

**ESPECIACION DE METALES PRECIOSOS EN SISTEMAS
LIQUIDO-LIQUIDO Y SU APLICACION EN PROCESOS DE
SEPARACION MEDIANTE MEMBRANAS LIQUIDAS
SOPORTADAS**

Tesis Doctoral
Manuela Hidalgo Muñoz
EGG-UAB, 1991.

UNIVERSITAT AUTÒNOMA DE BARCELONA
Servei de Biblioteques



1500133563

**ESPECIACION DE METALES PRECIOSOS EN SISTEMAS
LIQUIDO-LIQUIDO Y SU APLICACION EN PROCESOS DE
SEPARACION MEDIANTE MEMBRANAS LIQUIDAS
SOPORTADAS**

Memoria que presenta Manuela Hidalgo Muñoz para optar
al grado de Doctor en Ciencias (Química)

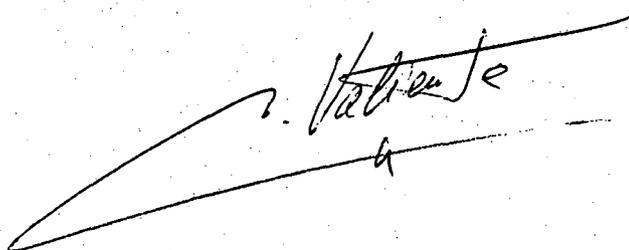
Girona, mayo de 1991



Manuel Valiente Malmagro, Profesor Titular de Química Analítica en la Universidad Autònoma de Barcelona,

CERTIFICA que la presente memoria de título "*Especiación de metales preciosos en sistemas líquido-líquido y su aplicación en procesos de separación mediante membranas líquidas soportadas*", que presenta la Licenciada **Manuela Hidalgo Muñoz** para optar al grado de Doctor en Ciencias (Química), ha sido realizada bajo mi dirección.

Y para que así conste expido el presente certificado en Bellaterra, a treinta y uno de mayo de 1991.



INDICE

CAPITULO I. Separación y purificación de los metales preciosos..1

I.1. Introducción.....	2
I.2. Propiedades químicas de los metales preciosos.....	5
I.2.1. Estados de oxidación.....	9
I.2.2. Factores cinéticos.....	9
I.3. Métodos de separación de los metales preciosos.....	11
I.3.1. Ensayo al fuego.....	13
I.3.2. Cementación.....	13
I.3.3. Precipitación.....	13
I.3.4. Separaciones cromatográficas de los metales nobles.....	14
I.3.5. Intercambio iónico.....	15
I.3.6. Extracción líquido-líquido.....	16
I.4. Extracción líquido-líquido en el procesado industrial de los metales preciosos.....	18
I.5. Procesos de separación mediante membranas.....	21
I.5.1. Membranas líquidas.....	25
I.6. Objetivos.....	36

CAPITULO II. Efecto del tiocianato en la extracción de Pd(II) de disoluciones clorhídricas con 7-(4-etil-1-metiloctil)-8-hidroxiquinoleina y sulfuro de triisobutilfosfina. Aplicaciones en procesos de separación con membranas líquidas conteniendo Kelex 100 o Cyanex 471 como agentes transportadores.....38

II.1. Introducción.....	39
II.2. Experimental.....	46
II.2.1. Reactivos y disoluciones.....	46
II.2.2. Aparatos.....	48
II.2.3. Procedimiento.....	50
II.3. Influencia del tiocianato en la extracción de Pd(II) de medio cloruro con Kelex 100.....	51
II.3.1. Introducción.....	51
II.3.2. Equilibrios de distribución de Pd(II) entre disoluciones clorhídricas conteniendo tiocianato y 7-(4-etil-1-metiloctil)-8-hidroxiquinoleina (Kelex 100) disuelto en tolueno.....	55
- Aceleración química de la extracción	55
- Influencia de la concentración de SCN-.....	58
II.3.3. Transporte de Pd(II) de disoluciones clorhídricas en presencia de tiocianato a través de una membrana líquida soportada conteniendo Kelex100.....	66
- Efecto del agente reextractante.....	66

- Resultados y discusión.....	70
Efecto de los modificadores.....	71
Influencia de la concentración de extractante..	76
Influencia de la concentración de SCN-.....	78
II.3.4. Implementación de una membrana de volúmen.....	83
II.4. Extracción de Pd(II) con sulfuro de triisobutilfosfina (Cyanex 471) a partir de medio cloruro conteniendo tiocianato.....	87
II.4.1. Introducción.....	87
II.4.2. Extracción líquido-líquido de Pd(II) con sulfuro de triisobutilfosfina (Cyanex 471) en tolueno a partir de disoluciones clorhídricas conteniendo tiocianato.....	90
- Determinación del tiempo de equilibrio.....	90
- Resultados y discusión.....	92
Tratamiento de los datos.....	92
II.4.3. Transporte de Pd(II) de medio cloruro en presencia de tiocianato a través de una membrana líquida soportada conteniendo Cyanex 471.....	105
- Diseño del sistema de membrana.....	105
- Resultados y discusión.....	106
Influencia de la velocidad de agitación.....	106
Diseño factorial.....	108
Influencia de la concentración de SCN-.....	110
Influencia de la concentración de extractante..	112

Modelo del proceso.....	114
Influencia de modificadores.....	116
II.4.4. Separación Pd(II)-Pt(IV).....	118
CAPITULO III. Extracción de Au(III) de disoluciones clorhídricas con Cyanex 471. Equilibrios de distribución líquido-líquido y procesos de membranas líquidas.....	121
III.2. Experimental.....	129
III.2.1. Reactivos y disoluciones.....	129
III.2.2. Aparatos.....	131
III.2.3. Procedimiento.....	132
III.3. Resultados.....	135
III.3.1. Extracción de Au(III) en medio clorhídrico con sulfuro de triisobutilfosfina (TIBPS) disuelto en tolueno.....	135
III.3.2. Permeación de Au(III) a través de membranas líquidas conteniendo Cyanex 471.....	145
Experimentos preliminares.....	145
Influencia de la velocidad de agitación.....	149
Influencia de la acidez de la disolución cargada.....	151
Efecto de la concentración de extractante.....	151
Influencia de la concentración de Au(III).....	152

III.3.3. Extracción en continuo de Au(III) con Cyanex 471 mediante un sistema de membrana líquida en configuración "hollow fiber".	156
Cálculo de la permeabilidad.....	157
Comportamiento hidrodinámico del sistema.....	160
Efecto de la acidez de la disolución cargada.....	161
Influencia de la concentración de extractante.....	164
Influencia de la concentración de Au(III).....	164
III.4. Discusión.....	165
III.6. Separación Au(III)-Pd(II) utilizando una membrana líquida.....	172
laminar	

CAPITULO IV. Transporte de Ag(I) a través de membranas líquidas soportadas conteniendo reactivos no comerciales como transportadores.....175

IV.1. Introducción.....	176
IV.2. Experimental.....	185
IV.2.1. Reactivos y disoluciones.....	185
IV.2.2. Aparatos.....	187
IV.2.3. Adquisición automatizada de datos potenciométricos.	188
IV.2.4. Síntesis de los reactivos extractantes.....	192

IV.3.Resultados y discusión.....	194
IV.3.1.Cálculo de la permeabilidad.....	195
IV.3.2. Tiobenzanilida como reactivo mediador en el transporte de Ag(I) en membranas líquidas soportadas.....	198
- Efecto del disolvente orgánico.....	199
- Influencia del reactivo reextractante.....	202
- Influencia de la velocidad de agitación.....	206
- Influencia de la concentración de TBA.....	206
IV.3.3. Extracción de Ag(I) con 5,6;14,15-dibenzo-1,4-dioxa-8,12-diazaciclopentadeca-7,12-dieno en un sistema de membrana líquida soportada.....	209
- Influencia del disolvente orgánico.....	210
- Influencia del agente reextractante.....	210
CONCLUSIONES.....	213
REFERENCIAS.....	218

CAPITULO I

SEPARACION Y PURIFICACION DE LOS METALES PRECIOSOS

I.1. INTRODUCCION

Bajo la denominación de metales preciosos (PM, "Precious Metals") o metales nobles se agrupan los seis elementos del grupo del platino (PGM, "Platinum Group of Metals"), rutenio, rodio, paladio, platino, osmio e iridio; junto con oro y plata. La propiedad común a todos estos metales es el carácter noble de los mismos debido a su pasividad ante los reactivos químicos. Sin embargo, y como será comentado más adelante, el calificativo de "nobleza" para estos metales debe ser matizado y no es aplicable en igual grado a todos los elementos citados.

Los metales del grupo del platino, que se incluyen en el Grupo VIII de los elementos de transición, tienen un comportamiento químico que difiere de los otros elementos del grupo, Fe, Co y Ni. Las propiedades metálicas son tales que sugieren una clasificación por pares: Ru/Os, Rh/Ir, Pd/Pt. Estos elementos se acostumbra a subdividir a su vez en dos grupos diferentes, metales del grupo del platino primarios, que comprende el platino y el paladio; mientras que los restantes elementos del grupo forman los PGM secundarios. Esta clasificación proviene del hecho de que en los métodos convencionales de la hidrometalurgia, el tratamiento de los concentrados de metales preciosos se realiza mediante una lixiviación con agua regia, que da como resultado una primera separación en una parte soluble y un residuo insoluble. Los metales solubles son el oro y los metales del grupo del platino primarios y los insolubles la plata y los PGM secundarios [76Ed].

Sus características físicas, aplicaciones tanto tecnológicas como ornamentales y escasez, hacen que los metales preciosos tengan un elevado precio, lo que ha impulsado el estudio y la explotación de procesos para su recuperación.

Los metales preciosos son elementos escasos; el platino es el más común de los PGM con una abundancia en la corteza terrestre de aproximadamente $10^{-6}\%$, mientras que los otros tienen abundancias del orden del $10^{-7}\%$. En el caso del oro y la plata estos valores son aproximadamente de 0,004 y 0,1 ppm respectivamente [80CW]:

Algunos de los minerales de más interés económico en los que se encuentran los metales preciosos son [89Ca, 61KE]: sperrylita (PtAs_2), cooperita (PtS), braggita ($\text{Pt}_2\text{PdNiS}_4$), argentita (Ag_2S), pirargirita (Ag_3SbS_3), plata córnea (AgCl), prouskita (Ag_3AsS_3) y telureos de Au como calaverita y silvanita conteniendo Ag en proporciones variables.

La producción de PM está concentrada en unos pocos países: Canadá, Sudáfrica, URSS, Alaska, Australia, Etiopía, Sierra Leona y Japón principalmente.

Los metales nobles se encuentran tanto en depósitos secundarios como primarios. Los depósitos primarios están generalmente asociados con menas sulfuradas de Ni-Cu. También se encuentran como metales nativos, a menudo como aleaciones. En general las concentraciones de los metales nobles son del orden de gr/Tm y se requiere una primera concentración mineral mediante flotación u otros métodos.

Los métodos de extracción dependen de la mena, pero en general, el concentrado se suele fundir con carbón, cal y arena; y con el sulfuro mixto Cu-Ni que resulta se fabrican ánodos. En la electrólisis en solución de H_2SO_4 el cobre se deposita en el cátodo y el níquel permanece en disolución, a partir de la cual se recupera posteriormente mediante electrodeposición; y los PGM, Ag y Au se recogen en los fangos anódicos.

Los metales preciosos, además de su conocido y más antiguo uso en joyería, ornamentación y acuñe de monedas tienen un gran número de aplicaciones industriales gracias a sus propiedades únicas. Como catalizadores, Pt, Pd, Rh y Ru son normalmente utilizados sobre soportes de carbón o alúmina en una amplia variedad de reacciones en fase gaseosa o en disolución. Uno de los usos más importantes del platino es en el refinado de hidrocarburos. Los usos comerciales en reacciones homogéneas son menores pero el paladio se usa por ejemplo en el proceso Smidt (oxidación de alquenos) y el Rh en hidroformilación y en la síntesis de ácido acético. Los catalizadores de metales preciosos son también utilizados para eliminar impurezas como acetileno en etileno, oxígeno en hidrógeno o compuestos nocivos resultado de combustiones parciales como en el caso de los catalizadores para automóviles.

