



# Universidad Autónoma de Querétaro

## Facultad de Química

---

### **Extracción de iones metálicos con la resina XAD-7 impregnada con Cyanex 921**

Tesis

Que como parte de los requisitos para obtener  
el diploma de la

Especialidad en

**INSTRUMENTACION ANALITICA**

Presenta

Q.FB. Alejandra Núñez Sánchez

Querétaro, Qro.  
Julio del 2003.

Nó. Adq. H68452

No. Título \_\_\_\_\_

Clas. 541.372

N973e

Ej-1

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

**El presente trabajo fue desarrollado en el  
Instituto de Investigaciones Científicas de la  
Universidad de Guanajuato  
bajo la dirección de la  
Dra. T. Imelda Saucedo Medina y del  
Dr. Mario Ávila Rodríguez  
como parte del proyecto Ref. 32244-E apoyado por el  
CONACyT**



**Universidad Autónoma de Querétaro**  
**Facultad de Química**  
**Especialidad en Instrumentación Analítica**

**Extracción de iones metálicos con la resina XAD-7  
impregnada con Cyanex 921**

**TESIS**

Que como parte de los requisitos para obtener el diploma de la  
Especialidad en Instrumentación Analítica

**Presenta:**

Q.FB. Alejandra Núñez Sánchez

**Dirigida por:**

Dra. Teresa Imelda Saucedo Medina  
Dr. Mario Ávila Rodríguez

**SINODALES**

Dra. Teresa Imelda Saucedo Medina  
Presidente

Dr. Mario Avila Rodríguez  
Secretario

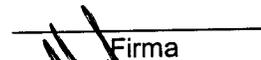
Dra. Maricela González Leal  
Vocal

M. en C. Gustavo Pedraza Aboytes  
Suplente

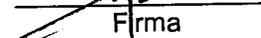
Dra. Line Fournel  
Suplente

M. en C. Gustavo Pedraza Aboytes  
Director de la Facultad de Química

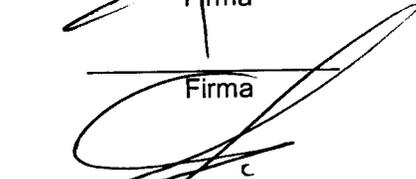
  
Firma

  
Firma

  
Firma

  
Firma

  
Firma

  
Dr. Sergio Quesada Aldana  
Director de Investigación y Posgrado

Centro Universitario  
Querétaro, Qro.  
Julio del 2003  
México

## **GRACIAS.....**

Tengo la fortuna de contar con mucha gente a la que necesito agradecer tantas cosas. No aparecen en orden de importancia ni de aparición, más bien en desorden:

Agradezco al Dr. Mario Avila Rodríguez por haberme dado la oportunidad de realizar este trabajo, sin saber de mí no más que mi nombre.

A la Dra. T. Imelda Saucedo Medina, por su paciencia y orientación en el desarrollo de éste trabajo, quien además de los conocimientos que compartió conmigo, ha sido un gran apoyo y un ejemplo a seguir.

Al Dr. Ricardo Navarro M., por su guía y objetividad en el transcurso del presente trabajo.

A la Dra. Maricela González Leal, por tu apoyo desinteresado, desde antes de llegar.

A la Fam. Pedroza Díaz, por su hospitalidad, amabilidad y apoyo incondicional.

A quienes considero mis nuevas adquisiciones: Micaela Ramírez Villegas, Cristina Figueroa, Mercedes Martínez y Daneli Rios S.

A los que siempre estuvieron en la distancia: Elena Labrada, Fernando Z. Chiquette, Mario Navarro, Noemí Hernandez, Norma Márquez y Horacio Almanza.

A mis padres, por seguir dejándome ser, hacer y deshacer, por su apoyo, por haber estado siempre, aunque lejos. A mis hermanos Oscar y Pily.

Al Padre Toño, Hna. Ma. Rosa y Mely, por su apoyo desinteresado durante los primeros días.

Y mis gracias infinitas a Dios, por las paginas anteriores y por las que vienen, por ponerme a esta gente en el camino incierto que empezó en enero del 2002, el cual concluye con éste trabajo, pero me los dejás a ellos, a ti

..... **GRACIAS**

## RESUMEN

En el presente trabajo se estudia la extracción de diversos iones metálicos que presentan gran interés desde el punto de vista toxicológico y/o industrial, empleando una resina polimérica (XAD-7) impregnada con un extractante comúnmente utilizado en la extracción líquido-líquido: Cyanex-921 (óxido de trioctil fosfina). Se propone la extracción de iones metálicos como Cd(II), Zn(II), Cu(II), Pb(II), Ni(II), Fe(III) e In(III) en medio HCl, empleando la resina XAD-7 impregnada con Cyanex-921. Durante la impregnación de la resina, se determinó la capacidad máxima de adsorción de la resina con relación al extractante:  $q_{Cya} = 580 \text{ mg.g}^{-1}$ . Los resultados mostraron que la etapa de impregnación en la resina, tiene una influencia positiva en la extracción del Cd(II), lográndose excelentes porcentajes de extracción en un amplio rango de concentraciones de HCl (2-6 M), mientras que la resina XAD-7 sin impregnar no mostró afinidad hacia el metal. En cuanto a la recuperación de los iones metálicos en medio HCl, la resina impregnada mostró buena afinidad hacia los iones Cd(II), Zn(II), Fe(III) e In(III), una menor afinidad mostró hacia el Cu(II) y ninguna o muy poca hacia el Pb(II) y el Ni(II). Con esta diferencia de afinidades, la resina XAD7-Cya921, adquiere cierta selectividad hacia algunos iones metálicos, siendo esto de gran interés para su aplicación en la recuperación selectiva de algunos de los componentes de una mezcla que contenga dichos iones metálicos. Se realizó un estudio más detallado sobre la extracción del Cd(II) estudiando variables como: concentración de HCl y concentración de extractante en la resina. El mejor porcentaje de extracción de Cd(II), se obtuvo a una concentración de HCl = 3 M. Se realizó una isoterma de adsorción del Cd(II) con la resina XAD7-Cya 921 y se aplicaron diferentes modelos, siendo el de Langmuir-Freundlich el que mejor se adaptó a los resultados. Un estudio cinético permitió determinar el tiempo necesario para alcanzar las condiciones de equilibrio: 8 horas es el tiempo requerido para que la concentración de Cd(II) en solución permanezca constante. Se aplicó un modelo de Difusión Intraparticular, con el cual pudo obtenerse el coeficiente de difusión intraparticular:  $D_i = 2.9 \times 10^{-10} \text{ m}^2.\text{min}^{-1}$ . Se probaron diferentes soluciones para la desextracción del Cd(II) (soluciones de ácido sulfúrico 0.1M, ácido nítrico 0.1M, ácido etilen diaminotetraacético (EDTA) 0.1 M, sulfato de sodio 0.1 M y agua grado mili-Q.), dando todas ellas excelentes resultados de recuperación del Cd(II). Finalmente se realizó un estudio para evaluar la posibilidad de reutilizar la resina durante varios ciclos de extracción-desextracción, lográndose excelentes resultados con 4 ciclos, durante los cuales no se observó una tendencia que mostrara una disminución en la eficiencia del desempeño de la resina.

(Palabras clave: resina, extractante, extracción)

# ÍNDICE

	<b>Página</b>
<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b>	i
<b>ÍNDICE DE TABLAS</b>	ii
<b>GLOSARIO DE TÉRMINOS</b>	iii
<b>INTRODUCCIÓN</b>	iv
<b>OBJETIVOS</b>	vi
<b>CAPÍTULO I.-</b>	
<b>Generalidades sobre la extracción de iones metálicos.</b>	<b>1</b>
1.1.- Sistemas de extracción de iones metálicos.	1
1.2.- Clasificación de los procesos de extracción.	1
1.2.1 Extracción por intercambio iónico.	1
1.2.2 Extracción líquido – líquido.	2
1.3.- Clasificación de los sistemas de extracción líquido – líquido.	4
1.3.1 Extracción de moléculas simples.	4
1.3.2 Extracción de complejos metálicos.	5
1.3.2.1 Extracción de complejos simples.	5
1.3.2.2 Extracción de quelatos.	5
1.3.2.3 Extracción de pares iónicos.	7
1.3.2.4 Extracción por solvatación.	7
1.4.- Aplicaciones de la extracción líquido – líquido.	9
1.5.- Procesos de extracción con resinas impregnadas.	10
1.5.1 Generalidades de las resinas impregnadas.	11
1.5.2 Similitud con la extracción líquido – líquido.	11
1.5.3 Métodos de impregnación.	11
1.5.4 Tipos de soportes.	12
1.5.5 Clasificación de extractantes.	13
<b>CAPÍTULO II.-</b>	
<b>Impregnación de la resina.</b>	<b>15</b>
2.1.- Materiales y reactivos.	15
2.1.1 Metodología.	16
2.1.2 Lavado de la resina.	16
2.1.3 Impregnación de la resina.	17
2.1.4 Cuantificación del extractante Cyanex 921 impregnado en la resina XAD-7.	17
2.2.- Resultados.	18
2.3.- Conclusiones.	19

<b>CAPÍTULO III.-</b>	<b>Extracción de iones metálicos (Cd(II), Zn(II), Cu(II), Pb(II), Ni(II), In(III) y Fe(III)) con la resina XAD-7 impregnada con Cyanex-921.</b>	<b>20</b>
3.1.-	Descripción experimental de la extracción de iones metálicos con la resina XAD-7 impregnada con Cyanex-921.	20
3.1.1	Materiales y reactivos.	20
3.1.2	Influencia de la impregnación de la resina XAD-7 en la extracción de Cd(II).	21
3.1.3	Influencia de la concentración de ácido clorhídrico en la extracción de iones metálicos ((Cd(II), Zn(II), Cu(II), Pb(II), Ni(II), In(III), y Fe(III)).	21
3.2.-	Resultados.	22
3.2.1	Efecto de la impregnación de la resina XAD-7 con el extractante Cyanex-921 en la extracción de Cd(II).	22
3.2.2	Influencia de la concentración del HCl en la extracción de iones metálicos ((Cd(II), Zn(II), Cu(II), Pb(II), Ni(II), In(III), y Fe(III)) con la resina impregnada (XAD7-Cya921).	23
3.3.-	Conclusiones.	25
<b>CAPÍTULO IV.-</b>	<b>Recuperación de Cd(II) con la resina XAD-7 impregnada con Cyanex-921.</b>	<b>27</b>
4.1.-	Extracción de Cd(II) con la resina XAD7-Cya921.	27
4.1.1	Descripción experimental de la extracción de Cd(II).	27
4.1.1.1	Materiales y reactivos.	27
4.1.1.2	Influencia de la concentración de HCl en la extracción de Cd(II).	28
4.1.1.3	Influencia de la concentración de Cyanex 921 en la extracción de Cd(II).	28
4.1.1.4	Descripción experimental para la isoterma de adsorción de Cd(II).	29
4.1.1.5	Descripción experimental para la cinética de extracción de Cd(II).	29
4.1.2	Influencia de la concentración del HCl y de la concentración de extractante Cyanex 921 en la extracción de Cd(II).	29
4.1.2.1	Resultados	32
4.1.3	Isoterma de extracción de Cd(II) con la resina XAD7-Cya921.	36
4.1.3.1	Modelo de Langmuir.	36
4.1.3.2	Modelo de Freundlich	37
4.1.3.3	Modelo de Langmuir-Freundlich.	38

4.1.3.4	Resultados de la isoterma de adsorción.	38
4.1.4	Cinética de extracción.	40
4.1.4.1	Resultados de la cinética de extracción de Cd(II).	41
4.2.-	Desextracción de Cd(II) de la resina XAD7-Cya921.	43
4.2.1	Descripción experimental para la desextracción de Cd(II).	43
4.2.2	Resultados de la desextracción del Cd(II) adsorbido en la resina XAD7-Cya921.	44
4.3.-	Reutilización de la resina XAD7-Cya921.	46
4.3.1	Descripción experimental de los ciclos de utilización de la resina.	46
4.3.2	Resultados de los ciclos de utilización de la resina.	46
4.4.-	Conclusiones.	47
<b>CONCLUSIONES GENERALES</b>		<b>49</b>
<b>ANEXO I.- GENERALIDADES DE LOS METALES</b>		<b>51</b>
<b>ANEXO II.- GENERALIDADES SOBRE LA TÉCNICA ANALÍTICA EMPLEADA</b>		<b>58</b>
<b>ANEXO III.- CALIBRACIÓN Y CONDICIONES DE TRABAJO</b>		<b>60</b>
<b>ANEXO IV.- COEFICIENTES DE ACTIVIDAD DEL ÁCIDO CLORHÍDRICO</b>		<b>67</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA</b>		<b>68</b>

# ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
2.1 Base polimérica de la resina XAD-7.	15
2.2 Estructura del Cyanex 921 (TOPO).	16
2.3 Impregnación de la resina XAD-7 con Cyanex 921/acetona. (■) Valores determinados experimentalmente, (◀) valores teóricos a partir de la masa agregada de extractante.	19
3.1 Efecto de la impregnación de la resina XAD-7 con Cyanex 921 en la extracción de Cd(II). Influencia de la concentración del HCl (Vol. Sol. = 0.025 L; masa de resina = 0.25 g; $q_{\text{Cya921}} = 366 \text{ mg.g}^{-1}$ ; $[\text{Cd(II)}] = 10 \text{ mg.L}^{-1}$ ; tiempo de agitación: 24 horas.).	23
3.2 Extracción de iones metálicos con XAD7-Cya921. Influencia de la concentración del HCl (Vol. = 0.025 L; m resina = 0.1g; $[\text{M}^{n+}] = 10 \text{ mg.L}^{-1}$ ; tiempo de agitación: 24 horas.).	25
4.1 Diagrama de distribución de especies del Cd en medio cloruros.	30
4.2 Extracción de Cd(II) en función de la concentración de HCl con la resina XAD7-Cya921 (Vol. de sol. = 0.025 L; $m_{\text{XAD7-Cya921}} = 0.1\text{g}$ ; $q_{\text{Cya921}} = 366 \text{ mg. g}^{-1}$ ; $[\text{Cd}] = 10 \text{ mg.L}^{-1}$ ; tiempo de agitación = 24 horas; $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ).	32
4.3 Influencia de la concentración del HCl en la extracción de Cd(II) (Vol. de sol. = 0.025 L; $m_{\text{XAD7-Cya921}} = 0.1 \text{ g}$ ; $q_{\text{Cya921}} = 366 \text{ mg. g}^{-1}$ ; $[\text{Cd}] = 10 \text{ mg.L}^{-1}$ ; tiempo de agitación = 24 horas; $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Ecuación del primer segmento $Y = 2.494x + 0.5492$ ; $R^2 = 0.9984$ Ecuación del segundo segmento $Y = 1.5845x + 2.6661$ ; $R^2 = 0.9919$	33
4.4 Extracción de Cd(II). Efecto de la concentración de Cyanex 921 impregnado en la resina ( $m_{\text{XAD7-Cya921}} = 0.1\text{g}$ ; Vol. de sol. = 0.025 L; $[\text{Cd(II)}]_0 = 10 \text{ mg.L}^{-1}$ ; $[\text{HCl}] = 1.0, 3.0, \text{ y } 8.0$ ).	35
4.5 Isoterma de adsorción de Cd(II) en la resina XXAD7-Cya921. La línea continua representa el modelo de Langmuir-Freundlich. Los símbolos representan los valores experimentales: ( ) $q_{\text{Cya921}} = 528 \text{ mg.g}^{-1}$ , ( ) $q_{\text{Cya921}} = 366 \text{ mg.g}^{-1}$ .	39
4.6 Cinética de Extracción del Cd (II) con la resina XAD7-Cya921 ( $T = 25^{\circ}\text{C}$ ; $m/V = 4 \text{ g.L}^{-1}$ ; $\{cd\} = 57 \text{ mg.L}^{-1}$ ; $[\text{HCl}] = 3.0 \text{ M}$ ). La línea continua indica el modelo de difusión intraparticular. El símbolo ( ) indica los resultados experimentales.	42
4.7 Cinética de extracción del Cd(II). Representación de la fracción $q_t/q_{eq}$ en función del tiempo.	43
4.8 Soluciones empleadas en la desextracción de Cd (II) de la resina XAD7-Cya921.	45
4.9 Recuperación de Cd(II) de la XAD7-Cya921.	47
A.2.1 Proceso de Absorción.	58

## ÍNDICE DE TABLAS

	<b>Página</b>
1.1 Ejemplos de extracción de moléculas simples.	5
1.2 Extractantes quelatantes y sus aplicaciones.	6
1.3 Extractantes utilizados en la extracción con solventes para la extracción de pares iónicos.	8
3.1 Extracción (%) de los iones metálicos con la resina XAD7-Cya921.	24
4.1 Parámetros obtenidos con el modelo de Langmuir-Freundlich.	39
4.2 Porcentajes de recuperación de Cd(II).	45
4.3 Porcentajes de recuperación de Cd(II) en los ciclos de utilización (extracción desextracción) de la resina XAD7-Cya921.	46

## Glosario de términos.

$a_{\text{HCl}}$	actividad del HCl
$C_o$	Concentración de metal inicial ( $\text{mg.L}^{-1}$ )
$C_{\text{eq}}$	Concentración de metal al equilibrio: ( $\text{mg.L}^{-1}$ )
$m_{\text{cya921}}$	masa de Cyanex 921 agregado a la resina XAD-7 (mg).
$q_{\text{cya921}}$	Cantidad impregnada de Cyanex 921 por gramo de resina XAD-7 impregnada ( $\text{mg.g}^{-1}$ )
$q_m$	Concentración máxima adsorbida del adsorbato por la fase adsorbente.
$D_i$	Coefficiente de Difusión Intraparticular ( $\text{m}^2.\text{min}^{-1}$ )
$b$	Constante de Langmuir ( $\text{L.mg}^{-1}$ ):
$n$	Constante de Freundlich
AA-F:	Absorción atómica con detector de flama
XAD7-Cya921	Resina XAD-7 impregnada con el extractante Cyanex 921
XAD7:	Resina sin impregnar
$q_{\text{Cd}}$	Cantidad de Cd(II) en la fase de la resina ( $\text{mg.g}^{-1}$ )
$C_o$	Conc. Inicial de Ion metálico en solución ( $\text{mg.L}^{-1}$ )
$C_{\text{eq}}$	Concentración al equilibrio (en solución) de ion metálico ( $\text{mg.L}^{-1}$ )
$V$	Volumen de la solución de Cd(II) (L)
$m$	Masa de resina impregnada (g)
$D$	Coefficiente de distribución de Cd. ( $\text{L.g}^{-1}$ )
$R_{\text{imp}}$	Resina XAD-7 impregnada con Cyanex 921.
r.p.m.	Revoluciones por minuto.
HCl	Ácido clorhídrico.
$K$	Coefficiente de reparto.
$S$	Soluto
$A$	Actividad
$K_{\text{ext}}$	Constante de extracción

## INTRODUCCIÓN

Las resinas impregnadas son una técnica alternativa para la extracción de iones metálicos, la cual depende en gran parte del extractante utilizado.

La extracción con resinas impregnadas de iones metálicos a bajas concentraciones, es más práctica que la extracción líquido-líquido y más económica que la extracción con resinas modificadas químicamente.

En este trabajo se propone la extracción de iones metálicos con la resina XAD-7, que es un polímero macroporoso a base de éster acrílico, la cual puede ser impregnada con una sustancia capaz de extraer de manera eficaz los iones metálicos, obteniendo así materiales de características diferentes según el agente extractante.

El extractante utilizado es el Cyanex 921 (óxido de trioctil fosfina), el cual está unido a la matriz retenido por adsorción sobre la superficie de la resina.

El objetivo del presente trabajo es estudiar la extracción de diversos iones metálicos en medio HCl, con una resina impregnada con un extractante solvatante (Cyanex-921). Los iones metálicos estudiados son Cd(II), Zn(II), Cu(II), Pb(II), Ni(II), Fe(III) e In(III), los cuales se eligieron debido a su importancia toxicológica e industrial.

A continuación se describe de manera general el contenido de este trabajo de investigación.

En el capítulo I se describen algunos aspectos generales sobre las técnicas de extracción de iones metálicos, haciendo hincapié en los procesos de extracción con resinas impregnadas. Se menciona la similitud de esta técnica con la extracción líquido-líquido. Se describen los tipos de soportes y la clasificación general de los principales extractantes existentes en el mercado.

En el capítulo II se presenta una descripción del soporte utilizado, que es la Amberlita XAD-7, así como del extractante utilizado, el Cyanex 921. También se describe la metodología de la impregnación de la resina XAD-7 y cuantificación del Cyanex 921 impregnado.

En el capítulo III se presentan los resultados de la extracción de los diversos iones metálicos en medio HCl, con la resina XAD-7 impregnada con Cyanex 921.

En el capítulo IV se presenta un estudio más detallado sobre la extracción de Cd(II). Se estudiaron parámetros como la concentración de HCl en el medio y concentración del extractante impregnado en la resina, para determinar las condiciones óptimas de extracción y determinar las posibles especies que

intervienen en la extracción. Se obtuvo una isoterma de extracción, mediante la cual se calcularon parámetros termodinámicos aplicando el modelo de Langmuir-Freundlich y se realizó una cinética de extracción. También se presentan los resultados concernientes a la extracción y desextracción de Cd(II), así como resultados en relación a la reutilización de la resina.

De igual manera, presentan las conclusiones generales del trabajo realizado.

Finalmente, en los anexos se mencionan las propiedades generales de los iones metálicos estudiados, así como las características de la técnica analítica empleada.

# OBJETIVOS

## OBJETIVO GENERAL:

Estudiar la extracción de iones metálicos (Cd(II), Zn(II), Ni(II), Cu(II), Pb(II), Fe(III) e In(III)) con la resina XAD-7 impregnada con el extractante Cyanex-921.

## OBJETIVOS ESPECÍFICOS:

- Impregnar la resina XAD-7 con el extractante Cyanex-921.
- Estudiar la influencia de la concentración del HCl sobre la extracción de iones metálicos (Cd(II), Zn(II), Ni(II), Cu(II), Pb(II), Fe(III) e In(III)) empleando la resina XAD-7 impregnada con Cyanex-921 (XAD7-Cya921).
- Realizar un estudio más detallado de la extracción de Cd(II) con la resina XAD7-Cya921, estudiando variables como: concentración de HCl y concentración de Cyanex921 impregnado en la resina.
- Realizar un estudio termodinámico y cinético de adsorción de Cd(II) con la resina XAD7-Cya921, aplicando modelos representativos.
- Evaluar la posibilidad de reutilización de la resina impregnada.

# CAPÍTULO I.

## Generalidades sobre la extracción de iones metálicos.

### 1.1 Sistemas de extracción de iones metálicos.

Dentro de las técnicas más utilizadas para la separación, recuperación y/o concentración de iones metálicos, se encuentran el intercambio iónico y la extracción con solventes. Uno de los aspectos más importantes en estos procesos de extracción es la selectividad que estas técnicas puedan proporcionar, para la recuperación de iones metálicos que presenten un interés económico o bien desde el punto de vista toxicológico.

Debido a la importancia de estas técnicas, han surgido diversas modalidades derivadas de ellas, tal es el caso de materiales impregnados y membranas líquidas soportadas entre otras<sup>3,4,9,17,20,30,31,42,43,44</sup>.

