub> 3HR	41.9130 ± 0.2460	0.2111	0.2674
	PbR <sub>2</sub> 4HR	51.4396 MAX 51.7305	0.3593	0.7745
	PbR <sub>2</sub> 5HR	60.9670 MAX 61.3444	0.5217	1.6333
	PbR <sub>2</sub>	Rechazada	0.2650	0.3543
	PbR <sub>2</sub> HR	22.8506 MAX 23.1246		
	PbR <sub>2</sub>	11.8825 MAX 12.9628	0.1538	0.1199
	PbR <sub>2</sub> 2HR	32.3659 MAX 32.5910		
	PbR <sub>2</sub>	12.6530 MAX 12.9428	0.1090	0.0594
	PbR <sub>2</sub> 3HR	41.7433 ± 0.2026		
	PbR <sub>2</sub> 4HR	51.1256 ± 0.1685	0.0945	0.0357
	PbR <sub>2</sub>	12.8876 ± 0.1866	0.0876	0.0384
	PbR <sub>2</sub> 5HR	60.4973 ± 0.1870		
	PbR <sub>2</sub> HR	Rechazada	----	----
	PbR <sub>2</sub> 2HR	Rechazada		
	PbR <sub>2</sub> HR	22.4373 MAX 22.7504	0.1283	0.0824
	PbR <sub>2</sub> 3HR	41.6587 MAX 41.9179		
	PbR <sub>2</sub> HR	22.5565 ± 0.2547	0.1063	0.0565
	PbR <sub>2</sub> 4HR	51.0077 MAX 51.2372		
	PbR <sub>2</sub> HR	22.6081 ± 0.1853	0.0939	0.0441
	PbR <sub>2</sub> 5HR	60.3638 MAX 60.5782		
	PbR <sub>2</sub> 2HR	32.2899 MAX 32.6637	0.1513	0.1145
	PbR <sub>2</sub> 3HR	41.1904 MAX 41.9787		
	PbR <sub>2</sub> 2HR	32.3084 MAX 32.5621	0.1460	0.1066
PbR <sub>2</sub> 4HR	50.5583 MAX 51.2116			
PbR <sub>2</sub> 3HR	41.9047 MAX 42.1542	0.2297	0.2679	
PbR <sub>2</sub> 4HR	51.4986 MAX ----			
Pb(II) 2E-3	PbR <sub>2</sub>	14.6299 MAX 15.1933	0.7647	1.7544
	PbR <sub>2</sub> HR	23.7492 MAX 24.2144	0.5444	0.8892
	PbR <sub>2</sub> 2HR	32.8664 MAX 33.2059	0.3316	0.3298
	PbR <sub>2</sub> 3HR	41.9744 ± 0.2394	0.1430	0.0613
	PbR <sub>2</sub> 4HR	51.0794 ± 0.2249	0.1401	0.0589
	PbR <sub>2</sub> 5HR	60.5152 MAX 60.8631	0.3881	0.3023
	PbR <sub>2</sub>	Rechazada	----	----
	PbR <sub>2</sub> HR	Rechazada		

PbR <sub>2</sub>	Rechazada	0.4056	0.3300
PbR <sub>2</sub> 2HR	32.8533 MAX 33.2457		
PbR <sub>2</sub>	Rechazada	0.1733	0.0613
PbR <sub>2</sub> 3HR	41.9748 MAX 42.2081		
PbR <sub>2</sub> 4HR	41.9733 MAX 42.2278	0.1708	0.0613
PbR <sub>2</sub> 5HR	13.6484 MAX 14.0803 59.9947 MAX 60.2816	0.1872	0.0701
PbR <sub>2</sub> HR	Rechazada	0.4061	0.3299
PbR <sub>2</sub> 2HR	32.8662 MAX 33.2665		
PbR <sub>2</sub> HR	Rechazada	0.1718	0.0613
PbR <sub>2</sub> 3HR	41.9763 MAX 42.2206		
PbR <sub>2</sub> HR	22.7237 MAX 23.2420	0.1193	0.0284
PbR <sub>2</sub> 4HR	50.9972 MAX 51.2052		
PbR <sub>2</sub> 2HR	Rechazada	0.1708	0.0613
PbR <sub>2</sub> 3HR	41.9733 MAX 42.2278		
PbR <sub>2</sub> 2HR	32.1430 MAX 32.6542	0.1193	0.0285
PbR <sub>2</sub> 4HR	50.9580 MAX 51.2143		
PbR <sub>2</sub> 3HR	41.6444 MAX 42.1330	0.1189	0.0283
PbR <sub>2</sub> 4HR	50.7894 MAX 51.2658		

TABLA 2.6. Valores logarítmicos de las constantes de equilibrio de los modelos asumidos para la extracción de Cd(II) con D2EHPA en medio cloruro 0.1 M obtenidos por el programa LETAGROP-DISTR.

METAL	ESPECIE	log K	$\sigma_{(\log K)}$	U
Cd(II) 1E-4	CdR <sub>2</sub>	13.2042 MAX 13.5737	0.5137	1.5831
	CdR <sub>2</sub> HR	22.4922 MAX 22.7726	0.3471	0.7229
	CdR <sub>2</sub> 2HR	31.7802 ± 0.2151	0.1875	0.2108
	CdR <sub>2</sub> 3HR	41.0670 ± 0.1001	0.0877	0.0461
	CdR <sub>2</sub> 4HR	50.3551 ± 0.2239	0.1943	0.2266
	CdR <sub>2</sub> 5HR	59.6426 MAX 59.9280	0.3535	0.7496
	CdR <sub>2</sub>	Rechazada	0.3779	0.7231
	CdR <sub>2</sub> HR	22.4975 MAX 22.8551		
	CdR <sub>2</sub>	Rechazada	---	---
	CdR <sub>2</sub> 2HR	Rechazada		
	CdR <sub>2</sub>	11.8786 MAX 12.5182	0.0884	0.0391
	CdR <sub>2</sub> 3HR	41.0338 ± 0.1516		
	CdR <sub>2</sub> 4HR	50.7894 MAX 51.2658		
	CdR <sub>2</sub> 5HR	59.6426 MAX 59.9280		

	CdR <sub>2</sub> HR	Rechazada	----	----
	CdR <sub>2</sub> 2HR	Rechazada		
	CdR <sub>2</sub> HR	21.2960 MAX 22.0255	0.0919	0.0422
	CdR <sub>2</sub> 3HR	41.0322 ± 0.1960		
	CdR <sub>2</sub> HR	Rechazada	----	----
	CdR <sub>2</sub> 4HR	Rechazada		
Cd(II) 2E-3	CdR <sub>2</sub>	14.2439 MAX 14.6535	0.6379	2.8482
	CdR <sub>2</sub> HR	23.2739 MAX 23.5839	0.4195	1.2331
	CdR <sub>2</sub> 2HR	32.3008 ± 0.2310	0.2086	0.3047
	CdR <sub>2</sub> 3HR	41.3199 ± 0.0741	0.0667	0.0311
	CdR <sub>2</sub> 4HR	50.3338 ± 0.2539	0.2254	0.3557
	CdR <sub>2</sub>	Rechazada	----	----
	CdR <sub>2</sub> HR	Rechazada		
	CdR <sub>2</sub>	Rechazada	----	----
	CdR <sub>2</sub> 2HR	Rechazada		
	CdR <sub>2</sub> HR	Rechazada	0.2247	0.3047
	CdR <sub>2</sub> 2HR	32.3022 MAX 32.5213		
	CdR <sub>2</sub> HR	21.5823 MAX 22.4119	0.0704	0.0297
	CdR <sub>2</sub> 3HR	41.3061 ± 0.1109		
	CdR <sub>2</sub> HR	Rechazada	----	----
	CdR <sub>2</sub> 4HR	Rechazada		
	CdR <sub>2</sub> 2HR	Rechazada	----	----
CdR <sub>2</sub> 3HR	Rechazada			
CdR <sub>2</sub> 2HR	Rechazada	----	----	
CdR <sub>2</sub> 4HR	Rechazada			

TABLA 2.7. Valores de las constantes de equilibrio usadas en los cálculos [59,60].

Pb <sup>2+</sup>	Medios (OH) <sup>-</sup>	log β <sub>1</sub>	log β <sub>2</sub>	log β <sub>3</sub>	log β <sub>4</sub>
	Fuerza iónica (0)	6.30	10.90	13.90	
	Fuerza iónica (0.1)	5.87	10.23	13.23	
	Fuerza iónica (1)	6.05	10.37	13.35	
	Medios Cl <sup>-</sup>				
	Fuerza iónica (0)	1.59	1.80	1.70	1.40
	Fuerza iónica (0.1)	1.16	1.13	1.03	0.92
	Fuerza iónica (1)	0.90	1.30	1.40	1.05

	Medios $(\text{NO}_3)^-$	$\log \beta_1$	$\log \beta_2$	$\log \beta_3$	$\log \beta_4$
	Fuerza iónica (0)	1.17	1.40		
	Fuerza iónica (0.1)	0.64	0.64		
	Fuerza iónica (1)	0.33	0.4		
	Medios $(\text{CH}_3\text{COO})^-$				
	Fuerza iónica (0)	2.68	4.08		
	Fuerza iónica (0.1)	2.15	3.50		
	Fuerza iónica (1)	2.27	3.57		
$\text{Cd}^{2+}$	Medios $(\text{OH})^-$				
	Fuerza iónica (0)	3.90	7.70	8.69	8.64
	Fuerza iónica (0.1)	3.48	7.04	8.03	8.16
	Fuerza iónica (1)	3.37	6.81	8.07	8.34
	Medios $\text{Cl}^-$				
	Fuerza iónica (0)	1.98	2.60	2.40	1.70
	Fuerza iónica (0.1)	1.56	1.94	1.74	1.22
	Fuerza iónica (1)	1.35	1.70	1.50	1.63
	Medios $(\text{NO}_3)^-$				
	Fuerza iónica (0)	0.50	0.20		
	Fuerza iónica (0.1)	0.08	-0.46		
	Fuerza iónica (1)	-0.05	-0.8		
	Medios $(\text{CH}_3\text{COO})^-$				
	Fuerza iónica (0)	1.93	3.15		
	Fuerza iónica (0.1)	1.51	2.52		
	Fuerza iónica (1)	1.30	2.20	2.37	

## 2.6. CONCLUSIONES.

• Las especies seleccionadas en este trabajo (tablas 2.5 y 2.6), concuerdan razonablemente con las mencionadas en la bibliografía para la extracción de Pb(II) y Cd(II) o cationes similares, las diferencias encontradas se deben a variaciones en las concentraciones de los metales, el extractante y el tipo de disolvente orgánico. Se sabe [54] que el cadmio se extrae en la forma  $\overline{\text{CdR}_2 2\text{HR}}$  y  $\overline{\text{CdR}_2 3\text{HR}}$  en medios nitratos, cuando se usa como acarreador cyanex (272), ácido bis (2,4,4-trimetilpentil) fosfinico, un organofosforado similar al D2EHPA. Sin embargo la especie predominante es  $\overline{\text{CdR}_2 2\text{HR}}$ . También se ha encontrado que el plomo se extrae como  $\overline{\text{PbR}_2 \text{HR}}$  y  $\overline{\text{PbR}_2 2\text{HR}}$  en medios cloruros, cuando se usa D2EHPA como extractante. Cuando se extrae hierro con D2EHPA en medios percloratos los mejores modelos químicos de extracción son  $\overline{\text{FeR}_2}$  y  $\overline{\text{FeR}_2 4\text{HR}}$  (Sastre A. M. and Muhammed M., *Chemica Scripta*, 1987).

• En este trabajo las especies extraídas fueron  $\overline{\text{PbR}_2}$  y  $\overline{\text{PbR}_2 4\text{HR}}$ ;  $\overline{\text{CdR}_2}$  y  $\overline{\text{CdR}_2 4\text{HR}}$  en medios cloruros 0.1M y una concentración de metal de  $1 \times 10^{-4}\text{M}$ . Sin embargo las especies predominantes fueron  $\overline{\text{PbR}_2 4\text{HR}}$  y  $\overline{\text{CdR}_2 4\text{HR}}$  (ver apéndice) los equilibrios de estas especies son los que se usarán en el cálculo del flujo en extracción no dispersiva (ver sección 4.7.2).

• Se observa una buena correlación entre los datos experimentales (indicados por los puntos) y los teóricos (indicados por las líneas continuas) obtenidos mediante los modelos químicos sugeridos por el programa LETAGROP-DISTR, figuras (2.9 a 2.12).



- El objetivo de experiencias preliminares en extracción líquido-líquido fue determinar las condiciones más adecuadas para iniciar con el trabajo en membranas líquidas soportadas. Dichas condiciones son: medios cloruros de concentración 0.1M, en un intervalo de pH de 2 a 3 y cuando la concentración de cloruros es de 1M la recomendación es trabajar entre pH 2.5 y 4.

## **CAPÍTULO III**

### **EXTRACCIÓN MEDIANTE MLS**

### **III. EXTRACCIÓN MEDIANTE MEMBRANAS LÍQUIDAS SOPORTADAS (MLS).**

Como una nueva y prometedora técnica para separar y concentrar especies metálicas, desde hace más de dos décadas se han empleado delgadas capas de disoluciones orgánicas de agentes extractantes, inmovilizadas sobre los microporos de soportes inertes e interpuestos entre dos disoluciones acuosas (alimentación y recuperación). Estas capas inmovilizadas representan a las membranas líquidas soportadas (MLS). Se han estudiado por su capacidad de separar y concentrar iones metálicos de importancia crítica y estratégica para la industria nuclear [22].

Las MLS, constituyen una alternativa interesante al proceso tradicional de extracción con disolventes y representa un aprovechamiento sencillo para la separación, purificación y recuperación de metales. La combinación de extracción-recuperación y la regeneración del extractante en una sola etapa son las características atractivas de la separación con MLS. El uso de extractantes de alta selectividad como membranas de transporte es necesario para vencer las limitaciones de secciones de agitación y procesos en multietapas. Se espera que las investigaciones dirigidas a la síntesis de nuevos extractantes selectivos beneficie a la técnica de MLS [22].

#### **3.1. VENTAJAS DE LAS MEMBRANAS LIQUIDAS SOPORTADAS (MLS).**

La importancia de las membranas líquidas soportadas radica en que se utilizan pequeñas cantidades de extractante y de disolvente orgánico, con lo que se minimiza la contaminación ambiental por desechos orgánicos y se bajan los costos de operación. Con ellas se pueden lograr buenas separaciones con la ventaja adicional de concentrar la especie recuperada al mismo tiempo que se efectúa la separación. Pueden utilizarse extractantes selectivos para ciertas clases de compuestos. Se pueden procesar soluciones con altas concentraciones de los constituyentes de la matriz tales como proteínas o partículas coloidales. El riesgo de errores analíticos decrece debido a que la contaminación y pérdidas de

la muestra debidas a la absorción es mínima. Se pueden lograr factores altos de enriquecimiento. El proceso se realiza en un sistema cerrado lo que minimiza el riesgo de contaminación y facilita el tratamiento de muestras peligrosas [40].

### 3.2. SISTEMAS DE MEMBRANAS LIQUIDAS SOPORTADAS (MLS).

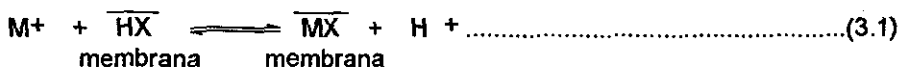
Un sistema típico de membrana consiste de una fase orgánica, un soporte y dos disoluciones acuosas. La fase orgánica consiste de un "diluyente" el cual es usualmente un disolvente orgánico inerte donde se diluye el extractante y puede contener algún modificador. El extractante es el mismo empleado en extracción por disolventes y debe estar presente en pequeñas cantidades. En algunos casos el "diluyente" juega un papel más activo incrementando la cinética de la extracción o la selectividad de la membrana. El soporte es un material hidrofóbico poroso inerte, a menudo son membranas usadas para ultracentrifugación. Generalmente son de polipropileno, polisulfonas u otros materiales hidrofóbicos, que tienen un tamaño de poro entre 0.02 y 1.0  $\mu\text{m}$  [25]. La geometría comúnmente disponible en el comercio incluye láminas lisas y fibras huecas.

La disolución orgánica permea los poros y cubre la superficie del soporte, resultando una película delgada de disolución orgánica, conocida como MLS. Cuando el soporte impregnado con la disolución orgánica (MLS) se coloca entre dos disoluciones acuosas actúa como una membrana selectiva semipermeable para transportar el soluto de una disolución acuosa a la otra.

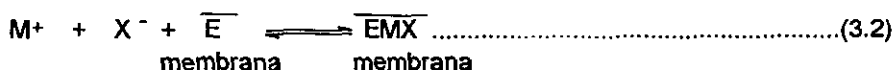
La permeación selectiva se realiza cuando el extractante en la fase orgánica interactúa selectivamente con el soluto en la disolución de alimentación. El soluto de interés es atrapado en la fase orgánica y el complejo difunde a través de la membrana. En el otro lado de la membrana la reacción entre el soluto y el extractante es la inversa, debido a que las condiciones prevaecientes favorecen la formación de un complejo estable con un contraión presente en la disolución de recuperación. El complejo se disocia y el soluto y el extractante son liberados; el soluto pasa a la disolución de recuperación y el extractante permanece en la membrana para repetir el ciclo. El cociente de distribución entre la fase orgánica y

la disolución acuosa de alimentación de la especie metálica (**D**) debe ser alto, para favorecer la extracción hacia la fase de la membrana. En el otro lado de la membrana en contacto con la disolución acuosa de recuperación el cociente de distribución (**D**) debe ser tan bajo como sea posible, para favorecer la extracción de la especie metálica desde la membrana hacia la disolución de recuperación.

Si el acarreador metálico es un extractante ácido (HX), la diferencia en **D** en ambos lados de la membrana se logra generalmente por un gradiente de pH. En este caso se trata de fenómenos en contracorriente y la reacción química es:



Si el acarreador metálico es un extractante neutro o básico (alquilamina de cadena larga) la diferencia en **D** se obtiene por un gradiente de concentración de un contraión (**X**) que acompaña al catión metálico en la membrana. En este caso se trata de fenómenos de cotransporte y la reacción química responsable es:



La especie metálica puede ser transportada a través de la membrana contra su gradiente de concentración. Este tipo de transporte "cuesta arriba", continua hasta que todo el metal que puede permear la membrana ha sido transferido de la alimentación a la recuperación, con tal que la fuerza de conducción permanezca constante [25].

Las diversas etapas que caracterizan el transporte de la especie metálica a través de la membrana puede describirse con ayuda de la figura (3.1).

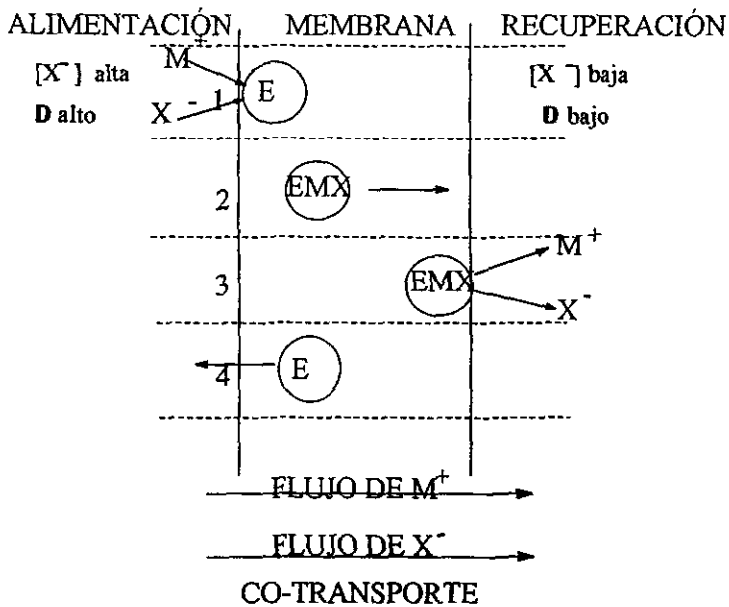
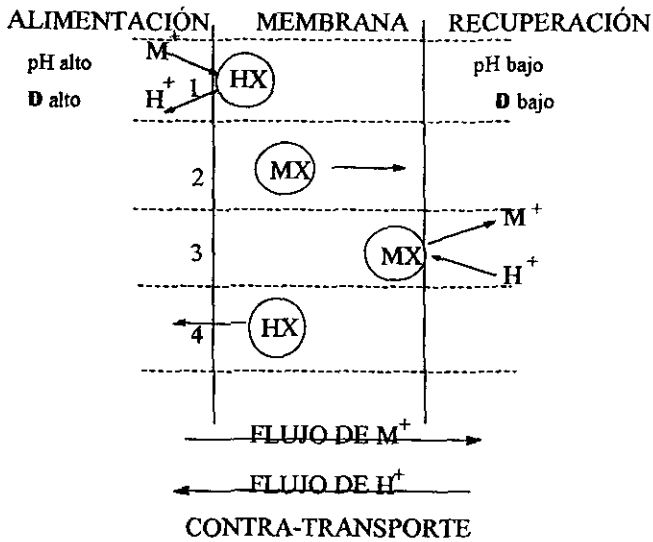


Figura 3.1. Descripción esquemática del transporte acoplado de un catión metálico  $M^+$  a través de una membrana líquida soportada. HX y E representa al acarreador en la membrana.  $X^-$  es un contraión soluble.

ETAPA 1.- La especie metálica, después de difundir a la intercara solución de alimentación-membrana, reacciona con el acarreador metálico. Los iones  $H^+$  son liberados simultáneamente en la solución de alimentación (en caso de contra-transporte) o los iones  $X^-$  que acompañan al ion metálico pasan también a la membrana (caso de co-transporte).

ETAPA 2.- El complejo metal-acarreador difunde a través de la membrana debido a que su gradiente de concentración es negativo.

ETAPA 3.- En la intercara membrana-disolución de recuperación el complejo metal-acarreador libera al ion metálico en la fase acuosa. Los iones  $H^+$  reemplazan al ion metálico en la membrana (en caso de contra-transporte) o los iones  $X^-$  son liberados junto con el ion metálico en la solución de recuperación (caso de co-transporte).

ETAPA 4.- El acarreador no acomplejado difunde en sentido inverso a través de la membrana, para repetir el ciclo [25].

### 3.3. MODELOS DE TRANSPORTE A TRAVÉS DE LA MLS.

Existen tres modelos fundamentales de transporte de materia a través de membranas. Cuando la especie se mueve a través de la membrana de una región de alta concentración a una de baja concentración, mediante difusión pura irreversible se tiene el modelo de transporte pasivo. También se ha observado que la especie puede ser transportada a través de la membrana contra un gradiente de concentración, como consecuencia de que existe un gradiente de concentración de una segunda especie presente en el sistema (transporte acoplado). Cuando el transporte de la especie metálica es asistido por la presencia de un extractante, además de la segunda especie, se conoce como transporte acoplado facilitado [29].