La resistencia a la corrosión, estabilidad y los elevados puntos de fusión han determinado la aplicación de los metales nobles en la construcción de utensilios de laboratorio

(crisoles de platino), electrodos, termopares, etc. La industria del vidrio utiliza también cantidades importantes de Pt y sus aleaciones, en la fabricación de vidrio muy puro.

Algunos de los PGM como Pd, Ru, Ir y Os son constituyentes principales de algunos aceros especiales.

Metales preciosos como Au, Ag, Pt, Pd y Ru tienen una importante aplicación en la industria electrónica (contactos en circuitos impresos, relés telefónicos, etc.).

Por último mencionar el conocido uso de los compuestos de plata en fotografía.

1.2. PROPIEDADES QUIMICAS DE LOS METALES PRECIOSOS

Los metales del grupo del platino, junto a oro y plata se caracterizan en general por su relativamente elevada resistencia al ataque mediante reactivos acuosos, frente a los metales base que son fácilmente atacados, por lo que se agrupan bajo el término de "metales nobles". La química de estos elementos tiene algunas características comunes, pero existen sin embargo amplias variaciones.

Rutenio y osmio no son afectados por los ácidos minerales a temperaturas inferiores a 100 C. Rodio e iridio son extremadamente resistentes al ataque mediante ácidos y no se disuelven ni en agua regia. Pd y Pt son bastante más reactivos que el resto de los PGM. El paladio es atacado por el ácido nítrico formándose la especie $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_2$, este metal también se disuelve lentamente en HCl en presencia de cloro u oxígeno. El platino es considerablemente más resistente a los ácidos y no se ataca por ningún ácido mineral, aunque se disuelve en agua regia e incluso muy lentamente en HCl en presencia de aire.

En lo referente al oro, este metal reacciona únicamente con agua regia y se disuelve en disoluciones de cianuro en presencia de aire o H_2O_2 para formar principalmente la especie aniónica $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$.

La plata es el más reactivo de los metales "nobles", ejemplos de la escasa nobleza del metal son su disolución en ácido sulfúrico concentrado y ácido nítrico diluido y en disoluciones de cianuro en presencia de oxígeno o peróxido.

Desde el punto de vista analítico también es interesante considerar la acción de las bases sobre los metales [66Be]. El paladio metal se ataca mediante fusión con NaOH ó KOH; también, al igual que el Rh, es parcialmente atacado por KHSO_4 fundido. En el caso del oro, la fusión con NaOH anhidro da un producto de corrosión que es difícilmente soluble, el KOH sin embargo, da lugar a un aurato soluble. En general, una fusión cáustica seguida de un tratamiento con ácidos es una técnica adecuada para poner en disolución los PGM más insolubles: Os, Ir y Rh.

La química en disolución de los metales preciosos es de naturaleza muy compleja y en algunos aspectos aún no muy bien determinada.

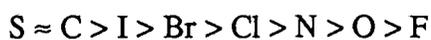
Los PGM forman la 2ª y 3ª tríadas del grupo VIII de la Tabla Periódica mientras que Ag y Au pertenecen al Grupo IX. Los metales preciosos difieren de los metales de la primera fila de sus respectivos grupos en su rareza, nobleza y complejidad química ya que presentan diferentes estados de oxidación estables y una química de coordinación muy rica.

Aunque, como ya se ha señalado, existen importantes características diferenciales en la química de los distintos metales preciosos (principalmente entre la plata y los PGM y Au) se presenta en este punto una visión general de los aspectos principales de la química de todos los metales preciosos, incidiendo especialmente en aquellas propiedades que tienen consecuencias más importantes en los procedimientos analíticos, de separación y purificación de estos metales. En este sentido las referencias [79CC] y [84AC] son excelentes revisiones.

El hecho más destacado de la química de los metales preciosos en disolución, y a diferencia de los metales comunes, es su gran tendencia a formar complejos solubles. La mayor parte de los metales nobles prácticamente no forman cationes simples o acuocomplejos como $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ sino complejos de coordinación con una gran variedad de ligandos; estos compuestos son generalmente más estables que los de los metales base de transición.

En operaciones analíticas y en procesos de purificación de los metales preciosos las especies más importantes y frecuentes son los halocomplejos. La disolución de estos metales en la mayoría de los procesos implica el uso de HCl, en estas condiciones los metales nobles se encuentran en disolución como clorocomplejos. Esto no es válido para la plata que forma el cloruro insoluble (aunque se disuelve apreciablemente en HNO_3 y HCl concentrado) de forma que se puede conseguir una separación parcial de la plata del resto de los metales nobles. Otros ligandos que reaccionan con los metales preciosos formando complejos son Br^- , I^- , SCN^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CN^- y tiourea, estos dos últimos de especial interés en los procesos de lixiviación para Ag y Au.

Los metales preciosos en sus estados de oxidación más frecuentes tienden a formar los complejos más estables con ligandos que contienen átomos donadores "soft" (π -enlazantes). La estabilidad de los complejos sigue aproximadamente el orden:



este orden no implica una sustitución rápida de ligandos en la secuencia anterior, pero significa que aquellos que están más a la derecha en el orden no sustituyen a los situados al principio cuando la concentración de los dos ligandos es aproximadamente igual. La coordinación con ligandos conteniendo azufre es particularmente muy estable.

Debido a que la mayor parte de los procesos hidrometalúrgicos son realizados normalmente en medio cloruro, el procesamiento de los metales está muy relacionado con el comportamiento de estas disoluciones.

En medio cloruro los PGM y Au están presentes típicamente como complejos aniónicos, clorocomplejos o complejos mixtos aqua-cloro, mientras que las especies catiónicas son minoritarias, aunque en presencia de ligandos fuertes como tiourea y amoniaco tienen cierta predominancia. La estructura y la carga del complejo formado varía considerablemente de un metal a otro, así como su estabilidad, y depende del estado de oxidación del metal. En la Tabla I.1 se recogen los clorocomplejos de los metales nobles [83ER].

Tabla I.1. Clorocomplejos de los metales preciosos.

METAL	Nº DE OXIDACION	ESPECIE
Ag	I	AgCl_2^-
Au	III	AuCl_4^-
Pt	II	PtCl_4^{2-}
	IV	PtCl_6^{2-}
Pd	II	PdCl_4^{2-}
	IV	PdCl_6^{2-}
Ru	(II)	RuNOCl_5^{2-}
	III	RuCl_6^{3-}
	IV	RuCl_6^{2-}
Os	III	OsCl_6^{3-}
	IV	OsCl_6^{2-}
Rh	III	RhCl_6^{3-}
Ir	III	IrCl_6^{3-}
	IV	IrCl_6^{2-}

El amplio rango en las propiedades de los clorocomplejos puede ser utilizado para separar estos metales, por ejemplo, las diferentes solubilidades de las sales de amonio han sido clásicamente utilizadas y la separación mediante intercambio iónico se basa también en estas diferencias.

I.2.1. Estados de oxidación

Los metales de transición más pesados muestran en general un rango más amplio de estados de oxidación estables que los metales más ligeros y los metales preciosos no son una excepción. Por otro lado, los correspondientes estados de oxidación para los metales de transición de la 3ª serie son más estables que los de los metales de la 2ª: Os(VIII)>Ru(VIII), Ir(IV)>Rh(IV), Pt(IV)>Pd(IV).

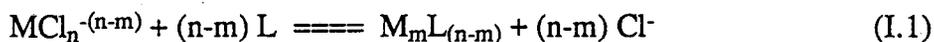
Los diferentes estados de oxidación dan especies con diferentes cargas, estequiometría y velocidades de reacción y esto puede ser usado para conseguir las correspondientes separaciones.

I.2.2. Factores cinéticos

Un aspecto extremadamente importante de la química de estos metales es la cinética de reacción de sus complejos. En general estas cinéticas son mucho más lentas que las de los correspondientes complejos de los metales base. Esto implica que los factores cinéticos pueden afectar, a menudo de forma adversa, también a separaciones basadas en diferencias termodinámicas. En muchos casos la utilidad del método de separación queda limitada a los metales que presentan una reactividad razonablemente elevada: Ag, Au, Pd(II) y posiblemente Pt(II).

Por otra parte, las reactividades de los complejos metálicos son muy diferentes para los distintos metales nobles. Este hecho puede ser explotado para conseguir separaciones basadas en diferencias cinéticas.

La cinética de intercambio de ligando de la reacción:



es en general mucho más lenta que para los metales de transición más ligeros. Estas diferencias cinéticas son también marcadas dentro de los metales nobles, así, en el caso de Pd(II) y Pt(II) ó Pt(IV) puede ser utilizada para separar paladio de platino mediante un mecanismo de intercambio de ligando. En todo caso esta diferencia es relativa y la cinética para el Pd puede ser tan lenta con determinados ligandos que no sea aplicable en la práctica.

Los factores dependen también del estado de oxidación ya que están relacionados con la configuración electrónica. Ciertas configuraciones tienden a favorecer las cinéticas de sustitución lentas (d^6) y otras son más lábiles.

La cinética también es importante en los cambios de estados de oxidación ya que éstos no vienen determinados únicamente por el valor del potencial re-dox.

En general, y como conclusión de los factores señalados, podríamos sugerir la clasificación de los metales nobles como sigue:

Inertes: Os (IV), Pt(IV), Ir(III).

Moderadamente inertes: Pt(II), Rh(III), Ir(IV).

Moderadamente lábiles: Ru(III), Ru(IV).

Lábiles: Pd(II), Au(III), Ag(I).

Los factores cinéticos son tan determinantes que, cuando se dice que un reactivo es selectivo para un metal noble en particular, dicha selectividad está basada normalmente en diferencias cinéticas y no en el equilibrio. Un ejemplo clásico es el de las glioximas (DMG), las cuales son selectivas para Pd(II) frente a Pt(IV) debido únicamente a efectos cinéticos.

I.2. METODOS DE SEPARACION DE LOS METALES PRECIOSOS

Como ya hemos mencionado, los metales preciosos tienen un precio elevado y una importancia estratégica que ha llevado a un creciente interés en el desarrollo de métodos para determinar, separar, concentrar y purificar estos metales. Sin embargo, este incremento en el número de nuevos métodos de separación y determinación no ha ido siempre paralelo a la importancia económica del metal como cabría esperar. Así, alguna de las separaciones más utilizadas se basa en métodos propuestos a principios de siglo. Este hecho se ha atribuido a las dificultades analíticas que provoca la complejidad de la química de los metales preciosos.

Dado el elevado valor de los metales preciosos y su presencia a muy bajas concentraciones se requiere una gran precisión y sensibilidad en la determinación. Para el análisis de estos metales se han utilizado diferentes técnicas instrumentales. La espectrofotometría y la espectroscopía de emisión han sido comúnmente utilizadas desde hace tiempo, la espectroscopía de absorción atómica ha sido introducida posteriormente. Otras técnicas como la polarografía, coulometría, fluorimetría, espectroscopía de fluorescencia de rayos X, espectrometría de masas y análisis por activación neutrónica son técnicas menos comunes.

La espectrofotometría es con diferencia la técnica que cuenta con un mayor número de métodos para los metales nobles. El método de separación y preconcentración más utilizado, sobre todo como etapa previa a la determinación espectrofotométrica, es la extracción con disolvente.

En este sentido, la química relacionada con el análisis de los metales nobles ofrece potencialmente un gran campo para la investigación, tanto desde el punto de vista básico como aplicado. La investigación en química analítica en el área de los metales preciosos puede contribuir asimismo a la eficiencia de los procesos de extracción industrial y de purificación de estos metales. Esto es particularmente válido en el caso de los procedimientos industriales que implican separaciones por vía húmeda.

Los problemas que presentan la determinación, separación y purificación de los metales preciosos son manifiestos debido a que a la compleja química de estos metales se une el

hecho de que normalmente las disoluciones a tratar tienen una composición ampliamente variada y un gran número de impurezas.