En este trabajo se aplicará una técnica de extracción de iones metálicos derivada de la combinación de la extracción con solventes y el intercambio iónico: la extracción con resinas impregnadas.

A continuación se describen brevemente las características más importantes de las técnicas de la extracción por intercambio iónico, extracción líquido-líquido y las resinas impregnadas.

### 1.2 Clasificación de los procesos de extracción.

#### 1.2.1 Extracción por intercambio iónico.

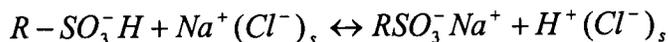
Un intercambiador iónico es un sólido que tiene la propiedad de fijar los iones contenidos en una disolución, intercambiándolos por otros iones de las mismas cargas que forman parte de la estructura del sólido intercambiador.

Generalmente los iones intercambiables del intercambiador iónico están unidos por fuerzas de tipo electrostático a los grupos funcionales del intercambiador.

Los intercambiadores pueden ser de naturaleza tanto orgánica como inorgánica. Dentro de los intercambiadores orgánicos, los más comunes son los que están constituidos por macromoléculas de poliestireno los cuales tienen grupos funcionales, de carácter electronegativo o electropositivo, unidos a la red macromolecular, y se les denomina intercambiador catiónico o aniónico, según sea el caso.

Los intercambiadores catiónicos tienen un grupo funcional electronegativo unido a su red macromolecular, el cual fija cationes, por eso el nombre de intercambiador catiónico. Por el contrario, los intercambiadores aniónicos tienen grupos funcionales electropositivos unidos a su red macromolecular, y éstos fijan aniones.

Cuando se presenta el intercambio iónico entre una disolución salina, el proceso responderá a uno de los siguientes equilibrios:



donde los iones entre paréntesis son los co-iones constituidos por iones del mismo signo que el del grupo funcional y que acompañan al que va a fijarse en el intercambiador durante el proceso.

Los intercambiadores iónicos inorgánicos son más utilizados en la separación de los productos de fisión del uranio. Existen intercambiadores iónicos inorgánicos naturales, usados en los procesos de ablandamiento de aguas, principalmente los silicoaluminatos.

Clásicamente a los intercambiadores iónicos orgánicos se les ha denominado resinas y han sido fabricados artificialmente.

Dentro de las resinas intercambiadoras de cationes, existen las del ácido fuerte, como las sulfónicas, las cuales funcionan en todo el margen de pH. Asimismo, hay resinas básicas fuertes, en éste caso las de amonio cuaternario, que también funcionan como intercambiadoras en todo el margen de pH.

Entre los usos para las resinas intercambiadoras se encuentran los siguientes:

- Para llevar a cabo separaciones por elusión de componentes de mezclas complejas, con vistas a su identificación y determinación cuantitativa.
- Aislamiento de interferencias.
- Separar el componente buscado y aumentar la selectividad de su posterior determinación.
- En el ablandamiento de aguas duras<sup>24,5</sup>.

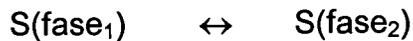
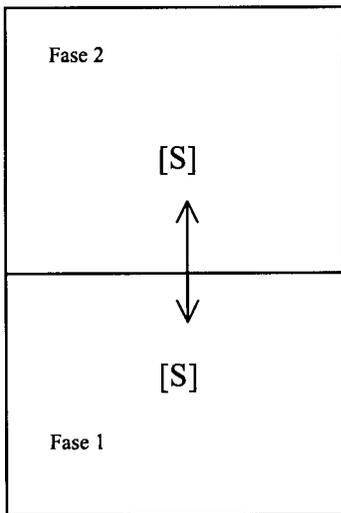
### 1.2.2 Extracción líquido-líquido.

La extracción con solventes es otro nombre utilizado para la extracción líquido-líquido, el cual es un proceso de distribución de un soluto entre dos fases

líquidas no miscibles<sup>13</sup>. La extracción líquido-líquido se considera un método de separación que permite el aislamiento de sustancias presentes en una solución por transferencia selectiva a otra solución no miscible a la primera.

El fundamento de la técnica es la diferencia de solubilidad de los solutos entre las dos fases, y las fuerzas puestas en juego se basan en procesos de partición, los cuales comprenden equilibrios de distribución a los que se pueden aplicar relaciones termodinámicas<sup>50</sup>.

Supóngase que el soluto S se reparte entre las fases 1 y 2. El coeficiente de reparto,  $K$ , es la constante de equilibrio de la reacción



$$K = \frac{A_{S2}}{A_{S1}} = \frac{[S]_2}{[S]_1}$$

donde  $A_{S1}$  y  $A_{S2}$  se refieren a la actividad del soluto en la fase 1 y 2 respectivamente. En condiciones de fuerza iónica constante, el cociente de actividades puede sustituirse por el de concentraciones ( $[S]_2/[S]_1$ ).

Esta expresión sólo considera el equilibrio de la especie S en ambas fases y no considera aquellas especies relacionadas que pudieran existir en alguna de las fases, por ejemplo, productos de protonación o de hidrólisis de S.

El coeficiente de distribución,  $D$ , se define como la relación de concentración total del soluto en cada una de las fases y se representa por la siguiente expresión:

$$D = \frac{\text{Concentración total del soluto en la fase 2}}{\text{Concentración total del soluto en la fase 1}}$$

Es importante conocer los mecanismos de distribución de las especies entre las dos fases líquidas del sistema de extracción, de esta manera puede tenerse una visión más clara de la elección de las condiciones óptimas de separación.

La extracción líquido-líquido es una técnica ampliamente utilizada para la separación de compuestos orgánicos e inorgánicos. Los compuestos orgánicos, generalmente son lipofílicos, mientras que los compuestos inorgánicos, particularmente los metales, son especies que presentan características lipofóbicas. Para extraer estas sustancias inorgánicas, deben primeramente ser transformadas a especies con características lipofílicas. Esta transformación, generalmente se lleva a cabo por medio de una reacción con compuestos orgánicos, a quienes se les conoce como formadores de complejos orgánicos, agentes extractantes, extractantes, etc.

Los extractantes utilizados se encuentran disponibles comercialmente y combinan alta eficiencia y selectividad en la extracción. La desextracción de la sal metálica y la regeneración de los extractantes generalmente es posible.

La selectividad de la técnica se puede favorecer con la adecuada elección de los extractantes apropiados para la formación de la especie extraíble.

La técnica de extracción con solventes pone a disposición de los métodos de determinación dos características analíticas muy importantes: sensibilidad y selectividad, lo cual da un mayor interés a la aplicación de esta técnica de extracción.

### **1.3 Clasificación de los sistemas de extracción líquido-líquido.**

Son varios los criterios utilizados para clasificar los sistemas de extracción con solventes, así pues podemos citar clasificaciones en base al tipo de extractantes utilizados, mecanismo de extracción, tipo de especie extraída o bien la combinación de alguno de estos factores. De una manera general podemos clasificar los sistemas de extracción como :

- Extracción de moléculas simples
- Extracción de complejos metálicos
- Extracción de pares iónicos
- Extracción por solvatación

#### **1.3.1 Extracción de moléculas simples.**

Este es el caso donde la solución acuosa a tratar contiene moléculas minerales u orgánicas que se pretenden aislar por transferencia en un solvente no miscible al agua. La característica esencial del sistema de extracción es la naturaleza del solvente orgánico. En este tipo de extracción podemos citar ejemplos de moléculas como las que se presentan en la tabla 1.1.

<b>Moléculas</b>	<b>Solvente Orgánico</b>	<b>Aplicación</b>
Cl <sub>2</sub> , Br <sub>2</sub> , I <sub>2</sub> ,	CCl <sub>4</sub>	Aplicación analítica
Ácido benzoico	Hidrocarburos	Purificación y/o separación
Ácidos grasos	Hidrocarburos	Purificación y/o separación
Fenoles	Hidrocarburos	Purificación y/o separación
Barbitúricos	Acetato de amilo	Purificación y/o separación

Tabla 1.1 Ejemplos de extracción de moléculas simples.

### 1.3.2 Extracción de complejos metálicos.

Los complejos pueden ser de dos tipos: Dependiendo del ligante utilizado (complejos simples formados con ligantes monodentados como los ácidos monocarboxílicos) y complejos formados con ligantes quelatantes.

Puede entenderse como la formación de dos tipos de complejos: complejos formados por ligantes como derivados de ácidos carboxílicos y sulfónicos así como la formación de quelatos empleando ligantes quelatantes. A continuación se mencionan algunos ejemplos.

#### 1.3.2.1 Extracción de complejos simples.

Ciertos ácidos orgánicos, principalmente los ácidos carboxílicos y sulfónicos, forman con los cationes metálicos, complejos extraídos por los solventes orgánicos. Los ácidos carboxílicos permiten separaciones de Co(II) y Ni(II) en medio sulfato, y de Zn(II) y Cd(II)<sup>50</sup>.

#### 1.3.2.2 Extracción de quelatos.

Numerosos reactivos quelantes son utilizados en análisis como las beta dicetonas, las quinoleínas, las oximas, los ditiocarbamatos, los tiocarbazonas, etc. (ver tabla 1.2).

Los quelatos son frecuentemente coloreados y permiten el análisis espectrofotométrico de numerosos elementos después de su extracción.

Otros compuestos orgánicos, sobre todo solubles en los solventes orgánicos, poseen por un lado un átomo de hidrógeno móvil reemplazable por un metal y por otra parte un grupo donador de electrones. Estos compuestos pueden unirse a los cationes metálicos por más de una unión, dando así complejos cíclicos muy estables llamados quelatos (Tabla 1.2).

Nombre (abreviación)	Fórmula	Metales Extraídos
Acetilacetona		Al <sup>3+</sup> , Be <sup>2+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , Co <sup>3+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Mo(VI), U(VI), Zn <sup>2+</sup>
		> 40 metales
2',3,4',5,7-Pentahidroxi flavona (Morin)		Al <sup>3+</sup> , Be <sup>2+</sup> , Ga <sup>3+</sup> , Sb <sup>3+</sup> , Sc <sup>3+</sup> , Sn <sup>2+</sup> , Ti <sup>4+</sup> , Zr <sup>4+</sup>
8-hidroxi quinolina		> 50 metales
Cupferrón		> 30 metales
2-Naftol-1-(2-piridilazo) (P.A.N.)		Bi <sup>3+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Pd <sup>2+</sup> , Sn <sup>2+</sup> , Hg <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Sc <sup>3+</sup>
Difeniltiocarbazona (ditizona)		> 25 metales
Dietil-ditiocarbamato de sodio		> 30 metales
N-Benzoil-N-fenilhidroxilamina (BPHA)		> 25 metales

Tabla 1.2 Extractantes quelatantes y sus aplicaciones<sup>53</sup>.

Entre los reactivos quelantes más utilizados se encuentran los ácidos alquil-fosfóricos. Entre ellos, están los mono-ácidos dialquifosfóricos que son los más utilizados, como por ejemplo el ácido di-etil-2-hexil-fosfórico (HDEHP)<sup>18, 9, 42, 43, 44</sup>.

Estos monoácidos fosfóricos HR existen en solución orgánica bajo forma de dímeros  $H_2R_2$  que dan con los cationes metálicos  $M^{n+}$  quelatos  $M(HR_2)_n$ <sup>50</sup>.

Los ácidos alquil-fosfóricos permiten extraer numerosos elementos, como por ejemplo los lantánidos y el uranio de soluciones de ácido fosfórico concentrado y de medio ácido sulfúrico<sup>31, 34</sup>.

### 1.3.2.3 Extracción de pares iónicos.

Un ejemplo dentro de esta clasificación es la extracción de iones metálicos, que existen en solución acuosa bajo formas químicas variadas, frecuentemente iónicas, la forma más simple es el catión  $M^{n+}$ . Para crear a partir de un catión una entidad extractible, es necesario neutralizar su carga con aniones y darle a esta especie neutra un carácter hidrófobo.

La carga del catión metálico  $M^{n+}$  puede ser neutralizada por aniones minerales u orgánicos presentes o introducidos en la fase acuosa para dar un agregado de iones extraíbles por el solvente orgánico.

Las sales orgánicas de los metales se extraen mejor que las sales minerales, sobre todo si el anión orgánico es voluminoso e hidrófobo, como por ejemplo el anión picrato o el anión tetrafenilborato,  $(C_6H_5)_4B$ , que permiten extraer de manera notable cationes tales como cesio, rubidio, francio y radio en la metil-isobutil-cetona.

Existen otras especies iónicas donde los cationes metálicos pueden participar en sistemas de extracción directa de agregados de iones. Como ejemplo podemos citar la extracción de aniones como  $TcO_4^-$ ,  $ReO_4^-$  y  $MnO_4^-$ , que pueden ser extraídos bajo forma de pares de iones con cationes minerales u orgánicos Ver Figura 1.3).

### 1.3.2.4. Extracción por solvatación.

Los solventes orgánicos que poseen grupos oxigenados o azufrados donadores de un doblete electrónico, como los alcoholes, las cetonas, los éteres, los ésteres, las amidas, los sulfóxidos, etc., son capaces de solvatar los iones, es decir, tienen la capacidad de reemplazar las moléculas de agua de hidratación que rodean a las especies que se pretenden extraer, tales como la extracción de ácidos, pares de iones o bien complejos neutros<sup>13</sup>.

Nombre	Fórmula	Sustancias extraídas
Ester del ácido Di-n-butilfosfórico (DBPA)	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ (\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{P}-\text{OH} \end{array}$	In, Nb, Sn(IV), Ta, Zr
Rodamina B		Ag, Au(III), Bi(III), Ga, Hg(II), Mo(VI), Sb(V), Tl(III)
Tetrafenil borato de sodio	$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{B}^-\text{Na}^+$	K, Rb, Cs
Cloruro de tetrafenilarsonio	$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}^+\text{Cl}^-$	Au(III), Cr(VI), Fe(III), Ga, Hg(II), Mn(VII), Sb(III), $\text{ClO}_3^-$ , $\text{ClO}_4^-$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{I}^-$ , $\text{SCN}^-$
Triisooctilamina	$[(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2]_3\text{N}$	Ag, Au(III), Be, Cd, Co(II), Fe(III), Ga, Pt, U(VI), Zn
Oxido de trioctil fosfina (TOPO)	$(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{P}=\text{O}$	Au(III), Cr(VI), Fe(III), Mo(VI), Sn(IV), Ta, Th, U(VI)

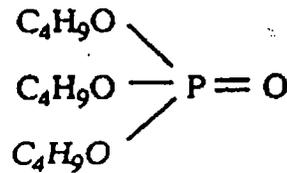
Tabla 1.3 Extractantes utilizados en la extracción con solventes para la extracción de pares iónicos<sup>53</sup>.

Es de especial interés mencionar la extracción de complejos neutros metal-ligando con este tipo de extractantes, tal es el caso de la extracción del  $\text{Zn}(\text{CNS})_2(\text{TOPO})_2$ <sup>13</sup>.

Entre los reactivos solvatantes más utilizados, podemos mencionar los siguientes:

- los alcoholes de cadena larga (butanol, octanol, etc.),
- la metil-isobutilcetona o la ciclohexanona,
- el éter etílico o propílico, los dialquil-éteres,

- el acetato de butilo o de isoamilo, la butil-octanamida, el difenil sulfóxido, etc.
- los ésteres fosforados neutros:
  - alquilfosfatos:  $(RO)(R'O)(R''O)PO$  como el fosfato de tri-n-butilo  $(C_4H_9O)_3PO$  o TBP,. Este Tipo de extractantes tiene un papel importante en la industria nuclear.



**Fosfato de tri-n-butilo (TBP)**

- alquilfosfonatos:  $(RO)(R'O)R''PO$
- alquilfosfinatos:  $(RO)R'R''PO$
- óxidos de alquilfosfina:  $RR'R''PO$  como el óxido de trioctilfosfina o TOPO.

## 1.4 Aplicaciones de la extracción líquido-líquido.

El dominio de aplicación de esta técnica es muy extenso ya que se pueden extraer especies químicas minerales u orgánicas bajo forma molecular o iónica. La extracción se emplea con distintas finalidades, algunos ejemplos son los siguientes:

- Como técnica de concentración de trazas. Cuando la relación de distribución es favorable, un gran volumen de la disolución acuosa que contiene la especie problema se extrae con un volumen pequeño (de dos a cien veces menor) de disolvente orgánico, concentrándose en esta proporción la especie que se extrae.
- Con fines separativos. Es una técnica muy adecuada para la eliminación de interferencias. Es necesario que exista una diferencia apreciable entre la relación de distribución de la especie a determinar y las de las especies que perturban su determinación analítica. Esta es su aplicación más importante: así se consigue aislar la especie problema en la fase orgánica o bien en la disolución acuosa.
- Para facilitar la determinación analítica. A veces no es factible o está dificultada la determinación en medio acuoso. Así, muchos métodos

fotométricos se favorecen (mayor estabilidad de la absorbancia, aumento de la sensibilidad, desplazamiento batocrómico de la longitud de onda de máxima absorción, etc.) cuando se desarrolla el complejo coloreado en la fase orgánica. La extracción previa mejora claramente las determinaciones de metales en absorción atómica.

- Como técnica de preparación y purificación de reactivos. Muy utilizado en la industria farmacéutica.
- Como técnica de determinación de constantes que rigen sistemas químicos y cuya aplicación permite conocer en ciertos casos mecanismos de reacción en disolución.

La técnica de extracción se ha convertido en los últimos años en uno de los métodos separativos más usados en los laboratorios analíticos debido a grandes ventajas como simplicidad, rapidez, eficacia y gran campo de aplicación. La técnica puede llevarse a cabo en todas las escalas de trabajo: desde el microanálisis a procesos industriales.

## **1.5 Procesos de extracción con resinas impregnadas.**

### **1.5.1 Generalidades de las resinas impregnadas.**

Las resinas impregnadas son soportes poliméricos que han sido impregnados con extractantes comúnmente usados para la extracción líquido-líquido de iones metálicos. Han mostrado ser un medio efectivo para la recuperación y separación selectiva de iones metálicos a partir de soluciones acuosas. Es una técnica que combina la capacidad de las resinas de intercambio iónico y la extracción líquido – líquido, para procesar licores diluidos con las propiedades específicas de los extractantes. Además de tener la alta capacidad de extracción y la selectividad de los extractantes, se aprovecha la simplicidad del equipo y las características de operación de la tecnología del intercambio iónico sólido<sup>1</sup>.

Está reconocido que muchos extractantes impregnados exhiben una fuerte afinidad por la matriz polimérica, además de comportarse como si estuvieran en estado líquido<sup>1</sup>.

Las resinas impregnadas son una variante de la cromatografía de extracción y se consideran como una combinación de la extracción líquido-sólido y líquido-líquido.

Las resinas impregnadas son atractivas debido a la combinación apropiada de extractante y soportes para la preparación efectiva de fases sólidas para su aplicación analítica o tecnológica<sup>12</sup>. Lo atractivo de las resinas impregnadas radica en la posibilidad de seleccionar un extractante ya existente comercialmente y adaptarlo a resolver problemas reales<sup>1</sup>.

Una de las ventajas de este proceso es que el extractante retiene su alta movilidad y habilidad quelatante<sup>5</sup>.

Una resina impregnada "ideal", debe presentar las siguientes características:

- 1.- Buena movilidad del extractante en la resina y buena movilidad del metal en la fase líquida y sólida.
- 2.- Altas capacidades de unión.
- 3.- Altos factores de selectividad de iones.
- 4.- Estabilidad química y física eficiente, con baja pérdida del extractante<sup>1</sup>.

El extractante es adsorbido en la matriz polimérica por interacciones alquíl-alquíl, y aunque estas interacciones son débiles, la medición del coeficiente de distribución indica que las pérdidas de extractante por la resina son menores que los problemas ambientales ocasionados por la pérdida del extractante en la extracción líquido-líquido<sup>5</sup>.

### **1.5.2. Similitud con la extracción líquido-líquido.**

Una ventaja de las resinas impregnadas sobre la extracción con solventes convencional es su aplicación a soluciones muy diluidas. La eficiencia del sistema está determinado no solo por el extractante y las condiciones de extracción sino que depende también del soporte utilizado y del método de impregnación<sup>12</sup>.

El fenómeno de concentración de una sustancia sobre la superficie de un sólido o líquido se denomina adsorción, y la sustancia atraída hacia la superficie se llama fase adsorbida, mientras que aquella a que se adhiere es el adsorbente<sup>14</sup>.

El modelo de las resinas impregnadas con extractantes puede visualizarse como un agente líquido acomplejante (extractante) disperso homogéneamente en un medio sólido polimérico. El extractante impregnado deberá comportarse como en el estado líquido, pero al mismo tiempo mostrar una fuerte afinidad a la matriz polimérica o resina<sup>2</sup>.

### **1.5.3 Métodos de impregnación.**

El método de impregnación juega un papel importante en las propiedades de extracción de las resinas impregnadas, como la velocidad y la capacidad de complejación del metal<sup>1</sup>. Existen varios métodos de impregnación de las resinas, los cuales se resumen a continuación:

- A) Método seco. Es el método más ampliamente utilizado. El extractante es diluido en un diluyente y puesto en contacto con la resina. El diluyente es removido por evaporación lenta en vacío. Este método es

más exitoso en la impregnación de extractantes hidrofílicos como aminas, éteres, cetonas, ésteres o cualquier molécula conteniendo grupos polares como nitrógeno u oxígeno.

- B) Método húmedo. El extractante, disuelto en una cantidad precalculada de diluyente, se pone en contacto con la resina hasta que toda la fase líquida haya sido adsorbida por la resina. Entonces, ésta se sumerge en una solución acuosa de sal de algún metal. Concluida la formación de complejos metal-extractante, la resina impregnada se lava con agua, el metal es eluído con ácido y la resina se vuelve a lavar con agua. Así, la resina impregnada esta lista para su aplicación<sup>2</sup>.

### 1.5.4 Tipos de soportes.

Las resinas poliméricas macroporosas tienen una estructura rígida tridimensional y se les puede incorporar grandes cantidades de extractante debido a su gran área superficial, gran fuerza mecánica y a el bajo inchamiento de la resina debido al disolvente durante el proceso de impregnación<sup>1</sup>.

La estructura de los soportes poliméricos impregnados puede cambiar radicalmente sólo si el soporte permite una considerable expansión-contracción durante el proceso de impregnación. Se espera que estas resinas muestren pequeños cambios estructurales<sup>2</sup>.

Una resina ideal debe cumplir con los siguientes requerimientos:

1. Mostrar una buena humectación por la fase estacionaria (extractante) y también retener una cantidad suficiente de ésta. La fase estacionaria no debe desprenderse del soporte con el flujo de la fase móvil.
2. Debe ser químicamente inerte. No debe disolverse ni hincharse demasiado al contacto con la fase estacionaria, ni reaccionar con la fase móvil, y no debe adsorber los componentes de la mezcla que va a ser separada.
3. Las partículas que lo conforman deben ser lo más homogéneas posible, esféricas son las mejores, lo cual permite que el empaque en la columna sea más uniforme y reproducible.
4. Tener una gran superficie para obtener una mayor capacidad de adsorción del extractante.
5. La caída de presión en la columna debe ser aceptable para dejar pasar la fase móvil, sin necesidad de aplicar grandes presiones.
6. Tener suficiente estabilidad mecánica; no debe pulverizarse durante el empaque de la columna, la impregnación con el extractante o la regeneración del soporte.
7. Al ser utilizado en análisis rutinarios o en grandes cantidades, debe ser relativamente barato y con alta capacidad de regeneración<sup>12</sup>.