### 3.4. FACTORES QUE AFECTAN EL TRANSPORTE A TRAVÉS DE LAS MLS.

Diversos factores (composición de las fases acuosa y orgánica, naturaleza del soporte, entre otros) afectan la transferencia de masa óptima del soluto a

través de la membrana. Los parámetros físicos generalmente son causa de variación en la razón de difusión a través de la membrana. Los parámetros químicos influyen en la cinética, la cual facilita el transporte selectivo a través de la membrana. Las reacciones químicas están asociadas principalmente con las fases acuosas (alimentación y recuperación) y su límite con la fase orgánica. El proceso de difusión de las especies a través de la MLS está determinado en gran parte por la composición de la fase orgánica.

Diversas resistencias a la transferencia de masa intervienen en el control total de transporte de la membrana: difusión a través de la capa acuosa límite, reacción interfacial en ambos lados de la membrana y difusión a través de la MLS. Estas etapas dependen de las condiciones experimentales: hidrodinámicas ( espesor de la capa acuosa límite), composición de la fase orgánica (coeficiente de distribución, viscosidad) y naturaleza del soporte (geometría, porosidad, composición química) [27].

### 3.5. CRITERIOS PARA EVALUAR MEMBRANAS LÍQUIDAS SOPORTADAS.

#### 3.5.1. FLUJO.

Se define como la razón de transporte de masa del soluto a través de la membrana. Es el criterio que más se utiliza para evaluar las membranas.

Según la primera ley de Fick, la razón de difusión es:

$$J = dn/dt = -DA(dC/dX) \dots\dots\dots(3.3)$$

Donde  $dC/dX$  es el gradiente de concentración del soluto;  $dn$  es la cantidad de soluto que atraviesa la membrana en un tiempo  $dt$ ;  $A$  es el área de la membrana y  $D$  es el coeficiente de difusión del soluto en la membrana [5].

El flujo, se puede expresar con la siguiente ecuación:

$$J = DV(dC/(Cdt)) \dots\dots\dots(3.4)$$

Donde  $V$  es el volumen de la disolución de alimentación y  $C$  es la concentración inicial del soluto en la disolución de alimentación.

El coeficiente de permeación es:

$$P = J/A = (DV / A)(dC / (Cdt)) \dots\dots\dots(3.5)$$



De donde se obtiene:

$$\ln (C/C_0) = -PA\Delta t/(DV) \dots\dots\dots(3.6)$$

Donde  $C_0$ , es la concentración inicial de la disolución de alimentación [5].

### 3.5.2. FACTOR DE ENRIQUECIMIENTO.

Con frecuencia las membranas se utilizan para la concentración de metales y no para separarlos. El enriquecimiento es definido por Sato como la razón de concentración de las especies en la solución de recuperación ( $C_s$ ) y la concentración inicial de la solución de alimentación ( $C_f$ ).

$$Y = C_s / C_f \dots\dots\dots(3.7)$$

El área superficial de la membrana está identificada como el factor más importante del enriquecimiento. Las soluciones de alimentación y recuperación pueden ser recirculadas para incrementar la efectividad del enriquecimiento. Cox y Nishiki establecieron de manera independiente que el factor de enriquecimiento en sistemas de membranas se incrementa de manera logarítmica con el tiempo de contacto [5].

### 3.5.3. SELECTIVIDAD.

Los extractantes usados en extracción con disolventes rara vez son completamente selectivos para algún soluto. En esta técnica una simple comparación del coeficiente de distribución es suficiente para predecir con éxito la separación. Sin embargo no es tan sencillo determinar la selectividad de la separación cuando se usan membranas. A diferencia de la extracción con disolventes la tasa de permeación de las especies respectivas no se basa únicamente en el equilibrio termodinámico, sino también en su cinética. Pueden explotarse las diferencias en el comportamiento cinético de los compuestos para conseguir un alto grado de selectividad.

Danesi propuso una ecuación análoga a las empleadas en extracción con disolventes para establecer la selectividad cuando se usan membranas con disoluciones agitadas. Como los datos para resolver estas ecuaciones no siempre están disponibles y debido a que las ecuaciones no siempre consideran los cambios pequeños que pueden presentarse en la selectividad del sistema bajo investigación, muchos investigadores prefieren determinar estos parámetros empíricamente. Danesi propuso también que la selectividad de una membrana depende más del comportamiento cinético que del termodinámico.

Matsuyama definió la selectividad entre el cobalto y el níquel en términos de sus flujos.

$$S = (J_{Co} / J_{Ni}) ([Ni_F] / [Co_F]) \dots\dots\dots(3.8)$$

Donde  $[Ni_F]$  y  $[Co_F]$ , representan las concentraciones de los metales en la disolución de alimentación.

La posibilidad de separar dos o más especies metálicas mediante membranas existe cuando las especies se caracterizan por tener valores suficientemente diferentes de coeficientes de permeabilidad. El factor de separación de la membrana, F, se define como la razón del coeficiente de permeabilidad de la especie metálica que queremos separar y esta dado por la siguiente ecuación.

$$F = P_1/P_2 \dots\dots\dots(3.9)$$

Los subíndices 1 y 2 se refieren a dos especies metálicas distintas.

Cuando se usan membranas muy delgadas y/o cuando el espesor de la capa límite acuosa llega a ser extremadamente pequeño, el factor de separación alcanza su valor máximo y es igual al que se obtiene en un proceso de extracción con disolventes convencional, donde se utiliza la misma fase orgánica como extractante. Esta definido por la siguiente ecuación:

$$F_{max} = D_1/D_2 \dots\dots\dots(3.10)$$

Si el factor de separación es igual a uno la membrana no es selectiva. Esta situación se presenta cuando se usa una agitación pobre o los valores de  $D$  de ambas especies metálicas son muy elevados. En la práctica aunque no es posible reducir más allá de un valor dado el espesor de la capa acuosa límite y el espesor de la membrana, la selectividad se maximiza eligiendo un acarreador selectivo y ajustando su concentración y la composición de la solución de alimentación, para acercarse en lo posible a la condición en que  $D_1 \gg 1$  y  $D_2 \ll 1$ .

Cuando el objetivo de la separación por membranas es purificar una disolución de una o más especies metálicas que son contaminantes, los requisitos del factor de separación son menos rigurosos y el asunto principal no es recuperar metales de alta pureza sino la remoción completa de las especies contaminantes [5].

#### 3.5.4. ESTABILIDAD.

La estabilidad de una membrana es uno de los parámetros más difíciles de predecir a partir de bases teóricas. Esta dificultad se debe al carácter binario de la membrana que depende de factores químicos y físicos. Muchos investigadores han concluido que las membranas más estables tienen un periodo de estabilidad de un mes.

La estabilidad de una membrana se puede obtener minimizando el gradiente de presión osmótica a través de la membrana y la solubilidad de la película orgánica en el agua [22].

La inestabilidad de una membrana puede deberse a grandes diferencias de presión ejercidas a través de la membrana, desgaste de la película orgánica, pérdidas del disolvente orgánico por disolución en la fase acuosa o incorporación del agua en la fase orgánica. Esta hidrofiliación de la MLS puede ser debido a solubilización directa en el medio acuoso, hidratación del acarreador y formación de miscelas inversas. Además, cuando el contenido de agua en la fase orgánica es alto, la inestabilidad se incrementa con el gradiente osmótico, el empleo de

fases orgánicas con baja tensión interfacial orgánica-acuosa y baja viscosidad [27].

Con respecto a la tensión interfacial entre las fases acuosa y orgánica, la estabilidad de la membrana disminuye cuando la tensión interfacial es baja. Por ejemplo, cuando el Aliquat 336 se diluye en isotridecanol la tensión interfacial disminuye con el incremento de la concentración de este extractante en la MLS.

Para tensiones interfaciales superiores a 6 dinas/cm la estabilidad de la membrana es buena y para menores de 4 dinas/cm, esta descende hasta cero [27]. Cuando la concentración de agua en la fase orgánica es menor de 15 g/L la estabilidad de la membrana es bastante buena, mientras que para concentraciones de agua superiores a 40 g/L su tiempo de vida descende drásticamente. Cuando la concentración de agua en la fase orgánica es baja (menos de 15 g/L) y la tensión interfacial es alta ( más de 6 dinas/cm), el tiempo de vida de la membrana es independiente del gradiente de presión osmótica.

Cuando alguna de estas condiciones no se cumple, la fase orgánica puede ser removida progresivamente de los microporos del soporte por un flujo de agua transportado desde la disolución de baja hacia la disolución de mayor fuerza iónica; en este caso el tiempo de vida de la MLS descende con el incremento de presión osmótica [27].

### 3.6. PERFIL DE RENDIMIENTO DE UNA MLS.

Se distinguen tres periodos en un perfil de rendimiento típico: un periodo inicial ( $t_i$ ) o periodo de formación, una meseta ( $t_s$ ) y un periodo de decaimiento, como se muestra en la figura (3.2).

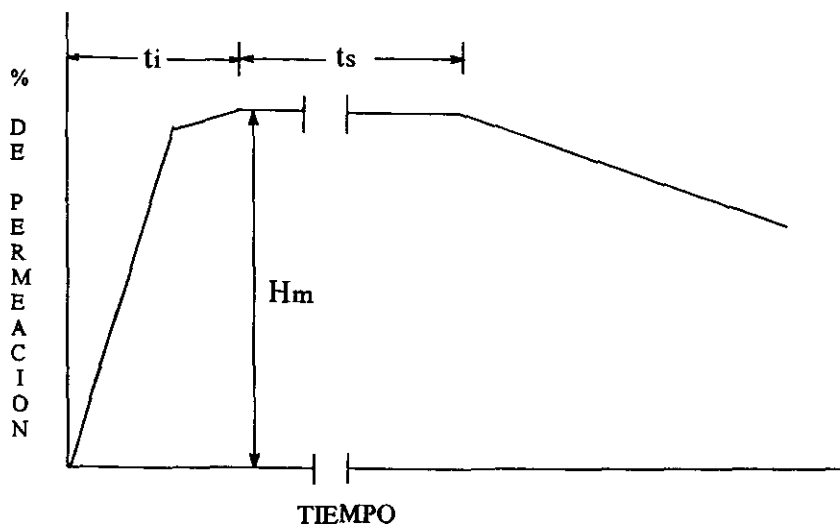


Figura 3.2. Perfil de rendimiento típico de una MLS.  $H_m$ , es la permeación máxima;  $t_i$ , es el periodo inicial;  $t_s$ , periodo de estabilidad (meseta).

Durante el periodo inicial se observa un incremento en la concentración del soluto en la disolución de recuperación, el cual continúa hasta que se alcanza un equilibrio dinámico. El tiempo necesario para alcanzar este equilibrio está dado por  $t_i$ .

Cuando se alcanza el equilibrio dinámico, la concentración de soluto en la disolución de recuperación se hace constante. La tasa máxima de permeación del soluto se logra cuando se alcanza la meseta y ésta se puede calcular por la altura de la meseta  $H_m$ .

El tiempo que se mantiene la meseta provee información sobre la estabilidad de la membrana y está dado por ( $t_s$ ). Este es el tiempo que se mantiene la máxima permeación ( $H_m$ ).

Después de periodos largos, la concentración del soluto en la solución de recuperación comienza a descender, indicando una falla en la membrana líquida [5].

### 3.7. SELECCIÓN DEL DISOLVENTE ORGÁNICO.

La selección del disolvente orgánico se basa en consideraciones económicas, disponibilidad e impacto ambiental. En ciertos casos los requerimientos mínimos se basan en factores tales como: baja constante dieléctrica, hidrofobicidad y baja viscosidad. La selección del disolvente orgánico para un proceso de extracción con membranas puede ser un parámetro vital que afecte la eficiencia de la extracción.

Las membranas con diluentes orgánicos que contienen un heteroátomo como oxígeno o nitrógeno tienden a ser más solubles en medio acuoso. Por tanto resultan membranas con poca estabilidad, como lo indican los periodos cortos  $t_e$ , que se obtienen con éteres y cetonas. La fase orgánica se pierde en poco tiempo cuando se usan estos diluentes. Esto se puede atribuir a que la permeación del metal será más tortuosa a través de estos diluentes orgánicos debido a interacciones electrostáticas. Las membranas más estables se obtienen cuando se utilizan diluentes alifáticos.

El dietilbenceno y trietilbenceno proporcionan membranas que alcanzan valores altos de  $H_m$ , en corto tiempo. También fueron estables por largos periodos  $t_e$ .

En general, si se presenta un incremento en la viscosidad de la fase orgánica se obtienen tasas bajas de permeación  $H_m$ , con un incremento respectivo del tiempo que toma alcanzar este valor. Un diluyente insoluble con constante dieléctrica baja usualmente da membranas estables [5].

Se han realizado pruebas con membranas que contenían ácido dinonilnaftaleno sulfónico como extractante (DNNSA) disuelto en queroseno, las cuales fueron estables durante 22 días; sin embargo, cuando se usa o-xileno como diluyente el tiempo de estabilidad disminuye a 120 hr.

En contraste con la buena estabilidad de la membrana cuando se usa queroseno, el flujo inicial de ésta es cinco veces menor que el que se alcanza cuando se usa o-xileno. Este comportamiento probablemente ocurre porque la viscosidad del queroseno es mayor que la del o-xileno y por tanto el coeficiente

de difusión en la membrana decrece. Cuando se usa una mezcla de queroseno y o-xileno como diluyente el flujo de metal se incrementa en 2.5 veces, comparado con el queroseno solo. Además se mantiene la estabilidad de la membrana [49].

El diluyente orgánico es una variable de extracción importante. Para los ácidos dialquil fosfóricos y fosfínicos el coeficiente de extracción generalmente disminuye con el incremento de la constante dieléctrica del diluyente. Se ha encontrado que el cloroformo y el 2-etilhexanol dan las extracciones más bajas, dado que pueden formar enlaces de hidrógeno con los extractantes [10].

### 3.8. SELECCIÓN DEL SOPORTE.

Del estudio con varios soportes de distinta composición química se concluyó que el transporte de la especie metálica mejora al aumentar el tamaño de poro y la porosidad del soporte. Los resultados demostraron que un soporte hecho de polibenzimidazol incrementa la permeabilidad del cobre hasta en un 50%, si se compara con otros soportes hechos de polipropileno o policarbonatos [64].

La aplicación de membranas líquidas soportadas requiere el uso de soportes microporosos que sean mojados por la fase orgánica, pero que no sean mojados por la fase acuosa. La relación  $\Gamma/\Gamma_c$ , permite predecir el mojado de un material sólido de tensión superficial crítica ( $\Gamma_c$ ), por un líquido de tensión superficial ( $\Gamma$ ): el sólido no es mojado cuando  $\Gamma/\Gamma_c > 1$ . Por ejemplo, la tensión crítica de un soporte de teflón es de 37 dinas/cm, así que solo será mojado por fases orgánicas con tensión superficial suficientemente menores que este valor. La tensión superficial del agua pura es de 72 dinas/cm y no mojará al soporte [27].

### 3.9. PARTE EXPERIMENTAL.

Al igual que en cualquier proceso convencional con membranas, las membranas líquidas separan una fase de alimentación de una fase de recuperación. La membrana se encuentra en estado líquido (idealmente no miscible con las dos fases que separa), ya sea soportada en un sólido polimérico inerte (MLS) o estabilizada en forma de emulsión mediante un tensoactivo soluble en el líquido orgánico (membrana líquida de emulsión, MLE).

La permeación de la especie metálica a través de la membrana puede describirse como la combinación de las operaciones de extracción y recuperación en una sola etapa, que ocurre en condiciones de no equilibrio. Los equilibrios y la cinética de transferencia de masa en extracción líquido-líquido deben conocerse para entender y describir cuantitativamente las leyes que controlan la permeación de especies metálicas a través de la membrana y así poder explotarlos para procesos de separación.

#### 3.9.1. REACTIVOS.

Son los mencionados en la sección 2.4.1.

#### 3.9.2. DISOLUCIONES UTILIZADAS.

Son las que se describen en la sección 2.4.2 y además se utilizaron las siguientes:

- Para preparar las disoluciones reguladoras de pH se empleó:

$\text{CH}_3\text{COOH}$  (Baker) y  $\text{CH}_3\text{COONa}$  (Aldrich), para el intervalo de pH entre 3 y 4.

$\text{HCOOH}$  y  $\text{HCOONa}$  de la marca Baker, para el intervalo de pH entre 2 y 3.

- Se empleó  $\text{HCl}$  (Mallinckrodt) y  $\text{NaOH}$  (Baker).

#### 3.9.3. DISOLUCIONES DE ALIMENTACIÓN.

Se prepararon disoluciones madres de Pb (II) y Cd (II) de 5000 ppm cada una. Posteriormente se efectuó la dilución correspondiente ajustando la



fuerza iónica con NaCl y el pH con la disolución reguladora, a los valores requeridos.

#### 3.9.4. DISOLUCIONES DE RECUPERACIÓN.

Para todas las disoluciones de recuperación se empleó HCl 1M, a menos que se especifique otra cosa.

#### 3.9.5. SOPORTE DE LA MEMBRANA.

Como soporte se utilizaron membranas planas Millipore GVHP 04700 de 125  $\mu\text{m}$  de espesor y 75% de porosidad. El material con que están hechas estas membranas es difluoruro de polivinilideno, con un diámetro promedio de poro de 0.22  $\mu\text{m}$ . Este polímero presenta propiedades hidrófobas y alta resistencia química.

La membrana líquida se prepara manteniendo el soporte en remojo durante 30 minutos en la disolución correspondiente de D2EHPA diluido en queroseno.

#### 3.9.6. EQUIPOS.

Los experimentos se realizaron con una celda hecha de acrílico, un esquema de ésta se muestra en la figura (3.3). La celda tiene dos compartimentos de 210 mL de capacidad, entre los cuales se encuentra una ventana circular donde se coloca la membrana líquida soportada (MLS), para separarlos. En un compartimento se coloca la solución de alimentación y en el otro la de recuperación. La agitación de las disoluciones se realizó mecánicamente, mediante un par de motores que se encuentran en la parte superior de la celda. La velocidad de agitación en cada compartimento se mantuvo entre 800-1000 r.p.m., intervalo en el cual la permeabilidad no depende de la velocidad de agitación [4], y se monitoreó mediante un tacómetro óptico Labcraft.

Los otros equipos utilizados se describen en la sección 2.4.3.

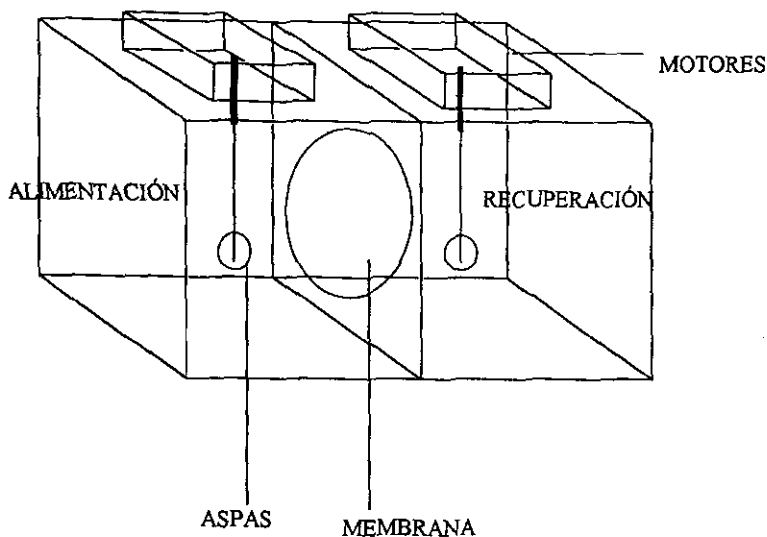


Figura 3.3. Representación esquemática de la celda de trabajo.

### 3.9.7. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

El analito se encuentra contenido en la disolución de alimentación. Las condiciones de ésta son tales que el coeficiente de distribución de la especie metálica, entre la fase acuosa y la membrana, sea lo suficientemente alto como para favorecer la extracción del metal hacia la MLS. Por otra parte, en la solución de recuperación las condiciones son tales que el coeficiente de distribución sea lo más pequeño posible para favorecer la reextracción de la especie metálica hacia la fase acuosa. Como el D2EHPA es un extractante con propiedades ácido-base la diferencia en el coeficiente de distribución se logra mediante un gradiente de pH. Los valores de pH de la solución de alimentación y de recuperación están basados en los resultados obtenidos en extracción líquido-líquido. La cantidad de metal recuperado se monitoreó tomando alícuotas de 4 mL, tanto de la disolución de alimentación como de la de recuperación, durante el transcurso del experimento.

### 3.10. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

#### 3.10.1. INFLUENCIA DE LA FUERZA IÓNICA.

Por resultados obtenidos con los experimentos de extracción líquido-líquido, se seleccionó el medio cloruro para efectuar la separación plomo-cadmio, donde además se observó que al aumentar la fuerza iónica las curvas de extracción se desplazan hacia medios menos ácidos. Por tanto se realizaron experimentos con MLS variando la fuerza iónica para determinar si esto influía en el nivel de separación de las especies.

Los resultados se muestran en las figuras (3.4 y 3.5). En cada una de las figuras, por ejemplo,  $\bullet$ Pb=Cd=1N4pH2.2 y  $\circ$ Cd=Pb=1N4pH2.2, corresponden al mismo experimento, están escritas de manera diferente solamente para indicar que en la figura se encuentra un gráfico para el porcentaje de recuperación de plomo ( $\bullet$ Pb=Cd=1N4pH2.2) y uno para el porcentaje de recuperación de cadmio ( $\circ$ Cd=Pb=1N4pH2.2). La misma observación es válida para otras concentraciones de plomo y cadmio en otros experimentos.

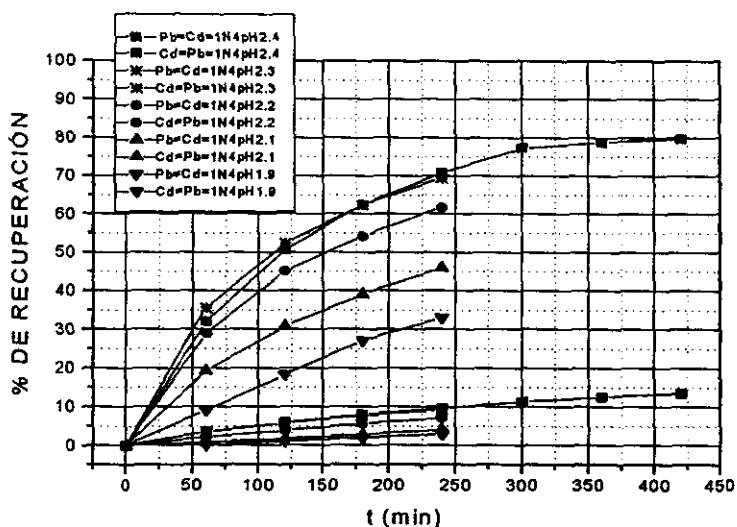


Figura 3.4. Porcentajes de recuperación de una mezcla de  $Pb^{II}$   $1 \times 10^{-4}$  M y  $Cd^{II}$   $1 \times 10^{-4}$  M en función del tiempo.  $[D2EHPA]=0.1M$ , medio: cloruros  $0.1M$ . A diversos valores de pH en la solución de alimentación. Para el mismo símbolo los puntos superiores indican la recuperación de plomo y los inferiores la recuperación de cadmio.