Los metales preciosos pueden provenir de fuentes primarias como fangos anódicos de Cu. En este caso, los procedimientos para la separación de estos elementos son complicados; aunque la mayor parte de las separaciones convencionales implican precipitaciones clásicas, algunos procedimientos de extracción con disolvente ó de intercambio iónico son utilizados.

Por otra parte, los metales preciosos usados retienen una gran parte de su valor inicial. Debido a este hecho, se produce una gran variedad de residuos conteniendo PM (ej. catalizadores agotados, componentes electrónicos) que son una fuente importante de metales nobles recuperables.

En el caso más común se tiene una disolución de los cloroaniones de los metales preciosos resultado de la lixiviación con agua regia o HCl/Cl_2 . La separación de los diferentes metales implica en general una primera separación de los metales base, seguida de una concentración del refinado y finalmente la separación de los metales preciosos entre sí, algunos de los cuales son químicamente muy parecidos.

Los métodos de separación están integrados en muchos casos en los procedimientos analíticos de los metales, particularmente en el caso de la extracción líquido-líquido acoplada a métodos colorimétricos.

A continuación se hace una breve exposición de los métodos utilizados para separar metales nobles, y que se aplican tanto en procesos de recuperación y purificación de los metales como desde el punto de vista analítico. Se dedicará una atención especial a las técnicas de distribución líquido-líquido, en las cuales están basados los estudios que se incluyen en la presente memoria.

I.3.1. Ensayo al fuego

Estos métodos son usados para aislar pequeñas cantidades de metales nobles a partir de menas muy concentradas. La muestra finamente pulverizada se funde con el óxido de un metal colector (PbO es el más utilizado), bórax, sosa, silicio y un reductor orgánico (grafito). Durante la fusión se forman gotas muy pequeñas del metal colector y los metales nobles (en particular Pt, Pd, Au y Ag) se disuelven en el plomo, que queda en el fondo como fase más pesada. La aleación que resulta se separa mecánicamente del resto y se coloca en un crisol de material refractario (copela), en las paredes del cual queda adsorbido el plomo como PbO formándose un botón de aleación de los metales nobles.

Otros colectores alternativos adecuados son Fe, Ni, Cu, Sn ó aleaciones de éstos. En estos casos los metales nobles se aíslan de los colectores mediante métodos por vía húmeda después de la disolución de la aleación en ácidos.

I.3.2. Cementación

La cementación es una forma particular de precipitación que consiste en la reducción de los metales nobles (Pt, Pd, Rh, Ir y Au) mediante la utilización de metales menos nobles como Zn, Mg, Fe y Cu. El Se y Te son colectores adecuados para trazas. El Te permite precipitar cuantitativamente Pd y Pt mientras que Rh e Ir permanecen en disolución. Esta técnica es empleada en hidrometalurgia para tratar soluciones diluidas procedentes del procesado de menas de Cu, Au y Ag. Para la separación de plata y oro estos metales son precipitados de la solución de cianuro mediante cementación sobre polvo de zinc (proceso "Merrill-Growe") [87Wa].

I.3.3. Precipitación

Prácticamente todos los esquemas convencionales de separación y determinación de los metales preciosos implican una separación de Ag como el cloruro insoluble. En la disolución se procede a la separación inicial de Ru y Os mediante destilación gracias a la volatilidad de sus tetróxidos, seguida de la separación sucesiva de Au, Pd y Pt [66Be].

En algunos aspectos la reducción mediante ácido oxálico es recomendada como el método más adecuado para precipitar el Au en presencia de otros metales nobles. El oro obtenido de esta forma está finamente dividido, lo que en ocasiones hace difícil la filtración cuantitativa, una dificultad adicional es la tendencia del Pd a coprecipitar. Otros reactivos precipitantes para el oro son el ácido fórmico, la hidroquinona y las sales ferrosas, estas últimas muy utilizadas en los procesos hidrometalúrgicos.

Para la separación del paladio se pueden utilizar una gran variedad de oximas y sales de amonio; sin embargo, con algunos de estos reactivos la separación de Pt no es completa.

En los esquemas más antiguos se ha empleado la precipitación del cloroplatinato de amonio para recuperar platino, pero la relativamente elevada solubilidad de esta sal hace que este método sólo sea efectivo para la separación de grandes cantidades ó en los casos en los que no se requiere una gran precisión.

I.3.4. Separaciones cromatográficas de los metales nobles

Aunque las técnicas cromatográficas, particularmente cuando están integradas con otros métodos de separación, como los ensayos al fuego o el intercambio iónico, permiten conseguir unos métodos relativamente simples y precisos de determinación de los metales nobles; los métodos cromatográficos no han encontrado una amplia aplicación en la química analítica de estos elementos.

Uno de los primeros métodos cromatográficos para la separación de los PGM utilizaba una columna de carbón, todos los metales del grupo del platino son adsorbidos y luego se procede a la elución de los distintos metales mediante disolventes adecuados [69Ko, 66Be].

También se ha usado como soporte la alúmina, empleando medidas de rayos X y los colores de los complejos con reactivos orgánicos adecuados para la detección. Otros métodos cromatográficos utilizan columna de celulosa. Es posible separar cantidades del orden de μg de Au, Pd y Pt mediante cromatografía de capa fina [79DR].

Los métodos basados en cromatografía sobre papel [73PF, 80Ta] y electrocromatografía en papel son quizás los de mayor importancia. Se ha descrito asimismo la separación de

los metales del grupo del platino mediante cromatografía de partición inversa sobre papel impregnado con tributilfosfato (TBP). También es posible la separación de estos elementos por cromatografía de gases de los trifluoroacetatos volátiles [65RS], así como la separación de complejos cianurados de Ag, Au y diferentes metales base (Fe, Co, Ni) mediante HPLC [87GW].

I.3.5. Intercambio iónico

Debido al hecho de que los metales nobles forman clorocomplejos aniónicos estables, la mayor parte de los elementos son fuertemente retenidos por resinas aniónicas básicas.

Se han descrito en la bibliografía métodos de separación mediante intercambio iónico para la mayor parte de los metales nobles, basados en las diferencias en la afinidad de los clorocomplejos, por otra parte muy similares, por una resina determinada; o bien en la utilización de disoluciones de distinta composición para la elución de los metales [84AC].

Quizás el campo de aplicación más importante de la técnica de intercambio iónico es la separación de los metales base asociados en las menas, concentrados y aleaciones. Estos métodos son muy rápidos y permiten la concentración de los metales preciosos y su separación de una gran variedad de otros iones.

La fuerza de la interacción con los intercambiadores iónicos depende en gran medida de la carga del complejo. En general el orden será: $[\text{MCl}_4]^- \rightarrow [\text{MCl}_6]^{2-} \gg [\text{MCl}_4]^{2-} \rightarrow [\text{MCl}_6]^{3-}$.

Basándose en el hecho de que el Rh forma un cloroanión con tres cargas negativas mientras que Ir(IV) forma un complejo con dos cargas negativas, es posible la separación de estos dos metales, considerada por otra parte como muy difícil, utilizando una resina que contiene una amina protonada como grupo intercambiador [88Hu].

Es posible separar metales preciosos de metales base utilizando resinas funcionalizadas (copolímeros con cadenas que tienen átomos donadores), más selectivas que los intercambiadores iónicos [82GH, 72GF].

Los efectos cinéticos han sido también explotados en este tipo de métodos. Las diferencias en la velocidad de reacción para los diferentes metales preciosos en la

formación de especies catiónicas, aniónicas o neutras permiten conseguir separaciones mediante los métodos de intercambio iónico. De esta forma se ha conseguido separar Pd(II) de Pt(IV) gracias a la diferencia en la velocidad del aminocomplejo a partir del clorocomplejo [70KS].

I.3.5. Extracción líquido-líquido

La extracción líquido-líquido ha desempeñado siempre un papel importante en química analítica y es ampliamente usada para la separación de los metales nobles [67Be, 84AC]. Se ha utilizado una gran variedad de procedimientos de extracción para separaciones selectivas de complejos de estos metales como paso previo a su determinación espectrofotométrica [59Sa, 66BE, 86MA].

En la mayoría de los casos los procedimientos referenciados en la bibliografía se refieren a la separación de un único metal mientras que se han propuesto relativamente pocos métodos para la separación sucesiva de los metales nobles cuando varios de ellos están presentes y asociados a metales base.

Una dificultad importante para el desarrollo de métodos para la extracción individual de los metales nobles es la lenta cinética de reacción de los clorocomplejos. Por otra parte, en los métodos de separación para los sistemas que contienen varios de estos metales se aprovechan precisamente las diferencias cinéticas en la formación de las especies que se extraen a partir de los clorocomplejos o bien la fuerza de interacción para formar pares iónicos. Estas diferencias son fuertemente dependientes de los estados de oxidación de los metales, circunstancia que es también utilizada para conseguir separaciones selectivas [79CC].

La extracción de los metales nobles puede realizarse a través de tres mecanismos diferentes: 1) mecanismo de intercambio de ligando (formación de complejos de coordinación), 2) formación de un par iónico y 3) solvatación.

Dentro del primer tipo de reacciones se incluiría por ejemplo la extracción de Pd(II) mediante sulfuros orgánicos o hidroxioximas. Sólo el clorocomplejo de este metal es lo

suficientemente lábil como para que la extracción mediante un mecanismo de intercambio de ligando sea viable en la práctica.

Aminas y sales de amonio se emplean en la extracción de los metales nobles mediante la formación de pares iónicos con los clorocomplejos aniónicos del metal en medio ácido. De esta forma estos reactivos extraen a casi todos los metales preciosos y por tanto la selectividad es escasa. La eficiencia de la extracción para cada metal depende del tamaño y la carga del clorocomplejo. Un factor con el que se puede jugar es el estado de oxidación; por ejemplo, el Pt(IV) no puede ser separado de Ir(IV) mediante la formación de un par iónico pero es posible conseguir la separación reduciendo el iridio a Ir(III).

La extracción mediante disolventes solvatantes, típicamente cetonas y éteres, es la forma más utilizada para la separación del oro del resto de los metales preciosos. El complejo AuCl_4^- es extraído comúnmente en metilisobutilcetona (MIBK) ó dibutilcarbitol (DBC). Otros disolventes conteniendo oxígeno como óxido de mesitilo o éter diisopropílico han sido también empleados.

Una de las ventajas esenciales de los métodos de extracción es que un gran número de compuestos son potencialmente aplicables como extractantes.

En los últimos años se ha producido un importante aumento en el desarrollo de esquemas y reactivos para la separación de los metales nobles mediante extracción líquido-líquido.

Es conocida la afinidad de estos metales por ligandos que contienen S y N como átomos donadores. Así, se han propuesto como nuevos reactivos extractantes selectivos 2-mercaptobenzotiazol [73Di, 81Di], difeniltiourea [77DV], N-óxidos heterocíclicos [85HG] y otros reactivos como N,N-dialquil-N'-benzoiltioureas [85KS] y ditiocarboxilatos [90MK, 90YY].

Existen muchas posibilidades de conseguir la separación selectiva de un metal dado eligiendo adecuadamente la composición de las fases (reactivo extractante, disolvente orgánico, modificadores, agentes sinérgicos o antagónicos, catalizadores o inhibidores). Estas posibilidades, prácticamente ilimitadas en los procedimientos analíticos, son menores en el desarrollo de procesos de separación a escala industrial.

I.4. EXTRACCION LIQUIDO-LIQUIDO EN EL PROCESADO INDUSTRIAL DE LOS METALES PRECIOSOS

El amplio rango de concentraciones en el que son aplicables las técnicas de extracción líquido-líquido (desde niveles de trazas a macroconcentraciones) hace que éstas sean útiles no sólo en química analítica sino también a escala de proceso industrial.

La aplicación industrial de la extracción líquido-líquido empieza a finales de los años cuarenta por la necesidad de separar uranio y plutonio de los productos de fisión, y actualmente esta técnica desempeña un importante papel en hidrometalurgia para la recuperación de una amplia variedad de metales, entre los que destaca el cobre [82Fl].