Las resinas comerciales Amberlite XAD son las más ampliamente utilizadas y se clasifican de la siguiente manera:

- 1) Hidrofóbicas, como los copolímeros aromáticos (estireno divinil benceno): XAD-2, XAD-4, etc.
- 2) Moderadamente hidrofílicas, como los copolímeros alifáticos (metil acrilato): XAD-7, XAD-8, etc<sup>1</sup>.

### 1.5.5. Clasificación de extractantes

Los extractantes empleados en la impregnación de las resinas, son básicamente los mismos que se utilizan en la extracción con solventes. En este caso particular, el extractante será dispersado homogéneamente en un medio sólido polimérico. El extractante impregnado deberá comportarse como en el estado líquido, pero al mismo tiempo mostrar una fuerte afinidad a la matriz polimérica o resina<sup>2</sup>.

Los extractantes reportados han sido en su mayoría comerciales. Estos extractantes se clasifican de la siguiente manera:

1.- Extractantes ácidos organofosforados. Acido di(2-etilhexil) fosfórico (DEHPA), ácido di(2-etilhexil)ditiofosfórico (DEHTPA), ácido 2-etilhexil fosfónico mono-2 etilhexil éster (HEHEHP), etc.

2.- Extractantes organofosforados neutros. Oxido de trioctil fosfina (TOPO), oxido de tri-n-octil fosfina (TBP), etc.

3.- Extractantes bifuncionales organofosforados. Oxido de o-metil dihexil fosfina, ácido o-hexil 2-etil fosfórico, etc.

4.- Extractantes básicos. Trioctilamina (TOA), cloruro de tri-octil-metilamonio (Alicuat 336), etc.

5.- Otros. Hidroxioximas, éteres corona, etc<sup>1</sup>.

Los compuestos organofosforados neutros extraen sustituyendo agua en especies neutras solvatadas presentes originalmente en la solución acuosa. Bajo ciertas condiciones también puede darse lugar la extracción por el mecanismo de asociación de iones. La extracción de un catión metálico normalmente resulta de la competencia del extractante, del agua y del anión, así como también otros posibles ligandos presentes en dicha solución acuosa, por solvatar al catión.

La especie extraída es un complejo neutro del catión con el anión ó con el ligando aniónico, y no necesariamente la especie metálica predominante en la solución acuosa.

El papel que juega el agua es muy importante en todo el proceso, ya que compete en la solvatación de las especies extractibles. Se pueden obtener altos coeficientes de extracción sólo a partir de soluciones con elevada fuerza iónica,

donde la actividad del agua es disminuida, por lo que también su efecto competitivo se encuentra deprimido.

La elevada fuerza iónica también favorece la formación de especies no ionizadas que transportan al metal, las cuales son esenciales para la extracción: sus efectos son referidos como de efecto salino<sup>10</sup>. Este efecto salino se aprecia cuando electrolitos afectan el equilibrio químico de una solución acuosa. Efecto salino, se conoce como la disminución de la solubilidad de las moléculas neutras, provocada por la adición de un compuesto iónico en altas concentraciones a una solución acuosa<sup>11</sup>.

La efectividad de los diferentes electrolitos que pueden ser usados como agentes salinos, depende de la naturaleza de su catión. Se obtienen altos coeficientes de extracción con radios iónicos más pequeños y una carga mayor del catión involucrado<sup>10</sup>.

## CAPÍTULO II

### Impregnación de la resina.

Las resinas XAD-2 y XAD-7 han sido impregnadas eficientemente con extractantes organofosforados ácidos (Cyanex-272, Cyanex-301, Cyanex 302) para ser utilizadas en la extracción de iones metálicos tales como Cd(II), Ni(II), Zn(II), Fe(III), etc. <sup>12,52</sup>. La finalidad de este trabajo es realizar un estudio con resinas XAD-7 impregnadas con extractantes organofosforados que tengan características solvatantes y estudiar la posible aplicación en la extracción y/o separación de iones metálicos. En este trabajo se utilizará la resina XAD-7 la cual se impregnará por el método de evaporación del solvente, con un extractante organofosforado que tenga características solvatantes: Cyanex-921.

En este capítulo se presenta una descripción del soporte utilizado (Resina Amberlita XAD-7) así como del extractante utilizado Cyanex 921. Posteriormente se describe la metodología de la impregnación y cuantificación del extractante impregnado y finalmente los resultados obtenidos.

### 2.1 Materiales y Reactivos.

La resina amberlita XAD-7 (Sigma-Aldrich), es un polímero adsorbente de éster acrílico, el tamaño de partícula es de 20 a 60 mallas, diámetro de poro de 90 Å y área superficial de 450 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. Presenta una superficie hidrofóbica y una estructura macroporosa con carácter moderadamente polar. Su base polimérica se muestra en la Figura 2.1.

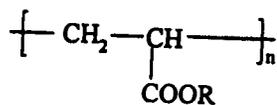
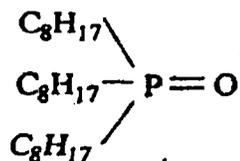


Figura 2.1 Base polimérica de la resina XAD-7

El óxido de trioctilfosfina (C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>3</sub>P=O conocido comercialmente como Cyanex 921 o TOPO, es un extractante organofosforado neutro de naturaleza solvatante. Su estructura se muestra en la figura 2.2. Presenta un bajo punto de fusión, con un peso molecular de 386 g/mol. Se encuentra en el mercado con satisfactoria pureza. Sus largas cadenas de carbono disminuyen su solubilidad en agua a 1.5 mg.L<sup>-1</sup>.

La extracción con TOPO es igual que la extracción de todos los compuestos organofosforados<sup>10</sup>. El Cyanex 921 ha sido empleado en la extracción de Cr(III) Au(III), Cr(VI), Fe(III), Mo(VI), Sn(IV), Ta, Th, U(VI)<sup>13,33, 53</sup>.



Óxido de trioctil-fosfina (TOPO)

Fig. 2.2 Estructura del Cyanex 921 (TOPO).

Todos los reactivos utilizados (acetona (KEM), ácido nítrico (KARAL)), son grado analítico. Se utilizó agua mili-Q para el lavado de la resina y la preparación de todas las soluciones.

### 2.1.1 Metodología.

La impregnación de la resina XAD-7 utilizada se describe a continuación. Previo a la etapa de impregnación, se requiere una etapa de lavado de la resina. La impregnación se realiza con el método de evaporación total del solvente<sup>2, 18</sup>.

### 2.1.2 Lavado de la resina.

- Debido a que la resina es humedecida con NaCl y Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> para evitar el crecimiento de bacterias, ésta se lava con abundante agua destilada para disolver las sales.
- Después se sumerge en acetona y se mantiene en agitación durante 24 horas a 25°C, para eliminar residuos de material monomérico.
- Se filtra al vacío para eliminar el exceso de acetona. Se lava con abundante agua desionizada.
- Una vez eliminado el exceso de acetona se adiciona ácido nítrico 0.1 M y se agita por 24 horas.
- Al término de la agitación, la resina se filtra al vacío y se lava con agua desionizada con el fin de eliminar el exceso de ácido. La resina estará lista una vez que el pH del agua de lavado sea neutro.
- Posteriormente se vuelve a lavar con acetona y se deja en agitación por 12 horas. Se filtra al vacío y se seca en un rotaevaporador. De esta manera la resina está lista para ser impregnada.

### 2.1.3 Impregnación de la resina.

Una vez lavada la resina se procede a la etapa de impregnación, para lo cual se siguió el método que consiste en la evaporación total del solvente<sup>2, 18</sup>:

- ⑥ Se pesan 10 muestras de 5 g de resina XAD-7 previamente lavada.
- ⑥ Se agregan 25 mL de acetona para acondicionarla, dejándola en agitación durante 24 horas.
- ⑥ Se agrega a la resina, cantidades variables de una solución 0.5 M de Cyanex 921 disuelto en acetona.
- ⑥ Se deja en agitación durante 24 horas.
- ⑥ Se evapora lentamente el disolvente (acetona) con el rotaevaporador.
- ⑥ La resina impregnada está lista para ser utilizada para la extracción de iones metálicos.

### 2.1.4 Cuantificación del extractante Cyanex 921 impregnado en la resina XAD-7.

La cuantificación del extractante impregnado en la resina XAD-7, se realizó por diferencia de peso de resina impregnada y resina desimpregnada, para tal fin, se procedió de la siguiente manera:

- ⑥ Se pesan una masa determinada de la resina impregnada.
- ⑥ Con el fin de eliminar el extractante de la resina, ésta se pone en contacto con un volumen de acetona, haciendo dos lavados con acetona durante 24 horas.
- ⑥ Se separa cuidadosamente la resina del disolvente (acetona).
- ⑥ Se seca en la estufa a 100°C durante 24 horas.
- ⑥ Se pesa la resina desimpregnada
- ⑥ Por diferencia de peso de la resina impregnada y de la resina desimpregnada, se obtiene la cantidad de extractante.
- ⑥ La cantidad de extractante impregnado en la resina, se representa por el parámetro  $q_{(\text{cyanex})}$ , el cual se calcula por medio de la siguiente expresión:

$$q_{\text{Cya921}} = \frac{m_{\text{Cya921}}}{m_{\text{XAD7Cya921}}}$$

donde:

$q_{(\text{cya921})}$  = masa de extractante por gramo de resina impregnada

$m_{\text{cya921}}$  = masa de extractante Cyanex 921 (mg)

$m_{\text{XAD7-Cya921}}$  = masa de resina XAD7 impregnada (g)

## 2.2 Resultados.

En la Figura 2.3 se representan los resultados de la impregnación de la resina XAD-7, en donde podemos observar que la cantidad de extractante aumenta en la resina ( $q_{\text{Cya921}}$ ) de manera lineal con la masa de Cyanex 921 ( $m_{\text{Cya921}}$ ). El valor de  $q_{\text{Cya921}}$  máximo que se obtuvo experimentalmente, fue de 580 mg  $\text{Cya921/g}$  XAD7 impregnada. Es importante mencionar que no se pudo obtener una resina impregnada con cantidades mayores de Cyanex921, ya que éste cristalizaba en el exterior de la resina en la etapa de evaporación de la acetona. Se puede observar que los valores teóricos que se deberían de obtener son mayores a  $600 \text{ mg.g}^{-1}$  de acuerdo a la masa de extractante agregada, sin embargo, estos valores no se obtuvieron experimentalmente. Estos resultados pueden explicarse considerando que la resina ha sido saturada y al agregar más extractante, éste no puede ya ser retenido por la resina.

Podemos deducir a partir de estos resultados, que hay una buena concordancia entre los resultados calculados considerando la masa de extractante agregado ( $m_{\text{Cya921}}$ ) y los resultados obtenidos experimentalmente, es decir, aquéllos que se obtuvieron por diferencia de peso de la resina impregnada y la resina desimpregnada, lo cual indica que la totalidad del extractante introducido es retenido por la resina, y que se ha logrado la saturación de la resina alcanzando un valor máximo de  $580 \text{ mg.g}^{-1}$ .

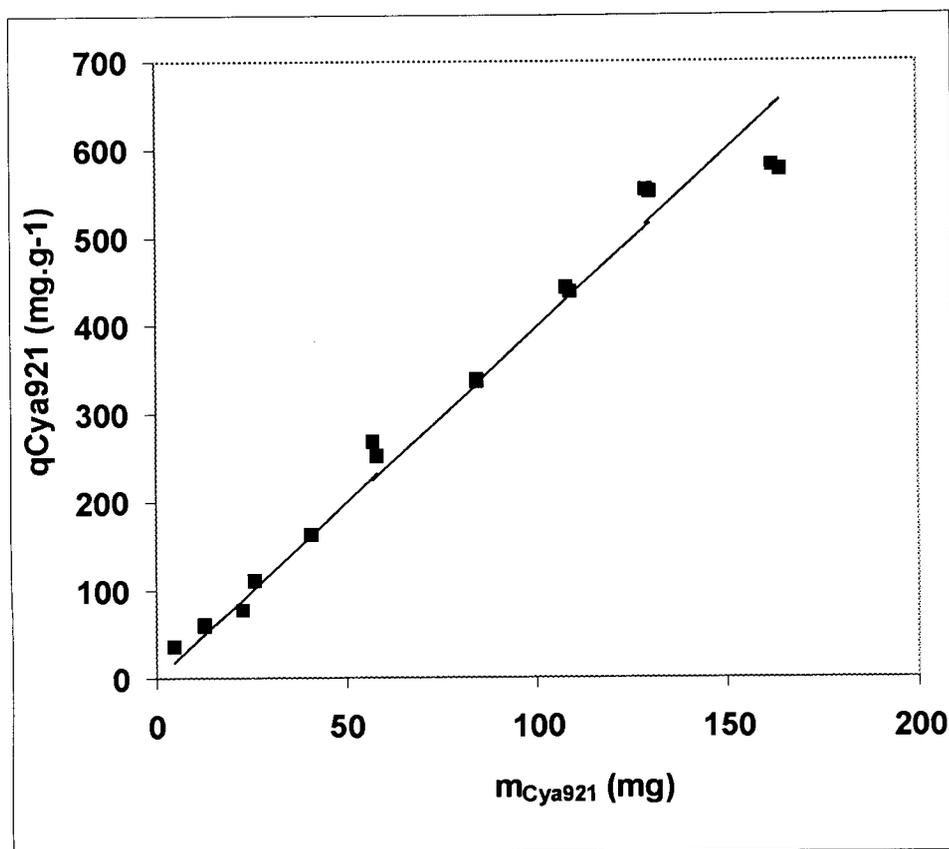


Fig. 2.3 Impregnación de la resina XAD-7 con Cyanex-921/acetona. (•) Valores determinados experimentalmente, (-) valores teóricos calculados a partir de la masa agregada de extractante.

Para los experimentos posteriores, se trabajó con cada una de las resinas impregnadas para estudiar la influencia de la concentración del extractante en la extracción de los iones metálicos, sin embargo es recomendable trabajar con resinas que contengan una cantidad intermedia de extractante para así evitar pérdidas de éste. Por esta razón, para la mayor parte de los experimentos, se ha decidido trabajar con la resina impregnada cuyo valor de  $q_{\text{Cya921}}$  es de  $366 \text{ mg.g}^{-1}$ .

## 2.3 Conclusiones.

El procedimiento de impregnación de la resina XAD-7 con el extractante Cyanex-921, empleando el método de impregnación por evaporación total del solvente, dio buenos resultados, obteniéndose resinas impregnadas con cantidades variables de extractante Cyanex 921, cuyos valores de  $q_{\text{Cya-921}}$  oscilan entre los 35 y  $580 \text{ mg Cya921.g}^{-1} R_{\text{imp}}$ . Los valores de  $q_{\text{Cya-921}}$  calculados por diferencia de peso de la resina impregnada y desimpregnada, concuerdan con los valores calculados a partir de la cantidad de extractante agregado a la

## CAPÍTULO III.

### **Extracción de iones metálicos (Cd(II), Zn(II), Cu(II), Pb(II), Ni(II), In(III) y Fe(III)) con la resina XAD-7 impregnada con Cyanex-921**

El cadmio es obtenido principalmente como un subproducto a partir del proceso de refinado para la obtención de metales como el zinc, el cobre y el plomo. Existe el interés de desarrollar técnicas alternativas para la separación del cadmio de otros metales comúnmente asociados a éste, como el zinc, el cobre, el níquel, el indio y el hierro<sup>12</sup>.

Se han realizado trabajos para la obtención y recuperación de cadmio y otros iones metálicos (Ti(IV), V(IV), Cr(III), Fe(III), Mn(II), Cu(II) y Zn(II)) empleando la técnica de extracción líquido-líquido con extractantes solvatantes (Cyanex 923)<sup>3,4</sup>. En el presente trabajo se pretende realizar un estudio de la extracción de estos iones metálicos empleando como técnica alternativa las resinas impregnadas con un extractante solvatante (Cyanex 921).

En este capítulo se presentan los resultados de la extracción de los diversos iones metálicos ((Cd(II), Zn(II), Cu(II), Pb(II), Ni(II), In(III) y Fe(III)) en medio HCl con la resina XAD-7 impregnada con Cyanex-921 (XAD7-Cya921). En este punto se estudió la influencia de la concentración del HCl en la extracción de los iones metálicos, a fin de analizar la posibilidad de separación de algunos de estos iones.

### **3.1 Descripción experimental de la extracción de iones metálicos con la resina XAD-7 impregnada con Cyanex-921.**

#### **3.1.1 Materiales y reactivos.**

- Resina Amberlita XAD7-Cyanex 921.
- Agua mili-Q.
- HCl, (KEM).
- Solución estándar de Cd(II), de 1000 mg.L<sup>-1</sup>, Perkin Elmer.
- Solución estándar de Zn(II), Cu(II), Ni(II) y Fe(III), de 1000 mg.L<sup>-1</sup>, Perkin Elmer.
- Solución estándar de Pb(II) de 1000 mg . L<sup>-1</sup>.
- Solución estándar de In(III) de 1005 mg . L<sup>-1</sup>.

### 3.1.2 Influencia de la impregnación de la resina XAD-7 en la extracción de Cd(II).

- a) Se preparó una solución de Cd(II) ( $10 \text{ mg.L}^{-1}$ ) en un medio de HCl de concentración variable, desde 0.5 M hasta 8M.
- b) Un volumen determinado de cada una de estas soluciones, se puso en contacto con una masa de resina XAD-7 sin impregnar, obteniendo una relación  $m/v = 10\text{g.L}^{-1}$ .
- c) El paso anterior se repitió pero ahora empleando una muestra de resina XAD-7 impregnada con Cyanex-921, cuyo valor de  $q_{\text{Cya921}} = 366 \text{ mg.g}^{-1}$ .
- d) La agitación de la resina con la solución de metal, se realizó en un agitador tipo ping-pong, marca Cole Parmer durante 24 horas a 150 r.p.m.
- e) Se separó la solución de la resina para su posterior análisis. La determinación de los diversos iones metálicos, se realizó por espectroscopía de absorción atómica de flama (AA-F), empleando un espectrómetro marca Perkin-Elmer modelo 3110. En los anexos 2 y 3 se presenta una breve descripción de esta técnica, así como las curvas de calibración obtenidas para cada ion metálico.
- f) El análisis del metal se realizó por espectroscopía de absorción atómica de flama.
- g) La cantidad de metal adsorbido en la fase de la resina se determinó por diferencia de concentraciones de la solución inicial ( $C_o$ ) y la solución final después de separarla de la fase de la resina mediante la siguiente ecuación:

$$q = (C_o - C_{eq}) \frac{V}{m}$$

donde:

- q = Concentración al equilibrio.
- $C_o$  = Concentración de la solución inicial.
- $C_{eq}$  = Concentración de la solución final.
- V = Volumen de solución (L).
- m = Masa de resina impregnada (g).

### 3.1.3 Influencia de la concentración de ácido clorhídrico en la extracción de iones metálicos ((Cd(II), Zn(II), Cu(II), Pb(II), Ni(II), In(III) y Fe(III)).

- a) Se prepararon soluciones de los diferentes iones metálicos en una concentración de  $10 \text{ mg.L}^{-1}$  en un medio de HCl (0.1 - 8 M), para cada ion metálico de manera independiente.
- b) Se puso en contacto un volumen determinado de la solución del ion metálico con una masa de XAD7-Cya921 ( $q_{\text{Cya}} = 366 \text{ mg.g}^{-1}$ ), en una relación  $m/v = 4 \text{ g.L}^{-1}$ .

- c) Se agito durante 24 horas.
- d) Se separó la solución de la resina y se determinó la concentración del metal correspondiente por AA-F.
- e) Se calculó la cantidad de metal adsorbido en la resina por diferencia de concentraciones.

## 3.2 Resultados.

Para mostrar la influencia de la impregnación, se realizó un experimento comparativo de adsorción de Cd(II), usando la resina XAD-7 sin impregnar, y la resina XAD-7 impregnada con Cyanex 921. En este caso se usó la relación m/v = 10 g.L<sup>-1</sup>, a fin de hacer más evidente la posible adsorción de Cd(II) por la resina sin impregnar.

### 3.2.1 Efecto de la impregnación de la resina XAD-7 con el extractante Cyanex-921 en la extracción de Cd(II).

La resina XAD-7 es una resina a base de un polímero acrílico, la cual en medio ácido, tiene la posibilidad de hidrolizarse<sup>1</sup> dando lugar a grupos carboxílicos que pudieran ser los responsables de la extracción de los iones metálicos.

Para observar el efecto de la impregnación en la resina o bien de la probable hidrólisis que pudiera ocurrir en ella, se procedió a realizar un estudio comparativo de la extracción de Cd(II) con la resina XAD-7 sin impregnar y la resina XAD-7 impregnada con Cyanex 921.

En la figura 3.1 se presentan los resultados correspondientes a la extracción de Cd(II) en función de la concentración de HCl, empleando la resina XAD-7 y la resina impregnada (XAD7-Cya921). En esta figura podemos observar que en todo el intervalo de concentración de HCl estudiado, no existe una extracción considerable del Cd(II) con la resina sin impregnar, lo cual indica que bajo estas condiciones la resina XAD-7 es estable y la posible hidrólisis que pudiera presentar no es de considerable interés.

Por otro lado, en relación a los resultados del Cd(II) con la resina impregnada (XAD7-Cya921), podemos observar en esta misma figura, que existe una extracción eficiente observándose un máximo entre las concentraciones de 1 y 3 M ( mayor al 99 %). Una menor extracción se obtiene a bajas concentraciones (menor de 1.0 M), también se observa una disminución a altas concentraciones de ácido (mayor de 4 M). Con estos resultados, podemos concluir, que la etapa de la impregnación realizada a la resina XAD-7 tiene un efecto positivo en la extracción del Cd(II) en medio HCl, ya que con la resina impregnada obtenemos extracciones casi cuantitativas en un amplio intervalo de concentraciones del HCl, mientras que con la resina sin impregnar, los rendimientos de extracción son mínimos.