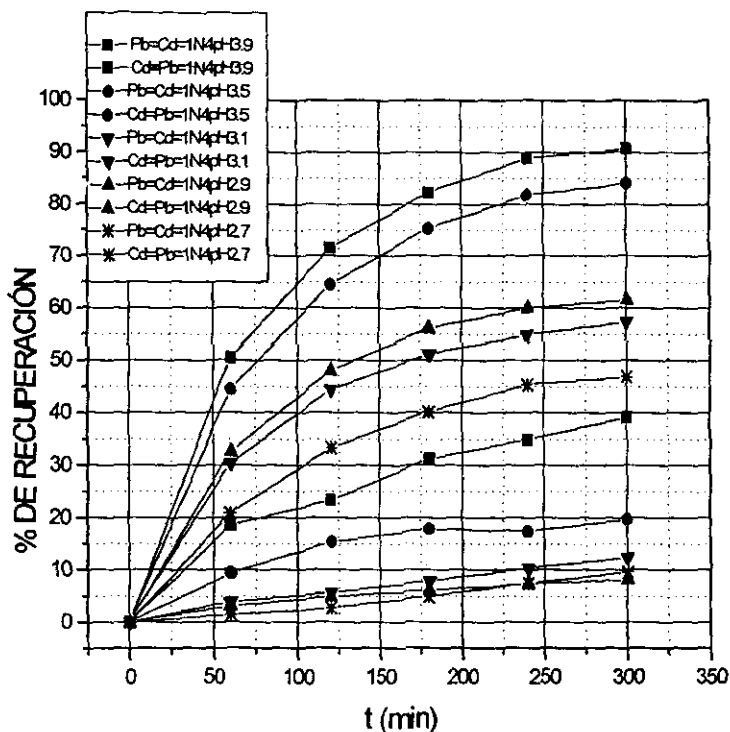


Figura 3.5. Porcentajes de recuperación de una mezcla de  $Pb^{II}$   $1 \times 10^{-4}$  M y  $Cd^{II}$   $1 \times 10^{-4}$  M en función del tiempo.  $[D2EHPA]=0.1M$ , medio: cloruros  $1M$ . A diversos valores de pH en la solución de alimentación. Para el mismo símbolo los puntos superiores indican la recuperación de plomo y los inferiores la recuperación de cadmio.

Los resultados experimentales sugieren que al aumentar la fuerza iónica, no se mejora el nivel de separación de los metales, ni la velocidad de emigración. Por ejemplo, los mejores porcentajes de separación en ambos casos son del orden de 80% de plomo y 14% de Cd. En las figuras (3.4 y 3.5) también se puede observar que al aumentar el pH de la solución de alimentación aumenta la velocidad de emigración de ambas especies, de tal manera que a un pH suficientemente alto, por ejemplo 3 en cloruros  $0.1M$  y 4 en cloruros  $1M$ , ambas especies podrían emigrar totalmente a la solución de recuperación en un tiempo de aproximadamente 8 horas, si se mantienen condiciones estables de la MLS.

### 3.10.2. INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE ACARREADOR.

Se ha encontrado que la emigración de las especies a través de la MLS depende de la concentración del acarreador (Izzat R. W. Chem Review, 1985; Chaudry M. A., 1994). Por tanto se efectuó un estudio de la influencia de la concentración del D2EHPA sobre la emigración del plomo y el cadmio. Los mejores resultados para cada caso se muestran en las figuras (3.6 a 3.8).

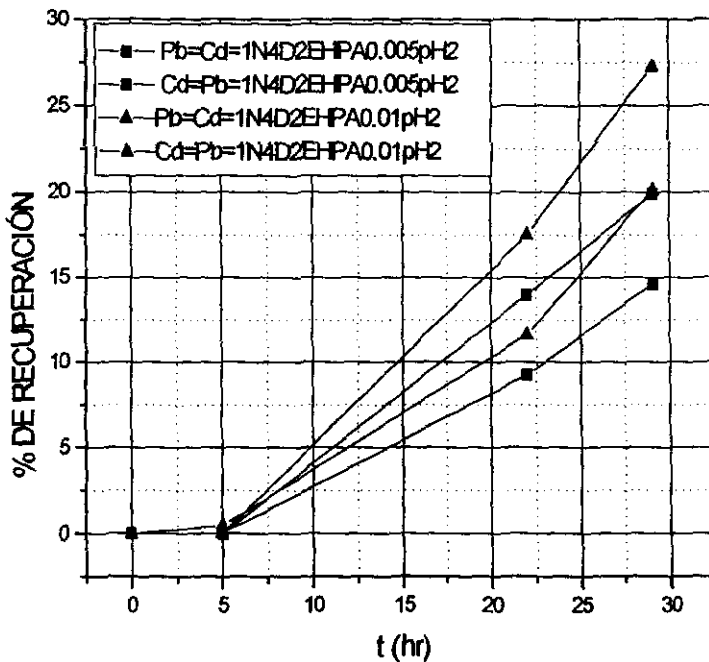


Figura 3.6. Porcentajes de recuperación de una mezcla de  $Pb^{II}$   $1 \times 10^{-4}$  M y  $Cd^{II}$   $1 \times 10^{-4}$  M en función del tiempo. [D2EHPA]=variable, medio: cloruros 0.1M. Disolución de alimentación: pH 2. Para el mismo símbolo los puntos superiores indican la recuperación de plomo y los inferiores la recuperación de cadmio.

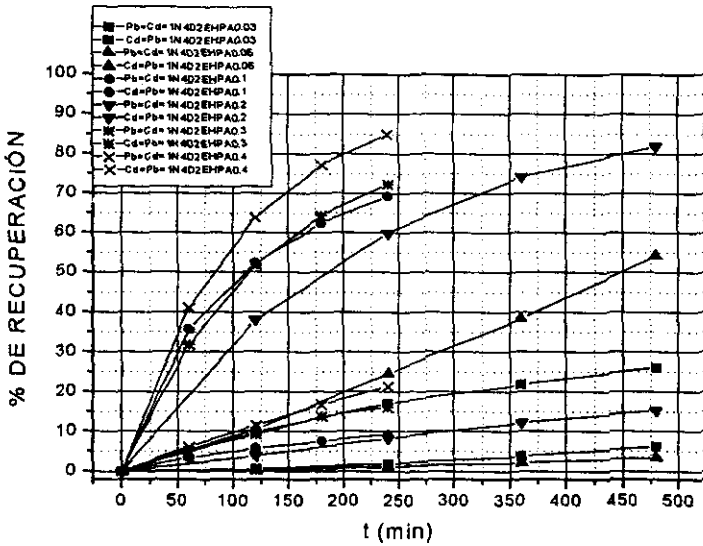


Figura 3.7. Porcentajes de recuperación de una mezcla de  $Pb^{II}$   $1 \times 10^{-4}$  M y  $Cd^{II}$   $1 \times 10^{-4}$  M en función del tiempo. [D2EHPA]=variable, medio: cloruros 0.1M. Disolución de alimentación: pH 2. Para el mismo símbolo los puntos superiores indican la recuperación de plomo y los inferiores la recuperación de cadmio.

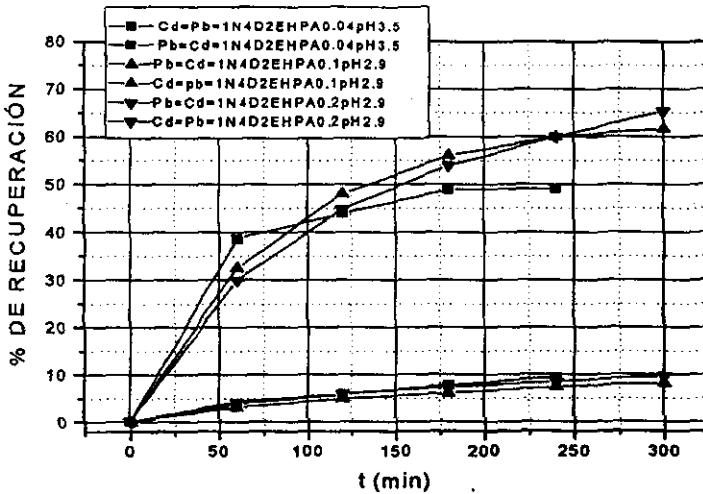


Figura 3.8. Porcentajes de recuperación de una mezcla de  $Pb^{II}$   $1 \times 10^{-4}$  M y  $Cd^{II}$   $1 \times 10^{-4}$  M en función del tiempo. [D2EHPA]=variable, medio: cloruros 1M. Para el mismo símbolo los puntos superiores indican la recuperación de plomo y los inferiores la recuperación de cadmio.

Se observa que al disminuir la concentración de D2EHPA a 0.01M o menos la velocidad de emigración es muy lenta y los porcentajes de recuperación de plomo y cadmio llegan a ser similares. En general, la velocidad de emigración de las especies aumenta con el incremento en la concentración de D2EHPA, pero no se logra mejorar la separación, ya que el porcentaje de recuperación de cadmio en cualquier caso es del orden de 8% al 20%, mientras que lo óptimo sería que la recuperación de cadmio fuera mínima y la recuperación de plomo máxima.

También se observa que al aumentar la concentración de D2EHPA el pH de la solución de alimentación debe ser más bajo (fig. 3.8) si se quiere lograr la mejor separación. Esto se debe a que al aumentar la concentración de D2EHPA las curvas de extracción se mueven hacia medios más ácidos.

De acuerdo con los datos experimentales, las condiciones que conjuntan la mejor separación y buena velocidad de emigración se muestran en la figura (3.9). Los factores de separación calculados mediante la ecuación (3.9) son 12.60 y 12.13, para los sistemas marcados con triángulos y cuadros respectivamente.

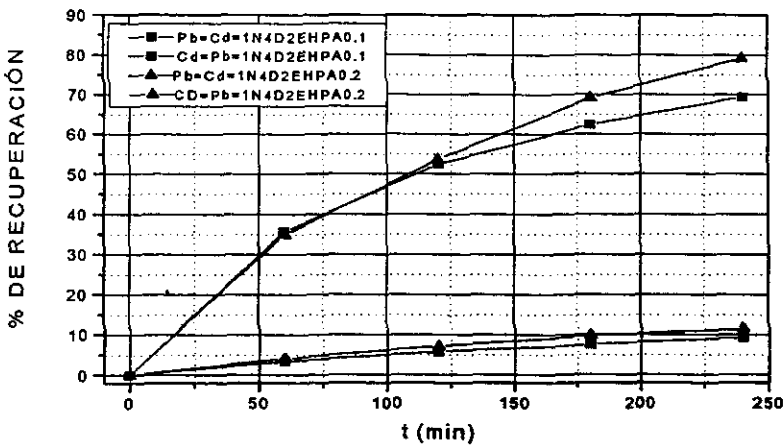


Figura 3.9. Porcentajes de recuperación de una mezcla de  $Pb^{II} 1 \times 10^{-4} M$  y  $Cd^{II} 1 \times 10^{-4} M$  en función del tiempo.  $[D2EHPA]=$ variable, medio: cloruros 0.1M. Disolución de alimentación: pH 2.1. Para el mismo símbolo los puntos superiores indican la recuperación de plomo y los inferiores la recuperación de cadmio.

### 3.10.3. CELDA TRIPLE.

Con el objetivo de incrementar el porcentaje de separación, se trabajó con un diseño de celda triple, es decir, una celda que tiene tres compartimentos, como la que se representa esquemáticamente en la figura (3.10). En el primer compartimento se coloca la solución de alimentación, la cual contiene los metales a separar, en el segundo se encuentra la primera disolución de recuperación y en el tercero la segunda disolución de recuperación. Cada compartimento se ajusta a un pH adecuado. El pH de la solución de alimentación es el más alto, el de la primera recuperación es intermedio y el pH de la segunda recuperación es cero. Con esto se pretendía conseguir una mejor separación, al reextraer al tercer compartimento el metal que vaya pasando al segundo, de manera continua. Los resultados se muestran en la figura (3.11).

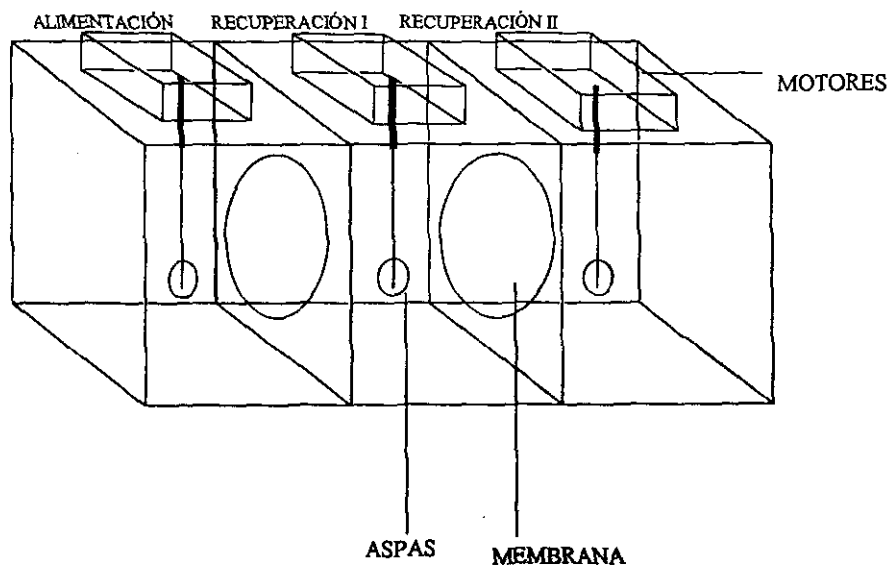


Figura 3.10. Representación esquemática de una celda triple.



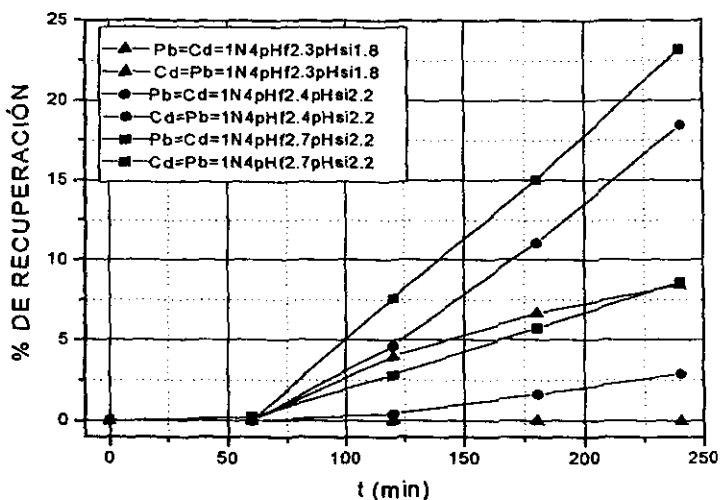


Figura 3.11. Porcentajes de recuperación de una mezcla de  $Pb^{II}$   $1 \times 10^{-4}$  M y  $Cd^{II}$   $1 \times 10^{-4}$  M en función del tiempo, en una celda triple. A distintos valores de pH en la solución de alimentación (pHf) y en la primera solución de recuperación (pHsi).  $[D2EHPA]=0.2M$ , medio: cloruros  $0.1M$ . Para el mismo símbolo los puntos superiores indican la recuperación de plomo y los inferiores la recuperación de cadmio.

Se observa que la recuperación final es muy lenta y no se logra mejorar la separación. Esto puede ser debido a que la diferencia de pH entre la disolución de alimentación y la primera disolución de recuperación no puede ser muy grande, pues si el pH de la primera disolución de recuperación es muy bajo (menor de 1.8) la recuperación hacia el tercer compartimento se hace muy lenta y si el pH de la solución de alimentación es muy alto (mayor de 2.7) los porcentajes de recuperación para el plomo y el cadmio son altos y no hay separación.

Entonces hay un compromiso entre los  $\Delta pH$  que se mantengan entre las disoluciones, de tal manera que la primera o la segunda recuperación tendrá que ser muy lenta. Cuando la recuperación se hace lenta los dos metales tienden a emigrar a la misma velocidad, lo que no hace posible una separación. Esto puede

ser debido a que, en condiciones adecuadas, la velocidad de emigración del plomo es mayor que la del cadmio, pero cuando esas condiciones no se logran el plomo disminuye su velocidad de emigración hasta que ésta es similar a la del cadmio. Es decir, la velocidad de emigración del plomo es más sensible a los cambios definidos por el pH, la concentración de D2EHPA y la concentración de los metales.

### 3.10.4. EXTRACCIÓN EN ETAPAS.

Buscando una mejor separación de los metales se realizaron experimentos en etapas, se llevó a cabo una primera extracción hasta que se recuperó la mayor parte del plomo. Se ajustó el pH de la disolución de recuperación obtenida y esta fue utilizada como disolución de alimentación para realizar una segunda extracción hasta que la mayor parte del plomo se hubo recuperado. Las etapas de extracción pueden continuar hasta tener la cantidad mínima requerida de cadmio. Los resultados se muestran en las figuras (3.12 a 3.14).

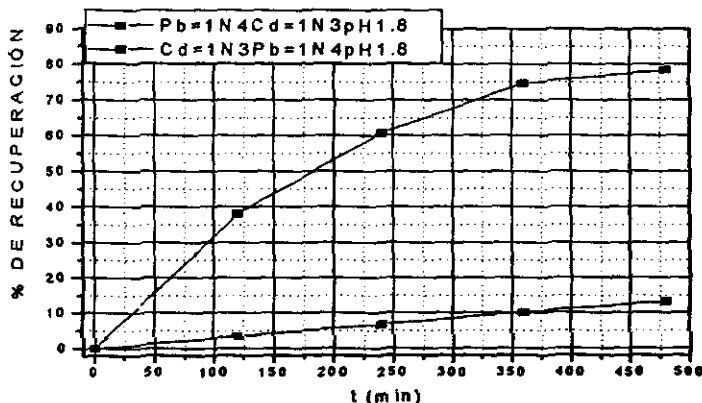


Figura 3.12. Porcentajes de recuperación de una mezcla de  $Pb^{II}$   $1 \times 10^{-4}$  M y  $Cd^{II}$   $1 \times 10^{-3}$  M en función del tiempo.  $[D2EHPA]=0.2M$ , medio: cloruros 0.1M. Para el mismo símbolo los puntos superiores indican la recuperación de plomo y los inferiores la recuperación de cadmio.

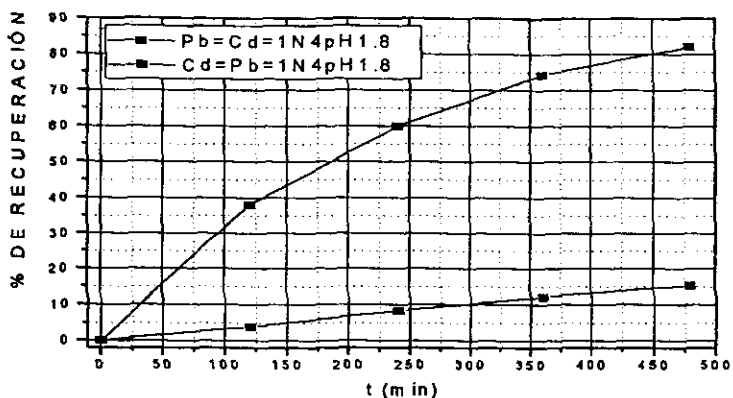


Figura 3.13. Porcentajes de recuperación de una mezcla de  $Pb^{II} 1X10^{-4} M$  y  $Cd^{II} 1X10^{-4} M$  en función del tiempo.  $[D2EHPA]=0.2M$ , medio: cloruros  $0.1M$ . Para el mismo símbolo los puntos superiores indican la recuperación de plomo y los inferiores la recuperación de cadmio.

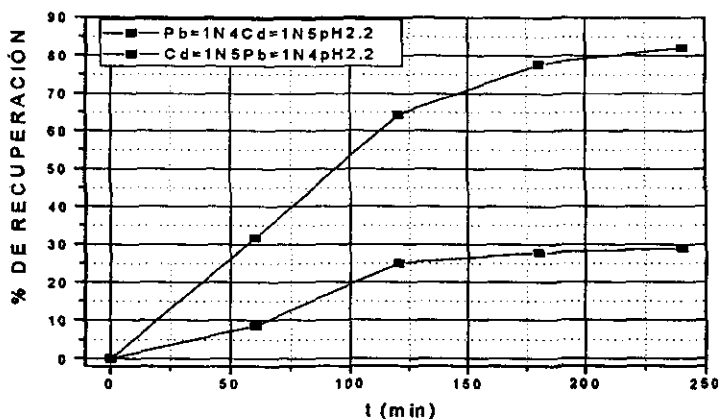


Figura 3.14. Porcentajes de recuperación de una mezcla de  $Pb^{II} 1X10^{-4} M$  y  $Cd^{II} 1X10^{-5} M$  en función del tiempo.  $[D2EHPA]=0.2M$ , medio: cloruros  $0.1M$ . Para el mismo símbolo los puntos superiores indican la recuperación de plomo y los inferiores la recuperación de cadmio.

Los resultados muestran que partiendo de una disolución que contenga 20 ppm ( $1X10^{-4}M$ ) de plomo y 112 ppm ( $1X10^{-3}M$ ) de cadmio, en tres etapas de

recuperación ( dos etapas de 8 hr y la última de 4 hr) se puede lograr una separación de alrededor de 53% de plomo (10.6 ppm) y 0.6% de cadmio (0.65 ppm). En dos etapas de recuperación de 8 hr se lograría una separación de alrededor de 64% (12.8 ppm) y 2% (2.24 ppm).

Se observa que a medida que la concentración de cadmio disminuye su velocidad de emigración crece, de tal manera que para concentraciones por debajo de 2 ppm se hace más difícil la separación, pues alcanza velocidades de emigración de dos y hasta cuatro veces con respecto a las que presenta cuando está en concentraciones mayores a 10 ppm. Debido a esto último, la tercera etapa de recuperación del experimento presentado se realizó solo durante cuatro horas. Los factores de separación calculados mediante la ecuación (3.9) en las figuras 3.12, 3.13 y 3.14 son, 11.08, 10.16 y 4.88, respectivamente.

### 3.10.5. EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE PLOMO.

Se realizaron experimentos para determinar si la velocidad de emigración del plomo dependía de su concentración. Los resultados se muestran en la figura (3.15).