La compleja química de los metales nobles hace que los procesos de purificación de estos elementos no sean simples. Dada la necesidad creciente de tratar materiales de concentración cada vez menor y que, por otra parte, aumenta el interés por recuperar componentes de fuentes más complejas, la extracción con disolvente se muestra como la alternativa más eficaz a los métodos de precipitación clásicos.

El procesamiento tradicional de los metales preciosos emplea métodos muy similares a los usados originalmente para aislar los elementos, principalmente basados en precipitaciones y recristalizaciones. El esquema convencional de refinado implica una primera etapa de lixiviación con agua regia en la que se consigue una separación parcial entre los PGM primarios y Au y los PGM secundarios junto con la plata, seguida de una purificación del Pt generalmente mediante precipitación hidrolítica. En estos esquemas la recuperación de los valores metálicos a partir del residuo de lixiviación, y los productos de la reducción con Zn se realiza mediante fusión con plomo [76Ed].

Todas estas etapas de precipitación, con los problemas de co-precipitación que conllevan, hacen que la selectividad de las separaciones sea escasa por lo que es necesario un elevado número de etapas de reciclado para conseguir una pureza aceptable.

En los últimos quince años se ha dedicado un gran esfuerzo en investigación para desarrollar procesos de extracción líquido-líquido que reemplacen a los métodos tradicionales.

En la actualidad existen tres esquemas basados principalmente en el uso de las técnicas de extracción. Estos son empleados en la refinería de INCO en Acton (Reino Unido) [82BE], el proceso de Matthey Rustenburg en Royston (Reino Unido) [84Re] y la refinería Lonhro en Sudáfrica. Estos procesos han sido comentados con detalle y comparados en las referencias [83ER] y [86De]. Todos los esquemas de separación que se emplean hacen uso básicamente de las mismas características químicas de los metales preciosos que ya han sido ampliamente comentadas, aunque el orden en las separaciones de los diferentes metales y los reactivos extractantes empleados son diferentes. En la elección entre los diferentes esquemas se han de tener en cuenta criterios económicos y de ingeniería. Dependerá, por ejemplo, de la composición de la disolución de partida y concretamente de la concentración de los metales base contaminantes y de la abundancia relativa de los metales preciosos.

La técnica tradicional de lixiviación, el tratamiento con agua regia, no es del todo efectiva ya que quedan cantidades importantes de los metales del grupo del platino primarios sin disolver. Con el uso de las técnicas de extracción algunas de las refinерías han optado por una lixiviación con HCl/Cl₂ [88Co]. En todos los casos la separación de la plata del resto se consigue haciendo uso de la baja solubilidad del cloruro.

En los tres procesos comerciales el osmio se elimina mediante la destilación del tetróxido, OsO₄, en algunos casos junto con el Ru.

El oro se separa mediante extracción por un disolvente solvatante: dibutilcarbitol (2,2'-dibutoxidietil éter) recuperándose el metal de la fase orgánica por reducción con ácido oxálico o bien MIBK (metilisobutilcetona) en cuyo caso se hace una reextracción reductiva con Fe para recuperar el metal. Con el primer procedimiento se consigue oro metal de una gran pureza. La otra opción es separar directamente el oro por precipitación en la disolución obtenida en la lixiviación.

Después de eliminar el oro, se pueden utilizar reactivos formadores de pares iónicos como aminas o un aminoácido (Lonhro) para la co-extracción de Pd y Pt. Sin embargo, no es posible una reextracción selectiva por lo que es necesario utilizar otro reactivo extractante para separar estos dos metales. Así, para separar el paladio se utilizan como reactivos sulfuros de alquilo o bien hidroxioximas a la que se añade una amina para aumentar la velocidad de la reacción. Una vez separado el Pd, el platino se extrae

mediante formación de pares iónicos utilizando TBP o una amina. Para evitar la co-extracción de Ir es necesario reducir previamente este metal a Ir(III).

El Ru, si no se ha separado por destilación junto con el osmio, se extrae en forma de complejo de nitrosilrutenio con una amina terciaria.

El Rh se suele recuperar utilizando resinas de intercambio iónico.

Un proceso basado en la extracción líquido-líquido para la separación y purificación de los metales nobles tiene varias ventajas sobre el proceso de precipitación convencional. Disminuye el número de etapas de reciclado debido a que las separaciones son más selectivas, con lo que se reduce el tiempo total del proceso; también se mejoran los rendimientos ya que hay menores pérdidas de metales preciosos, que tienen un precio elevado. Todo esto hace que disminuyan los costos de producción. Por otra parte, las técnicas de extracción ofrecen una mayor versatilidad y flexibilidad, y la posibilidad de operación y control en continuo o semi-continuo del proceso.

Una de las limitaciones importantes de los procesos de extracción líquido-líquido, especialmente a escala industrial, es el elevado consumo de disolvente y reactivos orgánicos. Dos son los problemas asociados con este gasto: por un lado el coste de reactivos especialmente diseñados para la separación de los distintos metales va a restringir su utilización a aquellos que sean económicamente efectivos; por otro lado, la interacción de disolventes orgánicos con disoluciones acuosas así como el propio uso de los disolventes es una fuente de contaminación del medio al mismo tiempo que una pérdida económica. Además, la discontinuidad de los procesos de extracción y reextracción limitan las posibilidades de estos sistemas líquido-líquido a aquellos cuyo rendimiento (estabilidad de la reacción) tenga un valor considerable.

Estos factores hacen que la optimización de los procesos de extracción líquido-líquido pase por la minimización del volumen de reactivos y disolventes así como por el empleo de otro tipo de métodos que modifican conceptualmente el modelo de los procesos de extracción con disolvente.

Entre estas nuevas posibilidades se encuentran las técnicas de membranas líquidas que pasamos a describir.

I.5. PROCESOS DE SEPARACION MEDIANTE MEMBRANAS

Los procesos y métodos de separación basados en la tecnología de membranas, tanto a escala industrial como a nivel de laboratorio, han experimentado en los últimos años un desarrollo muy importante [89CT]. Además de los ya considerados clásicos como la diálisis, ósmosis inversa y separaciones de gases, los procesos de membrana se han introducido en áreas muy diversas como el control de la contaminación o el suministro controlado de fármacos.

Una membrana se puede definir como una barrera que separa dos fases y que presenta diferentes grados de permeabilidad para las distintas sustancias o especies químicas que componen estas fases. El mecanismo mediante el cual esta barrera puede restringir el movimiento de partículas o moléculas a su través puede ser muy variado (exclusión por tamaño, por diferencia de solubilidad y/o de coeficientes de difusión de los distintos componentes en la membrana) [85Ke].

En los procesos de membrana el grado de separación viene determinado por la diferente velocidad de permeación de las distintas especies a través de la membrana. Por lo tanto, la separación se basa en aspectos cinéticos. Esta es la principal característica diferencial respecto a la mayoría de los procesos de separación, que están basados en el equilibrio entre fases, como en el caso de la extracción líquido-líquido o la destilación.

La definición de membrana que hemos dado anteriormente es muy amplia e incluye una gran variedad de tipos diferentes de membranas.

Las membranas pueden clasificarse según diferentes criterios. Así, desde el punto de vista estructural se pueden dividir en:



- *Membranas poliméricas*. Son las más utilizadas, a su vez pueden ser sintéticas, asimétricas y compuestas.
- *Membranas sólidas inorgánicas*, que comprenden las membranas metálicas y las cerámicas. Se caracterizan por su elevada resistencia a la temperatura y a ambientes corrosivos.
- *Membranas de intercambio iónico*. Formadas por una estructura polimérica que tiene fijados grupos cargados.
- *Membranas líquidas*. Son las de aparición más reciente y corresponden a aquellas membranas en las que el material activo es un líquido. Dado que en los estudios que se presentan se propone la utilización de la técnica de membranas líquidas para la separación de metales preciosos, este tipo de membranas serán más ampliamente tratadas.

En lo que se refiere a la configuración de las membranas se pueden distinguir los siguientes tipos:

- *Membranas laminares*. Es la configuración más simple. Son muy útiles a nivel de laboratorio para la realización de estudios básicos pero de limitada aplicabilidad industrial debido a que la relación área superficial/volumen es pequeña (aprox. $300 \text{ m}^2/\text{m}^3$).
- *Membrana en módulo espiral ("spiral wound")*. En este caso se consigue una mayor relación superficie/volumen ($>600 \text{ m}^2/\text{m}^3$).
- *Fibra hueca ("hollow fiber")*. Es la configuración más compacta, llegándose a relaciones área/volumen de $9000 \text{ m}^2/\text{m}^3$.
- *Membrana de doble emulsión*. Es específica de las membranas líquidas.

Las membranas pueden ser también clasificadas en base a sus aplicaciones, algunas de las cuales, como la diálisis, ultrafiltración y ósmosis inversa, son utilizadas con éxito a

nivel comercial; mientras que otras están en fase de desarrollo como la pervaporación y las propias membranas líquidas.

En la Tabla I.2 se recogen los principales procesos de membrana y sus aplicaciones más destacadas. Se señala asimismo la fuerza impulsora responsable en cada caso del flujo de las especies que atraviesan la membrana.

Tabla I.2. Principales aplicaciones de la tecnología de membranas.

PROCESO	APLICACIONES	FUERZA IMPULSORA
Ultrafiltración	<ul style="list-style-type: none"> - tratamiento de aguas residuales - esterilización - clarificación y concentración de productos alimentarios - concentración y purificación de proteínas - purificación de productos farmacéuticos 	Gradiente de presión
Diálisis	<ul style="list-style-type: none"> - riñón artificial 	Gradiente de concentración
Osmosis inversa	<ul style="list-style-type: none"> - desalinación - obtención de agua ultrapura - tratamiento de aguas residuales 	Gradiente de presión
Electrodialisis	<ul style="list-style-type: none"> - desalinación - industria farmacéutica - recuperación de metales de efluentes industriales 	Potencial eléctrico
Separación de gases	<ul style="list-style-type: none"> - obtención de O₂ - separación de H₂ y CO₂ 	Gradiente de presión
Pervaporación	<ul style="list-style-type: none"> - separación de azeótropos 	Diferencia de presión parcial
Membranas líquidas	<ul style="list-style-type: none"> - tratamiento de aguas residuales - recuperación de metales - separación de gases 	Gradiente de potencial químico

Las numerosas aplicaciones de la tecnología de membranas no constituyen un bloque cerrado sino que existe una clara tendencia al aumento en el desarrollo de nuevos procesos de membrana. Así, además de las principales aplicaciones industriales que han sido citadas, se prevee un papel cada vez más importante de estas técnicas en campos como el control de la contaminación tanto del aire como del agua, la recuperación de metales de efluentes industriales, la dosificación controlada de fármacos, los órganos artificiales o el desarrollo de sensores químicos (electrodos de membrana líquida) [89St, 88Ha].

Es interesante señalar la aplicación potencial de los procesos de membrana en hidrometalurgia; por ejemplo, se ha descrito el empleo de técnicas de ultrafiltración y ósmosis inversa en la concentración de efluentes.

Ha sido referenciada asimismo la separación y preconcentración de metales nobles mediante diálisis [88BS] y ósmosis inversa [83HT] haciendo uso del efecto Donnan.

I.5.1. Membranas líquidas

La imagen más común de una membrana es un sólido, normalmente un polímero. Sin embargo, si se considera una membrana como una barrera semipermeable entre dos fases, también es posible utilizar un líquido inmiscible como una membrana entre dos fases que pueden ser líquidas o gaseosas. Por ejemplo, puede tratarse de un líquido hidrofóbico entre una disolución acuosa que contiene la sustancia a separar (disolución cargada) y la disolución acuosa receptora o de reextracción. Una característica muy importante de las técnicas de membrana líquida comparada con las técnicas de extracción líquido-líquido convencionales es el hecho de que combina los procesos de extracción, reextracción y regeneración del disolvente en una sola etapa.