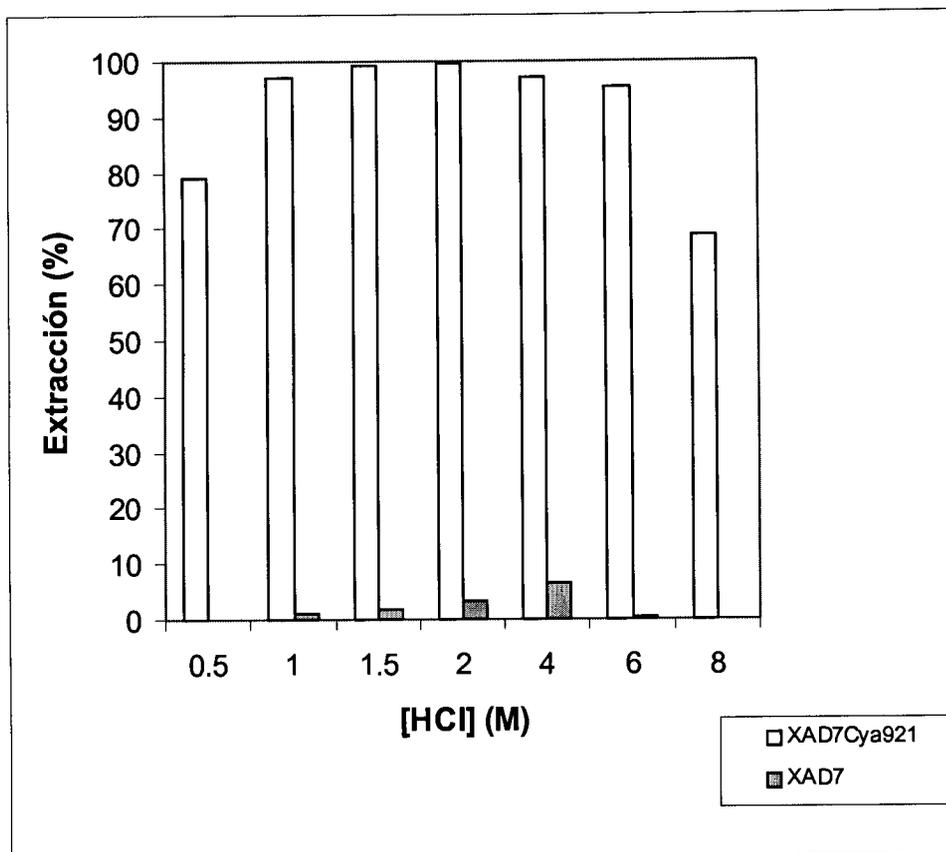


Fig. 3.1 Efecto de la impregnación de la resina XAD-7 con Cyanex 921 en la extracción de Cd(II). Influencia de la concentración del HCl. (Vol. sol. = 0.025 L; masa de resina = 0.25 g,  $q_{\text{Cya921}} = 366 \text{ mg.g}^{-1}$ ;  $[\text{Cd(II)}] = 10 \text{ mg.L}^{-1}$ , tiempo de agitación: 24 horas).

### 3.2.2 Influencia de la concentración del HCl en la extracción de iones metálicos (Cd(II), Zn(II), Cu(II), Pb(II), Ni(II), In(III) y Fe(III)) con la resina impregnada (XAD7- Cya921).

En la Figura 3.2 y en la Tabla 3.1 se muestran los resultados correspondientes a la extracción de los diversos iones metálicos con la resina XAD7-Cya921.

En general podemos observar dos comportamientos:

I.- Iones metálicos que no muestran una extracción favorable, tales como Ni(II), Pb(II) y Cu(II). Para el Ni(II) y Pb(II) se observa una extracción inferior al 7% en todo el rango de concentración de HCl estudiado (0.5-8 M) mientras que para el Cu(II) se observa una pequeña extracción a partir de concentraciones mayores de 5 M de HCl, sin embargo no podemos considerar una buena extracción pues no alcanza ni el 30%. Con estos resultados podemos deducir que los iones Ni(II), Pb(II) y Cu(II) no son extraídos eficientemente de medio HCl con la resina XAD7-Cya921 bajo las condiciones estudiadas.

II.- Iones metálicos que muestran extracción favorable. Como se puede observar en esta misma figura, los iones divalentes Cd(II) y Zn(II) muestran un comportamiento muy similar en todo el rango de concentración de HCl, mostrando un máximo (> 98% para el Cd(II) y >96% para el Zn(II)) entre 2-4 M. A valores menores de 2 M y mayores de 4 M comienza a disminuir la extracción, de manera considerable. En el caso de los iones trivalentes, aunque muestran buena extracción, sus resultados difieren un poco. Para el caso del In(III), se observa una extracción máxima cercana al 85% a concentraciones de HCl entre 2-4 M. Para el caso del Fe(III) se observan extracciones favorables entre 4-7 M alcanzando un máximo de 98% mientras que a bajas concentraciones (0.1-0.5 M) se alcanza solamente un 25% de extracción.

HCl (M)	Extracción (%)						
	Cd(II)	Zn(II)	Fe(III)	Cu(II)	Pb(II)	Ni(II)	In(III)
0.1	2.36	2.46	21.19	1.65	0	2.52	34.59
0.5	57.54	57.80	27.16	3.17	3.07	3.44	65.05
1	91.43	87.16	67.49	2	5.67	-0.66	74.29
2	98.81	96.40	84.41	3.75	3.27	1.31	82.67
3	99.32	96.80	84.75	4.89	3.93	3.87	84.14
4	98.52	96.69	97.57	10.88	1.36	2.35	83.80
5	96.82	94.24	93.96	22.25	1.38	3.37	79.77
6	95.06	85.17	92.88	23.78	0	3.39	71.10
7	78.83	78.33	98.10	20.84	1.43	6.80	67.50
8	56.73	42.21	80.38	9.52	0.73	4.47	49.94

Tabla 3.1 Extracción (%) de los iones metálicos con la resina XAD7-Cya921.

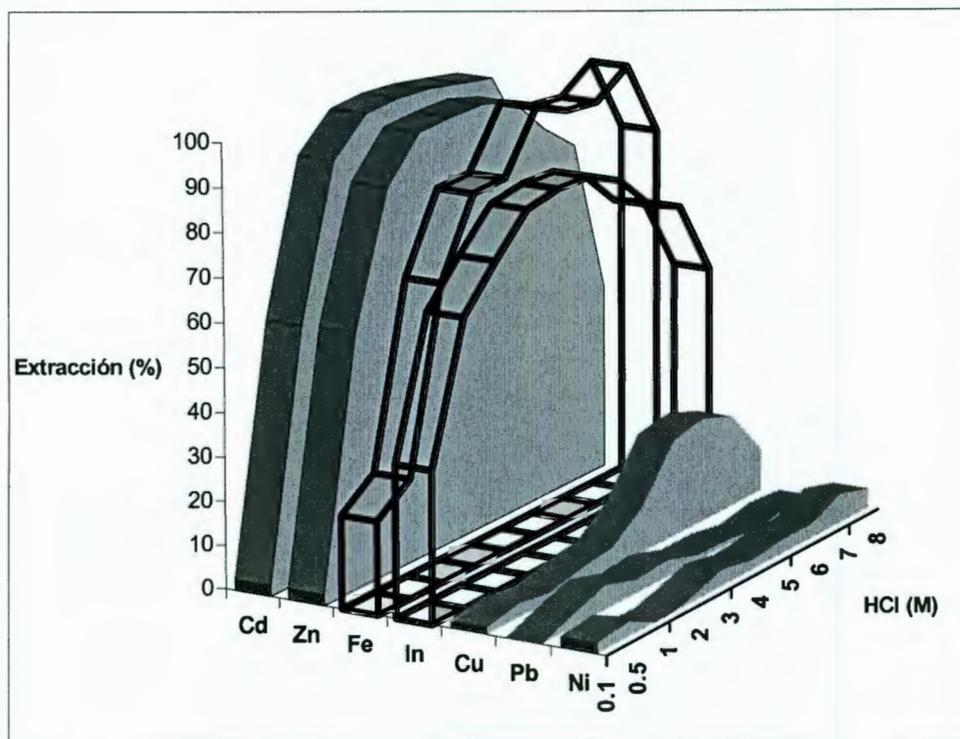


Fig. 3.2 Extracción de iones metálicos con XAD7-Cya921. Influencia de la concentración del HCl (Vol.=0.025 L; m resina= 0.1g;  $[M^{n+}] = 10 \text{ mg.L}^{-1}$ , tiempo de agitación: 24 horas.)

### 3.3 Conclusiones.

1°.- La impregnación de la resina tiene un efecto positivo en la extracción del Cd(II) en medio HCl, en un rango de concentración de 0.1 hasta 8 M, observándose un máximo (>99%) entre una concentración de HCl 2 y 4 M. Bajo las mismas condiciones, la resina XAD-7 sin impregnar no muestra extracción significativa, por lo que podemos deducir que la etapa de impregnación de la resina XAD-7 es favorable para la extracción de Cd(II).

2°.- Respecto a la extracción de iones metálicos, se observaron dos tendencias: una buena extracción >98% para los iones Cd(II), Zn(II) y Fe(III), mientras que para el In(III) se obtiene una extracción máxima cercana al 84%. Por otro lado, los iones Cu(II), Pb(II) y Ni(II), no presentaron extracción significativa en todo el rango de concentración de HCl. El Cu(II) fue el que presentó una mayor extracción (<30%) a una concentración de HCl 6 M.

De estos resultados podemos observar que es factible la separación del Cd(II), Zn(II), Fe(III) e In(III) de Cu(II), Pb(II) y Ni(II), mostrando así una buena selectividad la resina XAD7-Cya921, por lo tanto puede plantearse como método

alternativo el uso de esta resina impregnada para la separación selectiva de estos iones a partir de las soluciones provenientes del refinado de minerales que contengan dichos iones, o bien, de otro tipo de materiales como son las pilas alcalinas, que contienen Fe(III), Cd(II) y Ni(II).

Con los resultados obtenidos, es posible plantearse un esquema de separación selectiva de una mezcla de estos iones, por lo que será necesario en estudios posteriores realizar la extracción a partir de la mezcla de dichos iones.

Para poder analizar los resultados, es importante conocer el mecanismo de extracción de los iones metálicos. Para tal fin se procedió a realizar un estudio más detallado de la extracción de Cd(II), con la resina XAD7-Cya921, el cual se describirá en el siguiente capítulo.

## Capítulo IV

### Recuperación de Cd(II) con la resina XAD-7 impregnada con Cyanex-921

Es muy importante conocer las características de un sistema de extracción, como son: la determinación de las especies que intervienen en la extracción, las condiciones óptimas en donde se obtiene una mejor eficiencia en la extracción, la influencia de la concentración del extractante, el tiempo en que se alcanza el equilibrio, la capacidad de saturación de la resina, la probabilidad de reuso de la resina, etc., ya que nos permiten entender el comportamiento del sistema y seleccionar adecuadamente las condiciones óptimas de trabajo. El conocimiento de estas características, permite valorar la factibilidad de aplicación del sistema en algún proceso de separación y/o concentración del ion metálico.

Con este propósito se realizaron estudios en la recuperación del Cd(II) con la resina XAD7-Cya921. Se presentan los resultados concernientes a la extracción y desextracción de Cd(II) así como resultados en relación a la reutilización de la resina.

Con respecto a la extracción del Cd(II), se estudiaron parámetros como la concentración de HCl en el medio y concentración de extractante impregnado en la resina, con el fin de determinar las condiciones óptimas de extracción y determinar las posibles especies que intervienen en la extracción. Se realizó una isoterma de extracción, mediante la cual se calcularon parámetros termodinámicos aplicando el modelo de Langmuir-Freundlich. Por último se realizó una cinética de extracción aplicando el modelo de difusión intraparticular<sup>51</sup> con el cual se obtuvo el coeficiente de difusión intraparticular.

En relación a la desextracción del Cd(II), se probaron diversos ligantes para tal fin, obteniéndose buenos resultados con todos ellos.

Finalmente, se hicieron ciclos repetitivos de extracción-desextracción de Cd(II), con el fin de evaluar la posibilidad de reutilizar la resina impregnada.

#### 4.1 Extracción de Cd(II) con la resina XAD7-Cya921.

##### 4.1.1 Descripción experimental de la extracción de Cd(II).

###### 4.1.1.1 Materiales y reactivos.

Se utilizó la resina XAD7-Cya921 impregnada de acuerdo a la metodología presentada en el capítulo II (Cf. § 2.1.3.). Todos los reactivos utilizados fueron grado analítico y H<sub>2</sub>O grado mili-Q para preparar las soluciones.

#### 4.1.1.2 Influencia de la concentración de HCl en la extracción de Cd(II).

Se prepararon soluciones de diferente concentración de HCl (0.1 a 8 M) y se realizó la extracción de cadmio de manera similar a la metodología presentada en el capítulo III (Cf. § 3.1.3.). Para la determinación del Cd(II) se utilizó la técnica de AA-F (Anexo 3).

Las condiciones de extracción fueron: T=25°C, tiempo de agitación = 24 horas, tipo de agitación = ping-pong, relación m/V = 4.

La cantidad de metal en la fase de la resina ( $q_{Cd}$ ) se calculó de acuerdo a la siguiente expresión:

$$q_{Cd} = (C_o - C_{eq}) \left( \frac{V}{m} \right)$$

En donde:

$q_{Cd}$  = cantidad de metal adsorbido en la fase de la resina ( $\text{mg.g}^{-1}$ )

$C_o$  = Conc. Inicial de Cd(II) en solución ( $\text{mg.L}^{-1}$ )

$C_{eq}$  = Concentración al equilibrio (en solución) de Cd(II). ( $\text{mg.L}^{-1}$ )

V = Volumen de la solución de Cd(II) (L)

m = masa de resina impregnada (g)

El coeficiente de distribución del Cd(II),  $D(\text{L.g}^{-1})$ , se calculó de la siguiente manera:

$$D = \frac{q_{Cd}}{C_{eq}}$$

#### 4.1.1.3 Influencia de la concentración de Cyanex 921 en la extracción de Cd(II).

Se pesaron masas de 0.1 g de resina XAD7 impregnada con diferentes concentraciones de Cya921. Se pusieron en contacto con 25 mL de una solución de Cd(II)  $10 \text{ mg.L}^{-1}$  en HCl 1M, 3M y 8 M. Se pusieron en agitación durante 24 horas y posteriormente se determinó la cantidad de metal en la resina ( $q_{Cd}$ ), así como su coeficiente de distribución (D), como se explicó en el párrafo anterior.

#### 4.1.1.4 Descripción Experimental para la Isoterma de adsorción de Cd(II).

Para obtener la isoterma de adsorción de cadmio, se prepararon soluciones de cadmio a diferentes concentraciones, 25 mL de cada una de estas soluciones fueron agitadas con 0.1 g de resina, durante 24 horas. Las concentraciones iniciales y al equilibrio de cadmio en la fase acuosa, fueron determinadas por espectrometría de absorción atómica (Anexo 3). La cantidad de cadmio en la resina,  $q$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ), se calcula por un balance de masa con la siguiente ecuación:

$$q = (C_o - C_{eq}) \frac{v}{m}$$

donde  $C_o$  y  $C_{eq}$  son la concentración inicial y final de cadmio ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) respectivamente, en la fase acuosa,  $v$  es el volumen (L) y  $m$  es la masa de resina impregnada (g).

#### 4.1.1.5 Descripción Experimental para la Cinética de extracción de Cd(II).

La cinética de extracción se realizó con la resina XAD7-Cya921 con un valor de  $q_{\text{Cya}}=366 \text{ mg.g}^{-1}$ . Se puso en contacto una solución de Cd(II) ( $60 \text{ mg.L}^{-1}$ ) en HCl 3.0M, con una masa de resina XAD7-Cya921 ( $q_{\text{Cya}}=366 \text{ mg.g}^{-1}$ ) en una relación  $m/V = 4 \text{ g.L}^{-1}$ . Se tomaron alícuotas a diferentes intervalos de tiempo, la concentración del metal se determinó por AA-F (Anexo 3). Se calculó el valor de  $q_t$  (cantidad de metal adsorbido en la resina en el tiempo "t"). Finalmente se graficó la concentración de Cd(II) ( $C_t$ ) en función del tiempo (t) y se aplicó el modelo de difusión intraparticular.

#### 4.1.2 Influencia de la concentración del HCl y de la concentración de extractante Cyanex 921 en la extracción de Cd(II).

De acuerdo al diagrama de distribución de especies del Cd en medio cloruros, (Figura 4.1) , las especies de Cd(II) que pudieran existir a concentraciones elevadas de cloruros son complejos neutros como:  $\text{Cd}(\text{Cl})_2$ , así como especies aniónicas como  $\text{CdCl}_4^{2-}$  y  $\text{CdCl}_3^-$  que tienen por lo tanto la posibilidad de formar pares iónicos, por ejemplo la especie:  $\text{CdCl}_3^- \text{H}^+$ .

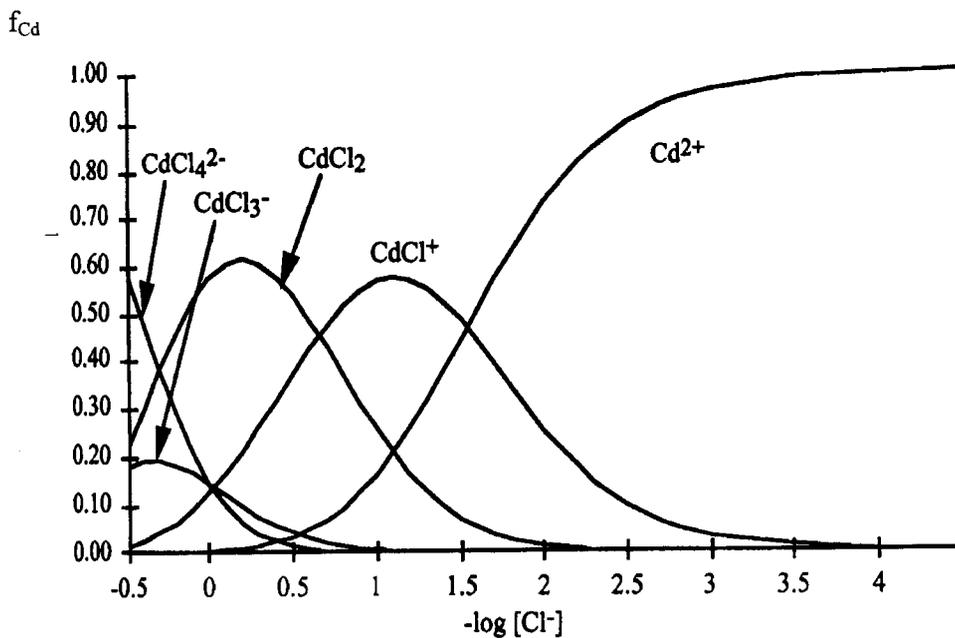
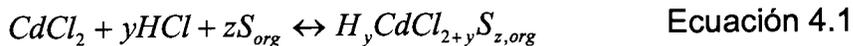


Figura 4.1 Diagrama de distribución de especies del Cd(II) en medio cloruros<sup>54</sup>.

Si consideramos que los mecanismos de extracción en sistemas líquido-líquido se pueden extrapolar a los sistemas de resinas impregnadas, entonces podemos suponer que la extracción del Cd(II) se puede realizar a través de la especie neutra ( $\text{CdCl}_2$ ), como ha sido reportado por trabajos realizados en sistemas de extracción líquido-líquido con extractantes similares<sup>3</sup>. Si consideramos a la especie  $\text{CdCl}_2$ , como la especie de Cd(II) predominante en solución acuosa, podemos proponer la siguiente reacción:



Cuya constante de extracción ( $K_{ext}$ ) es:

$$K_{ex} = \frac{[H_y CdCl_{2+y} S_z]_{org}}{[CdCl_2][HCl]^y [S]_{org}^z}$$

Ecuación 4.2

El coeficiente de distribución lo definimos entonces como:

$$D = \frac{[H_y CdCl_{2+y} S_z]_{org}}{[CdCl_2]}$$

Ecuación 4.3

Por lo tanto podemos relacionar la constante de equilibrio  $K_{ext}$  con el coeficiente de distribución  $D$  obteniendo la siguiente expresión:

$$K_{ext} = \frac{[D]}{[HCl]^y [S]_{org}^z}$$

Ecuación 4.4

$$\log D = \log K_{ext} + y \log [HCl] + z \log [S]_{org}$$

Ecuación 4.5

Cuando tenemos la concentración del extractante constante, ( $[S]_{org} = \text{constante}$ ), entonces tenemos:

$$\log D = \log K' + y \log [HCl]$$

Ecuación 4.6

donde

$$\log K' = \log K_{ext} + z \log [S]_{org}$$

Ecuación 4.7

o bien en términos de la actividad del HCl:

$$\log D = \log K' + y \log a_{HCl}$$

Ecuación 4.8

De estas expresiones, podemos obtener al graficar  $\log D$  vs  $\log a_{HCl}$ , una línea recta cuya pendiente ( $y$ ) nos indica el número de moléculas de HCl que están siendo extraídas junto con el Cd(II) y la ordenada al origen será una constante:  $\log K'$  (Ecuación 4.7)

## 4.1.2.1 Resultados

### Influencia de la concentración de HCl.

Los resultados referentes a la influencia de la concentración del HCl se muestran en las Figuras No. 4.2 y Figura 4.3. En la Figura 4.2 se representa el porcentaje de extracción de Cd(II) en función de la concentración de HCl. En esta Figura podemos observar que se obtiene una extracción eficiente (90-99%) en un amplio rango de concentración de HCl (1-6M), se observa una disminución considerable en la extracción a bajas concentraciones (<0.5M) así como a concentraciones elevadas de HCl (>7M).

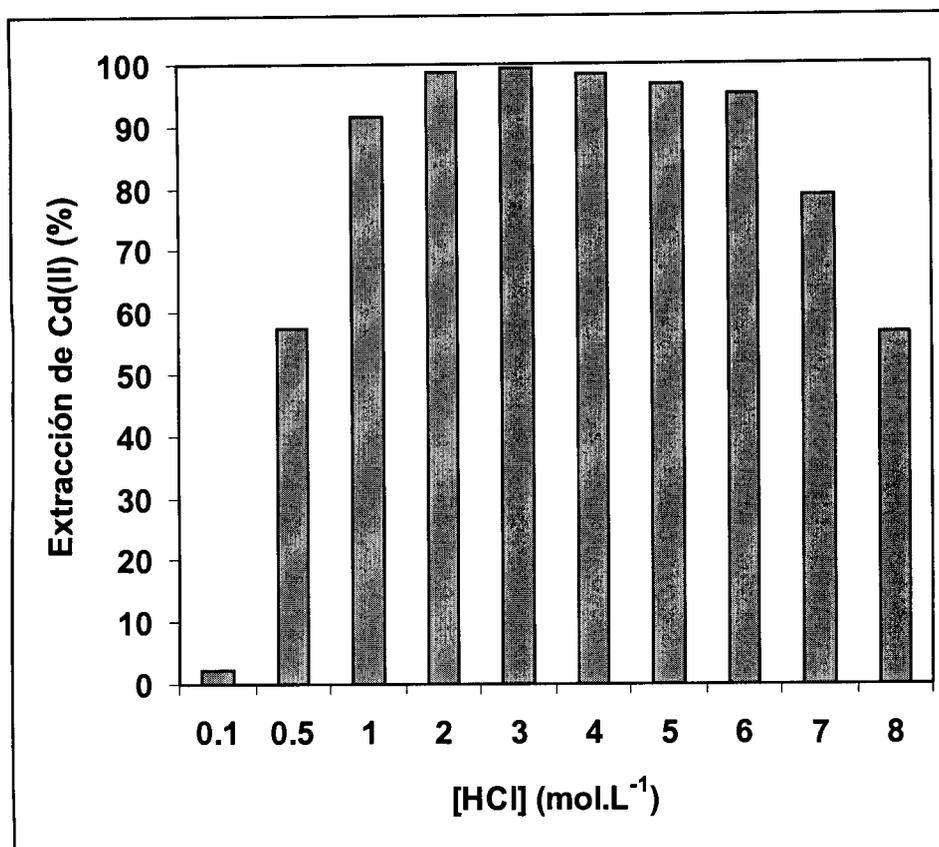


Figura 4.2 Extracción de Cd(II) en función de la concentración de HCl con la resina XAD7-Cya921 (Vol. de sol. = 0.025 L;  $m_{\text{XAD7-Cya921}} = 0.1\text{g}$ ;  $q_{\text{Cya921}} = 366\text{ mg.g}^{-1}$ ,  $[\text{Cd(II)}] = 10\text{ mg.L}^{-1}$ ; tiempo de agitación = 24 horas;  $T=25^{\circ}\text{C}$ ).