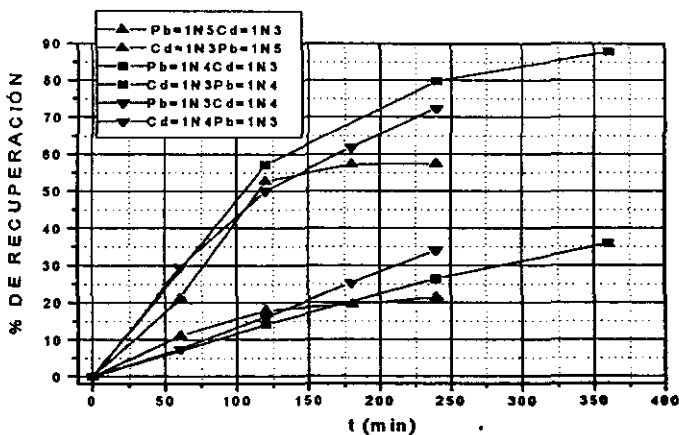
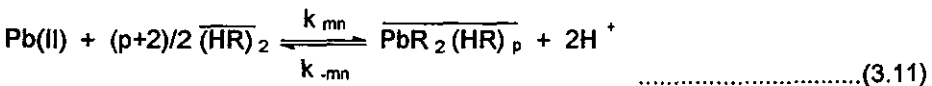


Figura 3.15. Porcentajes de recuperación de una mezcla de  $Pb^{II}$  y  $Cd^{II}$ , a diversas concentraciones, en función del tiempo.  $[D2EHPA]=0.2M$ , medio: cloruros  $0.1M$ . Disolución de alimentación: pH 2.2. Para el mismo símbolo los puntos superiores indican la recuperación de plomo y los inferiores la recuperación de cadmio.

Se observa que para concentraciones de plomo mayores de 15 ppm la velocidad de emigración de éste no depende de su concentración, pero cuando la concentración del plomo baja hasta alrededor de 2 ppm o menos su velocidad de emigración es lenta. Esto dificulta la separación de plomo y cadmio en estos niveles de concentración, puesto que mientras el plomo disminuye su velocidad de emigración el cadmio la incrementa, teniéndose porcentajes de recuperación más o menos similares para cada uno.

### 3.10.6. MODELO TEÓRICO DE TRANSPORTE A TRAVÉS DE UNA MLS.

El plomo reacciona con el acarreador de acuerdo con el siguiente equilibrio.



Donde p representa el número de solvatación de la especie extraída por otras moléculas del extractante.

De la ecuación (3.11), se deduce que:

$$K_{eq} = \frac{[\overline{\text{PbR}_2(\text{HR})}_p]_{if} [\text{H}^+]_{if}^2}{[\text{Pb}^{2+}]_{if} [\overline{(\text{HR})}_2]_{if}^{(p+2)/2}} = \frac{k_{mn}}{k_{-mn}} \quad \dots\dots\dots(3.12)$$

Donde "if", significa intercara membrana-disolución de alimentación.

Las siguientes ecuaciones describen el flujo en la disolución de alimentación ( $J_a$ ), el flujo interfacial de reacción ( $J_b$ ) y el flujo de especies a través de la membrana ( $J_o$ ) [53].

$$J_a = \frac{Da}{da} ([\text{Pb(II)}] - [\text{Pb(II)}]_{if}) \quad \dots\dots\dots(3.13)$$

$$J_b = \sum k_{mn} [\text{Pb(II)}]_{if} \overline{(\text{HR})}_2^{(p+2)/2}_{if} - \sum k_{-mn} \overline{\text{PbR}_2(\text{HR})}_p_{if} [\text{H}^+]_{if}^2 \quad \dots\dots\dots(3.14)$$

$$J_o = \sum ((D_{o,mn} \varepsilon/d_o) (\overline{\text{PbR}_2(\text{HR})}_p]_{if} - \overline{\text{PbR}_2(\text{HR})}_p]_{is})) \quad \dots\dots\dots(3.15)$$

Donde "is", significa intercara membrana-disolución de recuperación.

La solución del sistema de ecuaciones para obtener el flujo total, se puede obtener haciendo las siguientes aproximaciones:

-Una sola especie participa en el proceso de transporte de Pb(II).

-Se alcanza un estado estacionario en el que,  $J_a = J_b = J_o = J_{mn}$ , donde  $J_{mn}$ , es el flujo total en las condiciones dadas.

-La  $[PbR_2(HR)_p]_{is}$  es aproximadamente cero por que el valor del cociente de distribución es mucho menor de uno a éstas condiciones de pH y pL; es decir, la ecuación (3.11) se encuentra desplazada a la izquierda.

Con estas aproximaciones las ecuaciones (3.14) y (3.15) se transforman en:

$$J_b = k_{mn}[Pb(II)]_{if} \frac{\overline{[(HR)_2]_{if}^{(p+2)/2}}}{\overline{[PbR_2(HR)_p]_{if}}} [H^+]_{if}^2 \quad \dots\dots\dots(3.16)$$

$$J_o = ((D_{o,mn} \epsilon / l_o) (\overline{[PbR_2(HR)_p]_{if}} - \overline{[PbR_2(HR)_p]_{is}})) \quad \dots\dots\dots(3.17)$$

Empleando las ecuaciones (3.13), (3.16) y (3.17), se obtiene:

$$J_{mn} = \frac{k_{mn}[Pb(II)]_{if} \overline{[(HR)_2]_{if}^{(p+2)/2}}}{1 + (l_w/D_w)K_{eq} \overline{[(HR)_2]_{if}^{(p+2)/2}} + k_{-mn} l_o [H^+]_{if}^2 / (D_{o,mn} \epsilon)} \quad \dots\dots\dots(3.18)$$

Dividiendo el numerador y el denominador de la ecuación (3.18) por  $K_{-mn}$ , e introduciendo la ecuación (3.12), se obtiene:

$$J_{mn} = \frac{K_{eq} [Pb(II)]_{if} \overline{[(HR)_2]_{if}^{(p+2)/2}}}{1/k_{-mn} + (l_w/D_w)K_{eq} \overline{[(HR)_2]_{if}^{(p+2)/2}} + l_o [H^+]_{if}^2 / (D_{o,mn} \epsilon)} \quad \dots\dots\dots(3.19)$$

$$\text{Donde: } \Delta_w = l_w/D_w \quad \dots\dots\dots(3.20)$$

$$\Delta_{o,mn} = l_o / D_{o,mn} \epsilon \quad \dots\dots\dots(3.21)$$

El cociente de distribución asociado con el reparto de una sola especie de Pb(II) en fase orgánica queda definido por:

$$D = \frac{\overline{[PbR_2(HR)_p]_{if}}}{[Pb(II)]_{if}} = K_{eq} \frac{\overline{[(HR)_2]_{if}^{(p+2)/2}}}{[H^+]_{if}^2} \quad \dots\dots\dots(3.22)$$

Entonces la expresión para el flujo es:

$$J_{mn} = \frac{D [Pb(II)]_f}{1/K_{mn} [H^+]_{if}^2 + \Delta_w D + \Delta_{o,mn}} \dots\dots\dots(3.23)$$

Dado que en las condiciones experimentales la especie predominante para el acarreador es la forma dimérica se cumple que:

$$[(HR)_2]_{\Gamma} = [(HR)_2]_{if} + (p+2)/2 [PbR_2 (HR)_p]_{if} \dots\dots\dots(3.24)$$

La fracción de concentración libre de acarreador es:

$$\Phi = \frac{[(HR)_2]_{\Gamma}}{[(HR)_2]_{\Gamma}} = \frac{1}{1 + (p+2)/2 [(HR)_2]_{if}^{(p+2)/2-1} K_{eq} [Pb(II)]_{if} [H^+]_{if}^2} \dots\dots\dots(3.25)$$

Sustituyendo la ecuación (3.25), en la (3.22):

$$D = \frac{[PbR_2(HR)_p]_{if}}{[Pb(II)]_{if}} = K_{eq} [(HR)_2]_{\Gamma}^{(p+2)/2} [H^+]_{if}^{-2} \Phi \dots\dots\dots(3.26)$$

Con esta última ecuación, la (3.23) se transforma en:

$$J_{mn} = \frac{K_{eq} [Pb(II)]_{if} [(HR)_2]_{\Gamma}^{(p+2)/2} [H^+]_{if}^{-2} \Phi}{1/k_{-mn} [H^+]_{if}^2 + \Delta_w K_{eq} [(HR)_2]_{\Gamma}^{(p+2)/2} [H^+]_{if}^{-2} \Phi + \Delta_{o,mn}} \dots\dots\dots(3.27)$$

La permeabilidad está definida por [14]:

$$P = \frac{J_{mn}}{[Pb(II)]_{if}} = \frac{K_{eq} [(HR)_2]_{\Gamma}^{(p+2)/2} [H^+]_{if}^{-2} \Phi}{1/k_{-mn} [H^+]_{if}^2 + \Delta_w K_{eq} [(HR)_2]_{\Gamma}^{(p+2)/2} [H^+]_{if}^{-2} \Phi + \Delta_{o,mn}} \dots\dots\dots(3.28)$$

La ecuación de flujo volumétrico se expresa como:

$$J = \frac{-V d[Pb(II)]}{A dt} \dots\dots\dots(3.29)$$

Combinando las ecuaciones (3.28) y (3.29) e integrando para las siguientes condiciones de frontera: la concentración de  $[Pb(II)]$  es suficientemente baja, por tanto  $\phi$  es aproximadamente uno,  $[Pb(II)] = [Pb(II)]_0$ , cuando  $t=0$ , y  $[Pb(II)] = [Pb(II)]_t$ , cuando  $t=t$ .

Obtenemos finalmente:

$$\ln \left( \frac{[Pb(II)]}{[Pb(II)]_0} \right) = - (AV) (P)(t) \dots\dots\dots(3.30)$$

En la ecuación (3.30)  $P$  es la permeabilidad de la membrana por un soluto dado y puede evaluarse experimentalmente, pues si se grafica  $\ln ([Pb(II)]/[Pb(II)]_0)$  en función del tiempo se obtiene una recta cuya pendiente es igual a  $- (AV) (P)$ , como se muestra en la figura (3.16). Sabemos que el área efectiva de membrana,  $A$ , es  $6.81 \text{ cm}^2$ , y el volumen,  $V$ , de disolución de alimentación empleado fue  $200 \text{ cm}^3$ .

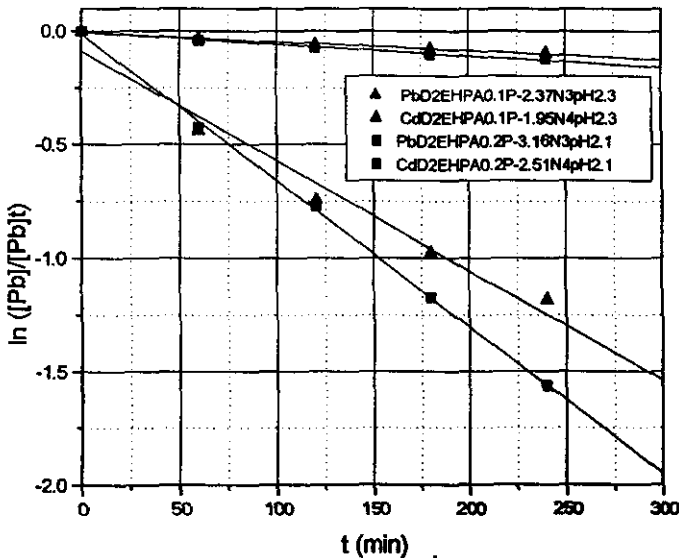


Figura 3.16. Permeabilidades (cm/s) obtenidas a partir de una mezcla de  $Pb^{II} 1 \times 10^{-4} \text{ M}$  y  $Cd^{II} 1 \times 10^{-4} \text{ M}$  en función del tiempo. Medio: cloruros 0.1M. Para el mismo símbolo los puntos superiores indican cadmio y los inferiores plomo.



La figura (3.16) presenta las mejores condiciones de separación del plomo y cadmio. Los factores de separación calculados mediante la ecuación (3.9) son 12.60 y 12.15, para los sistemas marcados con cuadros y triángulos, respectivamente.

### 3.11. CONCLUSIONES.

- De acuerdo con los datos obtenidos mediante MLS, se puede decir que se ha logrado en parte, el objetivo de separar el plomo y el cadmio hasta niveles aceptables; sin embargo, para tres extracciones el rendimiento final de plomo (53%) es pobre, pero es posible lograr que la cantidad de cadmio que queda en la disolución de recuperación sea mínima, menos de una ppm. La disolución de alimentación que queda al final de cada etapa de recuperación contiene cadmio con un 20% de plomo aproximadamente.
- A pesar de tener un regulador de pH en la disolución de alimentación se tienen variaciones importantes de pH, que hay que ajustar agregando una solución básica (NaOH), pues el pH disminuye. Esto debido a que el regulador de pH no puede agregarse en muy altas concentraciones porque formaría complejos importantes con los metales, lo cual alteraría al sistema en estudio. Existen reguladores de pH menos complejantes pero son muy caros e incrementarían el costo de la extracción
- En la solución de recuperación el pH permanece constante durante el experimento.
- La MLS plana es inestable (indicada por las fuertes variaciones de pH) por lo cual con el paso del tiempo la velocidad de emigración de las especies disminuye. Por tanto, es difícil alcanzar el 100% de extracción, porque los tiempos de recuperación se hacen muy grandes.
- Debido a estos problemas que se presentaron en MLS planas, en los experimentos siguientes se trabajó con un equipo de extracción que utiliza fibras huecas, en donde se efectúa un tipo de extracción denominada no dispersiva y que es un sistema que presenta mayor estabilidad.

**CAPÍTULO IV**  
**EXTRACCIÓN MEDIANTE FIBRAS HUECAS**

#### **IV. EXTRACCIÓN MEDIANTE FIBRAS HUECAS (HFMLS).**

##### **4.1. FIBRA HUECA IMPREGNADA.**

Existe el tipo de fibra hueca en la cual la disolución orgánica del acarreador se absorbe en los microporos de las paredes del soporte polimérico, que tiene la forma de un tubo pequeño. La disolución de alimentación circula por el interior de la fibra hueca y la disolución de recuperación por el exterior de la fibra, en el lado de la coraza. En la mayoría de los experimentos se opera un módulo simple de fibra hueca en el modo de recirculación continua. Las disoluciones de alimentación y recuperación siempre fluyen en régimen laminar. Cuando se cumplen estas condiciones la fibra hueca de radio  $R$  y longitud  $L$  funciona como una membrana plana (MLS), de área  $2\pi RL$  en contacto con una solución acuosa de volumen igual al volumen total de la solución recirculada [56].

La forma de la fibra es importante, las fibras huecas cilíndricas parecen tener la forma más conveniente para membranas soportadas a ser utilizadas para propósitos prácticos. Se han utilizado módulos de fibras huecas, por ejemplo, para remover actínidos de desechos nucleares.

Se han realizado experimentos para determinar la estabilidad de una fibra hueca, los resultados demostraron que durante dos meses de operación el flujo promedio descendió un 20% de su valor inicial [56].

##### **4.2. FIBRA HUECA NO IMPREGNADA (EXTRACCIÓN NO DISPERSIVA).**

Se ha introducido una nueva técnica sin dispersión basada en extracción con disolventes mediante membranas microporosas. Esta técnica no sólo vence las limitaciones de extracción con solventes convencional, sino que también proporciona una gran superficie de contacto. En este diseño los microporos de una membrana hidrofóbica está en contacto con una fase orgánica que moja la membrana. En el otro lado de la membrana está una fase acuosa que no la moja, a una presión más alta que la fase orgánica, pero más baja que la presión necesaria para que la fase acuosa desplace a la orgánica en los poros de la membrana. Este proceso puede resultar con bajas razones de transferencia de

masa si la resistencia en la membrana es significativa. Aún cuando el coeficiente de transferencia de masa en fibras normalmente no es alto, el producto de su gran superficie por el coeficiente de transferencia de masa es a menudo de 10 a 50 veces más grande que en las torres de extracción convencional. En esta técnica la membrana líquida se mantiene en movimiento [58].

Supongamos que una solución acuosa está en contacto con la superficie de una membrana hidrofílica microporosa, por ejemplo, una membrana de celulosa. La solución espontáneamente mojará la membrana, llenará los poros y aparecerá en el otro lado de la membrana. Si hay un disolvente o disolución orgánica en el otro lado de la membrana a una alta presión se formará una intercara orgánica-acuosa que quedará inmovilizada en la desembocadura de los poros del lado orgánico de la membrana, la fase acuosa no se dispersará en la fase orgánica y viceversa. Mediante la intercara formada en la desembocadura de los poros se pueden efectuar los procesos de extracción y reextracción del soluto. Cuando la fibra hueca es hidrofóbica (de polipropileno) será mojada espontáneamente por la fase orgánica y en este caso la condición para inmovilizar la intercara acuosa-orgánica en los poros de la membrana es que la presión de la fase acuosa debe ser igual o mayor a la presión de la fase orgánica [58]. En la figura (4.1), se muestra los esquemas de una membrana hidrofóbica y una hidrofílica.

La intercara de un sistema líquido-líquido inmiscible permanecerá inmovilizada en la desembocadura de los poros de la membrana hasta que se alcance una diferencia de presión  $\Delta p_{cr}$ , conocida como "presión de avance". Una vez que este valor límite se exceda cualquiera de las fases de la membrana avanzará hacia la otra, dependiendo de cual sea la fase que se encuentra a alta presión.

La membrana sirve para inmovilizar la intercara bajo condiciones apropiadas de diferencias de presión entre las fases. La extracción se realiza sin necesidad de mezclado de las fases. Los sistemas con alta tendencia a emulsificar pueden manejarse sin que emulsifiquen [58].

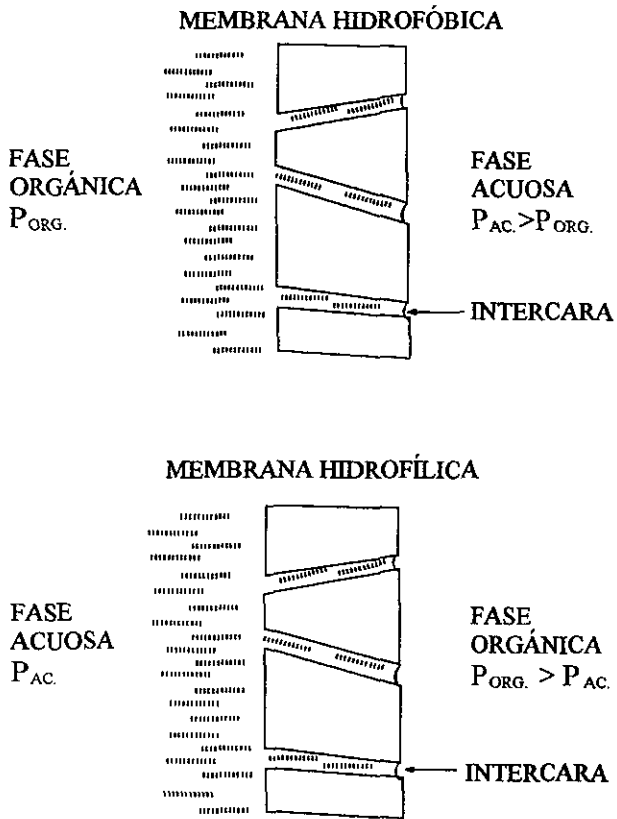


Figura 4.1. Esquema de una membrana hidrofóbica y una hidrofílica.

Un módulo de membranas de fibras huecas es similar a un pequeño intercambiador de calor de tubo y coraza, pero con fibras huecas microporosas reemplazando los tubos. Normalmente la disolución de alimentación que contiene el soluto de interés fluye por el interior de la fibra y el extractante fluye por el exterior en el lado de la coraza [70].

En el proceso de extracción con membranas desarrollado por Ho et al. y Kim, la disolución orgánica que contiene el extractante circula entre dos módulos de fibras huecas, uno para la extracción y otro para la recuperación [56].

En la extracción con fibras huecas las fases están separadas macroscópicamente, así las razones de gasto volumétrico específicas pueden variarse independientemente en un amplio intervalo [65].

Recientemente, un módulo llamado de flujo cruzado hecho de fibras huecas está disponible comercialmente, este diseño promete mejores características de transferencia de masa [65].

#### 4.3. EFECTO DE LA PRESIÓN.

Está bien establecido (Kianni, 1984; Kim, 1984; Daiminger, 1995) que para mantener la intercara dentro de los poros de una membrana hidrofóbica es necesario aplicar una alta presión local en la fase acuosa. Por ejemplo, para el D2EHPA disuelto en isodecano [65] se encontró que para una  $\Delta p > 4.0$  bar, la fase acuosa avanza hacia la orgánica, mientras que para una  $\Delta p < 0.2$  bar, conduce a la contaminación de la fase acuosa por la fase orgánica. Este intervalo de condiciones de operación está determinado principalmente por el valor de la tensión interfacial que depende de la concentración del extractante [65].

Si los microporos de la membrana pueden modelarse como una colección de poros cilíndricos paralelos de radio  $r_p$  (parámetro proporcionado por el fabricante) entonces la presión  $\Delta p_{cr}$  está relacionada con otras variables por la ecuación (4.1) de Laplace [58].

$$\Delta p_{cr} = 2 \gamma_{wo} \cos \theta_c / r_p \dots\dots\dots(4.1)$$

Donde  $\gamma_{wo}$  es la tensión interfacial entre el sistema acuoso-orgánico y  $\theta_c$ , es el ángulo de contacto entre la pared del poro y la interface líquido-líquido.

En este trabajo  $\Delta p_{cr}$  se calculó experimentalmente (ver sección 4.9.1).

Un valor alto de  $\Delta p_{cr}$  se alcanza cuando la tensión interfacial es alta y el tamaño de poro de la membrana es pequeño. Para prevenir deformaciones substanciales en las paredes de la fibra y las dimensiones de los poros, las fibras deben ser resistentes. Las fibras huecas hidrofóbicas comunes de polipropileno

tienen tamaño de poro alrededor de  $0.03 \mu\text{m}$ . Las fibras se colapsan a presiones considerablemente altas, alrededor de 300 a 400 psi [39].

#### 4.3.1. MÉTODO DEL PUNTO DE BURBUJA PARA DETERMINAR EL TAMAÑO DE PORO DE UNA MEMBRANA.

El método del punto de burbuja proporciona una medición simple de las características del tamaño máximo de poro en una membrana. El método mide esencialmente la presión necesaria para soplar aire a través de los poros de una membrana, los cuales se encuentran llenos con un líquido. La parte superior de una membrana se pone en contacto con un líquido (por ejemplo, agua) que llena totalmente los poros de la membrana. Por debajo de la membrana se coloca aire y como la presión del aire se incrementa gradualmente, a una presión dada, burbujas de aire penetrarán en los poros de la membrana. Una burbuja de aire pasará a través del poro cuando su radio sea igual al del poro. En este tipo de mediciones se logra un ángulo de contacto de cero grados ( $\cos 0^\circ = 1$ ). Las burbujas penetrarán primero en los poros grandes y como se conoce la presión, el radio de poro se puede calcular con la ecuación (4.1).