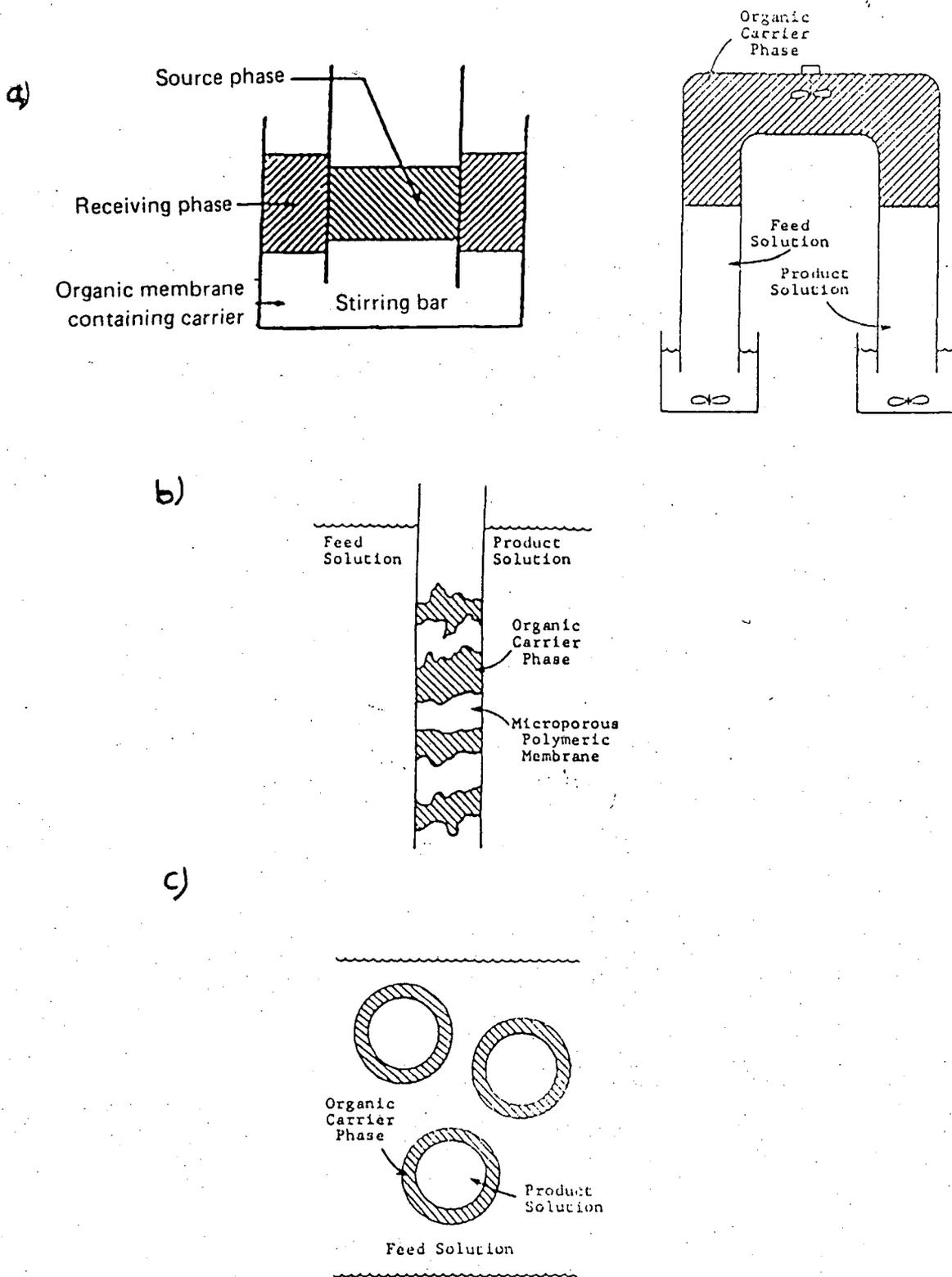


Figura I.1. Tipos de membrana líquida. a) membrana de volumen, b) membrana tensioactiva, c) membrana líquida soportada.

Este tipo de sistema en tres fases que constituye una membrana líquida puede conseguirse prácticamente en diferentes configuraciones que dan lugar a tres tipos de membrana líquida (Figura I.1):

- *Membranas líquidas de volumen* ("Bulk liquid Membranes", BLM). Son las más simples. Se forman poniendo en contacto directamente una disolución orgánica con dos fases acuosas. Las configuraciones más usuales son la de tubo en U y la de vasos concéntricos (Figura I.1.a). Presentan el inconveniente de que los flujos que se obtienen no son muy elevados debido al espesor de la fase membrana y a la limitada agitación del sistema.
- *Membranas líquidas tensioactivas o de doble emulsión* ("Surfactant Liquid Membranes", SLM). Se forman a partir de una disolución orgánica a la que se añade un agente tensioactivo para estabilizar la emulsión resultante. La disolución acuosa de reextracción está encapsulada dentro de la fase membrana como una emulsión "water-in-oil", la cual está en contacto con la disolución cargada. En la figura I.1.b se muestra el proceso de formación de una membrana líquida tensioactiva.

Con este tipo de configuración es posible conseguir una elevada relación área superficial/volumen, aunque presentan la desventaja de que es necesario incluir en el proceso una etapa de ruptura de la emulsión.

- *Membranas líquidas soportadas* ("Solid Supported Liquid Membranes", SSLM). Son las de aparición más reciente. En este tipo de membranas la disolución orgánica del extractante que constituye la membrana se adsorbe en los poros de una membrana microporosa que se interpone entre las disoluciones acuosas cargada y receptora. El soporte microporoso inerte tiene como función proporcionar la fuerza mecánica mientras que la barrera selectiva a la permeación la forma la disolución orgánica en los poros (Figura I.1.c).

El disolvente que forma la membrana ha de tener una baja viscosidad y una presión de vapor también pequeña (punto de ebullición elevado) y cuando es usado entre disoluciones acuosas una baja solubilidad. Por otra parte, el soporte microporoso ha de tener una porosidad alta, un tamaño de poro suficientemente pequeño para mantener la fase membrana bajo la presión hidrostática, y el polímero ha de ser de naturaleza inerte.

Las membranas líquidas soportadas se pueden presentar en diferentes geometrías que evidentemente vendrán determinadas por la del soporte microporoso. Así, pueden ser laminares, de fibra hueca ó en módulo espiral ("spiral wound").

Las membranas líquidas soportadas presentan a priori unas mejores características que las membranas líquidas tensioactivas para operar a nivel comercial, debido a que la tecnología es muy parecida a otras técnicas ya establecidas como ósmosis inversa y ultrafiltración. La configuración de "hollow fiber" permite utilizar módulos de separación muy compactos de una densidad de área muy elevada.

En los procesos con membranas líquidas la fuerza impulsora para el transporte es una diferencia de potencial químico, que puede implicar diferencias de concentración y sobre todo diferencias en la naturaleza de los reactivos a ambos lados de la membrana. Son dos los posibles mecanismos para la separación:

- *Permeación simple.* Los componentes de la disolución cargada que permean son directamente solubles en la fase membrana. La selectividad viene determinada por las diferencias de solubilidad y difusividad de los distintos componentes. Es esencial que las especies que permean, una vez han pasado a la disolución de reextracción, sean retenidas en ésta transformadas en especies insolubles en la membrana. De esta forma, las membranas líquidas han sido aplicadas para separar fenol ó NH_3 [74CL], que quedan en la disolución receptora como fenolato e ión amonio respectivamente.
- *Transporte facilitado.* En este caso la membrana líquida está constituida por una disolución orgánica de un reactivo transportador o mediador ("carrier") que forma un complejo neutro con la especie a separar soluble en la fase membrana. De esta forma se puede aumentar el transporte químicamente. Mediante este mecanismo la especie a separar puede ser transportada a través de la membrana en contra de su gradiente de concentración. Es posible obtener factores de concentración muy elevados usando un volumen de disolución receptora mucho menor que el de la disolución cargada. Además, si se elige el carrier de forma que sea altamente selectivo a una especie determinada se pueden conseguir factores de separación también muy elevados.

La energía que se requiere para llevar a cabo el proceso puede ser proporcionada también por el flujo acoplado de otra especie a través de la membrana. Según este flujo acoplado tenga el mismo sentido que el de la especie a separar o sentido contrario, se habla de *co-transporte* y *contra-transporte* respectivamente. En la Figura 1.2 se esquematizan estos dos posibles mecanismos.

Una característica a destacar es que el reactivo transportador es continuamente regenerado en el proceso.

En la referencia [81BK] se describen algunos ejemplos típicos de interés en hidrometalurgia de la aplicación del mecanismo de transporte acoplado.

Las aplicaciones de las membranas líquidas son numerosas y cubren diferentes aspectos y campos diversos.

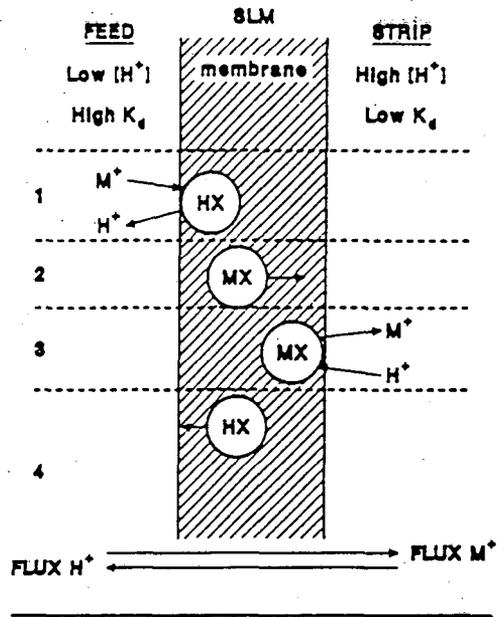
Las membranas líquidas de volumen han sido utilizadas por ejemplo en estudios de transporte de iones metálicos, entre ellos metales nobles, empleando reactivos macrocíclicos como transportadores [80LC, 87IE, 88IL].

Los procesos con membranas líquidas tensioactivas fueron desarrollados en los años sesenta por Li y colaboradores [71Li] para la separación de hidrocarburos. Su aplicación a la recuperación de metales fue primeramente descrita por Cussler y col. [74SH].

Este tipo de membranas han sido también usadas para la separación de gases como CO₂, O₂ y N₂. Ha sido referenciada su aplicación en la separación selectiva de metales de interés en hidrometalurgia [81Da], tanto a escala de laboratorio (separación de cobre utilizando una oxima como extractante [77MD]) como incluso a nivel de planta piloto y plantas comerciales [88RD], así como para la eliminación de metales tóxicos en aguas residuales [77CC, 74SH].

La tecnología de membranas líquidas soportadas ha encontrado aplicación en la separación de trazas de metales en efluentes de la industria nuclear [89Da], existiendo incluso una planta piloto [87DN]. También ha sido empleada para la recuperación de metales base, Co, Cu, Cr, Ni. En la referencia [84-5Da] se describen diferentes sistemas de membrana aplicados a distintos metales y se desarrolla un modelo para la permeación.

COUNTER-TRANSPORT



CO-TRANSPORT

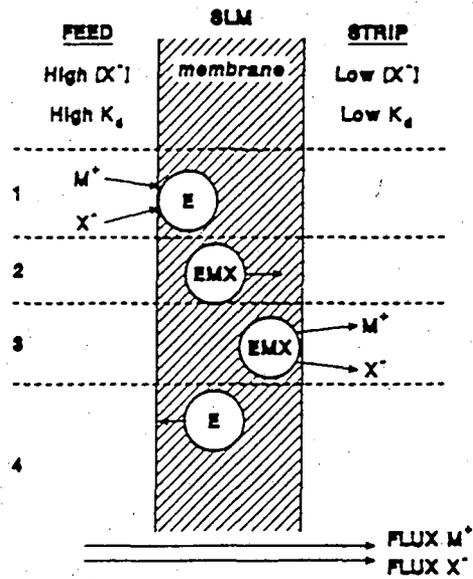


Figura I.2. Mecanismo de transporte facilitado.