Es importante mencionar que a altas concentraciones de ácido, debe considerarse la actividad por lo que se procedió a calcular la actividad del HCl, las cuales se muestran en el Anexo 4.

En la Figura 4.3 en se representa el logaritmo del coeficiente de distribución (D) del Cd(II) en función del logaritmo de la actividad del HCl.

En esta figura podemos observar un aumento lineal en el coeficiente de distribución de Cd(II) hasta alcanzar un máximo, posteriormente se observa un cambio de pendiente dando lugar a una disminución del coeficiente de distribución, de manera que se observan dos secciones con una relación lineal del log D vs log  $a_{\text{HCl}}$ , pero con pendientes diferentes. Este cambio de pendiente puede ser indicativo de cambios en los equilibrios representativos del sistema. A fin de explicar este comportamiento, se inició un estudio de los posibles equilibrios que intervienen en el sistema. Este estudio no ha sido concluido, pero se presentan en seguida los resultados obtenidos hasta el momento. De acuerdo a la bibliografía, este tipo de extractantes tienen la posibilidad de extraer por solvatación, complejos neutros, pares iónicos o bien ácidos minerales como lo es el HCl.

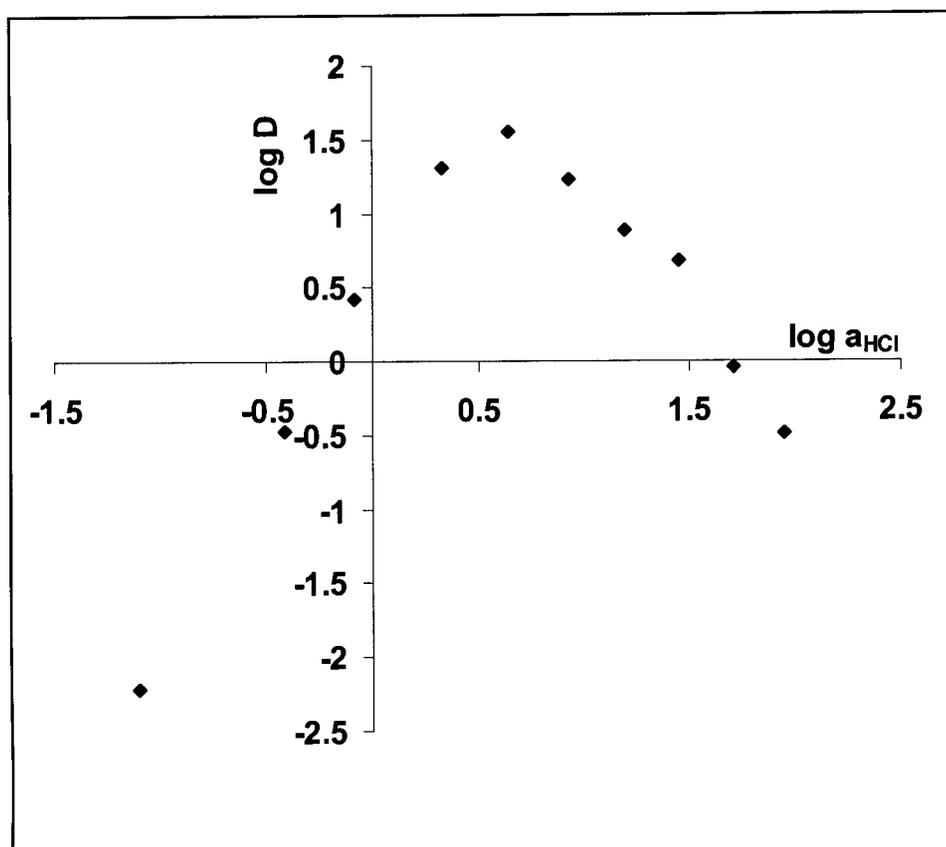


Fig. 4.3 Influencia de la concentración del HCl en la extracción de Cd(II) (Vol. de sol. = 0.025 L;  $m_{\text{XAD7-Cya921}} = 0.1\text{g}$ ;  $q_{\text{Cya921}} = 366\text{mg.g}^{-1}$ ,  $[\text{Cd(II)}] = 10\text{ mg.L}^{-1}$ ; tiempo de agitación=24 horas;  $T=25^{\circ}\text{C}$ ).

Ecuación del primer segmento:  $Y=2.494x+0.5492$ ;  $R^2= 0.9984$

Ecuación del segundo segmento:  $Y=-1.5845x+2.6661$ ;  $R^2= 0.9919$

Los segmentos lineales presentan una pendiente de 2.5 y 1.5 aproximadamente. Es necesario realizar un estudio más profundo en el cual se consideran las especies existentes en la fase acuosa, además del  $\text{CdCl}_2$  pudiera ser la extracción de especies tales como  $\text{CdCl}_3^-$ ,  $\text{CdCl}_4^{2-}$  asociadas a los protones ( $\text{H}^+$ ) para formar pares iónicos, ya que como se mencionó, este tipo de extractantes también tiene la capacidad de extraer pares iónicos por solvatación, así como ácidos minerales como lo es el HCl. Para corroborar lo anterior, es necesario profundizar en los estudios de extracción para poder determinar con más precisión el tipo de especie que se está extrayendo, lo cual será objeto de estudios posteriores.

Con los resultados anteriores, se muestra que se obtiene un buen coeficiente de distribución, lo cual significa una buena extracción del Cd(II), obteniéndose el máximo valor de  $\log D$  (1.55) a un valor de  $\log a_{\text{HCl}}$  (0.64) equivalente a una concentración de HCl 3M.

Por lo tanto, concluimos que con los resultados anteriores no podemos determinar con exactitud las especies extraídas, que existe la posibilidad de que varias especies estén implicadas por el cambio de pendiente que se obtuvo en la figura 4.1 y por último, a una concentración de HCl 3 M se obtiene el mayor valor del coeficiente de distribución. A esta concentración de HCl se obtiene el mayor rendimiento de extracción: 99%

## Influencia de la concentración de Cyanex 921.

La cantidad del extractante impregnado tiene una influencia sobre la extracción de los iones metálicos, como se ha demostrado en trabajos previos de este laboratorio<sup>52</sup>.

Partiendo de la Ecuación 4.5, y manteniendo la concentración de HCl constante, se obtiene la siguiente ecuación:

$$\log D = \log K'' + z \log [S]_{org} \quad \text{Ecuación 4.9}$$

Donde

$$\log K'' = \log K_{ext} + y \log a_{\text{HCl}} \quad \text{Ecuación 4.10}$$

la representación de la Ecuación 4.9 es una recta cuya pendiente (z) será el número de moléculas de extractante involucradas en la extracción y la ordenada al origen será el valor de  $\log K''$ .

La influencia del extractante en la resina se realizó con una solución de Cd(II) preparada en tres diferentes medios de concentración de HCl: 1, 3 y 8 M. Estos valores fueron elegidos de acuerdo a los resultados de la Figura 4.2 en donde se observan dos rectas que se cortan originando un cambio de pendiente. Estos valores corresponden a la primera sección de la recta ([HCl]=1 M), al punto que corresponde el valor máximo de log D ([HCl]=3 M), y a la recta que muestra cambio de pendiente con una disminución en su coeficiente de Distribución ([HCl]=8 M). Los resultados de log D en función del log  $q_{Cya}$  se muestran en la Figura 4.4, en donde se observan 3 líneas rectas. Las ecuaciones de estas rectas, nos muestran buenos coeficientes de correlación, se observa que al aumentar la concentración del HCl, disminuye ligeramente la pendiente de las curvas.

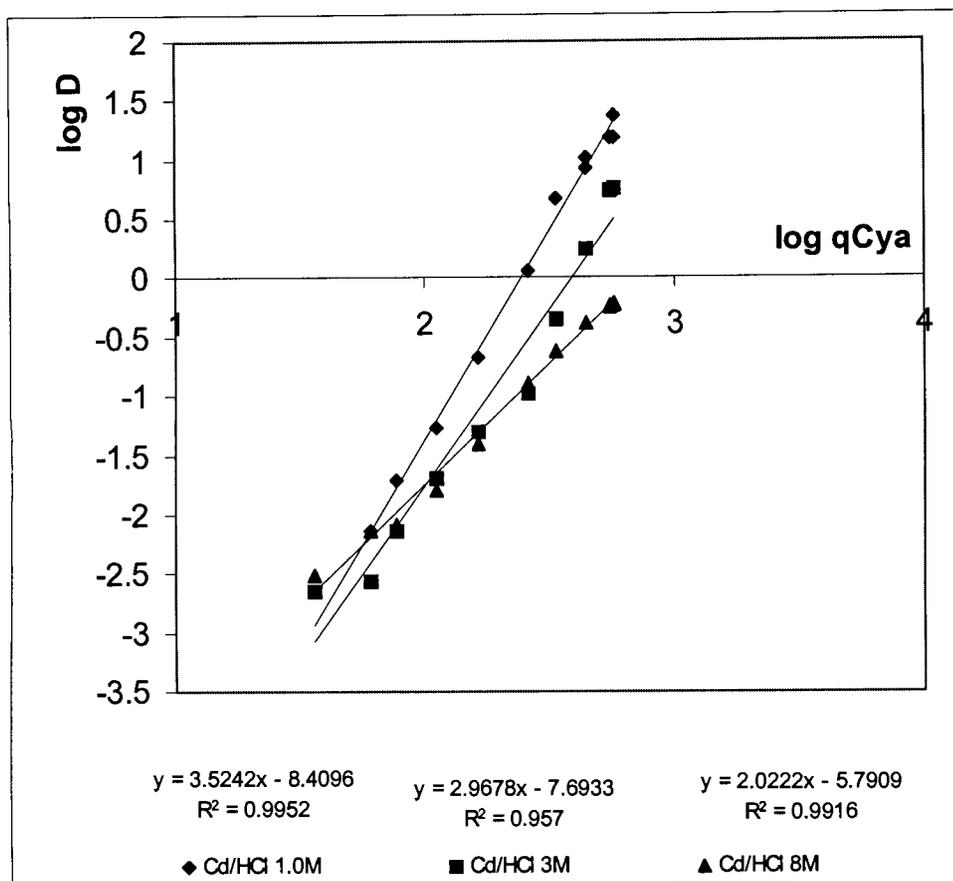


Figura 4.4 Extracción de Cd(II). Efecto de la concentración de Cyanex 921 impregnado en la resina ( $m_{XAD71-Cya921} = 0.1g$ , Vol. sol. = 0.025 L,  $[Cd(II)]_0 = 10mg.L^{-1}$ ; [HCl] 1.0, 3.0 y 8.0M).

Como mencionamos anteriormente, la pendiente de estas rectas nos indica el número de moléculas de extractante de acuerdo a la Ecuación 4.8. Es probable que este cambio de pendiente, esté relacionado con diferentes especies extraíbles, es decir, diferentes especies que requieren de un número de moléculas de extractante distinto, sin embargo, como se mencionó en los resultados anteriores, es preciso profundizar en este estudio para poder

determinar con precisión el número de moléculas de extractante que rodean a la especie que se extrae en la resina impregnada.

### **4.1.3 Isoterma de adsorción de Cd(II) con la resina XAD7-Cya921.**

La adsorción en un sistema sólido-líquido, proviene de la separación del soluto de una solución y su concentración en la superficie de un sólido (resina), hasta que se establece un equilibrio (dinámico) en la superficie, entre la concentración de soluto que permanece en solución y la concentración superficial del soluto. En éste equilibrio existe una distribución de soluto entre las fases líquida y sólida.

La forma preferida para expresar esta distribución, consiste en expresar la cantidad  $q$  como una función de  $C$  a una temperatura fija, siendo  $q$  la cantidad de soluto adsorbido por unidad de peso de adsorbente sólido, y  $C$  la concentración de soluto que permanece en solución en el equilibrio.

Una expresión de este tipo se llama isoterma de adsorción, la cual es una función de la variación de la adsorción con la concentración de adsorbato en la masa principal de la solución, a temperatura constante. La cantidad de material adsorbido por peso unitario de adsorbente aumenta al aumentar la concentración<sup>49</sup>.

En este trabajo se obtuvo la isoterma de extracción con resinas impregnadas que diferían en la cantidad de Cyanex 921 impregnado ( $q_{cya} = 528 \text{ mg.g}^{-1}$  y  $366 \text{ mg.g}^{-1}$ ). Las condiciones experimentales se mencionaron en el párrafo 4.1.1.4. La isoterma de extracción de Cd(II) nos indicará la capacidad máxima de extracción de la resina. La aplicación de modelos de adsorción, los cuales se describen a continuación, nos permitirán obtener parámetros termodinámicos, tales como la constante de Langmuir y la constante del modelo de Freundlich.

#### **4.1.3.1 Modelo de Langmuir.**

Es la expresión más usada y más simple para describir la adsorción física. Las aseveraciones usadas para derivar la expresión, se enumeran como sigue<sup>48</sup>:

- 1.- La adsorción de moléculas de adsorbato se lleva a cabo en sitios bien localizados.
- 2.- Todos los sitios de adsorción son iguales energéticamente hablando, y cada sitio alberga una molécula de adsorbato solamente.
- 3.- No hay interacciones laterales entre las moléculas adsorbidas.

En otras palabras, el tratamiento de Langmuir se basa en las suposiciones de que la adsorción máxima corresponde a una monocapa saturada de moléculas de soluto sobre la superficie del adsorbente, que la energía de adsorción es constante y que no existe trasmigración de adsorbato en la superficie<sup>49</sup>.

La isoterma de Langmuir viene dada por

$$q = \frac{q_m b C}{(1 + b C)}$$

donde  $b$  es una constante relacionada con la entalpía de adsorción,  $C$  es la concentración en solución medida en el equilibrio,  $q_m$  es el número de moles de soluto adsorbidos por peso de adsorbente que forman una monocapa completa en la superficie, y  $q$  siendo el número de moles de soluto adsorbidos por peso unitario.

Existen formas lineales de la ecuación de Langmuir, las cuales se utilizan para obtener una representación lineal de los datos<sup>48</sup>.

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{b q_m} \cdot \frac{1}{C}$$

#### 4.1.3.2 Modelo de Freundlich.

La ecuación de Freundlich es un caso especial para energías superficiales heterogéneas en la cual, el término energético  $b$  de la ecuación de Langmuir, varía en función de la superficie cubierta,  $q$ , debido a variaciones del calor de adsorción. La ecuación de Freundlich tiene la siguiente forma general:

$$q = k_f C^{\frac{1}{n}}$$

donde  $K_f$  y  $n$  son constantes.

Los datos se ajustan generalmente a la forma logarítmica de la ecuación:

$$\log q_e = \log k_f + \frac{1}{n} \log C$$

Al contrario de la ecuación de Langmuir, para pequeñas concentraciones no se obtiene una expresión lineal para la adsorción. No concuerda con la ecuación de Langmuir a muy bajas concentraciones, ya que  $n$  debe alcanzar un valor límite cuando la superficie está totalmente cubierta.

### 4.1.3.3 Modelo de Langmuir-Freundlich.

El modelo de Langmuir puede ser modificadas de varias maneras para que se adapte a los diversos experimentos. La expresión o ecuación de Langmuir-Freundlich combina ambas ecuaciones, y está dada como sigue:

$$\frac{q}{q_m} = \frac{bC^{\frac{1}{n}}}{1 + bC^{\frac{1}{n}}}$$

$q_m$  = Concentración máxima adsorbida del adsorbato por la fase adsorbente.

$b$  = Constante de Langmuir

$n$  = Constante de Freundlich.

Para ciertos datos, esta ecuación se acopla de mejor manera que las expresiones de Langmuir o Freundlich por separado<sup>48</sup>.

### 4.1.3.4 Resultados de la isoterma de adsorción.

La isoterma de adsorción realizada con la resina XAD7-Cya921, está representada en la figura 4.5. Los resultados obtenidos experimentalmente, se adaptan mejor al modelo de Langmuir-Freundlich.

Estos resultados nos muestran que una resina con mayor cantidad de extractante ( $q_{Cya} = 528 \text{ mg.g}^{-1}$ ) tiene mayor capacidad de adsorción obteniéndose con el modelo de Langmuir-Freudlich un valor de  $q_m = 17.47 \text{ mg.g}^{-1}$ , mientras que para la resina con menor cantidad de extractante ( $q_{Cya} = 366 \text{ mg.g}^{-1}$ ) se obtuvo un valor de  $q_m = 14.7 \text{ mg.g}^{-1}$ .

Los parámetros obtenidos con el modelo de Langmuir Freundlich se muestran en la tabla No. 4.1

Parámetros del Modelo Langmuir-Freundlich.	Resina XAD7-Cya921	
	$q_{Cya} (366\text{mg.g}^{-1})$	$q_{Cya} (528\text{mg.g}^{-1})$
$q_m(\text{mg.g}^{-1})$	14.7	17.47
$b(\text{L.mg}^{-1})$	0.655	1.027
$n$	1.693	1.215

Tabla 4.1 Parámetros obtenidos con el modelo de Langmuir-Freundlich.

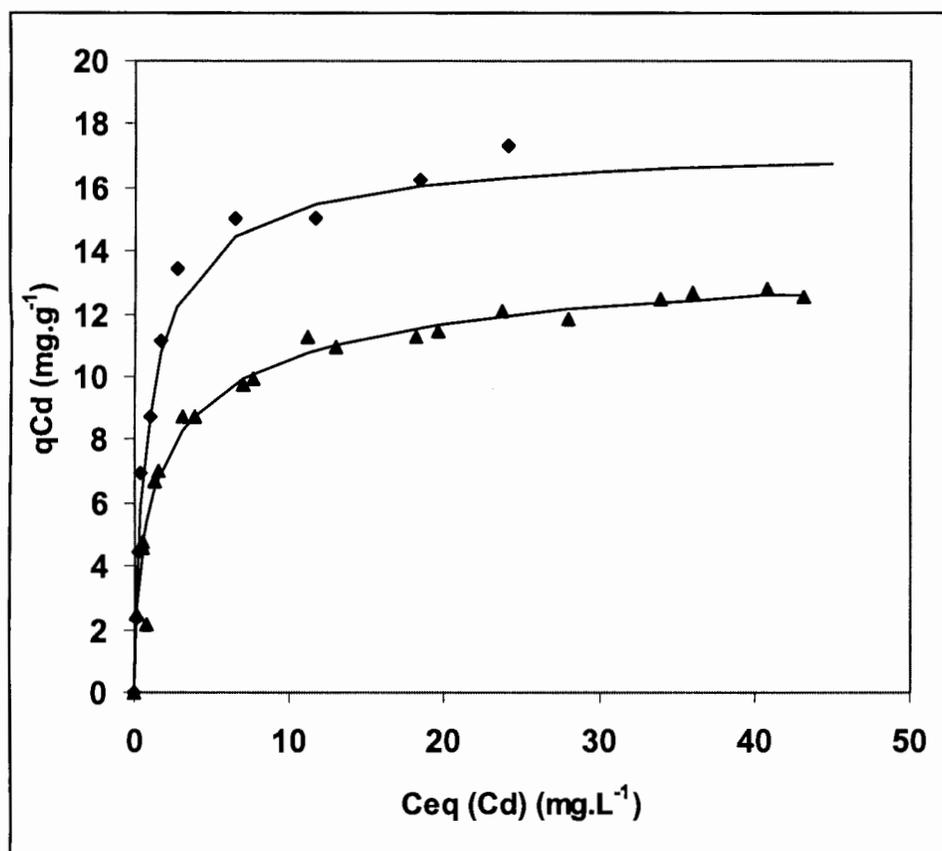


Figura 4.5. Isotherma de adsorción de Cd(II) en la resina XAD7-Cya921. La línea continua representa el Modelo de Langmuir-Freundlich. Los símbolos representan los valores experimentales: (◆)  $q_{Cya921}=528 \text{ mg.g}^{-1}$ , (▲)  $q_{Cya921}=366\text{mg.g}^{-1}$

#### 4.1.4 Cinética de extracción.

Es importante realizar un estudio cinético de la extracción de los iones metálicos, para determinar el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio en dicho sistema. Con esta finalidad se realizó una cinética de extracción de Cd(II) ( la descripción experimental se describió en el parágrafo 4.1.1.5) con la resina XAD7-Cya921, aplicándose además, un modelo de Difusión intraparticular, el cual se detalla en los párrafos siguientes.

La cinética de extracción puede ser controlada por varios procesos de difusión:

- i) Difusión en el seno de la solución.
- ii) Difusión en la capa que rodea a la partícula, y
- iii) Difusión intraparticular.

La adsorción y la difusión en el seno de la solución son procesos que se consideran rápidos; de manera que experimentalmente la cinética de extracción es controlada ya sea por la difusión externa, por la difusión intraparticular, o bien, por ambos mecanismos de difusión al mismo tiempo.

Findon y Mckay sugieren que en los primeros minutos del contacto la concentración en la superficie de la especie adsorbente tiende a cero, y la difusión intraparticular es nula.

Bajo estas condiciones la siguiente ecuación describe la difusión externa:

$$\ln \frac{C(t)}{C_0} = -k_f \frac{A}{V} t$$

Graficando  $\ln C(t)/C_0$  contra  $t$  (min.), puede determinarse el coeficiente de transferencia de masa externo inicial,  $k_f$  ( $\text{m min.}^{-1}$ ).  $C(t)$  es la concentración de la solución al tiempo  $t$ ,  $C_0$  es la concentración inicial de adsorbato ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $A$  la superficie del adsorbente ( $\text{m}^2$ ) y  $V$  el volumen de la solución (L).

Crank ha propuesto un modelo en el cual la difusión es controlada solo por la transferencia de masa intraparticular para soluciones bien agitadas de un volumen limitado ( $V$ ), asumiendo que la concentración del soluto es siempre uniforme (inicialmente la  $C_0$ ), y la esfera adsorbente está libre de soluto. En estas condiciones, la cantidad total de soluto  $q_t$  ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) en una partícula esférica después del tiempo  $t$ , expresada como una fracción de la cantidad correspondiente después de un tiempo infinito ( $q; , \text{mg g}^{-1}$ ) esta dada por:

$$\frac{q_t}{q} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6\alpha(\alpha+1) \exp(-D_i q_n^2 t / d^2)}{9 + 9\alpha + q_n^2 \alpha^2}$$

donde  $D_i$  es el coeficiente de difusión intraparticular ( $\text{m}^2 \text{min}^{-1}$ ). La aproximación al equilibrio puede ser usado para estimar  $D_i$ , cuando el coeficiente de difusión externa sea despreciable.  $\alpha$  es la proporción efectiva de volumen, expresado como una función del coeficiente de partición al equilibrio (proporción de la concentración en el sólido/ concentración en el líquido) y es obtenida por la proporción  $C / (C_0 - C)$ .