Como la tensión superficial del sistema agua-aire es relativamente alta  $72.3 \text{ dinas/cm}$ , si la membrana tiene poros pequeños es necesario aplicar altas presiones. Sin embargo el agua se puede reemplazar por otros líquidos. La ecuación (4.1) sugiere que el método es independiente del tipo de líquido usado, pero en la práctica, si se usan diferentes líquidos, por ejemplo agua, metanol, etanol, n-propanol, se obtienen valores diferentes para el radio de poro de una membrana. Esto probablemente se debe a efectos de mojado y por esta razón se usa isopropanol como líquido estándar. Otros factores que influyen en la medición son la velocidad a la cual la presión se incrementa y la longitud del poro.

En la tabla (4.1) se proporcionan algunos datos calculados con la ecuación (4.1) usando el sistema agua-aire, la tabla también proporciona una indicación de las presiones requeridas para un radio de poro dado.



**TABLA 4.1.** Relación entre la presión y el tamaño de poro cuando se utiliza agua como líquido para el mojado de la membrana.

Radio de poro ( $\mu\text{m}$ )	Presión (bar)
10	0.14
1.0	1.40
0.1	14.5
0.001	145

#### 4.4. TRANSFERENCIA DE MASA.

El cociente de distribución del soluto  $D_i$ , está dado por la ecuación (4.2).

$$D_i = C_{Tio} / C_{Tiw} \dots\dots\dots(4.2)$$

Donde  $C_{Tio}$  es la concentración total de la especie  $i$  en la fase orgánica y  $C_{Tiw}$  es la concentración total de la especie  $i$  en la fase acuosa.

La condición  $D_i \gg 1$  implica que el soluto prefiere principalmente a la fase orgánica y la transferencia de masa estará controlada por la fase acuosa. Para un sistema donde  $D_i \ll 1$ , el soluto tiene preferencia por la fase acuosa y la resistencia a la transferencia de masa en la fase orgánica controlará el proceso. Para  $D_i \gg 1$  los sistemas con membranas hidrofóbicas dan como resultado resistencias despreciables en la membrana, así como para  $D_i \ll 1$ , los sistemas con membranas hidrofílicas proporcionan resistencias despreciables en la membrana (Prasad y Sirkar 1985 a y b). Supongamos que en el módulo de extracción las condiciones son tales que  $D_i \gg 1$ , favoreciendo la extracción hacia el solvente orgánico desde la alimentación acuosa, por tanto se debe utilizar un módulo con fibra hidrofóbica para esta etapa. Las condiciones de reextracción deben ser tales que  $D_i \ll 1$ , favoreciendo la reextracción del soluto a la fase acuosa desde la fase orgánica, por lo que se sugiere el uso de un módulo de fibra hidrofílica [58].

#### 4.5. VENTAJAS DE LA EXTRACCIÓN CON FIBRAS HUECAS.

Las fibras huecas tienen una gran área interfacial por unidad de volumen del extractante, las fases acuosa y orgánica no se mezclan directamente, no se requiere diferencias de densidad entre las fases, no tienen problemas de inundación o de carga [56].

Para llevar a cabo varias transferencias de masa en un espacio pequeño se puede emplear un módulo de pasos múltiples [70].

Los módulos de fibras huecas pueden tener densidades de empaque tan altas como de  $1000 \text{ m}^2/\text{m}^3$ , mientras que las membranas planas sólo tienen cerca de  $500 \text{ m}^2/\text{m}^3$  [56].

#### 4.6. EXPERIENCIAS EN EXTRACCIÓN CON FIBRAS HUECAS.

Desde los años 60, los módulos de fibras huecas se han empleado extensamente en muchos campos de separación, tales como desalinización de aguas saladas por ósmosis inversa, riñones artificiales, separación de gases, etc. En años recientes se han propuesto aplicaciones de módulos de fibras huecas, bastante atractivas, para procesos hidrometalúrgicos; por ejemplo, recuperación de uranio, cobre, zinc, compuestos diluidos en efluentes de aguas de desecho, tales como el fenol [57] y separación de gases [2].

Recientemente Sengupta et al. [57], propusieron un diseño de fibras huecas para la separación de fenol y también de ácido acético de disoluciones acuosas.

Se han hecho estudios para separar zinc de disoluciones acuosas que contienen cobre y zinc, el diseño constaba de un solo módulo que contenía  $n$  fibras huecas para la extracción y  $m$  fibras para la recuperación. Las fibras eran de politetra-fluoroetileno [56].

Se han empleado fibras huecas microporosas Celgard (hechas de polipropileno) para extracción de fermentos, donde el alcohol se extrae del licor fermentado usando como extractante dibutilftalato [70].

Se han efectuado diversos trabajos de exploración de esta técnica para la extracción de compuestos orgánicos, bioproductos e iones metálicos [65].

Los experimentos realizados con el diseño de flujo cruzado han demostrado que a partir de una concentración inicial de zinc de 1000 ppm se puede recuperar el 98% del metal en un solo paso para una razón de flujo volumétrico pequeño (por ejemplo, con un tiempo de residencia de fase acuosa de 13 minutos) [65].

También se han utilizado en la recuperación de Cr(VI), de una disolución diluida de  $K_2Cr_2O_7$  en  $H_2SO_4$ , usando como extractante tri-n-octilamina disuelta en xileno. El Cr(VI) fue concentrado en una disolución alcalina en el lado de la recuperación.

La disolución de alimentación se llevó hasta niveles de 0.5 ppm partiendo de una disolución inicial de 100 ppm de Cr(VI). Empleando la misma membrana líquida, fue posible abatir los niveles de Hg(II) en una disolución desde 200 hasta 0.004 ppm [3].

#### 4.7. MODELO MATEMÁTICO PARA CALCULAR EL FLUJO EN FIBRAS HUECAS.

Cuando la membrana microporosa tiene la forma de una fibra hueca las áreas interfaciales en los dos lados de la fibra son diferentes. Además, por el interior del tubo puede circular la fase acuosa o la orgánica. El coeficiente de transferencia de masa global puede definirse en base al área superficial calculada usando el diámetro interno o el externo. Para calcular el coeficiente de transferencia de masa global el área interfacial debe calcularse con base en el diámetro donde se localiza la intercara acuosa-orgánica [58].

En la separación mediante fibras huecas es necesario considerar tres tipos de resistencia a la transferencia de masa, éstas se deben a: la membrana líquida, la capa límite y los poros de la fibra. Como el límite de la membrana líquida no está bien definida se utiliza el concepto de un espesor de membrana efectivo,  $l_e$  (incluido en la ecuación 4.32) que se define como una película de

líquido hipotética que exhibe la misma resistencia a la transferencia de masa que una membrana líquida contenida para la misma área de transferencia de masa. Para determinar  $l_e$ , en un paquete de fibras se aplica un método geométrico basado en el cálculo del diámetro equivalente,  $d_e$ , de un círculo que contiene la membrana líquida y que se localiza alrededor de cualquier fibra de diámetro externo  $d_{fo}$  [58].

$$l_e = 1/2(d_e - d_{fo}) \dots\dots\dots(4.3)$$

$$d_e = [8(t_p^2/\pi) - d_{fo}^2]^{1/2} \dots\dots\dots(4.4)$$

$$t_p = \frac{d_b - d_{fo}}{4(N_T' + N_T'')} \{ \pi + [\pi^2 + 4\pi(N_T' + N_T'')]^{1/2} \} \dots\dots\dots(4.5)$$

Donde  $t_p$  es la distancia entre dos centros de dos fibras adyacentes en un paquete,  $d_b$  es el diámetro de un paquete de fibras y  $N_T'$ ,  $N_T''$  es el número total de fibras en la extracción y en la recuperación respectivamente.

#### 4.7.1. TRANSPORTE DE MASA EN PERMEACIÓN SIMPLE.

A continuación se proporciona el análisis de transporte de masa para una membrana líquida contenida en fibras huecas (HFCLM), para permeación simple, sin reacción química, cuando se quiere separar un soluto desde una disolución de alimentación a una de recuperación, las cuales circulan por el interior de las fibras huecas. Se consideran dos casos generales [58]:

##### CASO I.

La membrana líquida contenida no penetra los poros de las paredes de la fibra hueca. Esto incluye las siguientes situaciones:

- a). Fibras hidrofílicas con alimentación y recuperación acuosa en los poros de la fibra.
- b). Fibras hidrofóbicas con alimentación y recuperación orgánica en los poros de la fibra.

##### CASO II.

La membrana líquida contenida penetra los poros de las paredes de la fibra hueca. Esto incluye las siguientes situaciones:

- a). Fibras hidrofóbicas con alimentación y recuperación acuosa, y fase orgánica presente en los poros de la fibra.
- b). Fibras hidrofílicas con alimentación y recuperación orgánica y fase acuosa en los poros de la fibra.

Cada uno de estos casos puede considerarse como resistencias en serie. El inverso de la resistencia a la transferencia de masa global es la suma del inverso de cinco resistencias individuales, estas son:

- Resistencia en la película de alimentación.
- Resistencia por la fibra en la alimentación (extracción).
- Resistencia por la membrana líquida contenida (fase orgánica).
- Resistencia en la película de recuperación.
- Resistencia por la fibra en la recuperación (re-extracción)

Cada uno de estos términos está asociado con un coeficiente de transferencia de masa. La resistencia a la transferencia de masa global está asociada con el coeficiente de transferencia de masa global,  $K$ .

Consideremos el caso IIa, con fibras hidrofóbicas con alimentación y recuperación acuosa circulando en el interior de las fibras. La razón total de transferencia de soluto,  $i$ , por unidad de longitud del equipo,  $R_T$ , es descrito por la siguiente ecuación [58].

$$R_T = Q'_w dC'_{iwb}/dL = K_w(\pi d'_{ii} N'_T C'_{iwb} - \pi d''_{ii} N''_T C''_{iwb}) \dots\dots\dots(4.6)$$

$K_w$  es el coeficiente de transferencia total, basado en las concentraciones totales de las dos fases acuosas. Esta forma de la ecuación de transferencia de masa es usada con valores diferentes de área de transferencia de membrana en la alimentación y en la recuperación. Cuando las dos áreas son iguales la forma de la ecuación (4.6) tendrá como fuerza conductora solo la diferencia de concentraciones ( $C'_{iwb} - C''_{iwb}$ ). La razón de transferencia de soluto,  $R_T$ , puede relacionarse con el coeficiente de transferencia de masa individual,  $k$ , por las siguientes relaciones:

$$R_T = k'_w \pi d'_{ii} N'_T (C'_{iwb} - C''_{iwb}) \dots\dots\dots(4.7)$$

$$R_T = k''_w \pi d''_{ii} N''_T (C'_{iwb} - C''_{iwb}) \dots\dots\dots(4.8)$$

$$R_T = k_{mo} (\pi d'_{to} N_T C'_{im} - \pi d''_{to} N_T C''_{im}) \dots\dots\dots(4.9)$$

$$R_T = k''_{so} \pi d''_{tim} N_T (C''_{im} - C''_{io}) \dots\dots\dots(4.10)$$

$$R_T = k''_w \pi d''_{ti} N_T (C''_{iw} - C''_{iwb}) \dots\dots\dots(4.11)$$

$$d_{tim} = d_{to} - d_{ti} / \ln (d_{to}/d_{ti}) \dots\dots\dots(4.12)$$

La concentración de soluto en las dos fases y en las dos intercaras, están relacionadas por:

$$D'_i = C'_{io}/C'_{iw} \quad \text{y} \quad D''_i = C''_{io}/C''_{iw} \dots\dots\dots(4.13)$$

Usando las ecuaciones (4.6 a 4.13), se obtiene la relación general entre  $K_w$  y los coeficientes individuales para una fibra hidrofóbica con alimentación y recuperación acuosa circulando por el interior de las fibras huecas.

$$1/(K_w d'_{ti}) + (\pi/R_T) \{ [1 - D'_i d''_{to}/(D'_i d'_{to})] N_T C''_{im}/D'_i - (1 - d''_{ti}/d'_{ti}) N_T C''_{iwb} \} \\ = 1/k'_w d'_{ti} + 1/k'_{so} d'_{tim} D'_i + 1/k_{mo} d'_{to} D'_i + 1/k''_{so} d''_{tim} D''_i + 1/k''_w d''_w \dots\dots\dots(4.14)$$

Bajo las siguientes condiciones:

$$d'_{to} = d''_{to} = d_{to} ; \quad d'_{ti} = d''_{ti} = d_{ti} ; \quad d'_{tim} = d''_{tim} = d_{tim} ; \quad D'_i = D''_i = D_i$$

La ecuación (4.14) se simplifica a [58]:

$$1/K_w = (1/k'_w + 1/k''_w) + [d_{ti}/(d_{tim} D_i)] (1/k'_{so} + 1/k''_{so}) + [d_{to}/(d_{to} D_i)] (1/k_{mo}) \dots\dots(4.15)$$

resistencia total	película de alimentación y recuperación	fibra en alimentación y recuperación	membrana líquida contenida, (MLC)
-------------------	---	--------------------------------------	-----------------------------------

Cuando las disoluciones de alimentación y recuperación circulan por el lado de la coraza la ecuación es [51]:

$$1/K_w = (1/k'_w + 1/k''_w) + [d_{to}/(d_{tim} D_i)] (1/k'_{so} + 1/k''_{so}) + [d_{to}/(d_{ti} D_i)] (1/k_{mo}) \dots\dots(4.16)$$

$$k_{mo} = D_{io}/l_e \dots\dots\dots(4.17)$$

$$k'_{so} = 2 D_{io} \varepsilon'_m / [\tau'_m (d'_{to} - d'_{ti})] \dots\dots\dots(4.18)$$

$$k''_{so} = 2 D_{io} \varepsilon''_m / [\tau''_m (d''_{to} - d''_{ti})] \dots\dots\dots(4.19)$$

$$D_{io} = P/D \dots\dots\dots(4.20)$$

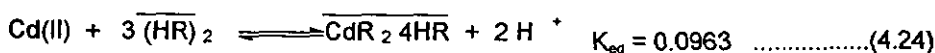
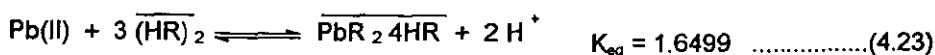
$$P = mV/A \dots\dots\dots(4.21)$$

$$\tau = (2 - \varepsilon) / \varepsilon \dots\dots\dots(4.22)$$

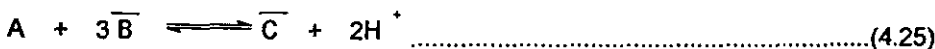
#### 4.7.2. TRANSPORTE DE MASA CON REACCIÓN QUÍMICA.

Las tres clases de mecanismos de permeación en membranas líquidas son: permeación simple, transporte facilitado y transporte acoplado. Los dos últimos están basados en una complejación química reversible. Las especies a ser transportadas a través de la membrana pueden o no existir como especies libres en la membrana líquida. Para disoluciones de alimentación y recuperación acuosas y membranas líquidas orgánicas pueden existir en la membrana iones metálicos o iones conteniendo un metal, solo como un complejo formado en la intercara acuosa-orgánica mediante una reacción interfacial. El complejo difunde a través de la membrana [58].

Las reacciones interfaciales de complejación del plomo (II) y cadmio (II) por el D2EHPA son:



La forma general de las ecuaciones (4.23) y (4.24) es:



$$K_{\text{eq}} = \frac{[\overline{\text{C}}][\text{H}^+]^2}{[\text{A}][\overline{\text{B}}]^3} \quad \dots\dots\dots(4.26)$$

Si se asume que son iguales los coeficientes de difusión de B y C en la membrana [7], se cumple que:

$$C_{\text{Bo}} + 3C_{\text{Co}} = C_{\text{BT}} \quad \dots\dots\dots(4.27)$$

Donde  $C_{\text{BT}}$  es la concentración total de D2EHPA como dímero ( $[\text{D2EHPA}] / 2$ ).

En la intercara de alimentación la constante de equilibrio de la reacción interfacial es [58]:

$$K_{\text{eq}} = C'_{\text{Co}} C'_{\text{Hw}}{}^2 / (C'_{\text{Aw}} C'_{\text{Bo}}{}^3) \quad \dots\dots\dots(4.28)$$

Y para la intercara de recuperación:

$$K_{\text{eq}} = C''_{\text{Co}} C''_{\text{Hw}}{}^2 / (C''_{\text{Aw}} C''_{\text{Bo}}{}^3) \quad \dots\dots\dots(4.29)$$

El flujo total de la especie A a través de la membrana líquida de espesor  $l$  es :

$$J_{AT} = (D_{Co}/l)(C'_{Co} - C^*_{Co}) \dots\dots\dots(4.30)$$

En cualquier sección de la fibra hueca la especie A difunde a través de la capa límite de la disolución de alimentación, la membrana líquida orgánica en los poros de la fibra en el lado de alimentación, la membrana líquida contenida, la membrana líquida orgánica en los poros de la fibra en el lado de recuperación y la capa límite de la disolución de recuperación. Basu y Sirkar [7], han encontrado que las resistencias en las capas límites de las disoluciones de alimentación y recuperación no influyen en el transporte ácido. La relación (4.16) puede expresarse en términos del coeficiente de transferencia total  $K_o$ , (basado en la fase orgánica), para cualquier especie, como:

$$1/K_o = [d_{to}/(d_{tim})](1/k'_{so} + 1/k^*_{so}) + (d_{to}/d_{ti})(1/k_{mo}) \dots\dots\dots(4.31)$$

Usando las ecuaciones (4.17), (4.18) y (4.19) para la especie C en la ecuación (4.31), se obtiene:

$$1/K_{o,C} = (d_{to}/d_{tim}) \frac{2}{(D_{Co} \epsilon_m / [\tau_m (d_{to} - d_{ti})])} + (d_{to}/d_{ti})(l/D_{Co}) = l_{eff}/D_{Co} \dots\dots\dots(4.32)$$

Entonces la expresión (4.30) puede escribirse como:

$$J_{AT} = K_{o,C}(C'_{Co} - C^*_{Co}) \dots\dots\dots(4.33)$$

Aplicando la ecuación (4.27) a la intercara de alimentación acuosa-orgánica, se obtiene [58]:

$$C'_{Bo} + 3C'_{Co} = C_{BT} \dots\dots\dots(4.34)$$

$$C'_{Co} = (C_{BT} - C'_{Bo})/3 \dots\dots\dots(4.35)$$

Debido a que las resistencias en las capas límites de alimentación y recuperación son despreciables, se cumple que:



$$C'_{Awb} = C'_{Aw} \text{ y } C''_{Awb} = C''_{Aw} \dots\dots\dots(4.36)$$

La ecuación (4.28) puede escribirse:

$$K_{eq} = C'_{Co} (C'_{Hwb})^2 / (C'_{Awb} (C'_{Bo})^3) \dots\dots\dots(4.37)$$

Combinando las ecuaciones (4.35) y (4.37) se obtiene:

$$(C'_{Bo})^3 + (C'_{Hwb})^2 C'_{Bo} / (3C'_{Awb} K_{eq}) - (C'_{Hwb})^2 C_{BT} / (3C'_{Awb} K_{eq}) = 0 \dots\dots\dots(4.38)$$

La solución de esta ecuación (4.38) proporciona  $C'_{Bo}$  y a partir de la ecuación (4.35) se obtiene  $C'_{Co}$ .

Para la intercara disolución orgánica-recuperación se tiene:

$$C''_{Bo} + 3C''_{Co} = C_{BT} \dots\dots\dots(4.39)$$

$$C''_{Co} = (C_{BT} - C''_{Bo})/3 \dots\dots\dots(4.40)$$

$$K_{eq} = C''_{Co} (C''_{Hwb})^2 / (C''_{Awb} (C''_{Bo})^3) \dots\dots\dots(4.41)$$

Combinando las ecuaciones (4.40) y (4.41) se obtiene:

$$(C''_{Bo})^3 + (C''_{Hwb})^2 C''_{Bo} / (3C''_{Awb} K_{eq}) - (C''_{Hwb})^2 C_{BT} / (3C''_{Awb} K_{eq}) = 0 \dots\dots\dots(4.42)$$

La disolución de la ecuación (4.42) proporciona  $C''_{Bo}$ , y a partir de la ecuación (4.40) se obtiene  $C''_{Co}$ .

La resistencia de la fibra contribuye significativamente a la resistencia a la transferencia de masa total. Por lo tanto el uso de fibras con diámetros internos grandes (240  $\mu\text{m}$ ), que tengan alta porosidad y baja tortuosidad incrementa la razón de transferencia de masa [58].

#### 4.8. PARTE EXPERIMENTAL (EXTRACCIÓN NO DISPERSIVA).

La técnica de extracción no dispersiva soluciona la mayoría de los problemas que presenta la extracción convencional líquido-líquido, tales como remezclado, formación de emulsiones, limitaciones por inundación en variaciones independientes de la velocidad de flujo de las fases y requerimientos de diferencias de densidad entre las fases.

Por otra parte, los equipos de contacto no dispersivo tienen las siguientes ventajas:

- a). Presentan gran superficie interfacial sin necesidad de mezclar las fases.
- b). Son muy versátiles, ya que pueden conectarse en serie o en paralelo y además, la longitud, número y diámetro de las fibras, pueden variarse hasta obtener el área interfacial necesaria.
- c). Los flujos pueden variarse en un intervalo amplio sin que existan derrames.
- d). Se pueden tratar disoluciones diluidas.
- e). Se reducen las pérdidas de disolventes.
- f). Su escalamiento es más sencillo porque se conoce el área interfacial.

##### 4.8.1. REACTIVOS.

Son los mencionados en la sección 2.4.1.

##### 4.8.2. DISOLUCIONES UTILIZADAS.

Son las descritas en la sección 3.9.2.

##### 4.8.3. EQUIPOS.

Los experimentos se realizaron en un equipo de extracción no dispersiva, un esquema de este se muestra en la figura (4.2). Se utilizaron cartuchos de fibras huecas XAMPLER™ UFP-5-E-3A y UFP-10-E3A (5000 NMWC y 10000 NMWC respectivamente) de A/G Technology Corporation. El NMWC se define como aquel peso molecular que rechaza la membrana en un 90% (una membrana de 10000 NMWC rechazará el 90% de los solutos que tengan un peso molecular

mayor de 10000). El material es de polisulfona, el cartucho contiene ocho fibras con un diámetro interno de 1mm. El área de membrana es de 70 cm<sup>2</sup>. Otras características de las fibras se proporcionan en la sección 4.9.7. En la figura (4.3) se muestra un esquema de estos cartuchos.