Es interesante señalar también la aplicación potencial del transporte facilitado a través de membranas líquidas como técnica de preconcentración analítica [86CB].

Podemos resumir las ventajas de las separaciones con membranas líquidas soportadas respecto a las técnicas tradicionales en los siguientes puntos:

- * Las especies a separar pueden ser bombeadas en contra de su gradiente de concentración.
- * Se pueden conseguir factores de separación elevados en una sólo etapa gracias al uso de reactivos selectivos.
- * Bajo costo de capital y operación.
- * Permite el uso desde el punto de vista económico de reactivos caros y sofisticados debido al reducido volumen de disolución orgánica que emplea.
- * Es posible obtener factores de concentración altos utilizando una relación de volúmenes de la solución cargada y receptora elevada.

Pese a las importantes ventajas anteriormente citadas las membranas líquidas soportadas no representan una tecnología alternativa a la extracción líquido-líquido convencional sino un método complementario, particularmente adecuado para el tratamiento de grandes volúmenes de disolución conteniendo concentraciones muy bajas de solutos y especialmente cuando se trata de especies metálicas.

En la Figura I.3 se presenta un esquema comparativo de los distintos métodos de separación que han sido expuestos en esta introducción, desde el punto de vista del rango de concentraciones de las especies metálicas en el que son normalmente aplicables.

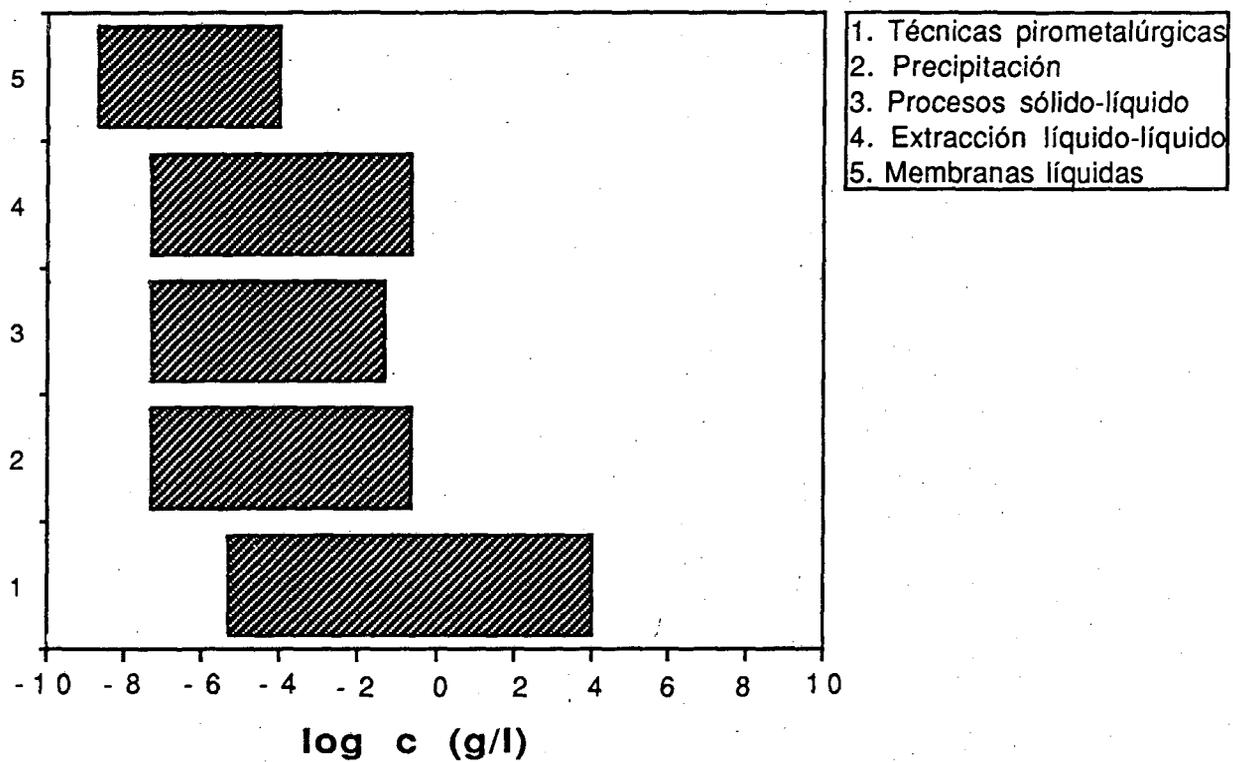


Figura I.3. Rango de aplicabilidad de los métodos de separación de los metales nobles.

Los trabajos que se incluyen en la presente memoria se refieren al desarrollo de procesos de extracción líquido-líquido para tres metales preciosos: Pd, Au y Ag, y su aplicación a la técnica de membranas líquidas soportadas.

El interés creciente en el desarrollo de nuevos métodos de separación y recuperación para estos metales, no sólo a nivel comercial sino también desde el punto de vista analítico (separación y preconcentración), queda justificado por lo expuesto anteriormente en esta introducción.

La química involucrada en los procesos que emplean membranas líquidas muestra un claro paralelismo con la de los procesos de extracción líquido-líquido convencional. De hecho, la permeación de especies metálicas a través de membranas líquidas soportadas utilizando reactivos mediadores se puede considerar formalmente como una combinación en una sola etapa de una operación de extracción y una de reextracción, que tiene lugar en condiciones de no equilibrio. En general el proceso de transporte se establece por una combinación de las velocidades de difusión y complejación entre dos fases.

Un estudio riguroso de estos sistemas de membrana supone un conocimiento detallado de los procesos básicos involucrados en el proceso global de permeación, y no únicamente las propiedades químicas, sino también los factores que afectan a la respuesta dinámica.

En nuestro caso la investigación sobre estos aspectos básicos se centra en un estudio riguroso del equilibrio de extracción líquido-líquido en términos de reacciones y constantes de equilibrio, lo que permite interpretar los fenómenos que tienen lugar en este tipo de sistemas así como establecer las condiciones óptimas de extracción; y por otra parte, en el conocimiento de los mecanismos que rigen el proceso y que determinan la posibilidad de utilizar agentes inhibidores o aceleradores. Tanto los aspectos termodinámicos como las consideraciones de tipo cinético son imprescindibles para entender y describir cuantitativamente las leyes de velocidad que controlan el proceso de transferencia de masa de la especie metálica a través de la membrana, y explotarlos en el diseño de procesos de separación.

En lo que se refiere a los sistemas químicos implicados en los procesos estudiados, el reactivo extractante tiene un papel esencial. En nuestro caso, los reactivos utilizados tienen como característica común el hecho de contener S como átomo donador. Esta elección se basa en la conocida afinidad de los metales clasificados como "soft" según Pearson (entre ellos Au(III), Pd(II) y Ag(I)) por este tipo de ligandos [63Pe].

En este sentido se ha utilizado por una parte un compuesto comercial, Cyanex 471 (sulfuro de triisobutilfosfina) de American Cyanamid Co. diseñado para la separación de metales preciosos a gran escala, como extractante para Pd(II) y Au(III) de disoluciones clorhídricas, estudios que se recogen en los capítulos II y III respectivamente. Este reactivo extrae a los dos metales en base a un mecanismo de intercambio de ligando. La reacción de formación del complejo, que es rápida para Au(III), tiene una cinética muy lenta en el caso del Pd(II). El estudio de la influencia de la incorporación de determinados iones como SCN^- a muy bajas concentraciones a la solución cargada ha permitido salvar esta limitación así como tener un conocimiento del mecanismo de la extracción. El sistema Pd(II)-Cl⁻-SCN⁻-Cyanex 471 se compara con la extracción de Pd(II) mediante un reactivo quelatante comercial derivado de la 8-hidroxiquinoleína como es el Kelex 100.

En el caso de la extracción de Ag(I) se estudian dos reactivos sintetizados en el laboratorio, TBA (tiobenzanilida) y un macrociclo como reactivos mediadores para la extracción de Ag(I) de disoluciones nítricas empleando membranas líquidas soportadas (capítulo IV). Como ha sido ya mencionado, esta técnica permite el uso de reactivos diseñados especialmente gracias al escaso volumen de disolución orgánica que se emplea.

El estudio de los diferentes procesos se aborda de forma sistemática. Después de una primera etapa de caracterización de las reacciones del metal con el reactivo extractante elegido (especiación y determinación de constantes de estabilidad) y en su caso mecanismo cinético, se pasa a la implementación del sistema en membrana líquida soportada, que supone el diseño de procesos de extracción y reextracción teniendo presentes los resultados obtenidos en la etapa anterior. Se estudia la influencia de los distintos factores, tanto químicos como hidrodinámicos, sobre el proceso de membrana. Este estudio incluye la posibilidad de añadir determinados compuestos a la fase

membrana que actúan como modificadores del disolvente orgánico. Para el sistema Au(III)-Cyanex 471 se evalúa el efecto de la composición química de los diferentes soportes laminares utilizados así como de las características físicas (espesor, porosidad), que se comparan con el sistema en configuración tubular ("hollow fiber").

Finalmente, la información sobre la composición de las disoluciones, constantes de estabilidad y aspectos cinéticos ha permitido abordar procesos de separación de estos metales nobles de una forma más racional. Las separaciones Pt-Pd y Au-Pd han sido posibles haciendo uso de las diferencias cinéticas en la extracción de estos metales con Cyanex 471.

I.6. OBJETIVOS

Los objetivos de los trabajos que se recogen en la presente memoria se centran en los siguientes puntos.

1. Estudio básico de los procesos de distribución líquido-líquido para los metales preciosos elegidos.
2. Caracterización de los sistemas objeto de estudio que se concreta en la especiación y determinación de las correspondientes constantes de equilibrio.
3. Optimización de los procesos líquido-líquido aprovechando las características particulares de los sistemas químicos.
4. Desarrollo de membranas líquidas tomando como base los sistemas previamente caracterizados. Este comprende el diseño de la membrana desde el punto de vista de la implementación de éstos en el sistema de membrana y el estudio sistemático de la influencia de las diferentes variables en el proceso de permeación.
5. Estudio comparativo de los sistemas químicos y su correlación con los estudios de permeabilidad en membranas líquidas.
6. Investigación del comportamiento de sistemas de membrana de diferente configuración.
7. Aplicación de los resultados a determinados problemas de separación de metales preciosos.

8. Síntesis de nuevos reactivos para la extracción de Ag(I) y su aplicación en sistemas de membrana líquida.

CAPITULO II.

**EFFECTO DEL TIOCIANATO EN LA EXTRACCION DE Pd(II) DE
DISOLUCIONES CLORHIDRICAS CON 7-(4-ETIL-1-METILOCTIL)-8-
HIDROXIQUINOLEINA Y SULFURO DE TRIISOBUTILFOSFINA.
APLICACIONES EN PROCESOS DE SEPARACION CON MEMBRANAS
LIQUIDAS CONTENIENDO KELEX 100 O CYANEX 471 COMO
AGENTES TRANSPORTADORES.**

II.1. INTRODUCCION

El paladio es un elemento perteneciente al grupo de los metales del platino (PGM). De éstos, Pt y Pd son los más representativos, con una abundancia aproximada de 0,01 y 0,015 ppm respectivamente.

Los metales del grupo del platino se encuentran normalmente asociados entre ellos y en menas de sulfuros Cu-Ni a muy bajas concentraciones, aunque se pueden hallar también en estado metálico. El principal mineral de Pd es la braggita, Pt_2PdNiS_4 , (21 % Pd). El paladio está también presente en la cooperita (PtS) y el platino nativo contiene asimismo una pequeña proporción de Pd (aproximadamente 1%) [61KE].

El 90% de la producción de PGM procede de tres países: Sudáfrica, URSS y Canadá. Sudáfrica es con diferencia el primer productor y siendo la recuperación de los metales del grupo del platino el objetivo de la explotación de las menas sulfuradas de Ni y Cu, estos metales base se obtienen como co-productos. Por el contrario, en los otros depósitos son los PGM los co-productos.