$q_n$  representa las soluciones de las ecuaciones non-zero :

$$\tan q_n = \frac{3q_n}{3 + \alpha q_n^2} \quad \text{y} \quad \frac{q}{VC_0} = \frac{1}{1 + \alpha}$$

#### 4.1.4.1 Resultados de la cinética de extracción de Cd(II).

Los resultados de la cinética de extracción del Cd(II) con la resina XAD7-Cya921, se muestran en las Figuras 4.6 y 4.7. En la Figura 4.6 podemos observar que la concentración de Cd(II) va disminuyendo hasta que alrededor de los 500 min. (8 hrs aprox.), permanece constante. Por lo tanto es necesario dejar en contacto la solución con la resina un tiempo mínimo de 8 horas, para asegurarse que el sistema ha alcanzado el equilibrio. Se aplicó también el modelo de difusión intraparticular descrito en la sección anterior. Los resultados experimentales se adaptaron bien a dicho modelo, como puede observarse en la Figura 4.7, en donde se observa la variación de la fracción  $q_t/q$  en función del tiempo.

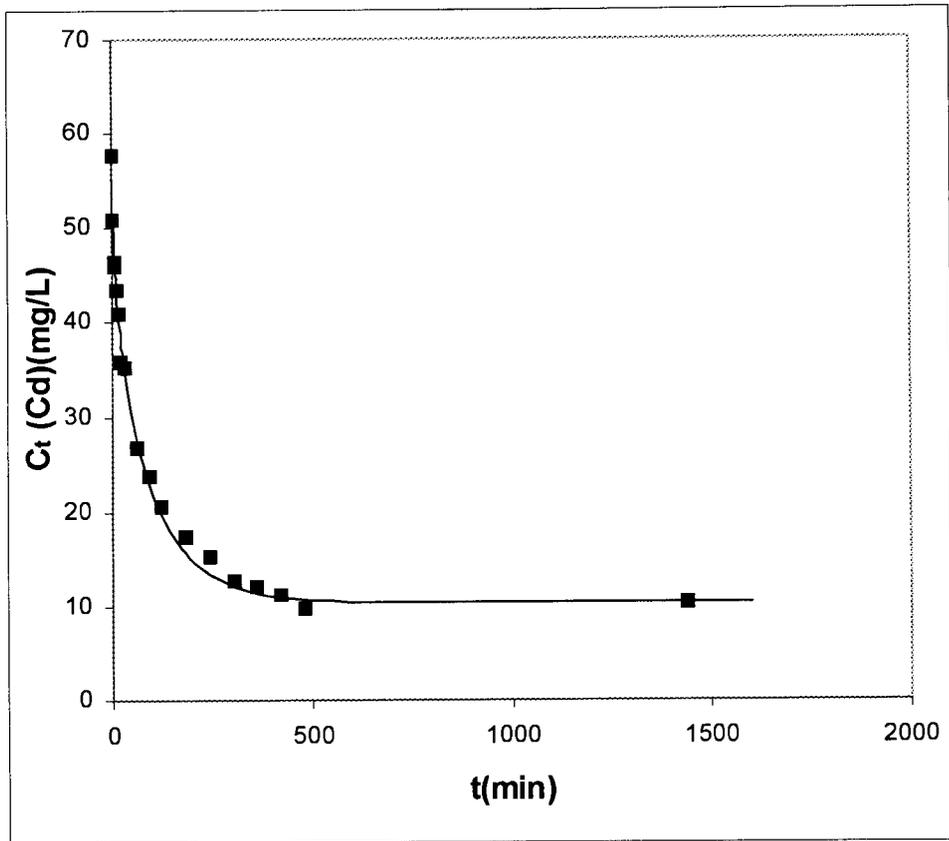


Figura No. 4.6. Cinética de extracción del Cd(II) con la resina XAD7-Cya921 ( $T=25^{\circ}\text{C}$ ,  $m/V=4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $[\text{Cd(II)}] = 57 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $[\text{HCl}]=3.0\text{M}$ ). La línea continua indica el modelo de difusión intraparticular. El símbolo (•) indica los resultados experimentales.

Aplicando del modelo de difusión intraparticular, se pudo obtener el coeficiente de difusión intraparticular ( $D_i$ ) cuyo valor es :  $2.9 \times 10^{-10} \text{ m}^2\cdot\text{min}^{-1}$ .

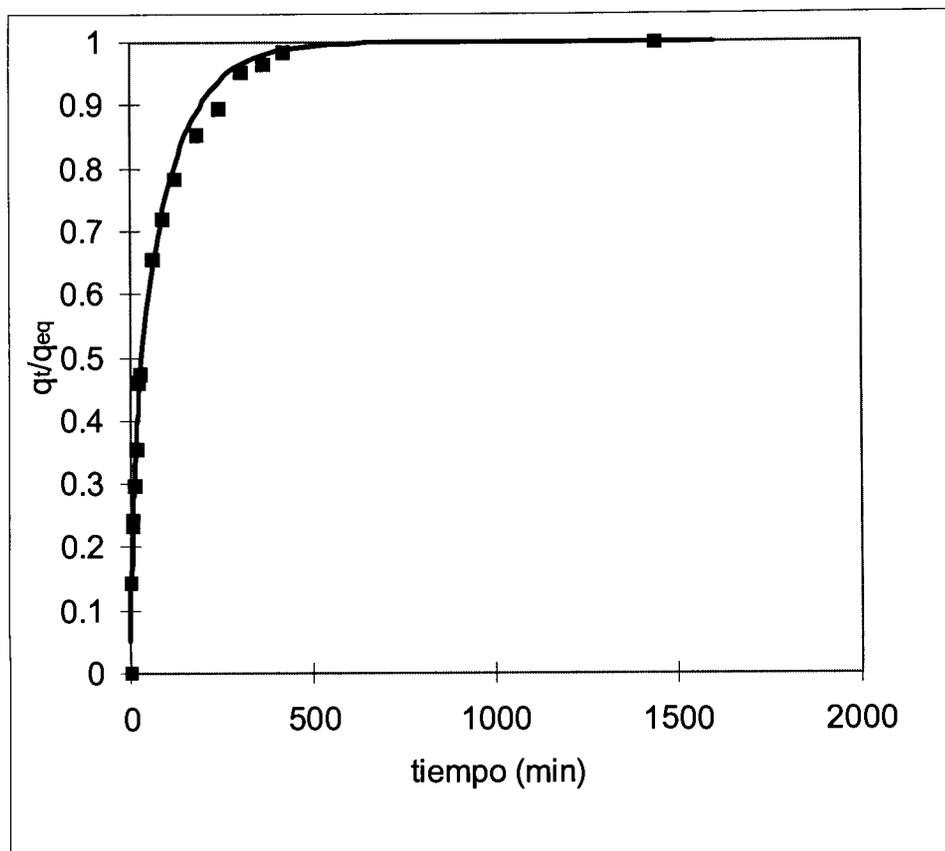


Fig. 4.7. Cinética de extracción del Cd(II). Representación de la fracción  $q_t/q_{eq}$  en función del tiempo.

## 4.2 Desextracción de Cd(II) de la resina XAD7-Cya921.

Es muy importante estudiar la desextracción de los iones metálicos adsorbidos en la fase de la resina, para así obtener su recuperación y lograr una eficiente separación y/o concentración según las ventajas obtenidas del sistema.

Con esta finalidad, se estudiaron diversas soluciones que pudieran cumplir con el propósito de la desextracción del Cd(II).

La metodología así como los resultados se presentan a continuación.

### 4.2.1 Descripción experimental para la desextracción de Cd(II).

Para la desextracción del Cd(II) se probaron soluciones de: ácido sulfúrico 0.1 M, ácido nítrico 0.1 M, ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) 0.1 M, sulfato de sodio 0.1 M y agua mili-Q.

Para el estudio de la desextracción se realizaron dos etapas:

Etapas I: Extracción de Cd(II) con XAD7-Cya921

Etapas II: Desextracción de Cd(II) de la resina XAD7-Cya921

A continuación se describe brevemente cada una de las etapas realizadas.

Etapas I: Extracción de Cd(II) con XAD7-Cya921

- Se pesaron 0.1g de XAD7-Cya921 ( $q_{Cya}=372 \text{ mg.g}^{-1}$ ), se puso en contacto con 25 mL de una solución de  $10 \text{ mg.L}^{-1}$  de cadmio en ácido clorhídrico 3M.
- Se dejó en agitación durante 24 horas.
- Se separó la resina de la solución.
- Se determinó la concentración de cadmio (por AA-F) en la solución.

Etapas II: Desextracción de Cd(II) de la resina XAD7-Cya921

- Una vez separada la resina a partir de la solución de Cd(II), se puso en contacto con 25 mL del agente desextractante.
- Se dejó en agitación por 24 horas.
- Se separó la resina de la solución.
- Se determinó la concentración de cadmio en la solución final.
- Finalmente se compararon los resultados de la recuperación de Cd(II). En la etapa I se determinó la cantidad de Cd(II) adsorbido en la resina y en la etapa II se determinó la cantidad recuperada de Cd(II).
- Graficar porcentaje de recuperación del metal.

#### **4.2.2. Resultados de la desextracción del Cd(II) adsorbido en la resina XAD7-Cya921.**

En la figura No. 4.8 se presentan los resultados de la recuperación del Cd(II). Se observa que todas las soluciones empleadas son efectivas en la recuperación del Cd(II), siendo todas ellas una buena opción para la desextracción de este ion metálico.

Se emplearon como agentes desextractantes sulfato de sodio, ácido nítrico, ácido sulfúrico y EDTA en concentraciones de  $0.1 \text{ mol/L}^{-1}$  y agua mili-Q. En la Tabla 4.2 se muestran los porcentajes de recuperación de cadmio a partir de una desextracción.

Desextractante	Recuperación de Cd(II) (%)
EDTA	93.56
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	98.62
HNO <sub>3</sub>	98.27
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	98.62
H <sub>2</sub> O	98.75

Tabla 4.2. Porcentajes de recuperación de Cd(II).

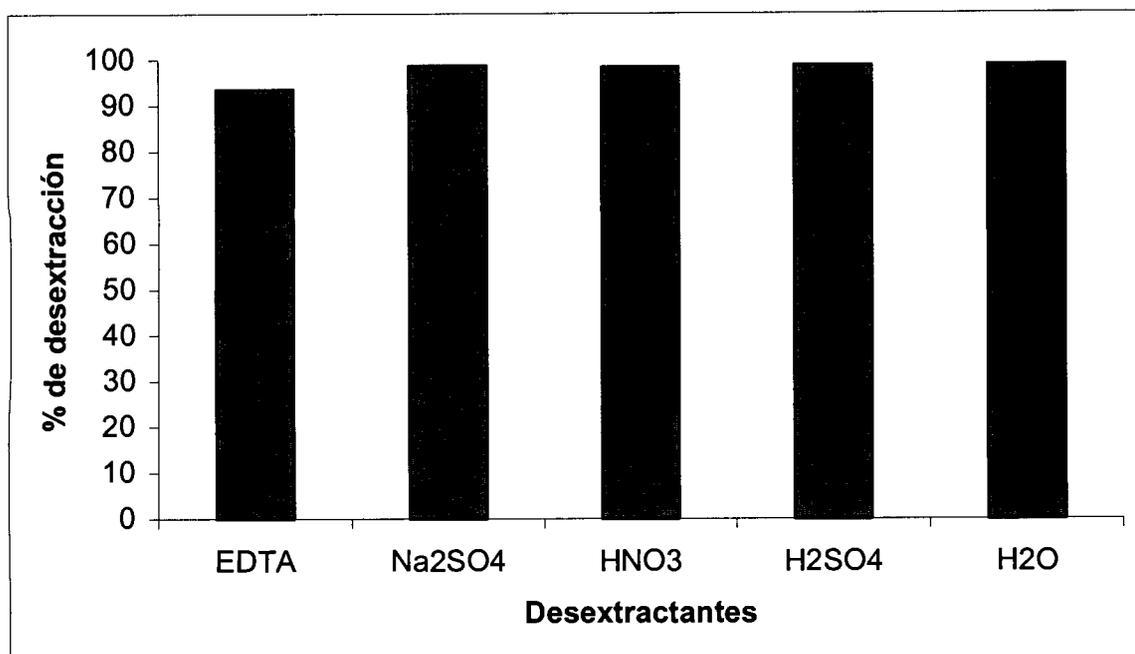


Figura 4.8. Soluciones empleadas en la desextracción de Cd(II) de la resina XAD7-Cya921.

Los resultados nos muestran que se pueden emplear soluciones de diferente naturaleza para la desextracción del Cd(II), esto puede ser de gran interés ya que la diversidad de las soluciones empleadas pueden tener diferente afinidad hacia otros iones metálicos, siendo una opción para realizar una recuperación selectiva en el caso de tener varios iones metálicos adsorbidos en la resina. Estos estudios se complementarán posteriormente, al hacer la extracción de una solución que contenga una mezcla de iones metálicos.

### 4.3 Reutilización de la resina XAD7-Cya921.

La reutilización de una resina impregnada es de gran importancia desde un punto de vista económico, ya que significa un ahorro importante en la utilización de resina y de extractante.

Con el objeto de estudiar la posibilidad de reutilizar la resina impregnada, se procedió a realizar una serie de ciclos extracción-desextracción, empleando la misma resina, observando los porcentajes de recuperación obtenidos en cada ciclo comparando los rendimientos de recuperación obtenidos.

#### 4.3.1 Descripción experimental de los ciclos de utilización de la resina.

La descripción experimental es similar a la detallada en el párrafo 4.2.1, se empleó como agente desextractante el  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1M y la misma resina se utilizó en cada uno de los ciclos.

#### 4.3.2 Resultados de los ciclos de utilización de la resina.

Se decide realizar ciclos de extracción-desextracción con la resina XAD7-Cya921, empleando como agente desextractante sulfato de sodio 0.1M .

Los porcentajes de recuperación de cadmio por ciclo de utilización de la resina se muestran en la Tabla 4.3 y en la Figura 4.9.

Ciclos de desextracción	Recuperación de Cd(II) (%)
1	98.62
2	99.14
3	103.5
4	99.16

Tabla 4.3. Porcentajes de recuperación de cadmio en los ciclos de utilización (extracción-desextracción) de la resina XAD7-Cya921.

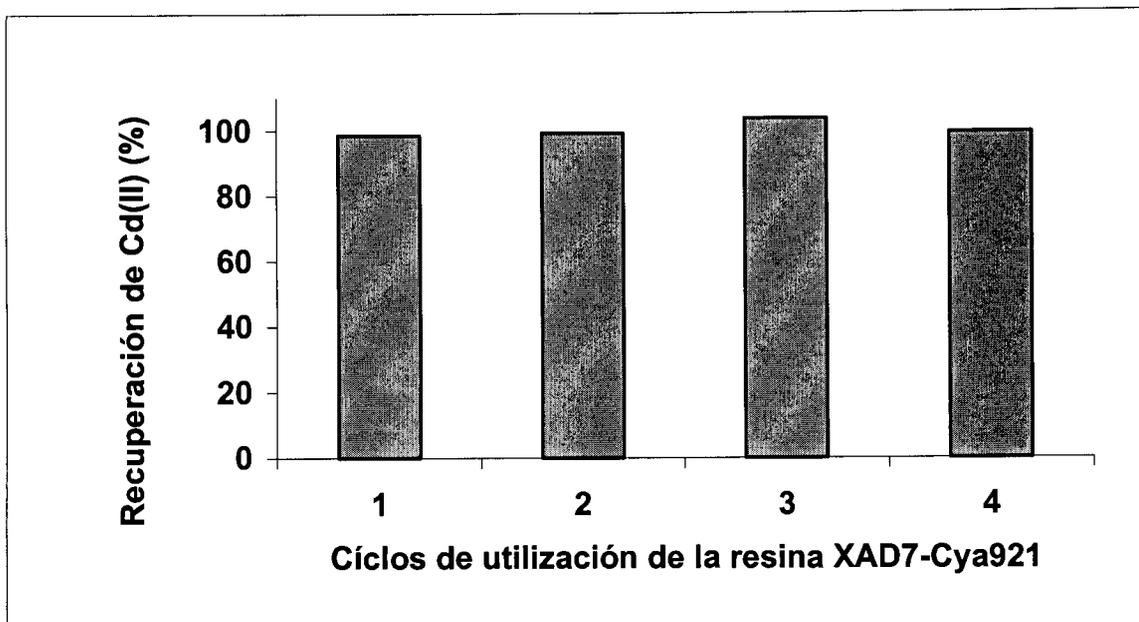


Figura 4.9. Recuperación de Cd(II) de la XAD7Cya921.

Los resultados nos muestran que al menos 4 ciclos puede utilizarse la resina impregnada, sin que ésta pierda su eficiencia en la recuperación del Cd(II). Los resultados obtenidos en el presente trabajo, corroboran la efectividad del uso de las resinas impregnadas y ofrecen una posibilidad interesante para su aplicación en la recuperación de iones metálicos empleando la resina XAD7-Cya921.

### 4.3 Conclusiones.

Con los resultados obtenidos en el estudio de la la recuperación del Cd(II), con la resina XAD7-Cya921, pueden formularse las siguientes conclusiones:

- El uso de la resina XAD7-Cya921 mostró un buen porcentaje de recuperación de Cd(II) (90-99%) en un amplio rango de concentración de HCl (1-6 M), obteniéndose el máximo valor a una concentración de HCl = 3 M.
- La influencia de la concentración de HCl, (representada en términos de actividad), mostró un cambio de pendiente que puede ser indicativo de cambios en los equilibrios representativos del sistema.
- La influencia de la concentración del extractante, se representó al graficar  $\log D$  en función del  $\log q_{cya}$ , obteniéndose rectas con una disminución de la pendiente al aumentar las condiciones de acidez del medio. El cambio de pendiente puede estar relacionado con diferentes especies extraíbles, sin embargo, es preciso profundizar en este estudio para poder determinar con precisión el número de moléculas de extractante que rodean a la(s) especie(s) que se extraen en la resina impregnada.

- El modelo de Langmuir-Freundlich fue el que mejor se adaptó a los resultados experimentales: Los resultados nos muestran que una resina con mayor cantidad de extractante ( $q_{Cya} = 528 \text{ mg.g}^{-1}$ ) tiene mayor capacidad de adsorción obteniéndose con el modelo de Langmuir-Freudlich un valor de  $q_m = 17.47 \text{ mg.g}^{-1}$ , mientras que para la resina con menor cantidad de extractante ( $q_{Cya} = 366 \text{ mg.g}^{-1}$ ) se obtuvo un valor de  $q_m = 14.7 \text{ mg.g}^{-1}$ , Los valores de las constantes fueron: ( $b = 0.655 \text{ L. mg}^{-1}$ ,  $n = 1.693$  para la resina  $q_{Cya} = 366 \text{ mg.g}^{-1}$  y  $b = 1.027 \text{ L. mg}^{-1}$ ,  $n = 1.21$  para la resina  $q_{Cya} = 528 \text{ mg.g}^{-1}$ )
- Los resultados de la cinética de extracción del Cd(II) muestran que después de 8 horas la concentración de Cd(II) permanece constante, lo cual nos indica que se ha alcanzado el equilibrio.
- Aplicando el modelo de difusión intraparticular, se pudo obtener el coeficiente de difusión intraparticular ( $D_i$ ) cuyo valor es :  $2.9 \times 10^{-10} \text{ m}^2.\text{min}^{-1}$ .
- Las soluciones empleadas para la desextracción del Cd(II): ácido sulfúrico 0.1 M, ácido nítrico 0.1 M, ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) 0.1 M, sulfato de sodio 0.1 M y agua mili-Q, mostraron una eficiente recuperación de Cd(II) (93-98%)
- Es posible reutilizar hasta 4 veces la resina XAD7-Cya921 con resultados excelentes para la recuperación de Cd(II).

## CONCLUSIONES GENERALES

A partir del estudio realizado en la extracción de iones metálicos con la resina XAD7 impregnada con el extractante Cyanex 921, se pueden plantear las siguientes conclusiones:

- 1) Con el procedimiento de impregnación de la resina XAD-7 con el extractante Cyanex 921, se obtuvieron resinas impregnadas con cantidades variables de extractante (Cyanex 921), con valores de  $q_{\text{Cya921}}$  entre 35 y 580  $\text{mg}(\text{Cya921})\cdot\text{g}^{-1}$  ( $R_{\text{imp}}$ ). Se observó la saturación de la resina con un valor de  $q_{\text{Cya}} = 580 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ .
- 2) El procedimiento descrito para la cuantificación del extractante (diferencia de peso de la resina impregnada y desimpregnada) es eficiente.
- 3) Se demostró que el proceso de impregnación de la resina XAD-7 con Cyanex-921 es favorable para la extracción de Cd(II) ya que la resina XAD-7 sin impregnar no muestra afinidad hacia el Cd(II).
- 4) Con respecto a la extracción de los diversos iones metálicos estudiados, se observa una buena extracción (>97%) para los iones Cd(II), Zn(II) y Fe(III); 84% para el In(III). El Cu(II) muestra una pobre afinidad hacia la resina impregnada (23%) mientras que los iones Pb(II) y el Ni(II) no muestran ninguna afinidad hacia la resina XAD7-Cya921.
- 5) Es posible plantearse un esquema de separación de Cd(II), Zn(II), Fe(III) e In(III) de una solución que contenga además Cu(II), Pb(II) y Ni(II), utilizando la resina XAD7-Cya921 en medios cloruros. Soluciones de esta naturaleza pueden provenir del refinado de minerales de Zn.
- 6) La resina XAD7-Cya921 mostró una excelente recuperación del Cd(II) (90-99%) en un amplio rango de concentración de HCl (1-6 M). El máximo valor (99%) se obtiene cuando  $[\text{HCl}] = 3 \text{ M}$ .
- 7) La influencia de la concentración de HCl, (representada en términos de actividad), mostró un cambio de pendiente que puede ser indicativo de cambios en los equilibrios representativos del sistema.
- 8) El estudio de la influencia de la concentración del extractante (en la resina) sobre la extracción de Cd(II), se realizó en tres condiciones diferentes de concentración de HCl (1, 3 y 8 M). Se obtuvieron rectas que mostraron una disminución de su pendiente en relación a la acidez del medio., El cambio de pendiente puede estar relacionado con diferentes especies extraíbles, sin embargo, es preciso profundizar en este estudio para poder determinar con precisión el número de moléculas de extractante que rodean a la(s) especie(s) que se extraen en la resina impregnada.
- 9) El modelo de Langmuir-Freundlich fue el que mejor se adaptó a los resultados experimentales: Los resultados nos muestran que una resina con mayor cantidad de extractante ( $q_{\text{Cya}} = 528 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) tiene mayor capacidad de adsorción obteniéndose con el modelo de Langmuir-Freudlich un valor de  $q_{\text{m}} = 17.47 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , mientras que para la resina con menor

cantidad de extractante ( $q_{Cya} = 366 \text{ mg.g}^{-1}$ ) se obtuvo un valor de  $q_m=14.7 \text{ mg.g}^{-1}$ .

- 10) Los resultados de la cinética de extracción del Cd(II) muestran que después de 8 horas la concentración de Cd(II) permanece constante, lo cual nos indica que se ha alcanzado el equilibrio.
- 11) Aplicando del modelo de difusión intraparticular, se pudo obtener el coeficiente de difusión intraparticular ( $D_i$ ) cuyo valor es :  $2.9 \times 10^{-10} \text{ m}^2.\text{min}^{-1}$ .
- 12) Las soluciones empleadas para la desextracción del Cd(II): ácido sulfúrico 0.1 M, ácido nítrico 0.1 M, ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) 0.1 M, sulfato de sodio 0.1 M y agua mili-Q, mostraron una eficiente recuperación de Cd(II) (93-98%)
- 13) Es posible reutilizar hasta 4 veces la resina XAD7-Cya921 con resultados excelentes para la recuperación de Cd(II).