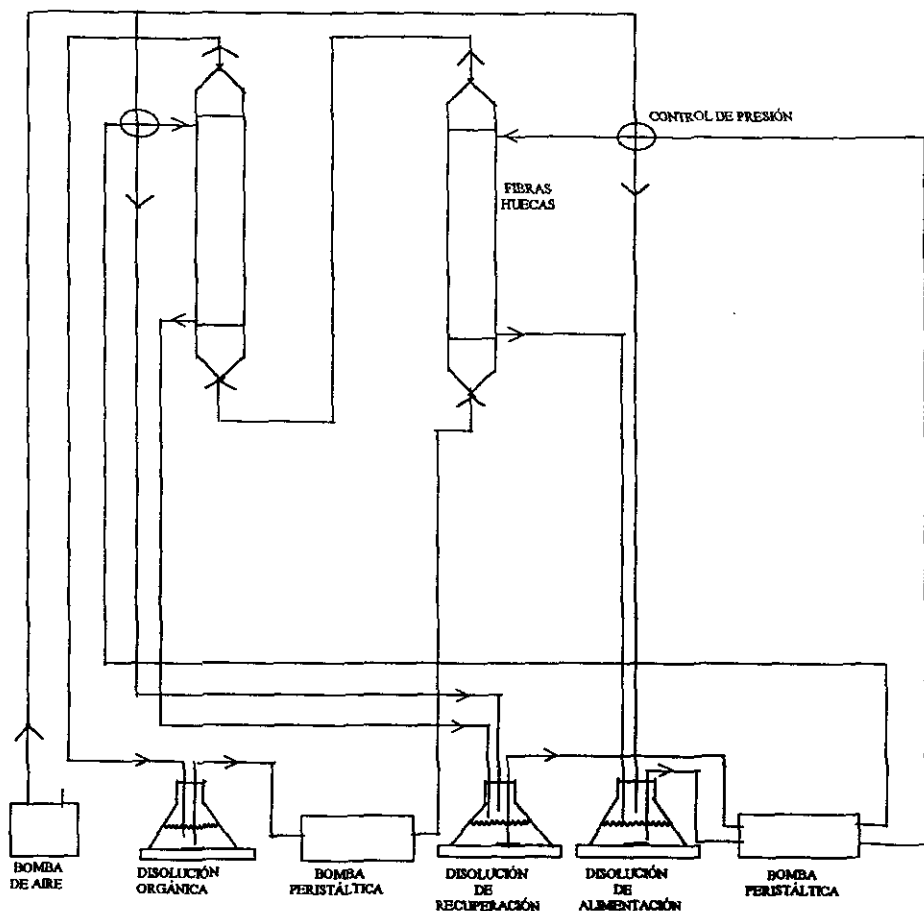


Figura 4.2. Montaje experimental empleado para los experimentos de extracción-reextracción no dispersiva con soporte de membrana.

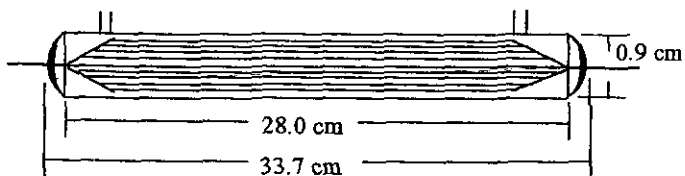


Figura 4.3. Cartucho de fibras huecas.

La presión de aire se aplicó con una bomba de diafragma GAST y para recircular las disoluciones se usaron dos bombas peristálticas MASTERFLEX 7520-10, las disoluciones circulaban a través de mangueras de VITON (1/4" D.I., 5/16" D.E., 1/32" de espesor) de Cole-Palmer Instrument Company. En los contenedores las disoluciones se agitaron constantemente mediante agitadores magnéticos.

Para medir el pH se utilizó un pH-metro marca Metrohm modelo 620, equipado con un electrodo Cole-Palmer. Para la detección de los cationes metálicos se empleó FAAS (espectrofotómetro Perkin-Elmer 3100). Las condiciones empleadas fueron las recomendadas por el fabricante.

#### 4.8.4. DISOLUCIONES DE ALIMENTACIÓN.

Se prepararon disoluciones madres de Pb (II) y Cd (II) de 5000 ppm cada una. Posteriormente, se efectuó la dilución correspondiente ajustando a la fuerza iónica deseada con NaCl. El pH se ajustó con una disolución reguladora.

#### 4.8.5. DISOLUCIONES DE RECUPERACIÓN.

Las disoluciones de recuperación se prepararon con HCl, hasta alcanzar pH 1. Este límite de pH lo impone el material de que está hecha la fibra, pues no se recomienda usarla a pH más bajo.

#### 4.8.6. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

Volúmenes iguales (100 mL) de las fases acuosas y orgánica se colocaron en dos reserborios y se bombearon en contracorriente de manera tal que la fase

orgánica circulara por el interior de las fibras huecas y la fase acuosa por el exterior. Este volumen es suficiente para mantener lleno de disolución el sistema de membranas (que tiene un volumen de 35 mL) a pesar de las muestras que se tomen para el análisis, de manera que el proceso de transferencia de masa en la membrana no sea afectado por la falta de disoluciones en el sistema. Se colocaron dos cartuchos de fibras huecas de tal manera que en uno se realizaba la operación de extracción y en el otro la de reextracción.

Como disolvente orgánico se utilizó el n-heptano (por recomendación del fabricante); en nuestro grupo de trabajo se ha comprobado que la permeabilidad de las especies no es afectada si en lugar de queroseno se utiliza n-heptano.

Los valores de pH de la disolución de alimentación y de recuperación están basados en los resultados obtenidos en extracción con membranas líquidas soportadas (MLS), aunque para los experimentos con fibras se hace un ajuste final de pH. Así mismo la concentración de cloruros 0.1M se seleccionó con base a los experimentos con MLS. La cantidad de metal recuperado se monitoreó tomando alícuotas de 4 mL de la disolución de alimentación y de la de recuperación durante el transcurso del experimento.

#### 4.9. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

##### 4.9.1. EFECTO DE LA PRESIÓN.

Como en esta técnica de extracción es necesario aplicar presión para inmovilizar la intercara acuosa-orgánica de modo que las fases no se mezclen [58], se realizaron experimentos con el propósito de conocer la presión que hay que aplicar al sistema ( $\Delta P_{cr}$ ). La presión del sistema se varió en el intervalo de 2.5 psi arriba de la presión atmosférica hasta la presión atmosférica.

El tipo de fibra hueca utilizada en este trabajo presenta propiedades hidrófobas, es decir, es mojada por la fase orgánica, por lo que se aplicó presión en la fase acuosa para inmovilizar la intercara.

El sistema se mantiene operando durante una hora a una presión, después de esto se apaga y se observan las disoluciones acuosa y orgánica para determinar si alguna de las fases ha pasado hacia la otra.

Los experimentos mostraron que en el intervalo de 1.5-0.5 psi las fases no se mezclan, indicando que la intercara acuosa-orgánica ha sido inmovilizada adecuadamente.

Estas pruebas se realizaron tanto en el cartucho usado para la extracción como en el usado para la reextracción, en ambos casos se obtuvieron los mismos resultados. Por tanto se seleccionó como presión adecuada ( $\Delta P_c$ ) para operar las fibras huecas 0.5 psi, tanto en la extracción como en la reextracción.

#### 4.9.2. INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DEL ACARREADOR.

Para determinar que concentración de D2EHPA debía usarse se realizaron los experimentos correspondientes. Los resultados se muestran en la figura (4.4).

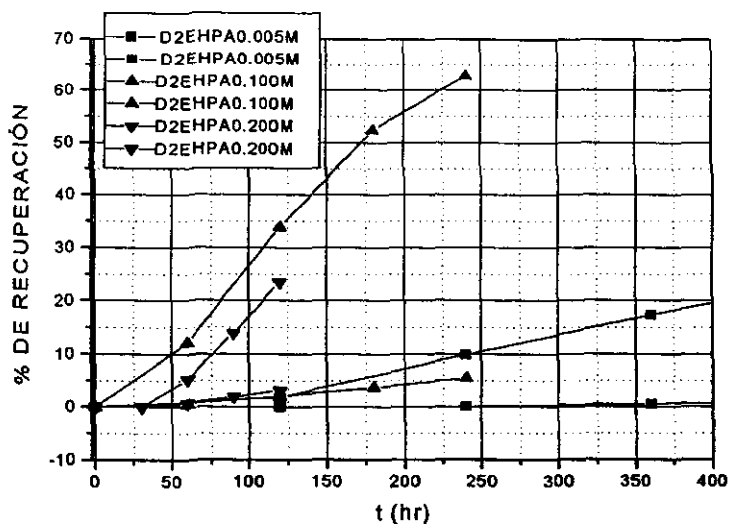


Figura 4.4. Porcentajes de recuperación de una mezcla de  $Pb^{II} 1 \times 10^{-4} M$  y  $Cd^{II} 1 \times 10^{-4} M$  en función del tiempo.  $[D2EHPA]=$ variable, medio: cloruros  $0.1M$ . Disolución de alimentación: pH 2.2. El gasto volumétrico fue de  $40 mL/min$ . Para el mismo símbolo los puntos superiores indican la recuperación de plomo y los inferiores la recuperación de cadmio.

Se observa que para concentraciones de D2EHPA menores de 0.1M la recuperación es muy lenta y para concentraciones mayores no se mejora la velocidad de emigración de los metales ni su separación. Por tanto se seleccionó como concentración adecuada de D2EHPA 0.1M.

#### 4.9.3. INFLUENCIA DEL pH DE LA DISOLUCIÓN DE ALIMENTACIÓN.

De las experiencias con MLS se observó que para una concentración de D2EHPA de 0.1M y una concentración de cloruros de 0.1M la mejor separación se alcanza ajustando a un pH de 2.2 a la disolución de alimentación. Partiendo de estos resultados se realizaron experimentos para determinar el pH más adecuado para la separación mediante fibras huecas. Los resultados se muestran en las figuras (4.5 y 4.6).

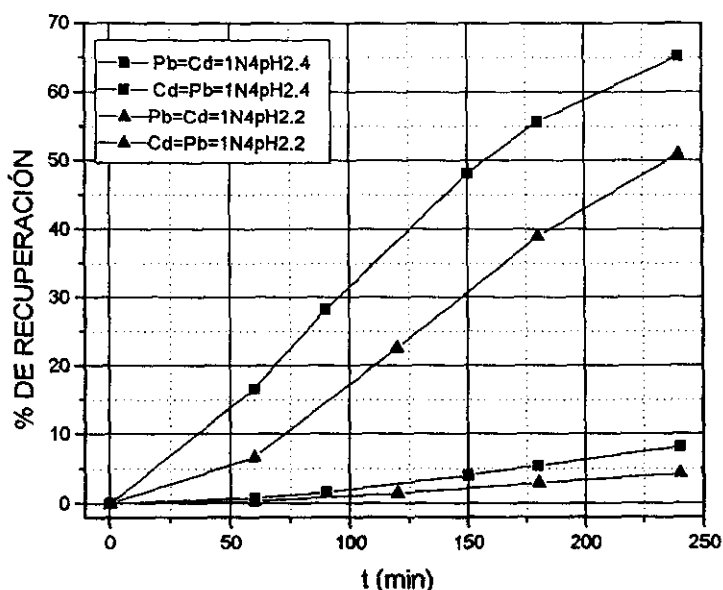


Figura 4.5. Porcentajes de recuperación de una mezcla de  $Pb^{II} 1 \times 10^{-4} M$  y  $Cd^{II} 1 \times 10^{-4} M$  en función del tiempo. Disolución de alimentación: pH variable,  $[D2EHPA]=0.1M$ , medio: cloruros 0.1M. El gasto volumétrico fue de 20 mL/min. Para el mismo símbolo los puntos superiores indican la recuperación de plomo y los inferiores la recuperación de cadmio.

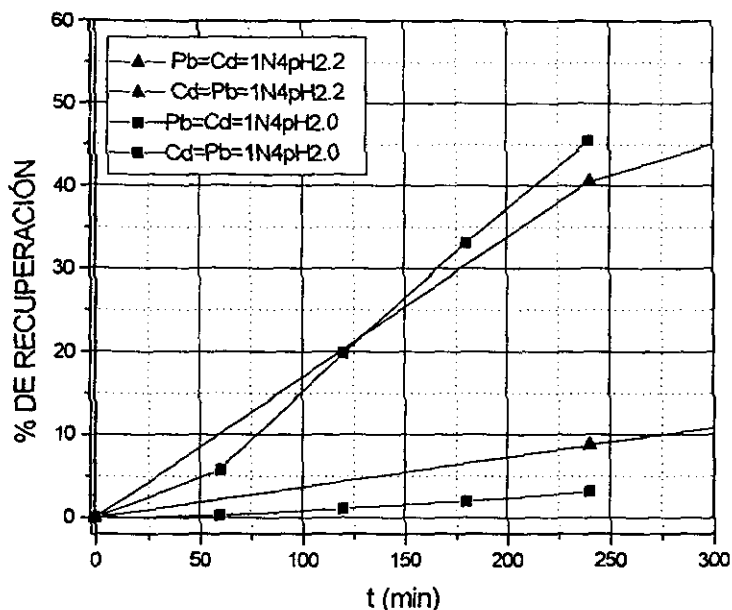


Figura 4.6. Porcentajes de recuperación de una mezcla de  $Pb^{II} 1 \times 10^{-4} M$  y  $Cd^{II} 1 \times 10^{-4} M$  en función del tiempo. Disolución de alimentación: pH variable, con D2EHPA 0.1M, medio: cloruros 0.1M. El gasto volumétrico fue de 40 mL/min. Para el mismo símbolo los puntos superiores indican la recuperación de plomo y los inferiores la recuperación de cadmio.

Los factores de separación en la figura 4.6, obtenidos mediante la ecuación (3.9) son 4.38 y 19.12, para los sistemas marcados con triángulos y cuadros respectivamente. Por tanto la mejor separación (donde se extrae el menor porcentaje de cadmio) se logra cuando la solución de alimentación se mantiene a pH 2 y el gasto volumétrico es de 40 mL/min.

#### 4.9.4. INFLUENCIA DEL GASTO VOLUMÉTRICO.

Los experimentos para determinar el gasto volumétrico óptimo se realizaron ajustando el mismo gasto volumétrico para las disoluciones acuosas y orgánica. Los resultados se muestran en las figuras (4.7 y 4.8).



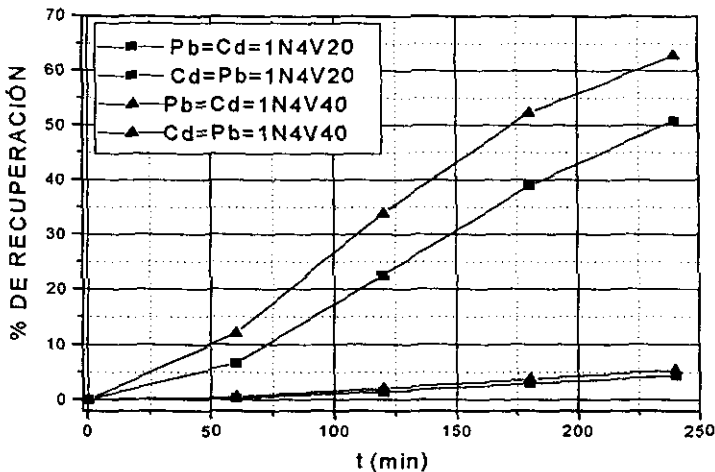


Figura 4.7. Porcentajes de recuperación de una mezcla de  $Pb^{II}$   $1 \times 10^{-4}$  M y  $Cd^{II}$   $1 \times 10^{-4}$  M en función del tiempo. Gasto volumétrico (V en mL/min): variable,  $[D2EHPA]=0.1M$ , medio: cloruros  $0.1M$ . Disolución de alimentación: pH 2.2. Para el mismo símbolo los puntos superiores indican la recuperación de plomo y los inferiores la recuperación de cadmio.

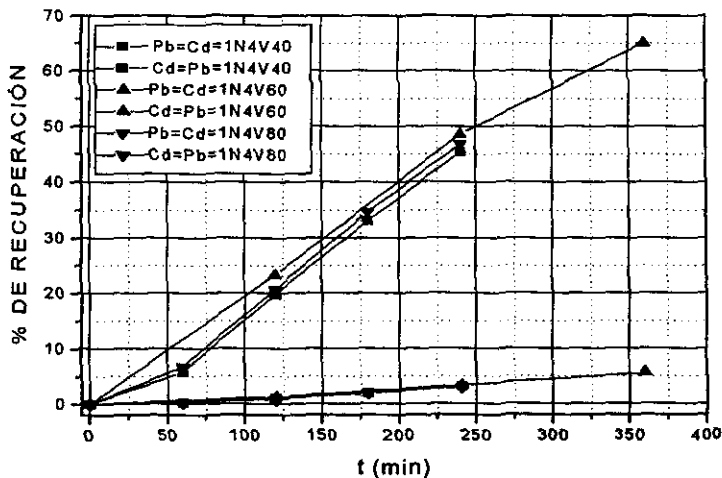


Figura 4.8. Porcentajes de recuperación de una mezcla de  $Pb^{II}$   $1 \times 10^{-4}$  M y  $Cd^{II}$   $1 \times 10^{-4}$  M en función del tiempo. Gasto volumétrico (V en mL/min): variable,  $[D2EHPA]=0.1M$ , medio: cloruros  $0.1M$ . Disolución de alimentación: pH 2. Para el mismo símbolo los puntos superiores indican la recuperación de plomo y los inferiores la recuperación de cadmio.

De la figura (4.7) se concluye que el porcentaje de recuperación de plomo es mayor para un gasto volumétrico de 40 mL/min, mientras que la recuperación de cadmio no varía significativamente para 20 mL/min o 40 mL/min.

De la figura (4.8) se observa que para gastos volumétricos mayores de 40 mL/min los porcentajes de recuperación no se incrementan significativamente, debido a que el tiempo de residencia del ion metálico en la intercara no es suficiente para una reacción completa con el extractante por lo que el porcentaje del metal en la fase orgánica decae. Por tanto se seleccionó un gasto volumétrico de 40 mL/min como adecuado para la separación de plomo y cadmio mediante fibras huecas.

#### 4.9.5. EXTRACCIÓN ÓPTIMA.

Aplicando las condiciones seleccionadas en las secciones anteriores, se realizaron experimentos para determinar el grado de separación del plomo y el cadmio. Los resultados se muestran en las figuras (4.9) y (4.10).

Los factores de separación calculados mediante la ecuación (3.9) en la figura 4.9 son 8.46 y 8.77, para los sistemas marcados con cuadros y triángulos respectivamente; y para la figura 4.10 son 13.40 y 9.22 para los sistemas marcados con cuadros y triángulos respectivamente.

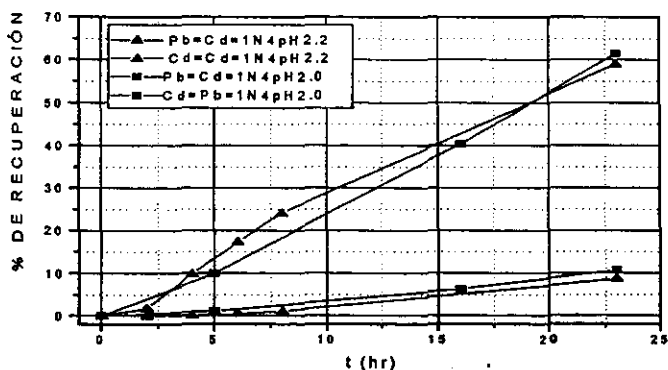


Figura 4.9. Porcentajes de recuperación de una mezcla de  $Pb^{II}$   $1 \times 10^{-4}$  M y  $Cd^{II}$   $1 \times 10^{-4}$  M en función del tiempo. Disolución de alimentación: pH variable,  $[D2EHPA]=0.05M$ , medio: cloruros 0.1M. El gasto volumétrico fue de 40 mL/min. Para el mismo símbolo los puntos superiores indican la recuperación de plomo y los inferiores la recuperación de cadmio.

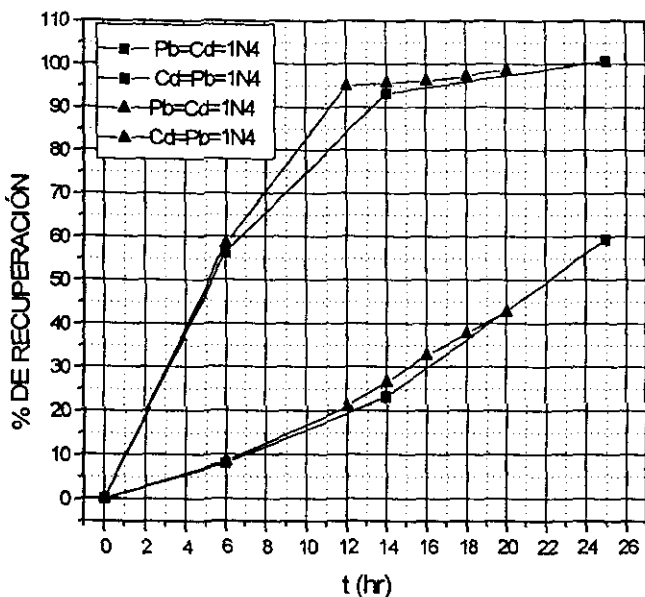


Figura 4.10. Porcentajes de recuperación de una mezcla de  $Pb^{II}$   $1 \times 10^{-4}$  M y  $Cd^{II}$   $1 \times 10^{-4}$  M en función del tiempo.  $[D2EHPA]=0.1M$ , medio: cloruros  $0.1M$ . Disolución de alimentación: pH 2. El gasto volumétrico fue de 40 mL/min. Para el mismo símbolo los puntos superiores indican la recuperación de plomo y los inferiores la recuperación de cadmio.

Como se esperaba, para una concentración de D2EHPA de 0.05M, la recuperación de las especies es muy lenta y no se consigue mejorar la separación.

Por otra parte, para una concentración de D2EHPA de 0.1M se logra la mejor separación obteniéndose hasta el 100% de recuperación de plomo, lo que indica que en la solución de alimentación queda el cadmio prácticamente puro. Cabe aclarar que en todos los casos se observó que la extracción del 100% de plomo se efectuaba en un periodo de 10 horas, pero el proceso de reextracción es lento, alcanzándose el 100% de recuperación en unas 20 horas. Esto puede ser

debido a que el pH de la disolución de recuperación es uno, con lo que se tiene un  $\Delta\text{pH}$  de uno, que no es suficiente para tener una reextracción rápida, lo cual también afecta el grado de separación. El límite de pH de la disolución de recuperación lo impone el material de que están hechas las fibras huecas, debido a que se descomponen a pH menor que uno. Aunque pueden conseguirse en el mercado fibras que resistan condiciones muy ácidas y entonces se podría mejorar el tiempo de recuperación del plomo y el grado de separación.

En conclusión, con las condiciones experimentales empleadas en este trabajo, se puede lograr en una sola etapa de 20 hr la recuperación de 100% de plomo y 42% de cadmio a partir de la disolución de alimentación (fig. 4.10).

#### 4.9.6. EXTRACCIÓN EN ETAPAS.

Buscando una mejor separación de los metales, se realizaron experimentos en etapas, es decir, se realizó una primera extracción hasta recuperar el 100% del plomo. A la disolución de recuperación obtenida se le ajusta el pH y se emplea como solución de alimentación para realizar una segunda extracción hasta que el 100% del plomo se ha recuperado. Las etapas de extracción continúan hasta tener la cantidad mínima requerida de cadmio en la disolución de recuperación. En cada etapa queda cadmio prácticamente puro en la disolución de alimentación. Los resultados se muestran en las figuras (4.11 a 4.13).