Los métodos de producción de paladio son complicados y dependen de la mena en particular. La dificultad viene dada por las bajas concentraciones del metal en los depósitos originales, del orden de unos pocos gramos por tonelada. Los concentrados se obtienen en el proceso de refinado de los metales base, en los fangos anódicos [84GE].

Los metales del grupo del platino encuentran su uso más extendido como catalizadores y, especialmente el paladio, en la industria eléctrica. Las aleaciones de Pd con otros metales (Ag, Au, Ru, Cu) se emplean también en la fabricación de aparatos dentales y en joyería. Debido a esta variedad de aplicaciones y escasez de los metales, una fuente importante de PGM son los materiales de desecho, a partir de los cuales es posible recuperar el Pd.

En lo que se refiere a la reactividad del paladio, éste es un metal muy resistente a la corrosión, característica que es común en mayor o menor grado a todos los metales preciosos. El Pd es oxidado por O_2 , F_2 y Cl_2 a temperaturas elevadas y, a diferencia de los otros metales del grupo del platino, se disuelve, aunque sólo muy lentamente, en ácidos oxidantes. Se consigue su solubilización con óxidos de metales alcalinos fundidos y peróxidos. Una importante propiedad del metal es su elevada capacidad de absorción de hidrógeno molecular.

El paladio existe en los estados de oxidación +II y +IV, siendo el primero el más estable. Pd(II) y Pd(IV) se pueden reducir al estado metálico con SO_2 , Fe(II) y etanol. Una característica de la química en disolución del paladio es su gran tendencia a formar complejos. Así, $Pd(H_2O)_4^{2+}$ sólo existe en disoluciones que no contienen ligandos potenciales para el metal, de las que precipita como $Pd(OH)_2(s)$ de color marrón-rojizo a pH aproximadamente 4.

El Pd(II) forma normalmente complejos plano-cuadrados, preferentemente con ligandos conteniendo N ó S, dado el carácter de clase b o "soft" de este metal. De esta manera, el paladio forma complejos estables con amoníaco, nitrito, cianuro, tiocianato y haluros entre otros [80CW]. Como ya ha sido comentado, la química del Pd(II) en disoluciones clorhídricas tiene un interés especial dado que los procesos de lixiviación o tratamiento de Pd empleados tienen lugar en la mayor parte de los casos en medio clorhídrico. En la Figura II.1 se muestra el diagrama de áreas de predominio para las especies de Pd(II) en función de la concentración de Cl^- y del pH [76BM]. Se puede observar que a concentraciones elevadas de Cl^- , la especie $PdCl_4^{2-}$ es la predominante en todo el rango de pH.

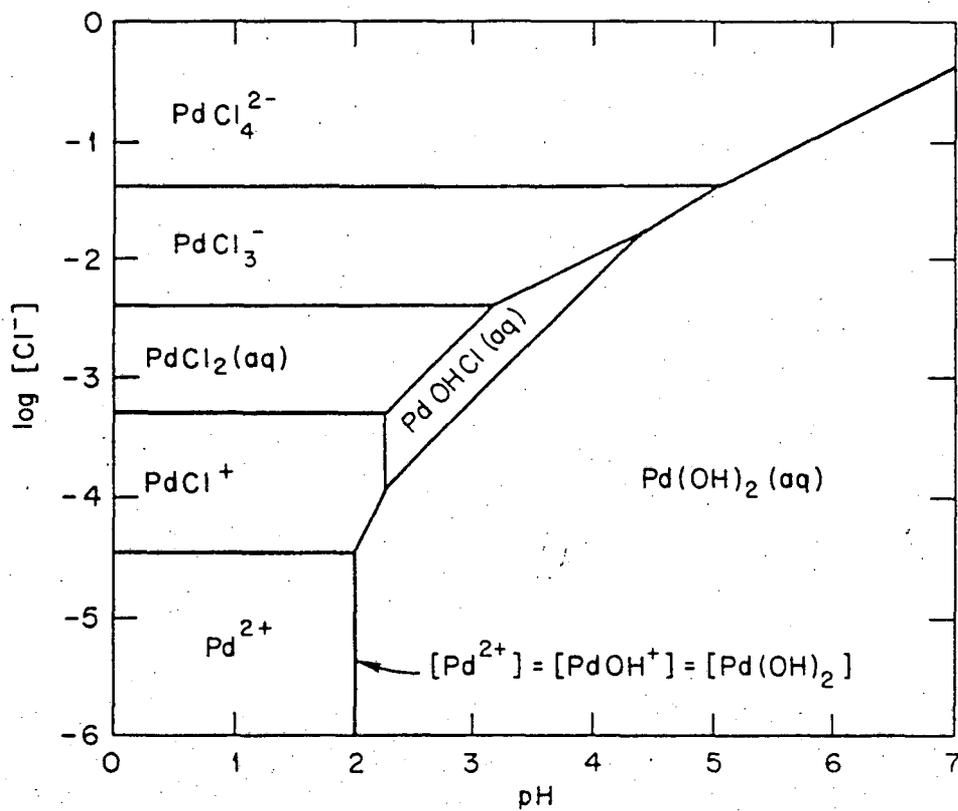


Figura II.1. Diagrama de áreas de predominio para el sistema Pd(II)-Cl⁻ en función del pH.

Los métodos de separación de los metales del grupo de platino, incluyendo Pd, han sido ya ampliamente discutidos en el Capítulo anterior, donde se han puesto de manifiesto las importantes ventajas de los procesos de extracción con disolvente sobre los métodos de precipitación tradicionales (mayor selectividad y elevados factores de recuperación) y su creciente aplicación en la recuperación de los metales preciosos. Nos ocuparemos más detenidamente en esta Introducción de los métodos de extracción para Pd en particular, algunos de los cuales han sido ya también citados.

En este sentido, hemos de hacer referencia a las revisiones ya clásicas de Beamish [60Be, 67Be] y a la más reciente de Al-Bazi y Chow [84AC], donde se recogen los métodos de extracción líquido-líquido e intercambio iónico para la separación de los PGM. En este último trabajo se hace un repaso de la química en disolución de estos metales en el que se destaca el papel de los factores cinéticos en las reacciones de los PGM. Este aspecto será ampliamente discutido en relación a los estudios de sistemas de extracción para Pd(II) que se exponen a lo largo del presente Capítulo.

Las investigaciones realizadas sobre la extracción con disolvente de Pd(II) incluyen el empleo de reactivos extractantes de diversos tipos. En primer lugar es de señalar la aplicación de algunos reactivos tradicionalmente utilizados en química analítica, en la extracción de paladio. Por ejemplo, los dioximatos de Pd(II) se pueden extraer de disoluciones ácidas en cloroformo [73HW]. El ditiocarbamato ha sido también empleado para la extracción de este metal [86Ma]. La ditizona, un reactivo ampliamente usado en la determinación de Pd(II) ha permitido además la separación de Pd y Pt [84MK].

Por otro lado, las aminas y sales de amonio han sido extensamente estudiados como extractantes para Pd(II) de medio cloruro [79CC]. Destacan los trabajos referidos a aminas terciarias y sales de amonio cuaternario. Entre estas, el cloruro de trilaurylamonio (TLAHCl) es uno de los más empleados. Se ha estudiado la especiación del sistema Pd(II)-TLAHCl, determinándose las constantes [89MH] y el mecanismo de la extracción [79ZG, 83ZG]. Se propone, en este caso, una estequiometría 1:1 y 1:2 metal:extractante para las especies en fase orgánica. Otros compuestos empleados son las sales de trioctilmetilamonio [86SG, 88IF] y trioctilamina [69KM, 80Mi]. En este último trabajo la extracción sirve de base para la determinación espectrofotométrica simultánea de Pd y Pt.

Existen numerosos estudios sobre la extracción de Pd(II) con reactivos de tipo quelatante, la mayoría de los cuales contienen N y/o S como átomos donadores. Así, compuestos como 1,5- difenilformazanos [87GH], 1,3,4-tiadiazol-2-nonilmercapto-5-tiol y 2-mercaptobenzotiazol [73Di] se han empleado para separar Pd del resto de los metales preciosos y metales base. Un aminoácido, N,N-dioctilglicina, permite la separación de Pd(II) mediante la formación de la especie PdR₂ [90IY].

Compuestos análogos de elevado peso molecular de extractantes quelatantes de tradicional aplicación en química analítica han sido diseñados para la extracción de metales a gran escala. De éstos, uno de los más importantes en la extracción de Pd(II) son las oximas, que bajo el nombre comercial LIX (65N y 63N) y SME 529 son empleadas para la separación conjunta de Pd y Pt en el procesado industrial de los PGM [86De]. Otro de los extractantes comerciales utilizados en estos esquemas es un derivado de la 8-hidroxiquinoleína, 7-(4-etil-1-metiloctil)-8-quinoleína (Kelex 100), que ha sido uno de los reactivos que hemos elegido para los estudios de la extracción de Pd(II) que se recogen en este Capítulo.

Por otra parte, disolventes solvatantes típicos como TBP, MIBK y acetato de amilo han sido utilizados para la extracción de los bromocomplejos [67BS] y yodocomplejos [63FI] de Pd, Pt, Rh e Ir en procedimientos de separación de estos metales. Se ha descrito también la extracción de Pd(II) con otros reactivos solvatantes como alquil y aril fosfinas [79Mo]. Los sulfuros de dialquilo, diarilo [88YM] y alquifosfina [86WB, 86IB] han sido también investigados como extractantes de este metal. Estos dos últimos trabajos se refieren concretamente al sulfuro de la triisobutilfosfina, que es el componente activo del Cyanex 471, y que ha sido empleado en parte de los trabajos que se presentan en esta memoria, no únicamente para la extracción de Pd(II) sino también en la extracción de Au(III).

Por otra parte, la aplicación de tecnología de membranas a la separación de metales del grupo del platino ha sido escasamente investigada. Ha sido descrita la utilización de una amina terciaria, trioctilamina, como reactivo transportador para Pt(IV) a través de una membrana líquida soportada [85NB]. Se ha estudiado la separación de Pd(II) utilizando una membrana líquida tensioactiva [87IC] y una membrana de volumen [87IE]. En ambos casos se utilizaba como extractante un macrociclo, K^+ -diciclohexano-18-corona-6. El sulfuro de la trisobutilfosfina (Cyanex 471) ha sido también ensayado como reactivo mediador en un sistema de membrana líquida soportada para la extracción de Pd(II); sin embargo, la formación de un precipitado en la membrana hacía imposible el transporte del metal.

En este Capítulo se presentan una serie de estudios sobre la extracción de Pd(II) a partir de disoluciones clorhídricas. Para ello se han elegido dos extractantes comerciales de características diferentes. Por una parte, Kelex 100, que es un ligando de propiedades quelatantes; y por otro lado, Cyanex 471, que actúa como solvatante.

Es conocido que las reacciones de los clorocomplejos de Pd(II) para formar las especies extraíbles presentan una cinética lenta, lo que supone un serio problema tanto desde el punto de vista de las aplicaciones analíticas como en los procesos comerciales. Por otra parte, se ha descubierto que la adición de pequeñas cantidades de SCN^- a la disolución acuosa del metal produce un aumento considerable en la velocidad de la reacción de extracción [86AF].

El objetivo de estos trabajos ha sido investigar el papel del SCN^- en la extracción de Pd(II) de disoluciones clorhídricas con Kelex 100 y Cyanex 471. En estos casos, un conocimiento detallado de las reacciones implicadas en el proceso es fundamental para el diseño de posibles aplicaciones. El estudio de estos sistemas ha sido abordado tanto para la caracterización cuantitativa de los equilibrios de distribución líquido-líquido como su aplicación en sistemas de membrana líquida.

Por último, los resultados de estos estudios han sido utilizados para la separación de Pd y Pt en un sistema de membrana líquida soportada conteniendo Cyanex 471.

II.2. EXPERIMENTAL

II.2.1. Reactivos y disoluciones

Cloruro de sodio, Panreac p.a.. Se preparó una disolución stock según se describe en la referencia [59SL], que fue estandarizada por pesada de los residuos resultantes de la evaporación a sequedad de alícuotas de la misma.