# ANEXO I

## GENERALIDADES DE LOS METALES

Los metales estudiados en el presente trabajo son de gran importancia toxicológica e industrial. El aumento de las concentraciones de estos metales en la naturaleza, tanto por cuestiones naturales como antropogénicas, ha elevado el interés por estudiarlos más ampliamente. Aquí se presentan algunas de las propiedades más importantes de los metales materia de este estudio.

**1.- CADMIO.** El cadmio es un metal blanco plateado, lustroso, blando, dúctil y maleable<sup>2</sup>, no presenta función biológica en los seres humanos. Los ciclos del zinc y del cadmio están muy interrelacionados debido a que los minerales de zinc y la mayoría de las descargas antropogénicas contienen pequeñas cantidades de cadmio.

### PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS.

Símbolo	Cd
Punto de Ebullición (°C)	765
Punto de Fusión (°C)	320.9
Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	8.65
Peso atómico (u.m.a.)	112.40
Número atómico	48
Valencia	0,2

El cadmio es considerado como un elemento altamente tóxico, cancerígeno y mutagénico. Su peligro potencial se debe a la bioacumulación, se acumula en pulmones, riñón, hígado, páncreas, glándula tiroides, testículos y glándulas salivales. El cadmio ha sido clasificado como carcinógeno, induce la generación de tumores, dependiendo de las condiciones ambientales y ligandos químicos. El cáncer de próstata en humanos es muy común y letal en muchos países. Se relaciona al cadmio con otro tipo de tumores específicos, carcinomas en pulmón, adenomas en próstata y cáncer de riñón. Su relación con cáncer pulmonar es mayor en poblaciones ocupacionalmente expuestas que en aquellas que no lo están<sup>2</sup>.

La eliminación de cadmio tiene lugar por las vías urinarias, intestinal y fanéras, la cual es lenta, su tiempo de vida media es mayor a 10 años, lo cual condiciona su acumulación<sup>2</sup>.

El zinc y el cadmio se encuentran asociados con una proteína soluble y de bajo peso molecular llamada metalotionina, que se caracteriza por su contenido alto en cisteína. El gran número de grupos sulfhidrilo (-SH) atrapan fuertemente a los metales pesados. Una función de la metalotionina es desintoxicar de cadmio, mercurio y plomo, uniéndose fuertemente a dichos metales a través de las uniones metal-sulfuro, para que no puedan interferir en otros procesos metabólicos. Desafortunadamente, la cantidad de

metalotionina disponible es muy limitada como para prevenir los efectos tóxicos de grandes cantidades de metales pesados en el organismo<sup>15</sup>.

El cadmio se encuentra como impureza en el ácido fosfórico fabricado a partir de la roca fosfórica mediante el proceso húmedo<sup>15</sup>. Debido a su bajo punto de ebullición, el cadmio se encuentra más concentrado en las emisiones atmosféricas de las fundidoras de zinc, que en el mineral de cobre o de zinc.

El cadmio es obtenido principalmente como un subproducto a partir del proceso de refinado para la obtención de metales como el zinc, el cobre y el plomo. El proceso de separación del cadmio a partir de soluciones de zinc, no es costeable, por lo que existe el interés de desarrollar técnicas alternativas para la separación del cadmio<sup>12</sup>

## **USOS Y APLICACIONES.**

- 1) En electroplatinado, en estabilizadores de plástico, pigmentos, soldaduras y en baterías de níquel-cadmio.
- 2) La industria del zinc y la extracción del cadmio a partir de sus residuos.
- 3) Cadmiado de metales (hierro, acero y cobre). Estas operaciones tienen fines análogos al cromado y se realiza bien por sumersión en sus sales o bien por un procedimiento electrolítico.
- 4) Aleación con el acero y cobre, con los que se aumenta la ductibilidad, la maleabilidad y la resistencia al desgaste de éstos metales. Otra aleación del cadmio con el plomo, el zinc y el bismuto, llamada aleación de Wood, funde a 71°C, por lo que se utiliza para la fabricación de fusibles y cortocircuitos eléctricos y térmicos de seguridad.
- 5) Formación de amalgamas con el mercurio que se endurecen espontáneamente y pueden plastificarse por el calor o añadiéndoles zinc o bismuto. Sustituye al estaño en las aleaciones para soldadura en formas de barras de magnesio-cadmio.
- 6) Fabricación de acumuladores eléctricos de cadmio-níquel.
- 7) Fabricación de colorantes: del sulfuro de cadmio se obtienen amarillos y naranjas y del sulfoseleniuro, rojos.
- 8) Una mezcla de cadmio y de zinc se utiliza como trazador atmosférico<sup>2</sup>.
- 9) Baterías que contienen níquel y cadmio.

**2.- Z I N C.** Los ciclos del zinc y del cadmio están muy interrelacionados debido a que los minerales naturales de zinc y la mayoría de los flujos antropogénicos contienen pequeñas cantidades de cadmio. El zinc, el cadmio y el mercurio están en el mismo grupo de la tabla periódica debido a que tienen un arreglo similar de electrones de la última capa. Zinc es un elemento esencial.

## PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS

Símbolo	Zn
Peso atómico	58.69
Número atómico	28
Valencia	2
Punto de ebullición	907 °C
Punto de fusión	419.4 °C

## USOS Y APLICACIONES

- 1) Es utilizado para prevenir la corrosión (por el galvanizado), en aleaciones para aplicaciones en electrónica, en pinturas, en tintes y en llantas.
- 2) Es usado también en aleaciones para acero inoxidable.
- 3) Partes de maquinaria.

El cadmio es obtenido como un subproducto de la refinación del zinc, pero la remoción completa de todo el cadmio del zinc no resulta económico. La dispersión del zinc conduce a la dispersión del cadmio.



El zinc es un componente esencial de cientos de enzimas. Los niveles normales de zinc en plantas es de 25 a 150 mg/Kg, y a concentraciones mayores a los 400 mg/Kg es tóxico. Los adultos tienen de 1.4 a 2.3g de zinc, casi la mitad de hierro. La deficiencia de zinc conduce al humano a reducir su velocidad de coagulación, anomalías en la piel, enanismo y otros problemas<sup>15</sup>.

**3.- INDIO.** El indio es un metal blanco, dúctil y maleable. Tiene la propiedad de elevar considerablemente la dureza y la resistencia a la corrosión en las aleaciones en las que es introducido.

El indio no existe en estado libre en la naturaleza. Es uno de los elementos más raros y dispersos. En la corteza terrestre solo se encuentra en 0.1 mg/Kg. La presencia de indio a nivel trazas se encuentra en minerales, y el que presenta la mayor proporción es la esferalita o blando de zinc, también en los sulfuros de plomo y cobre.

## PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS

Símbolo	In
Densidad Kg/m <sup>3</sup> a 20°C	7.3
Peso molecular	114.85
Numero atómico	49
Punto de fusión	156.6 °C
Punto de ebullición	2080 °C
Volatilidad	alta
Solubilidad en agua	Nula
Valencia	+3
Clasificación Carcinogénica	No clasificado

## USOS Y APLICACIONES

1) La principal aplicación del indio es la preparación de aleaciones a bajo punto de fusión.

2) El indio es utilizado también para la producción de soldaduras, generalmente con plomo y con estaño para elevar la resistencia al desgaste térmico, la maleabilidad a bajas temperaturas y la resistencia a la corrosión.

3) En soldaduras a base de indio. Son utilizadas en particular en el área de la electrónica para mejorar los microchips en los semiconductores y para pegar los metales en los tubos catódicos.

4) En aleaciones dentales. Mejora las características mecánicas y aumenta la resistencia a la decoloración de las mismas al ser introducido en éstas.

5) En pilas alcalinas. Es utilizado en sustitución del mercurio como inhibidor de la corrosión<sup>16, 19</sup>.

**4.- NIQUEL.** El níquel es un metal duro, blanco lustroso, ferromagnético. Se quema en presencia de oxígeno formando NiO; No es afectado por agua.

El níquel puede provocar dermatitis en pieles sensibles. La ingestión de las sales solubles de níquel provocan náusea, vómito y diarrea. Se ha anticipado que níquel y algunos de sus compuestos pueden ser carcinogénicos<sup>19</sup>.

## PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS.

Símbolo	Ni
Peso atómico	58.69
Número atómico	28
Valencia	2
Punto de fusión	1,555 °C
Punto de ebullición	2,837 °C

## USOS Y APLICACIONES

- 1) Níquel-platinado.
- 2) Aleaciones
- 3) Magnetos
- 4) Contactos eléctricos y electrodos.
- 5) Acero inoxidable.
- 6) Aleaciones para aplicaciones en electrónica.
- 7) Cables más resistentes de níquel-cromo<sup>19</sup>.

**5.- COBRE.** El cobre es un micro nutriente necesario para muchas enzimas y proteínas, pero también posee diversos efectos tóxicos en las plantas acuáticas, los invertebrados o los peces. La sensibilidad de los organismos acuáticos frente al cobre es muy elevada en el caso de especies que cuentan con un alto porcentaje de superficie en relación a su volumen, un gran flujo respiratorio, y además una superficie branquial extensa y altamente permeable que facilita la ingestión rápida de cantidades elevadas de cobre<sup>26</sup>.

Las sales de cobre son fuertes irritantes a las mucosas<sup>19</sup>. La toxicidad del cobre en agua viene determinada por la alcalinidad (que comprende la dureza) y el pH. El cobre resulta menos tóxico en alcalinidades elevadas que reducen la biodisponibilidad gracias a la formación de complejos de carbonato de cobre. Las concentraciones más elevadas de cobre se han encontrado en el hígado de las especies acuáticas<sup>26</sup>.

## PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS.

Símbolo	Cu
Peso molecular	63.546 g/mol
Número atómico	29
Valencia	1, 2
Densidad	8.94 g/mL
Punto de fusión	108.3 °C
Punto de ebullición	2, 595 °C

El cobre es un metal rojizo, lustroso, dúctil y maleable, resistente a la corrosión y hábil en la conducción de calor<sup>19,26</sup>.

### USOS Y APLICACIONES.

- 1) En cableado eléctrico.
- 2) Tuberías.
- 3) Pipas<sup>27</sup>
- 4) Aleaciones.
- 5) Municiones<sup>19</sup>.

**6.- FIERRO.** El hierro es el segundo metal más abundante en la corteza terrestre, después del aluminio; Es un metal blanco-plateado o gris, suave, dúctil y maleable y magnético. En la forma de polvo es color negro o gris oscuro.

Los iones de hierro están involucrados en el transporte de oxígeno, electrones, fijación de nitrógeno y muchos otros procesos biológicos.

### PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS.

Símbolo	Fe
Número atómico	26
Peso atómico	55.847
Valencias	2, 3
Punto de ebullición	3,000 °C
Punto de fusión	1,535 °C

### USOS Y APLICACIONES.

- 1) En aleaciones con C, Mn, Cr, Ni y otros elementos, para formar acero.
- 2) <sup>55</sup>Fe y <sup>59</sup>Fe son utilizados en estudios de trazas<sup>19</sup>.

**7.- PLOMO.** El plomo es uno de los metales conocidos y estudiados por las civilizaciones antiguas, tales como los romanos y los griegos. Se propone que el fin de la civilización romana estuvo muy relacionado con el plomo, ya que tenían muchos usos para éste metal, entre los más importantes para aquella época se encuentran las barricas de plomo en las que guardaban el vino y fuentes de agua hechas de plomo.

La toxicidad aguda con plomo es más común en niños con historia de pica; como síntomas de la toxicidad se presentan cuadros de anorexia, vómitos, convulsiones debidas a la elevada presión intracraneal y dolores de cabeza. Puede dejar daño cerebral permanente como secuela. La toxicidad crónica en niños se presenta como pérdida de peso, debilidad y anemia. La intoxicación en adultos es debida comúnmente a exposición ocupacional como la inhalación de polvos o vapores de plomo. Se puede presentar

anemia, cólico abdominal, gingivitis, esterilidad en varones, osteoporosis, entre otras patologías <sup>19</sup>.

El plomo es un metal blanco azulado, plateado o gris. Altamente lustroso cuando es cortado en fresco. Cambia su color con la exposición al aire. Muy dúctil y maleable <sup>19</sup>.

### **PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS.**

Peso molecular	207.2
Número atómico	82
Valencia	2,4
Punto de fusión	327.4 °C
Punto de ebullición	1,740 °C
Densidad	11.34

### **USOS Y APLICACIONES.**

- 1) En materiales para construcción, pipas y otros equipos para manipulación de gases y líquidos corrosivos usados en la manufactura de ácido sulfúrico.
- 2) Protección para rayos X y radiación atómica
- 3) Pigmentos en pinturas.
- 4) Aleaciones.
- 5) Baterías
- 6) Cerámica, plásticos y material electrónico.
- 7) En la metalurgia del acero y otros metales.

## ANEXO II

### GENERALIDADES SOBRE LA TÉCNICA ANALÍTICA EMPLEADA

Para la determinación de las concentraciones de los iones metálicos de interés en el presente trabajo, se utilizó la técnica de absorción atómica basada en atomización en la flama, el cual es un método espectroscópico que mide la interacción de la radiación electromagnética con los átomos del analito. La absorción atómica con flama presenta una sensibilidad dentro de los límites de partes por millón ó mg/L.

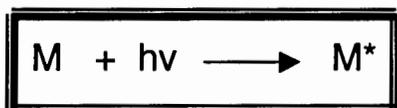


Fig. A.2.1 Proceso de absorción.

La espectroscopia de absorción atómica en flama es el método más ampliamente utilizado de la espectroscopia de absorción atómica gracias a su sencillez, efectividad y costo relativamente bajo<sup>25</sup>. Una de las ventajas más importantes que posee esta técnica es que puede realizar determinaciones aún en presencia de otros elementos<sup>45</sup>.

Los componentes básicos de un instrumento de absorción atómica son una fuente de luz, una celda de absorción, un monocromador, un detector y el equipo de computo que despliega las señales<sup>25</sup>.

La determinación espectroscópica de especies atómicas sólo se puede llevar a cabo dentro de un medio gaseoso. El primer paso es la atomización, en donde una solución acuosa del analito se nebuliza y se lleva dentro de la flama mediante un flujo de un oxidante o combustible gaseoso.

El atomizador de flama consiste de un nebulizador neumático, el cual convierte la solución en una niebla o aerosol que alimenta al quemador. La muestra líquida es succionada mediante un tubo capilar por una corriente de gas a alta presión, que fluye alrededor de la punta del tubo. La atomización es el paso más importante en la espectroscopia atómica.

Cuando una muestra nebulizada se lleva al interior de la flama, el disolvente se evapora en la *zona de combustión primaria de la flama* la cual está localizada justamente arriba de la punta del quemador. Las partículas sólidas finamente divididas resultantes son llevadas a una región en el centro de la flama, denominada *región interzonal*, siendo ésta la parte más caliente de la flama, donde se forman los átomos gaseosos y los iones elementales a partir de las partículas sólidas y donde se lleva a cabo la excitación del espectro atómico de emisión. Finalmente, los átomos y los iones son llevados al borde exterior o a la *zona de combustión secundaria*, donde la oxidación se puede presentar antes de que los productos de la atomización se dispersen en la atmósfera. Debido a que la velocidad de la mezcla combustible/oxidante a través de la flama es elevada, sólo una parte de la muestra experimenta todos los procesos, por lo que la flama no es un atomizador muy eficiente.

La flama empleada en el presente estudio presentó las siguientes características:

<b>Combustible</b>	<b>Oxidante</b>	<b>Temperatura (° C)</b>
Acetileno	Aire	2,100 a 2,400

Se utilizó como fuente de radiación lámparas de cátodo hueco, de un solo elemento, que consisten de un ánodo de tungsteno y un cátodo cilíndrico sellado en un tubo de vidrio que contiene argón a presión de 1 a 5 torr.

La aplicación de un potencial cercano a 300 volts a través de los electrodos produce la ionización del argón y la generación de una corriente de 5 a 10 mA a medida que los iones y electrones del argón migran a los dos electrodos. Si el potencial es suficientemente grande, los cationes de argón chocan en el cátodo con suficiente energía para desalojar algunos de los átomos del metal y por lo tanto producen una nube atómica. A éste proceso se le llama chisporroteo. Dichos átomos chisporroteados que están en el estado excitado emiten sus longitudes de onda características a medida que regresan al estado basal

El quemador se alineó para cada metal analizado, con una solución que arroja valores de absorbancia de 0.2, de diferente concentración para cada metal, con el fin de obtener las mejores condiciones del equipo<sup>22</sup>. Esta solución es utilizada para determinar si los parámetros del instrumento son los óptimos, así como saber si el instrumento se encuentra trabajando en las mejores condiciones<sup>25</sup>.

## ANEXO 3

### CALIBRACIÓN Y CONDICIONES DE TRABAJO

A continuación se mencionan las condiciones de trabajo para cada metal analizado, así como las curvas de calibración de cada uno de ellos. En el análisis de todos los metales se utilizaron lámparas de cátodo hueco y la mezcla de gases para todos los metales fue de aire/acetileno. Las matriz de las curvas de calibración es de ácido clorhídrico 1M.

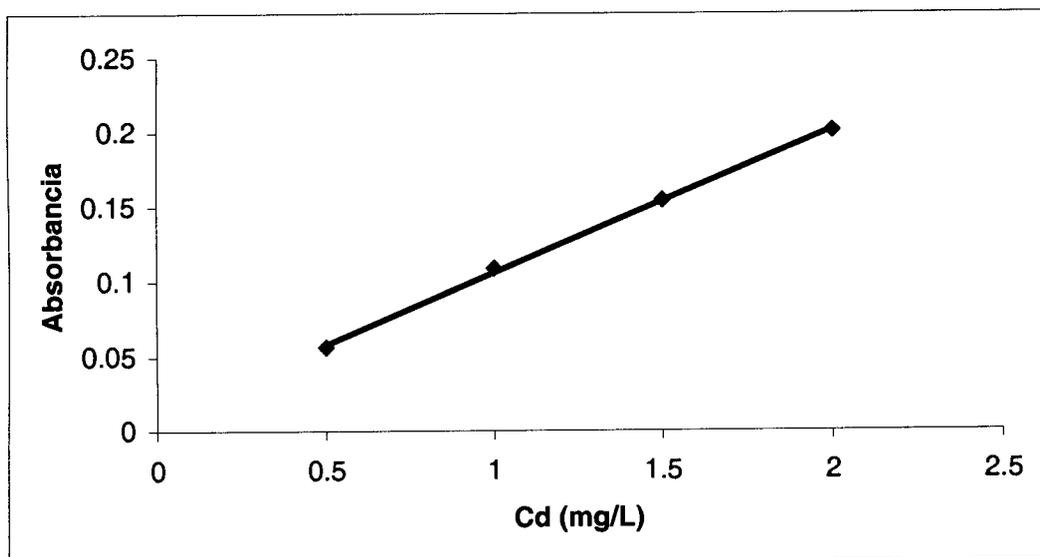
#### 1.- CADMIO.

Condiciones del equipo analítico:

$\lambda$ (nm)	slit	Sol. Checadora (mg/L)	Flujos aire/acetileno
228.8	0.7	1.5	2/3.5

Calibración:

Cd (mg/L)	Absorbancia
0.5	0.0565
1	0.109
1.5	0.1545
2	0.201



Ecuación de la recta

$$y = 0.0958x - 0.0105$$

Coefficiente de correlación

$$r = 0.9989$$

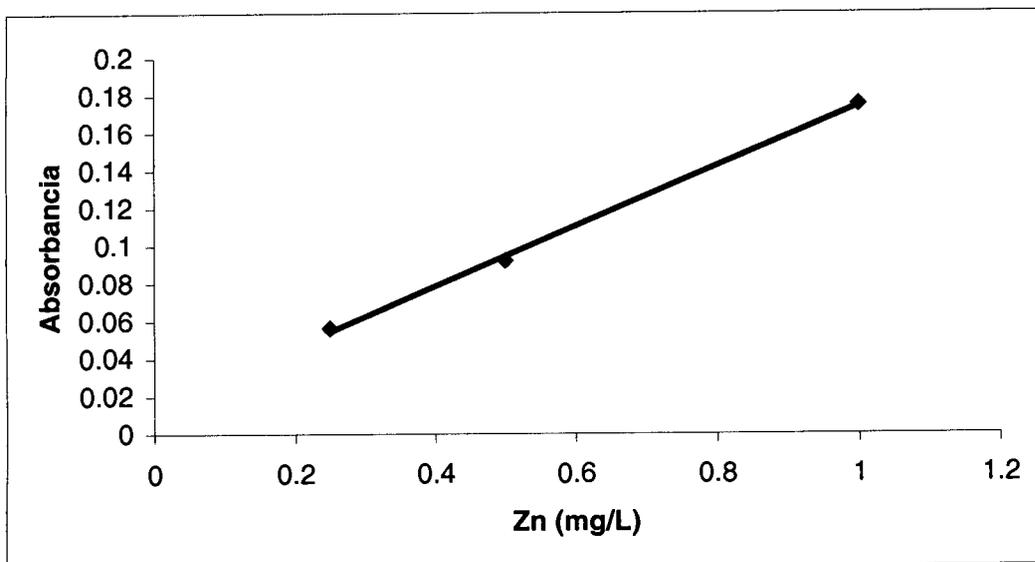
## 2.- ZINC.

Condiciones del equipo analítico:

$\lambda$ (nm)	slit	Sol. Checadora (mg/L)	Flujos aire/acetileno
213.9	0.7	1.0	1.5/4.5

Calibración:

Zn (mg/L)	Absorbancia
0.25	0.0563
0.5	0.092
1	0.175



Ecuación de la recta  
Coeficiente de correlación

$$y = 0.1594x + 0.0148$$
$$r = 0.9987$$

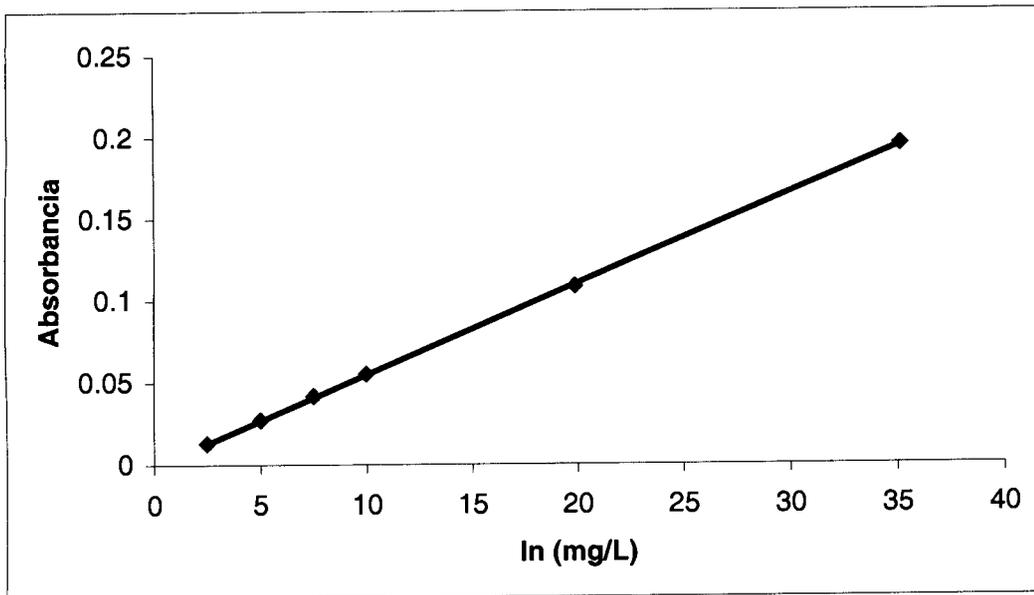
### 3.- INDIO.