Los factores de separación calculados a partir de la ecuación (3.9) para las figuras 4.11, 4.12, y 4.13 son 6.37, 9.22 y 5.78, respectivamente.

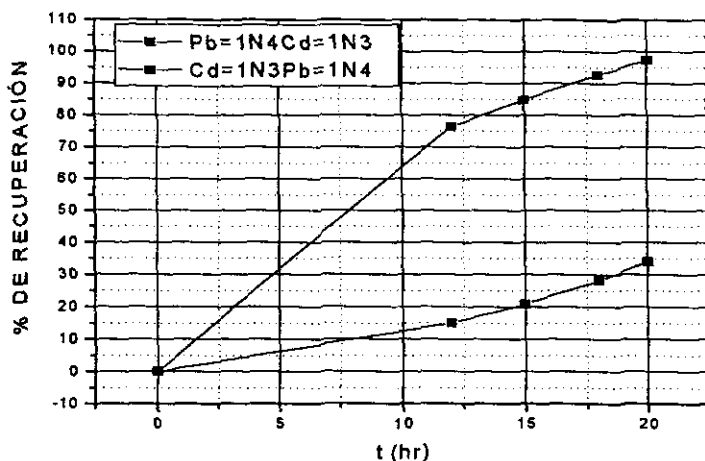


Figura 4.11. Porcentajes de recuperación de una mezcla de  $Pb^{II} 1 \times 10^{-4} M$  y  $Cd^{II} 1 \times 10^{-3} M$  en función del tiempo.  $[D2EHPA]=0.1M$ , medio: cloruros  $0.1M$ . Disolución de alimentación: pH 2. El gasto volumétrico fue de  $40 mL/min$ . Para el mismo símbolo los puntos superiores indican la recuperación de plomo y los inferiores la recuperación de cadmio.

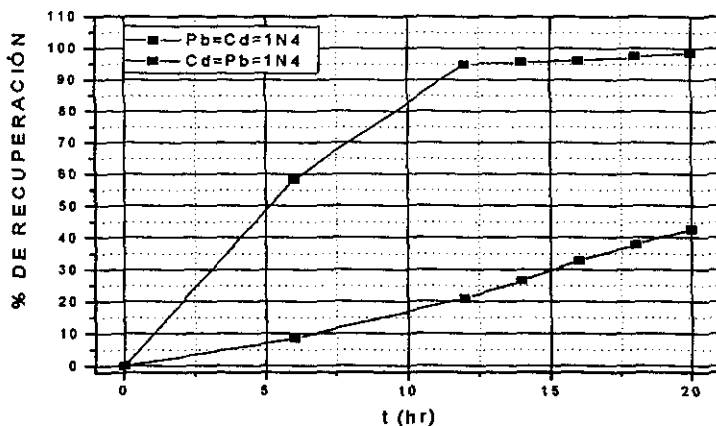


Figura 4.12. Porcentajes de recuperación de una mezcla de  $Pb^{II} 1 \times 10^{-4} M$  y  $Cd^{II} 1 \times 10^{-4} M$  en función del tiempo.  $[D2EHPA]=0.1M$ , medio: cloruros  $0.1M$ . Disolución de alimentación: pH 2. El gasto volumétrico fue de  $40 mL/min$ . Para el mismo símbolo los puntos superiores indican la recuperación de plomo y los inferiores la recuperación de cadmio.

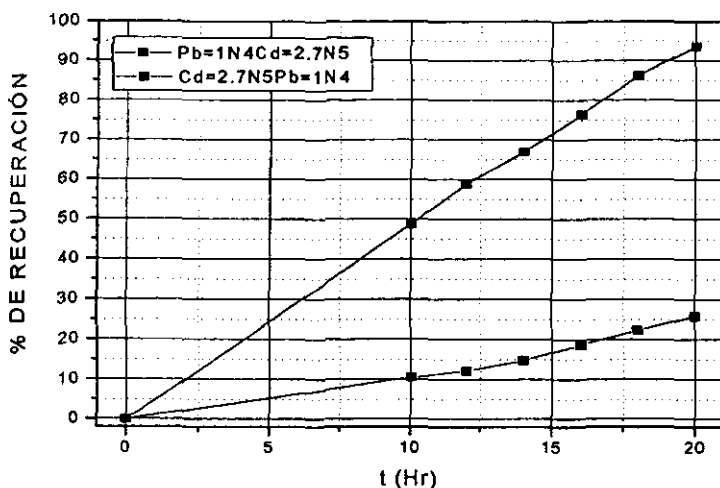


Figura 4.13. Porcentajes de recuperación de una mezcla de  $Pb^{II}$   $1 \times 10^{-4}$  M y  $Cd^{II}$   $2.7 \times 10^{-5}$  M en función del tiempo.  $[D2EHPA]=0.1M$ , medio: cloruros 0.1M. Disolución de alimentación: pH 2. El gasto volumétrico fue de 40 mL/min. Para el mismo símbolo los puntos superiores indican la recuperación de plomo y los inferiores la recuperación de cadmio.

Se observó que se puede recuperar el 100% de plomo en cada caso, mientras que la recuperación de cadmio fluctúa entre un 25% y 42%. Esto se logra debido el sistema tiene gran estabilidad porque todas las condiciones de operación permanecen constantes durante el experimento. De este modo en varias etapas de recuperación se puede obtener el plomo con el grado de pureza deseado, mientras que el cadmio va quedando prácticamente puro en las disoluciones de alimentación de donde puede recuperarse posteriormente.

Por ejemplo, partiendo de una disolución de 20 ppm ( $1 \times 10^{-4}M$ ) de plomo y 112 ppm ( $1 \times 10^{-3}M$ ) de cadmio, en la primera etapa de recuperación se obtiene 100% (20 ppm) de plomo y 42% de cadmio (47 ppm); en la segunda etapa se obtiene 100% de plomo (20 ppm) y 42% (19.8 ppm) de cadmio; en la tercera etapa se obtiene 100% (20 ppm) de plomo y 42% (8.3 ppm) de cadmio. Las

etapas pueden continuar hasta lograr la separación deseada. Cada etapa tiene una duración de 20 horas, con las condiciones especificadas en este trabajo.

Se observa que cuando la concentración de cadmio es de 3 ppm o menos disminuye su velocidad de permeación, lo que permite alcanzar una separación total del plomo y el cadmio (fig. 4.13).

#### 4.9.7. CÁLCULO DEL FLUJO $J_{\alpha}$ .

En el trabajo experimental se utilizó un cartucho de fibras huecas con las siguientes características:

$d_{li} = 0.1\text{cm}$ ,  $d_{to} = 0.12\text{cm}$ ,  $d_{tb} = 0.9\text{cm}$ ,  $L = 28\text{cm}$ ,  $\varepsilon = 0.7$ ,  $N' = N'' = 8$ .

El valor de  $D$  fue 0.3342 y 0.0113, para el plomo y el cadmio respectivamente, cuando se extrae con D2EHPA 0.01M, ( $C_{BT} = 0.05M$ ) a pH 2.

En la extracción con fibras huecas el pH de la disolución de alimentación fue dos ( $C'_{fwb} = 0.01M$ ) y el de recuperación fue uno ( $C''_{fwb} = 0.1M$ ). La  $[Pb(II)] = [Cd(II)] = 1 \times 10^{-4}M$  ( $C'_{Awb}$ ). Consideramos que experimentalmente en una sola etapa se recupera en promedio una mezcla de 100 % de plomo y 35 % de cadmio de una disolución de alimentación (figuras 4.11 a 4.13).

En la tabla 4.2, se muestran los resultados obtenidos mediante el modelo matemático.

**TABLA 4.2.** Resultados obtenidos mediante el modelo matemático desarrollado para fibras huecas.

Ecuación	Parámetro calculado	Magnitud	Unidades
4.22	$\tau$	1.8572	-
4.12	$d_{tim}$	0.1097	cm
4.5	$t_p$	0.2153	cm
4.4	$d_e$	0.3219	cm
4.3	$l_e$	0.1009	cm
Para el plomo:			
4.21	$P_{Pb}$	$8.52 \times 10^{-5}$	cm/s

4.20	$D_{Pb,o}$	$2.55 \times 10^{-6}$	$cm^2/s$
Ecuación	Parámetro calculado	Magnitud	Unidades
4.38	$C'_{Bo}$	0.04940	mol/L
4.35	$C'_{Co}$	$1.99 \times 10^{-4}$	mol/L
4.42	$C^*_{Bo}$	0.04999	mol/L
4.40	$C^*_{Co}$	$2.06 \times 10^{-5}$	mol/L
4.32	$K_{o,C}$	$1.08 \times 10^{-5}$	cm/s
4.33	$J_{o,t}$	$2.12 \times 10^{-9}$	mol-cm/L-s
	$J_{o,t}$	$4.38 \times 10^{-10}$	$g/cm^2-s$
Para el cadmio:			
4.21	$P_{Cd}$	$9.25 \times 10^{-6}$	cm/s
4.20	$D_{Cd,o}$	$8.18 \times 10^{-6}$	$cm^2/s$
4.38	$C'_{Bo}$	0.04996	mol/L
4.35	$C'_{Co}$	$1.20 \times 10^{-5}$	mol/L
4.42	$C^*_{Bo}$	0.04999	mol/L
4.40	$C^*_{Co}$	$4.21 \times 10^{-5}$	mol/L
4.32	$K_{o,C}$	$3.45 \times 10^{-5}$	cm/s
4.33	$J_{o,t}$	$4.13 \times 10^{-10}$	mol-cm/L-s
	$J_{o,t}$	$4.65 \times 10^{-11}$	$g/cm^2-s$

Se ha encontrado [37] que la difusividad del complejo Zn-D2EHPA en queroseno es  $2.64 \times 10^{-6} cm^2/s$ , cuando se emplea una membrana plana con una porosidad del 70 %. Otros resultados [41] con membranas similares muestran que para los complejos Co-D2EHPA y Ni-D2EHPA, las difusividades son  $4.76 \times 10^{-6} cm^2/s$  y  $3.96 \times 10^{-6} cm^2/s$ , respectivamente. En fibras huecas se ha encontrado [55] que la difusividad del complejo Zn-Pc88A en n-heptano es de  $8.4 \times 10^{-6} cm^2/s$ .

Estos datos concuerdan con los resultados encontrados en este trabajo para las difusividades del plomo y el cadmio, cuando se extraen con D2EHPA disuelto en n-heptano.



#### 4.10. CONCLUSIONES.

- Mediante la extracción no dispersiva se puede lograr la separación total del plomo y el cadmio en varias etapas de recuperación. Las condiciones empleadas en este trabajo fueron:

- a).- La disolución orgánica contiene una concentración de D2EHPA 0.1M, diluido en n-heptano.

- b).- La disolución de alimentación contiene los metales a separar con una concentración de cloruros de 0.1M, a pH dos que se ajusta con un regulador.

- c).- La disolución de recuperación es agua destilada y desionizada con HCl a pH uno.

- d).- La presión se aplica tanto en la disolución de alimentación como en la de recuperación y es de 0.5 psi.

- El tiempo de recuperación del plomo que en este trabajo fue de 20 hr, podría reducirse a unas 12 hr, si se emplea una fibra que resista pH cero en la solución de recuperación. También se puede disminuir el tiempo de recuperación si se utiliza un área de membrana más grande.

- Como en la recuperación el cociente de distribución del soluto  $D_1 \ll 1$ , se recomienda utilizar para este fin un módulo de fibras hidrofílicas, con lo que disminuiría el tiempo de recuperación, puesto que teóricamente la membrana no ofrecería resistencia a la transferencia de masa [58].

## CONCLUSIONES GENERALES Y PERSPECTIVAS.

- Las MLS de tipo laminar son inestables y su tiempo de vida útil es de unas horas, lo que hace que sea difícil trabajar con ellas. Sin embargo debido a que su diseño es muy sencillo, se recomienda usarlas para recuperar metales cuando no se requiere llevar a cabo una separación selectiva.

Se pueden utilizar MLS de tipo laminar para realizar separaciones de los metales en estudio cuando se tienen extractantes muy selectivos, porque el número de etapas de extracción disminuye.

- Las MLS tubulares (extracción no dispersiva) presentan gran estabilidad debido a que hay suficiente fase orgánica para reemplazar cualquier pérdida de esta en la membrana y además se puede inmovilizar la intercara adecuadamente mediante diferencias de presión. Por lo tanto con estos sistemas de membranas se pueden recuperar metales y realizar muy buenas separaciones.

El diseño de las MLS tubulares es más elaborado que el de las MLS de tipo laminar, pero su mayor éxito radica en su estabilidad.

- Es necesario realizar estudios de estabilidad en los sistemas de MLS con D2EHPA. Una opción interesante lo constituye el empleo de membranas poliméricas plastificadas para las cuales se ha indicado en la literatura un aumento en la estabilidad de las MLS. Además la selectividad puede verse también modificada.

- Sería interesante evaluar la extracción no dispersiva en el modo de operación de extracción en un solo paso (once-through mode) en lugar del modo de recirculación continua empleado en esta tesis.

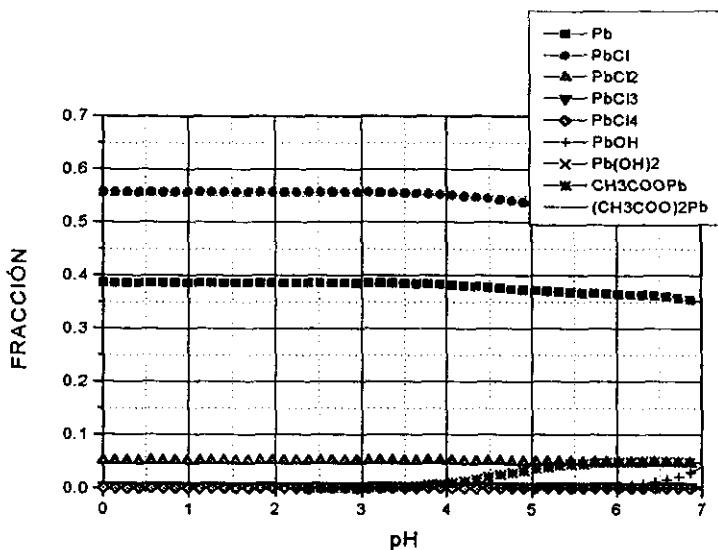


Figura A.1. Diagrama de predominio de especies para el plomo en medios cloruros.  $[Pb(II)]=1 \times 10^{-4}M$ ,  $[D2EHPA]=0.04M$ ,  $[Cl^-]=0.1M$ . Se omitieron las cargas de las especies por cuestión de simplicidad.

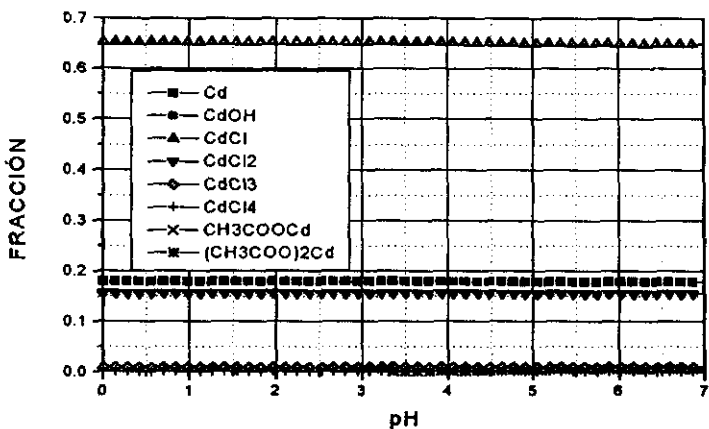


Figura A.2. Diagrama de predominio de especies para el cadmio en medios cloruros.  $[Cd(II)]=1 \times 10^{-4}M$ ,  $[D2EHPA]=0.08M$ ,  $[Cl^-]=0.1M$ . Se omitieron las cargas de las especies por cuestión de simplicidad.

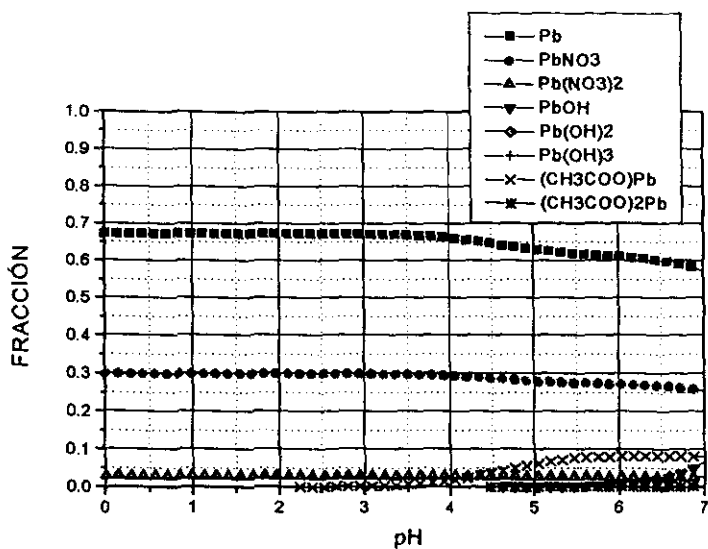


Figura A.3. Diagrama de predominio de especies para el plomo en medios nitratos.  $[Pb(II)]=1 \times 10^{-4}M$ ,  $[D2EHPA]=0.04M$ ,  $[NO_3^-]=0.1M$ . Se omitieron las cargas de las especies por cuestión de simplicidad.

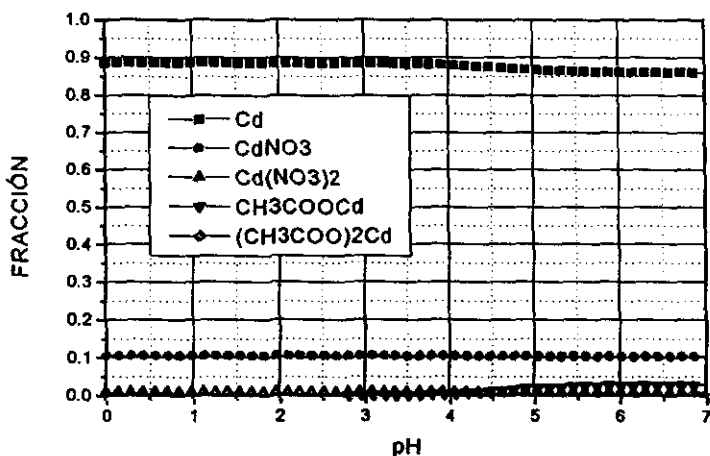


Figura A.4. Diagrama de predominio de especies para el cadmio en medios nitratos.  $[Cd(II)]=1 \times 10^{-4}M$ ,  $[D2EHPA]=0.08M$ ,  $[NO_3^-]=0.1M$ . Se omitieron las cargas de las especies por cuestión de simplicidad.

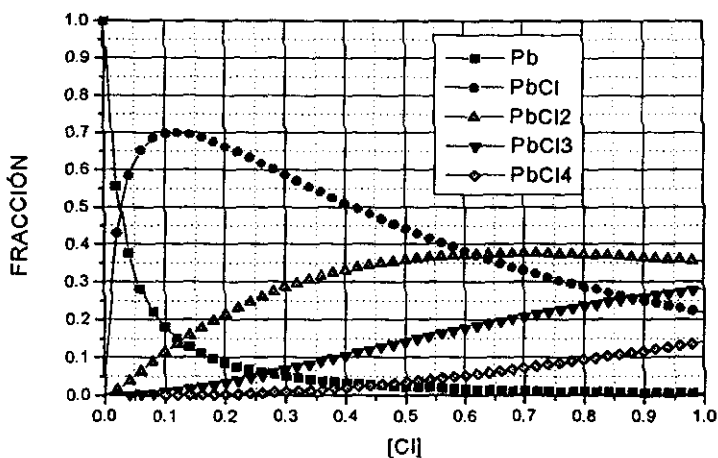


Figura A.5. Diagrama de predominio de especies para el plomo en medios cloruros.  $[Pb(II)]=1 \times 10^{-4} M$ ,  $[D2EHPA]=0.04 M$ ,  $pH=2$ . Se omitieron las cargas de las especies por cuestión de simplicidad.

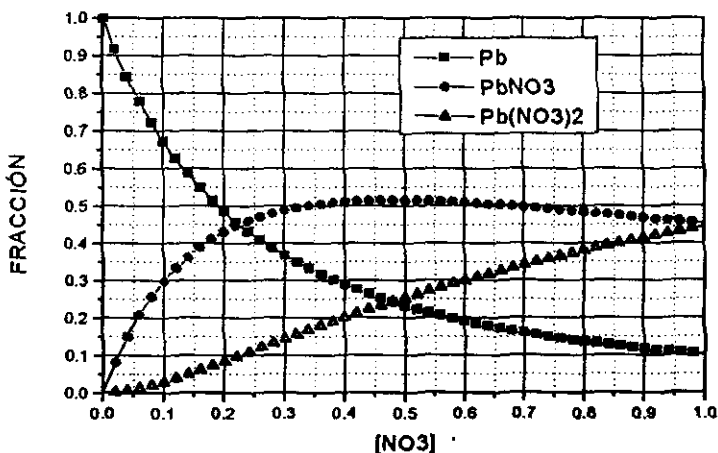


Figura A.6. Diagrama de predominio de especies para el plomo en medios nitratos.  $[Pb(II)]=1 \times 10^{-4} M$ ,  $[D2EHPA]=0.04 M$ ,  $pH=2$ . Se omitieron las cargas de las especies por cuestión de simplicidad.

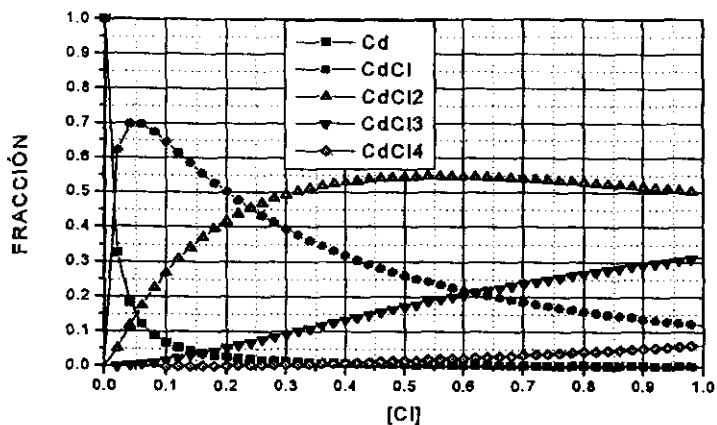


Figura A.7. Diagrama de predominio de especies para el cadmio en medios cloruros.  $[Cd(II)]=1 \times 10^{-4}M$ ,  $[D2EHPA]=0.08M$ ,  $pH=2$ . Se omitieron las cargas de las especies por cuestión de simplicidad.

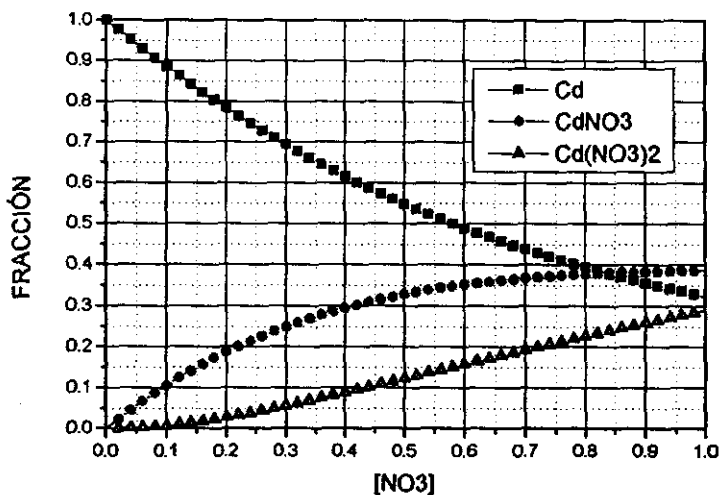


Figura A.8. Diagrama de predominio de especies para el cadmio en medios nitratos.  $[Pb(II)]=1 \times 10^{-4}M$ ,  $[D2EHPA]=0.08M$ ,  $pH=2$ . Se omitieron las cargas de las especies por cuestión de simplicidad.

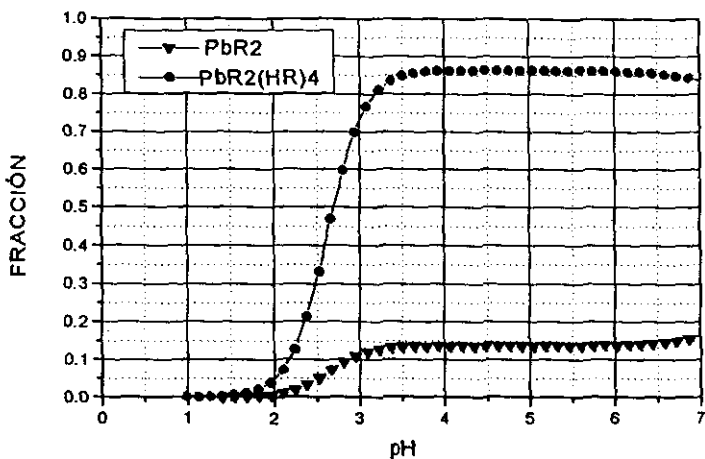


Figura A.9. Diagrama de predominio de especies para los complejos de plomo en la fase orgánica.  $[Pb(II)]=1 \times 10^{-4}M$ ,  $[D2EHPA]=0.04M$ ,  $[Cl^-]=0.1M$ .

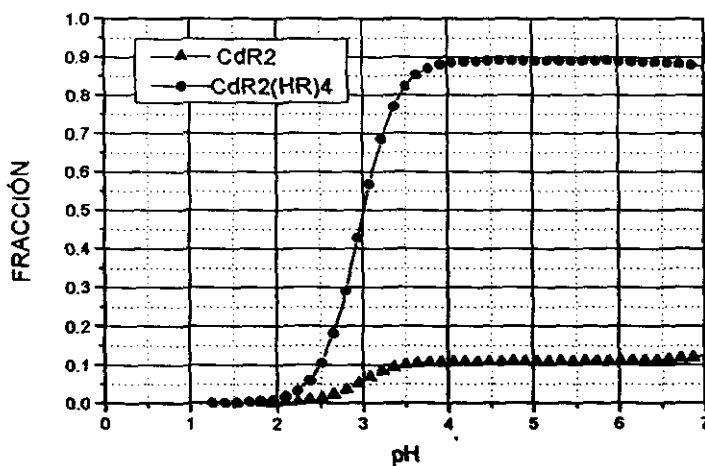


Figura A.10. Diagrama de predominio de especies para los complejos de cadmio en la fase orgánica.  $[Cd(II)]=1 \times 10^{-4}M$ ,  $[D2EHPA]=0.08M$ ,  $[Cl^-]=0.1M$ .

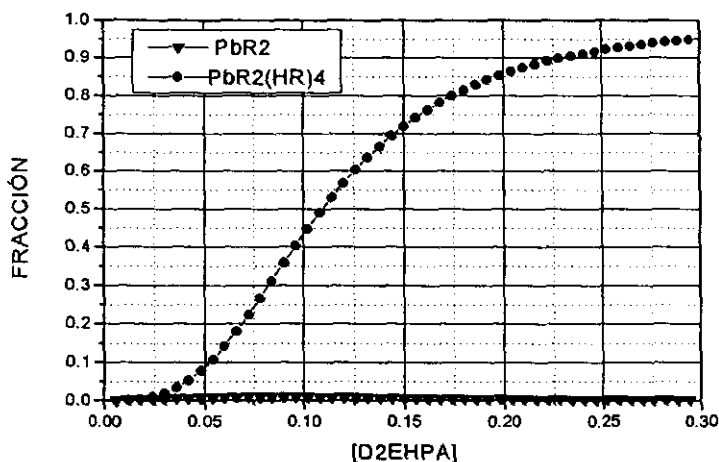


Figura A.11. Diagrama de predominio de especies para los complejos de plomo en la fase orgánica.  $[Pb(II)]=1 \times 10^{-4}M$ ,  $[Cl^-]=0.1M$ ,  $pH=2$ .

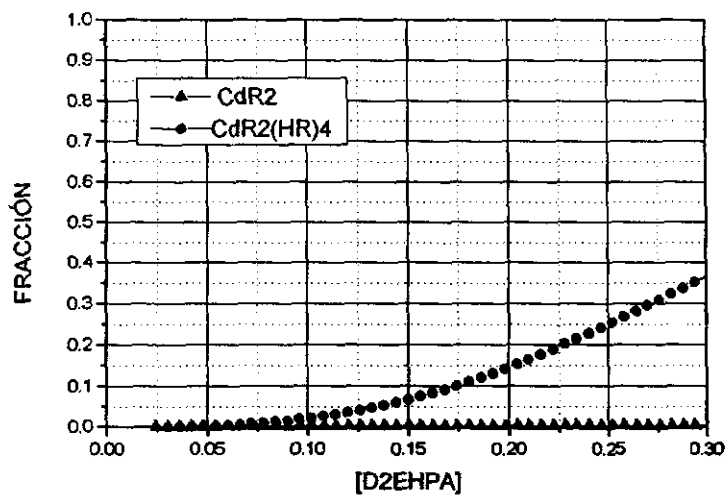


Figura A.12. Diagrama de predominio de especies para los complejos de cadmio en la fase orgánica.  $[Cd(II)]=1 \times 10^{-4}M$ ,  $[Cl^-]=0.1M$ ,  $pH=2$ .



ARCHIVOS DE ALIMENTACIÓN PARA EL PROGRAMA LETAGROP-DISTR.

14,  
Plomo extraction with D2EHPA  
9,4,  
6,1,0,1,6,  
7,1,  
-3.7,1E-4,0.005,0.1,1,1.61382,  
-3.5,1E-4,0.010,0.1,1,1.6710,  
-3.5,1E-4,0.015,0.1,1,3.9025,  
-3.5,1E-4,0.020,0.1,1,4.4177,  
-3.2,1E-4,0.030,0.1,1,4.9454,  
-3.1,1E-4,0.040,0.1,1,6.9135,  
-3.0,1E-4,0.050,0.1,1,6.6428,  
7,16,16,6,  
1,0,1,0,0,0,0,  
1,0,0,1,0,0,0,  
1,0,0,0,0,1,0,  
1,0,0,0,1,0,0,  
18.8679,0,1,0,1,0,0,  
528301.8868,0,1,0,1,0,1,  
1.06059E17,0,2,0,2,0,1,  
1,-8.13,-1,1,0,0,0,  
1,-17.77,-2,1,0,0,0,  
1,-28.77,-3,1,0,0,0,  
1,1.16,0,1,0,1,0,  
1,1.13,0,1,0,2,0,  
1,1.03,0,1,0,3,0,  
1,0.92,0,1,0,4,0,  
0.64165,13,0,1,2,0,1,  
0.13354,52,4,1,6,0,1,  
0,0,0,  
8,3,.1,-1,1E-6,-1,1E-6,-1,1E-6,  
11,1,1,  
3,2,15,0.1,16,0.1,  
5,5,5,5,5,5,5,  
13,15,2,-1

14,  
Plomo extraction with D2EHPA  
9,4,  
6,1,0,1,6,  
4,1,  
-2.5,2E-3,0.04,0.1,1,0.3720,  
-2.3,2E-3,0.10,0.1,1,1.3094,  
-2.2,2E-3,0.20,0.1,1,9.9416,  
-2.1,2E-3,0.40,0.1,1,31.9032,  
7,16,16,6,  
1,0,1,0,0,0,0,  
1,0,0,1,0,0,0,  
1,0,0,0,0,1,0,  
1,0,0,0,1,0,0,  
18.8679,0,1,0,1,0,0,  
528301.8868,0,1,0,1,0,1,  
1.06059E17,0,2,0,2,0,1,  
1,-8.13,-1,1,0,0,0,  
1,-17.77,-2,1,0,0,0,  
1,-28.77,-3,1,0,0,0,  
1,1.16,0,1,0,1,0,  
1,1.13,0,1,0,2,0,  
1,1.03,0,1,0,3,0,  
1,0.92,0,1,0,4,0,  
0.21272,14,0,1,2,0,1,  
0.12006,52,4,1,6,0,1,  
0,0,0,  
8,3,.1,-1,1E-6,-1,1E-6,-1,1E-6,  
11,1,1,  
3,2,15,0.1,16,0.1,  
5,5,5,5,5,5,5,  
13,15,2,-1

14,  
cadmio extraction with D2EHPA  
9,4,  
6,1,0,1,6,  
7,1,  
-3.5,1E-4,0.02,0.1,1,0.7337,  
-3.5,1E-4,0.03,0.1,1,1.6710,  
-3.5,1E-4,0.04,0.1,1,2.6198,  
-3.5,1E-4,0.05,0.1,1,4.0884,  
-3.5,1E-4,0.08,0.1,1,16.5757,  
-3.4,1E-4,0.10,0.1,1,22.8994,  
-3.2,1E-4,0.20,0.1,1,50.1802,  
7,17,17,6,  
1,0,1,0,0,0,0,  
1,0,0,1,0,0,0,  
1,0,0,0,0,1,0,  
1,0,0,0,1,0,0,  
18.8679,0,1,0,1,0,0,  
528301.8868,0,1,0,1,0,1,  
1.06059,17,2,0,2,0,1,  
0.30199,-12,-1,1,0,0,0,  
0.10965,-22,-2,1,0,0,0,  
0.10715,-35,-3,1,0,0,0,  
0.14454,-49,-4,1,0,0,0,  
36.3078,0,0,1,0,1,0,  
87.0963,0,0,1,0,2,0,  
54.9541,0,0,1,0,3,0,  
16.5958,0,0,1,0,4,0,  
0.31196,13,0,1,2,0,1,  
0.14693,51,4,1,6,0,1,  
0,0,0,  
8,3,.1,-1,1E-6,-1,1E-6,-1,1E-6,  
11,1,1,  
3,2,16,0.1,17,0.1,  
5,5,5,5,5,5,  
13,15,2,-1

14,  
cadmio extraction with D2EHPA  
9,4,  
6,1,0,1,6,  
8,1,  
-3.0,2E-3,0.04,0.1,1,0.5289,  
-2.8,2E-3,0.08,0.1,1,1.1895,  
-2.7,2E-3,0.10,0.1,1,1.0622,  
-2.3,2E-3,0.20,0.1,1,1.1895,  
-2.3,2E-3,0.30,0.1,1,3.9257,  
-2.2,2E-3,0.40,0.1,1,4.9602,  
-2.2,2E-3,0.50,0.1,1,5.8195,  
-2.1,2E-3,0.60,0.1,1,7.9766,  
7,17,17,6,  
1,0,1,0,0,0,0,  
1,0,0,1,0,0,0,  
1,0,0,0,0,1,0,  
1,0,0,0,1,0,0,  
18.8679,0,1,0,1,0,0,  
528301.8868,0,1,0,1,0,1,  
1.06059,17,2,0,2,0,1,  
0.30199,-12,-1,1,0,0,0,  
0.10965,-22,-2,1,0,0,0,  
0.10715,-35,-3,1,0,0,0,  
0.14454,-49,-4,1,0,0,0,  
36.3078,0,0,1,0,1,0,  
87.0963,0,0,1,0,2,0,  
54.9541,0,0,1,0,3,0,  
16.5958,0,0,1,0,4,0,  
0.382221,22,1,1,3,0,1,  
0.20235,42,3,1,5,0,1,  
0,0,0,  
8,3,.1,-1,1E-6,-1,1E-6,-1,1E-6,  
11,1,1,  
3,2,16,0.1,17,0.1,  
5,5,5,5,5,5,  
13,15,2,-1

## BIBLIOGRAFÍA

- [1].- Alonso A. I., Urtiaga A. M., Irabien Angel and Ortiz M. Inmaculada, *Chemical Engineering Science*, 49(6), 901-909, (1994).
- [2].- Alonso A. I., Urtiaga A. M., Zamacona S., and Ortiz I. I., *Journal of Membrane Science*, 130-193, (1997).
- [3].- Asim K. Guha, Chang H. Yun, Rahul Basu and Kamalesh K. Sirkar, *Environmental and Energy Engineering*, 40(7), 1223-1237, (1994).
- [4].- Ballinas Casarrubias, M. L., *Contribución al Estudio de la Permeación de In (III) en MLS Utilizando D2EHPA como Acarreador Químico*, Agosto de 1998, tesis de maestría, Fac. de Química, UNAM, México.
- [5].- Barnes D. E., and Marshall G. D., *Separation Science and Technology*, 30(5), 751-776, (1995).
- [6].- Basu R., Prasad R. and Sirkar K. K., *AIChE Journal*, 36, 450, (1990).
- [7].- Basu R., and Sirkar K. K., *AIChE Journal*, 37 (3), 383-393, (1991).
- [8].- Beldich R. G. and Lawson G. J., *International Conference on Solvent Extraction, ISEC*, I-585-I-593, (1986).
- [9].- Beldich R. G. and Lawson G. J., *International Conference on Solvent Extraction, ISEC*, II-19-II-26, (1986).
- [10].- Blake Charles A., Jr., Baes Charles F., Jr. and Brown Keith B., *Industrial and Engineering Chemistry*, 50(12), 1763-1767, (1958).
- [11].- Bobikov, P. I. and Gindin, L. M., *Int. Chem. Eng.*, 3, 133, (1963).
- [12].- Charlot Gaston, *Química Analítica General*, Toray-Mason, Barcelona.
- [13].- Chapman T. W. *AIChE Symp. Ser.*, 74(173), 120, (1978).
- [14].- Chaudry M. Ashraf, Malik M. Tayyib and Hussain, *Separation Science and Technology*, 24 (15), 1293-1316, (1989/90).
- [15].- Chaudry M. Ashraf, Malik M. Tayyib and Ali Azmat, *Separation Science and Technology*, 25 (11&12), 1161-1174, (1990).
- [16].- Chengye Yuan, Shushen Li and Shuisheng Hu, *Structural Effects of Organic Ligand in Metal Extraction*, Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Shanghai, China, II-487-II-494.

- [17].- Crowder R. O. and Cussler E. L., *Journal and Membrane Science*, 134, 235-244, (1997).
- [18].- Danesi P. R., Horwitz and Rickert, *Separation Science and Technology*, 17 (9), 1183-1192, (1982).
- [19].- Danesi P. R., Chiarizia R. and Castagnola A., *Journal of Membrane Science*, 14, 161-174, (1983).
- [20].- Danesi P. R., and Cianetti C., *Journal of Membrane Science*, (1983).
- [21].- Danesi P. R., *Principles and Practices of Solvent Extraction*, Edited by Rydberg, A.J., Musikas, C., Gregor and Choppin R., Marcot Dekker Inc.
- [22].- Danesi P. R., *Proc. Int. Solvent Extraction Conf.*, München, Germany, 1, 1-527-1-552, (1986).
- [23].- Danesi P.R., and Reicher-Yinger L., *Journal of Membrane Science*, (1986).
- [24].- Danesi P. R., Reichley-Yinger L. and Rickert P. G., *Journal of Membrane Science*, 31,117, (1987).
- [25].- Danesi P. R., *Separation Science and Technology*, 19 (11&12), 857-894, (1984-85).
- [26].- Daoud J. A., El-Reefy S. A. and Aly H. F., *Separation Science and Technology*, 33(4), 537-549, (1998).
- [27].- Deblay P., Delepine S., Minier M. and Renon H., *Separation Science and Technology*, 26 (1), 97-116, (1991).
- [28].- De A. K. and Ray U. S., *Separation Science and Technology*, 6(3), 443, (1971).
- [29].- De Gyves M. J., and Rodriguez de San Miguel G. E., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38, 2182-2202, 1999.
- [30].- Dozol J. F. and Casas J., *Separation Science and Technology*, 28 (11 & 12), 2007-2022, (1993).
- [31].- Drioli E., Loiacono O., Molinari R., and Pantano G., *Separation Science and Technology*, 24(12&13), 1032, (1989).
- [32].- Fernández L., Aparicio J. and Muhammed M., *Journal of Membrane Science*, 27, 77-91, (1986).

- [33].- Ferraro J. R. and Peppard D. F., Nucl. Sci. Eng., 16, 389, (1963).
- [34].- Giuseppe Bruni, Química Inorgánica, UTEHA, México, (1964).
- [35].- Guerriero R., Merigalli L., and Zhang X., International Conference on Solvent Extraction, ISEC, (1986).
- [36].- Huang T. C. and Juang R. S., Ind. Eng. Chem. Fundam., 25, 752, (1986).
- [37].- Huang T. C. and Juang R. S., Journal of Membrane Science, 31, 209-226, (1987).
- [38].- Huang T. C. and Tsai Teh-Hua, Journal of Chemical Engineering of Japan, 126-132, (1990).
- [39].- Izatt R. M., Bruening R. U., Bruening M. L. and Lindh G. C., Analytical Chemistry, 61, 1140, (1989).
- [40].- Jan Ake Jönsson and Lennart Mathiasson, Trends in Analytical Chemistry, 11 (3), (1992).
- [41].- Juang Ruey-Shin, Journal of Membrane Science, 85, 157-166, (1993).
- [42].- Kataoka Takeshi, Nishiki Tadaaki and Akinori Muto, Separation Science and Technology, 30 (4), 621-636, (1995).
- [43].- Kralj D., Breembroek G. R. M., Witkamp G. J., and Van Rosmalen G. M., Solvent Extraction and Ion Exchange, 14(4), 705, (1996).
- [44].- Komasaawa, I. Otake, T., Ind. Eng. Chem. Fundamen. 88,183, (1985).
- [45].- Liem, D. H. Acta Chem. Scand. "High speed computers as a supplement to graphical methods. 12. Application of LETAGROP to data for liquid-liquid distribution equilibria". 25, 1521-34, (1971).
- [46].- Martell, A. E. and Smith, R. M. Critical Stability Constants. Vol. 4: Inorganic Complexes. Plenum Press, NY, USA, (1974).
- [47].- Mickler W., Reich A., Uhlemann E. and Bart H. J., Journal Membrane Science 119, 91-97, (1996).
- [48].- Mohapatra R., Kanungo S. B. and Sarma P. V. R. B., Separation Science and Technology, 27 (6), 765-781, (1992).
- [49].- Molinari R., Drioli E., and Pantano G., Separation Science and Technology, 24(12 & 13), 1015-1032, (1986-1989).

- [50].- Parthasarathy N., Pelletier M., and Buffle J., *Anal. Chim. Acta*, 350,183, (1997).
- [51].- Prasad Ravi and Sirkar Kamalesh K., *AIChE Journal*, 34 (2), 177-188, (1988).
- [52].- Ringbon, A. *Complexation in Analytical Chemistry. A Guide for the Critical Selection of Analytical Methods Based on Complexation Reaction*. Interscience Publishers. USA, (1963).
- [53].- Rodriguez de San Miguel Guerrero, E., *Extracción de cationes Metálicos de Medios Concentrados en Ácido con MLS*, Noviembre de 1998, tesis de doctorado, Fac. de Química, UNAM, México.
- [54].- Sastre A. M., Miralles N. and Figuerola E., *Solvent Extraction and ion Exchange*, 8(4 & 5), 597-614, (1990).
- [55].- Sato Yoshinobu, Kondo Kazuo and Nakashio Fumiuyuki, *Journal of Chemical Ingeneering of Japan*, 22 (6), 686-689, (1989).
- [56].- Sato Yoshinobu, Kondo Kazuo and Nakashio Fumiuyuki, *Journal of Chemical Ingeneering of Japan*, 23 (1), (1990).
- [57].- Sengupta A., Basu R. and Sirkar K. K., *AIChE Journal*, 34, 1698, (1988).
- [58].- Sirkar K. K., Way J. D. and Noble R. D., *Facilitated Transport*, In *Membrane Handbook*, Edited by W. S. Winston Ho, Van Nostrand Reinhold: U.S.A., 727-807, (1992).
- [59].- *Stability Constants of Metal-ion Complexes. Part A: Inorganic Ligants*. IUPAC Chemical Data Series 21. Pergamon Press, (1982).
- [60].- Stanislau Kotrly and Ladislau Sücha. *Handbook of Chemical Equilibria in Analytical Chemistry*. John Wiley and Sons, (1985).
- [61].- Sugiura Masaaki and Kikkawa Masayoshi, *Separation Science and Technology*, 24 (9 & 10), 685-696, (1989).
- [62].- Takashi Hayashita, *Chemical Separations with Liquid Membranes*, American Chemical Society, 303-317, (1996).
- [63].- Takashi Saito, *Separation Science and Technology*, 26 (12), 1495-1506, (1991).

- [64].- Takigawa D. Y., *Separation Science and Technology*, 27(3), 325-339, (1992).
- [65].- Ulrich A. Daiminger, Andreas G. Geist, Walter Nitsch and Pawel K. Plucinski, *Industrial and Engineering Chemistry*, 35, 184-191, (1996).
- [66].- Upadhyay S., Varghese V. A., Mishra L., and Singh S. N., *Journal of Membrane Science*, 93, 149, (1994).
- [67].- Vandergrif G. F., Horwitz H., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 42, 119-125, (1980).
- [68].- Van der Leedon Fritz, *The Water Encyclopedia*.
- [69].- Vargas Razo César, "Extracción líquido-líquido de diversos iones metálicos con D2EHPA en medios ácidos", Agosto de 1994, Tesis de Licenciatura, Fac. de Química, UNAM, México.
- [70].- Yeh H. M. and Huang C. M., *Journal of Membrane Science*, 103, 135-150, (1995).
- [71].- Youn In Ju, Lee Yongtaek and Lee Won Hong, *Journal of Membrane Science*, 100, 69-75, (1995).
- [72].- Zha Fu-Fang, Fane Anthony G. and Fell C. J. D., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34, 1799-1809, (1995).