Condiciones del equipo analítico:

$\lambda$ (nm)	Slit	Sol. Checadora (mg/L)	Flujos aire/acetileno
303.9	0.7	35	1.75/2.75

Calibración:

In (mg/L)	Absorbancia
2.49	0.013
5	0.027
7.5	0.0415
10	0.055
19.899	0.1085
35.175	0.1955



Ecuación de la recta  $y = 0.0056x - 0.0008$   
Coeficiente de correlación  $r = 0.9999$

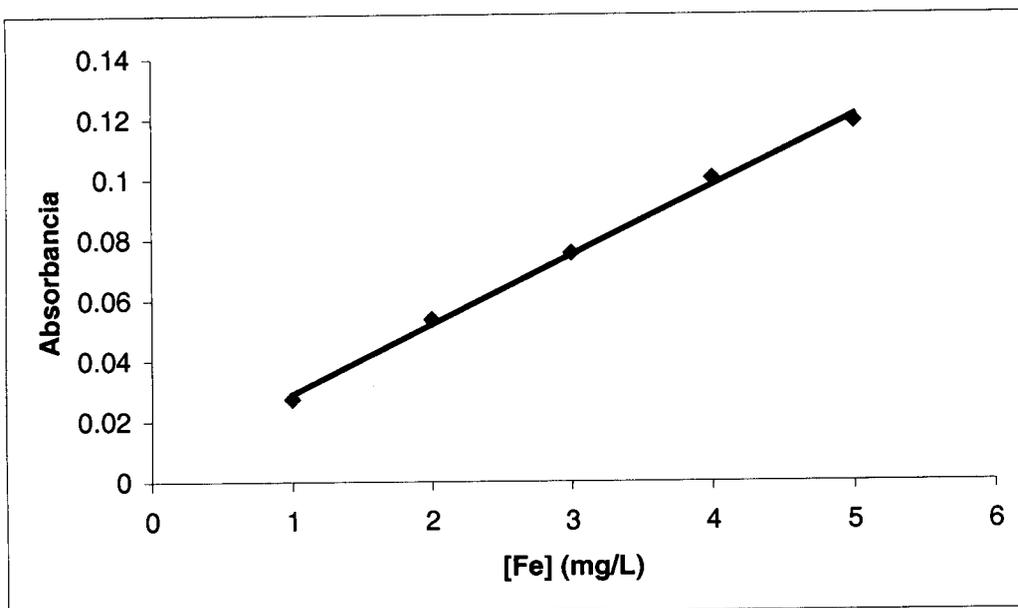
#### 4.- FIERRO.

Condiciones del equipo analítico:

$\lambda$ (nm)	slit	Sol. Checadora (mg/L)	Flujos aire/acetileno
248.3	0.2	5.0	1.25/1.75

Curva de calibración:

Fe (mg/L)	Absorbancia
1	0.02725
2	0.0535
3	0.0755
4	0.10025
5	0.119



Ecuación de la recta  
Coeficiente de correlación

$$y = 0.023x + 0.006$$
$$0.9973$$

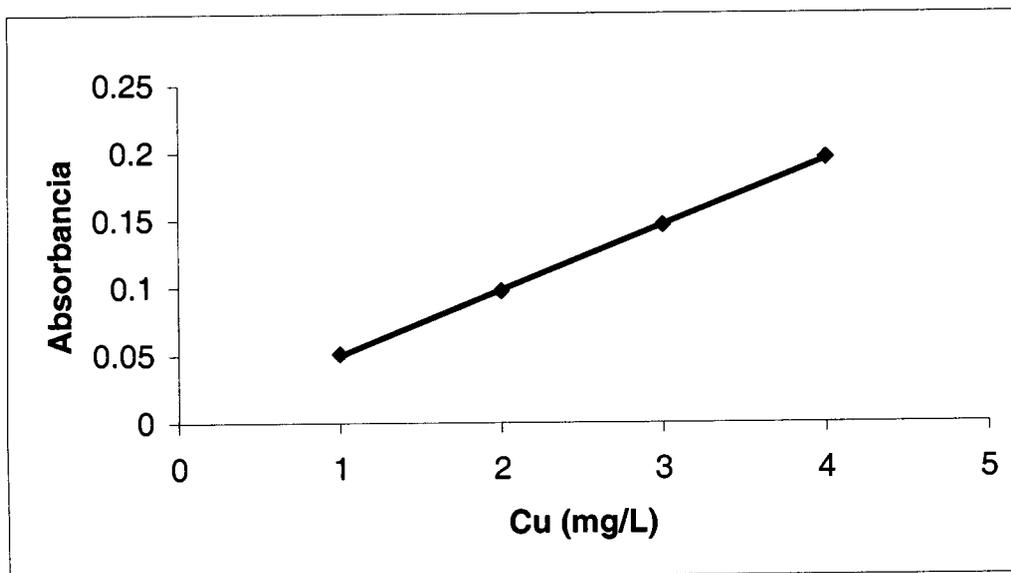
## 5.- COBRE.

Condiciones del equipo analítico:

$\lambda$ (nm)	slit	Sol. Checadora (mg/L)	Flujos aire/acetileno
228.8	0.7	1.5	2.5/4.5

Curva de Calibración.

Cu (mg/L)	Absorbancia
1	0.05075
2	0.09725
3	0.146
4	0.19575



Ecuación de la recta  
Coeficiente de correlación

$$y = 0.0484x + 0.0015$$

0.9998

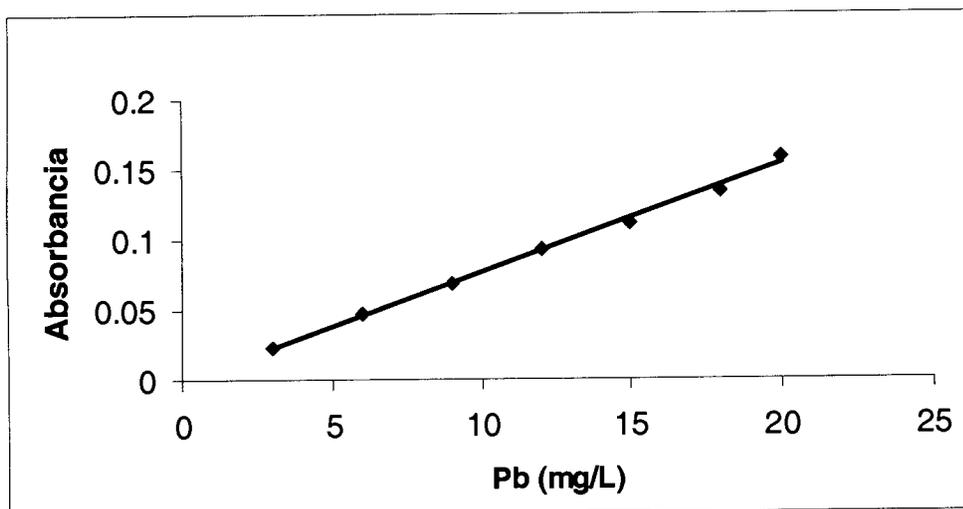
## 6.- PLOMO.

Condiciones del equipo analítico:

$\lambda$ (nm)	slit	Sol. Checadora (mg/L)	Flujos aire/acetileno
23.3	0.7	20.0	2/1.75

Calibración:

Pb (mg/L)	Absorbancia
3	0.023
6	0.0475
9	0.068
12	0.0935
15	0.1115
18	0.1345
20	0.159



Ecuación de la recta  $y = 0.0077x - 0.0003$   
Coeficiente de correlación 0.9956

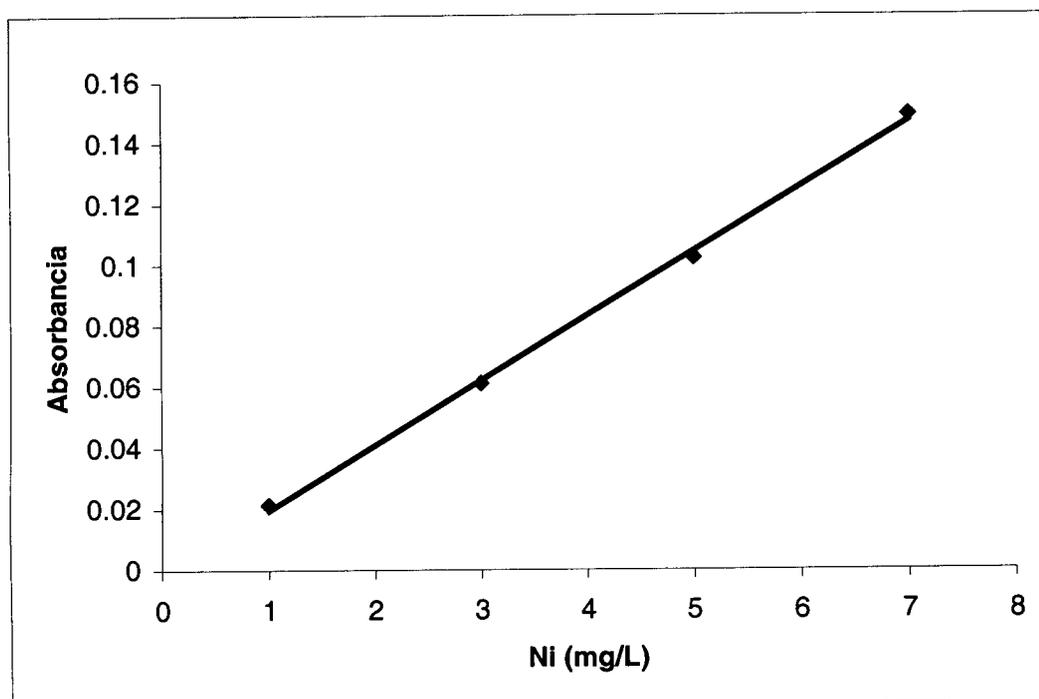
## 7.- NÍQUEL.

Condiciones del equipo analítico:

$\lambda$ (nm)	slit	Sol. Checadora (mg/L)	Flujos aire/acetileno
232.0	0.2	7.0	2.5/3.5

Calibración:

Ni (mg/L)	Absorbancia
1	0.02125
3	0.061
5	0.10225
7	0.149



Ecuación de la recta  
Coeficiente de correlación

$$y = 0.0212x - 0.0015$$
$$0.9986$$

## ANEXO 4

### COEFICIENTES DE ACTIVIDAD DEL ÁCIDO CLORHÍDRICO

M (mol/L)	Coef. Molar	m (mol/Kg)	Coef. Molal	Densidad Kg/L	Coef. Osmótico	$a_w$	$a_{HCl}$	Log $a_{HCl}$
0.1	0.7982	0.1005	0.7968	0.9989	0.9455	0.99658	0.07982	-1.09788828
0.5	0.7664	0.5062	0.7593	1.0061	0.975	0.98238	0.3832	-0.4165745
1	0.8299	1.0221	0.8143	1.0148	1.0408	0.9624	0.8299	-0.08097424
1.5	0.9329	1.5486	0.9063	1.0233	1.117	0.93958	1.39935	0.14592635
2	1.0721	2.086	1.0309	1.0317	1.1992	0.91382	2.1442	0.33126529
3	1.4771	3.1961	1.3905	1.048	1.3784	0.85323	4.4313	0.64653115
4	2.1216	4.357	1.9536	1.0639	1.5727	0.78123	8.4864	0.9287235
5	3.1486	5.5735	2.833	1.0794	1.7784		15.743	1.1970875
6	4.7672	6.851	4.1873	1.0945	1.9872	0.6123	28.6032	1.45641462
7	7.2929	8.1953	6.2477	1.1094	2.1938		51.0503	1.7079983
8	11.2093	9.6127	9.3563	1.1239	2.3913	0.43683	89.6744	1.95266848

## BIBLIOGRAFÍA

- 1.- Juang, R., Preparation, properties and sorption behavior of impregnated resins containing acidic organophosphorus extractants, Proc. Natl. Sci. Counc., Vol 23, No. 3, 1999, pp 353-364.
- 2.- Warshawsky, A., Ion exchange and solvent extraction, Marcel Dekker, N.Y., Vol. 8, 1981, pp 229-281.
- 3.- Gupta B., Deep A., Malik P. Extraction and recovery of cadmium using Cyanex 923, Hydrometallurgy 61 (2001), pp 65-71.
- 4.- Gupta B., Deep A., Poonma M., Extracción and separation of some 3d transición metal ions using Cyanex 923, Solvent extraction and ion exchange, 20(1), 81-96 (2002).
- 5.- Cox, M., Extraction techiques in the tratment of metalliferous effluents, 12th Romanian International conference on chemistry and chemical engineering, 2002.
- 6.- Horowitz, E.P., Dietz, M.L., Nelson D.M., La rosa, J.J., Fairman, D., Concentration and separation of actinides from urine using a supported bifunctional organophosphorus extractant. Anal. Chim. Acta, p.p. 263-271, 1990.
- 7.- Horowitz, E.P., Dietz, M.L., Nelson D.M., Separation and preconcentration of actinides by extraction chromatography using a supported liquid anion exchanger: Aplicacion to the characterization of high level nuclear waste solution. Anal. Chim. Acta, p.p. 63-78, 1995.
- 8.- Z. I., Boreskov, Technology of catalytic fluidized bed destruction of mixed organic waste containing radionuclides, Rishatovich, Institute of Catalysis, Russia.
- 9.- Cortina, J.L. Miralles, N., Aguilar, M., Sastre A.M., Solvent impregnated resins containing di(2-ethyl-hexyl)phosphoric acid.II. Study of the distribution equilibria of Zn(II), Cu(II) and Cd(II). Solvent Extraction and ion exchange, 12(2), 371-391(1994).
- 10.- Journal of chromatography library, Vol. 2. Extraction Cromatography, Elsevier Scientific Publishing Co., 1975. p.p. 97-108.
- 11.- Harris, Daniel, Análisis químico cuantitativo, Grupo editorial Iberoamérica, 1992, p.p.114, 603.
- 12.- Hinojosa, R. L., Extracción de cadmio contenido en ácido fosfórico utilizando resinas impregnadas con extractantes organofosforados, Tesis de Licenciatura, Facultad de Química, Universidad de Guanajuato, 1999.

- 13.- Rydberg, J., Musikas, C., Choppin, G., Principles and practices of solvent extraction, Marcel Dekker, Inc., N.Y., p.p. 21, 1992.
- 14.- Maron, S., Prutton, C., Fundamentos de Fisicoquímica, Limusa, 1ª Edición, pp. 823-827, 1980.
- 15.- O'Neill, P., Environmental Chemistry, Second Edition, Ed. C & Hall, UK, pp215-221, 1993.
- 16.- Contribution a l'extraccion liquide-liquide de l'indium(III) en milieu mixte acide chlorhydrique-acide sulfurique. Application a la valorisation des suies d'usines metallurgiques. Tesis doctoral, Dr. Mario Avila Rodríguez, 1992.
- 17.- Schoneberger, A., Bart, H., Reactive sorption of heavy metals by extractant impregnated polymers. Sorption equilibria and kinetics, Expanding the possibilities of the reactive sorption applications by using the extractant impregnated resins method, Schoneberger@mv.uni-kl.de.
- 18.- Navarro M., R., Saucedo M., T.I., Vera, A., Avila R., M., Guibal, E., Study of the sorption of Cr(III) with XAD-2 resin impregnated with di-(2,4,4-trimethylpentyl) phosphinic acid (Cyanex 272). Solvent extraction and ion exchange, 18(2), 319-343, 2000.
- 19.- Merck Index, 11<sup>th</sup> Edición, 1997.
- 20.- P.K. Tewari, A.K. Singh, Preconcentration of lead with Amberlite XAD-2 and XAD-7 based chelating resins for its determination by flame atomic absorption spectrometry, Talanta 56, 735-744, 2002.
- 21.- Mulder, M., Basic Principles of Membrane Technology, 2a edición, Kluwer Academic Publishers, 1998.
- 22.- Skoog, West, Holler, Química Analítica, 6a. Edición, McGraw Hill, 1999.
- 23.- Gonzalez, M., Purificación de ácido fosfórico por ósmosis inversa y nanofiltración, Tesis de maestría, Posgrado institucional en Química, Universidad de Guanajuato, septiembre de 2002.
- 24.- Sánchez Batanero, P., Sanz Medel, A., Química Analítica Básica, Introducción a los métodos de separación, Manuales y textos universitarios Ciencias, No. 1, Valladolid, 1985.
- 25.- Analytical methods for atomic absorption spectrophotometry, Perkin Elmer, Manual del instrumento modelo 3110.
- 26.- LaGrega, M., Buckingham, P., Evans, J., Gestión de residuos tóxicos, tratamiento, eliminación y recuperación de suelos, McGraw Hill, Vol, I, 1998.

- 27.- Manahan, S., Environmental Chemistry, Seventh Edition, Lewis Ed., 2000.
- 28.- Villaescusa, I., Salvadó, V., De pablo, J., Valiente, M., Aguilar, M., Liquid-solid extraction of gold(III) from aqueous chloride solutions by macroporous resins impregnated with triisobutyl phosphine sulfide (cyanex 471), Reactive polymers, 17) 69-73, 1992.
- 29.- Akita, S., Hirano, K., Ohashi, Y., Takeuchi, H., Equilibrium distribution of palladium (II) between hydrochloric acid solution and a macromolecular resin containing tri-n-octylamine, Solvent extraction and ion exchange, 11(5), 797-810, 1993.
- 30.- Ayachabdran, J., Dhadke, P., Liquid-liquid extraction separation of iron (III) with 2-ethyl hexyl phosphonic acid mono 2-ethyl hexyl ester, talanta 44 1285-1290, 1997.
- 31.- Merdivan, M., Zahir Duz, M., Hamamci, C., Sorption behaviour of uranium (VI) with N,N-dibutyl-N'-benzoylthiourea impregnated in amberlite XAD-16, Talanta 55 639-645, 2001.
- 32.- Cortina, J.L., Arad-Yellin, R., Miralles, N., Sastre, A.M., Warhowsky, A., Kinetic studies on heavy metal ions extraction by amberlite XAD-2 impregnated resins containing a bifunctional organophosphorous extractant, Reactive & functional polymers 38, 269-278, 1998.
- 33.- Alguacil, F.J., Coedo, A.G., Dorado, M.T., Sastre, A.M., Uphill permeation of chromium (VI) using Cyanex 921 as ionophore across an immobilized liquid membrane, Hydrometallurgy 61, 13-19, 2001. ¿
- 34.- Argekar, A.A., Kulkarni, M.J., Mathur, J.N., Page, A.G., Chemical separation and ICP-AES determination of 22 metallic elements in U and Pu matrices using Cyanex-923 extractant and studies on stripping of U and Pu, Talanta 56, 591-601, 2002.
- 35.- Goswami, A., Singh A., Silica gel functionalized with resacetophenone: synthesis of a new chelating matrix and its application as metal ion collector for their flame atomic absorption spectrometric determination, Analytica Chimica Acta 454, 229-240, 2002.
- 36.- Biesuz, R., Pesavento, M., Alberti, G., Dalla Riva, F., Investigation on sorption equilibria of Mn(II), Cu(II), and Cd(II) on a carboxylic resin by the Gibbs-Donnan model, Talanta 55, 541-550, 2001.
- 37.- Melnick, L.M., Freiser, H., Beekly, H., Anal. Chem., 25, 856, 1953.

- 38.- Mandjiny, A., Zouboulis, A.I., Matis, K.A., Removal of cadmium from dilute solutions by hydroxyapatite. I. Sorption studies, *Separation science and technology*, 30(15), 2963-2978, 1995.
- 39.- Juang, R., Su, J., Separation of zinc and copper from aqueous sulfate solutions using bis(2-ethylhexyl)phosphoric acid-impregnated macroporous resin, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 31, No. 12, 1992.
- 40.- Juang, R., Su, J., Sorption of copper and zinc from aqueous sulfate solutions with bis(2-ethylhexyl)phosphoric acid-impregnated macroporous resin, *Ind. Eng. Chem. Res.* 31, 2774-2779, 1992.
- 41.- Choppin, G.R., Morgenstern, A., Thermodynamics of solvent extraction, *Solvent extraction and ion exchange*, 18(6), 1029-1049, 2000.
- 42.- Navarro, R., Saucedo, I., Vera, A., Avila, M., Guibal, E., Study of the sorption of Cr(III) with XAD-2 resin impregnated with Di-(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinic acid (Cyanex 272), *Solvent extraction and ion exchange*, 18(2), 319-343 (2000).
- 43.- Navarro, R., Saucedo, I., Dzul, M., Avila, M., Guibal, E., Cadmium sorption on chitosan sorbents: Kinetic and equilibrium studies, *Hydrometallurgy* 61(2001) 157-167.
- 44.- Hinojosa, L., Saucedo, I., Navarro, R., Revilla, J., Avila, M., Guibal, E., Extraction of cadmium from phosphoric acid using resins impregnated with organophosphorus extractants, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40, 1422-1433, 2001.
- 45.- Dr. Pedro Luis López De Alba, Curso de actualización en química analítica, Principios de absorción atómica, Instituto de Investigaciones Científicas, Universidad de Guanajuato, 1994.
- 46.- Findon, A., McKay, G., Blair, H., Transport studies for the sorption of copper ions by chitosan, *J. Environ. Sci. Health, Part A* 28, 173-185, 1993.
- 47.- McKay, G., Blair, H., Findon, A., Sorption of metal ions by chitosan in: H. Eccles, S. Hunt (Eds), *Immobilization of ions by bio-sorption*. Ellis Horwood, Manchester, U.K., 59-69, 1986.
- 48.- Tien, C., *Adsorption calculations and modeling*, Butterworth-Heinemann, N.Y., 1994.
- 49.- Weber, W., *Control de la calidad del agua, Procesos fisicoquímicos*, Ed. Reverté, S.A., 1979.
- 50.- Valcárcel, M., Silva, M., *Teoría y práctica de la extracción líquido – líquido*, Alhambra, 1984.

- 51.- Guibal, E., Milot, C., Tobin, J.M., Metal anion sorption by chitosan vedas: equilibrium and kinetics studies. *Ind. Eng. Chem Res*, 37(4), 1454-1463, 1998.
52. Gonzalez, M.P., Separación de níquel y cadmio utilizando resinas impregnadas con extractantes organofosforados, Tesis de Licenciatura, Facultad de Química, Universidad de Guanajuato, Octubre de 1997.
- 53.- Hargis, L., *Analytical Chemistry, Principles and techniques*, Prentice Hall, 1998.
- 54.- Baes, C., Mesmer, R., *The hydrolysis of cations*, A Wiley-Interscience publication, 1976.