Acido clorhídrico, Panreac p.a.. Se empleó sin purificación previa.

Tiocianato de sodio, NaSCN, Panreac p.a.. Las disoluciones de este compuesto fueron estandarizadas por valoración con una disolución de AgNO_3 utilizando sulfato amónico ferroso como indicador [78Vo].

Cloruro de paladio, PdCl_2 , Sociedad Española de metales preciosos. Se preparó una disolución stock del metal (3×10^{-3} M, $\text{pH}=1$) disolviendo una cantidad pesada de PdCl_2 en HCl 0,1 M, la cual era estandarizada gravimétricamente con dimetilglioxima [78Vo].

Tolueno, Panreac p.a. fue el disolvente utilizado en los estudios de extracción líquido-líquido. Este se purificó mediante lavados sucesivos con NaOH 0,5 M, agua bidestilada, HCl 0,5 M y agua bidestilada, de la misma forma que el isopropilbenceno (cumeno), Merck p.s., que fue el disolvente orgánico empleado en los experimentos de membrana líquida soportada.

Kelex 100 (7-4-(etil-1-metiloctil)-8-hidroxiquinoleina), proporcionado amablemente por Shering España SAE (Granollers, Barcelona). Previamente a su utilización fue purificado de la siguiente forma: se agitaban volúmenes iguales del reactivo en n-heptano con H_2SO_4 1M para eliminar las impurezas de quinolinol, este proceso se repetía hasta desaparición del color amarillo en la fase orgánica. Entonces la disolución orgánica se lavaba repetidas veces con agua bidestilada para eliminar el ácido, y finalmente el disolvente orgánico se evaporaba a 40 C, bajo presión reducida [86AF]. El producto obtenido de esta forma tiene el aspecto de un líquido muy viscoso de color marrón.

Cyanex 471 (sulfuro de triisobutilfosfina) fue cedido por American Cyanamid Co. y purificado mediante recristalización en medio etanol-agua [86IB] obteniéndose un producto en forma de cristales de color blanco.

Cloruro de trilaurylamonio (TLAHCl), se preparó a partir de la amina correspondiente (trilaurylamina, Merck p.s.) según se describe en la referencia [74MS].

1-dodecanol, Merck p.s., se empleó directamente.

Dioleato de polietilenglicol 400, cedido por Nalco Española S.A. y utilizado como se recibió. Se empleó como modificador de la fase orgánica en experimentos de membrana líquida.

Span 80 (monooleato de sorbitan), Fluka p.s., se empleó también directamente como modificador de la fase orgánica.

Acido di-2-etilhexilfosfórico (DEHPA), Carlo Erba, RPE.

Tributilfosfato (TBP), Merck p.a.

Tiourea, Panreac p.a., se ensayó como reactivo reextractante.

Tiosulfato amónico, Panreac p.a.. Se preparó una disolución estabilizada, de la siguiente forma: 35,85 g. de tiosulfato amónico se disolvían en 150 ml de agua a 50 C, se añadían 3,75 g de sulfito sódico, 1,89 g de ácido bórico, 12 ml de ácido acético al 28% y 3,75 g de sulfato doble de aluminio y potasio. Finalmente se enrasaba con agua fría a 250 ml. Todos los reactivos empleados fueron Panreac p.a..

Soporte sólido empleado:

Millipore GVHP, soporte microporoso de polidifluoroetileno, con un 75% de porosidad, 0,2 μm de tamaño de poro y 125 μm de espesor.

II.2.2. Aparatos

La mayor parte de medidas de absorbancia en las determinaciones de Pd(II) se realizaron con un espectrofotómetro UV-VIS Hitachi U-110. Los espectros UV-VIS fueron registrados empleando un aparat Bausch and Lomb Spectronic 2000.

En los experimentos de separación de Pd y Pt en membrana líquida soportada, dichos metales eran analizados mediante espectrometría de emisión en plasma de acoplamiento inductivo (ICP) empleando un instrumento ARL Modelo 3410 (minitorch).

La agitación de las fases en los estudios de distribución líquido líquido se realizó utilizando un agitador rotatorio Labinco.

Para las medidas de pH se empleó un potenciómetro CRISON Digilab 517 con un electrodo combinado Ingold re. 104023311.

Los espectros IR se registraron utilizando un espectrómetro FT-IR Nicolet 205.

En los experimentos con membranas líquidas, la velocidad de agitación de las fases acuosas se controlaba con un tacómetro IKA-TRON DMZ1.

Un esquema de la célula empleada en los estudios de permeación se muestra en la Figura II.2.

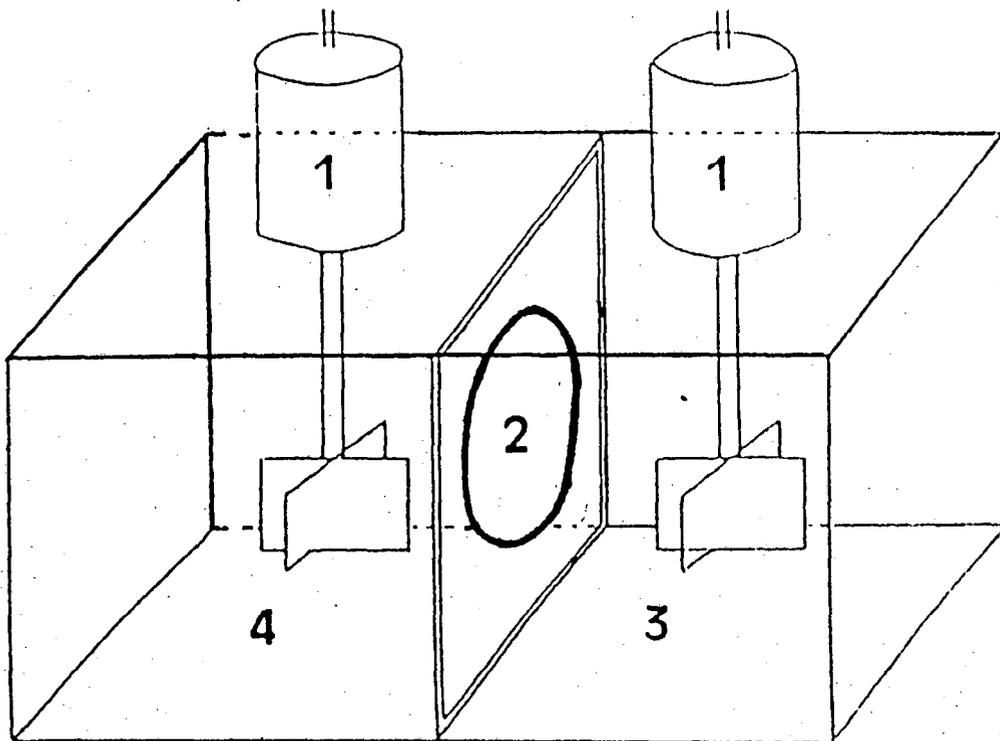


Figura II.2. Esquema de la célula de permeación empleada en los experimentos con membranas líquidas soportadas. 1. motores, 2. membrana, 3. disolución cargada, 4. disolución receptora.

II.2.3. Procedimiento

En los estudios de extracción líquido-líquido se determinaba la distribución del metal entre la fase acuosa y la fase orgánica, para ello se agitaban volúmenes iguales de ambas fases (10 ml) en tubos de vidrio tapados, de unos 25 ml de capacidad. Una vez centrifugadas y separadas las fases, se analizaba espectrofotométricamente el Pd(II) midiendo la absorbancia del complejo $\text{Pd}(\text{SCN})_4^{2-}$ a 310 nm, especie que se forma al añadir un exceso de SCN^- [73Ha]. Mediante este proceso se estudió la influencia de los diferentes parámetros químicos (extractante, metal, tiocianato, modificadores de la fase orgánica) que proporcionaron la caracterización de los equilibrios de extracción.

Por otro lado, en los sistemas de membrana líquida se empleó una célula con dos compartimentos fabricada en metacrilato Fig. II.2), provista de una ventana circular de 3,8 cm de diámetro donde se colocaba la membrana. Esta se preparaba sumergiendo el soporte inerte en la disolución orgánica del reactivo extractante.

Una vez colocada la membrana en la célula, se introducían las disoluciones cargada y de reextracción (190 ml) en sus respectivos compartimentos y se conectaban los motores. Este momento era considerado como tiempo cero para la transferencia de Pd(II).

El seguimiento de la concentración del metal se llevaba a cabo analizando periódicamente el contenido de Pd(II) en muestras de la disolución cargada según el procedimiento descrito. En algunos experimentos se determinó la concentración de Pd(II) en la disolución de reextracción, para verificar que realmente se producía el transporte del metal.

Todos los experimentos se realizaron en una habitación termostaticada a 22 ± 1 C.

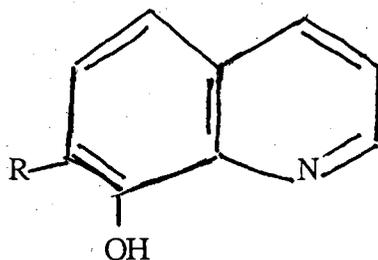
II.3. INFLUENCIA DEL TIOCIANATO EN LA EXTRACCION DE Pd(II) DE MEDIO CLORURO CON KELEX 100

II.3.1. Introducción

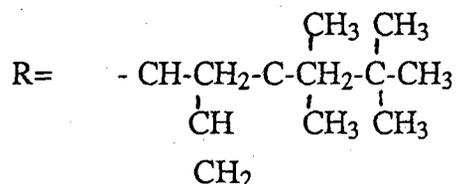
Ha existido siempre un gran interés en el desarrollo de agentes quelatantes para la extracción de iones metálicos, tanto en determinaciones analíticas como aplicables en procesos hidrometalúrgicos, dada la selectividad que estos reactivos suelen proporcionar. El Kelex 100 es uno de estos extractantes comerciales, introducido en 1968 para la recuperación selectiva de Cu^{2+} de disoluciones ácidas.

Los reactivos implicados en estos procesos suelen ser moléculas de peso molecular elevado derivadas a menudo de compuestos de tradicional aplicación en química analítica. En el caso que nos ocupa, Kelex 100 es el nombre comercial de un reactivo que tiene como componente mayoritario un derivado de la 8-hidroxiquinoleína (oxina), con un sustituyente que es una cadena alquílica ramificada. La presencia de este sustituyente hidrofóbico hace que el compuesto sea muy poco soluble en agua, a diferencia del producto de partida, la oxina. Este es un requisito imprescindible para la aplicación del reactivo en procesos de extracción con disolvente.

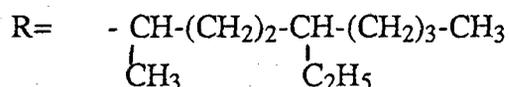
Encontramos en la bibliografía estudios referidos a dos compuestos diferentes a los que se atribuye el nombre de Kelex 100. La diferencia entre ambos está en la naturaleza de la cadena hidrofóbica debido a un cambio en el proceso de fabricación del extractante en 1976. La fórmula genérica es:



donde para el Kelex 100 pre-1976:



mientras que el sustituyente en el Kelex 100 post-1976 es:



En nuestro caso los estudios de extracción de Pd(II) fueron realizados empleando el reactivo post-1976.

Hemos de indicar que el kelex 100, a igual que ocurre con la mayoría de extractantes comerciales, no es una sustancia pura. La fórmula que hemos dado anteriormente se refiere al componente activo en la extracción (aproximadamente un 82% del total), pero en el reactivo comercial están presentes además co-productos del proceso de fabricación. Han sido realizados estudios sobre la composición del kelex 100, tanto del reactivo anterior a 1976 [75As] mediante cromatografía de gases y cromatografía de capa fina, como para el Kelex 100 post-1976 [83DD, 89GB] aplicando además las técnicas de cromatografía líquida, espectrometría de masas y espectroscopía IR. Se identifican furoquinoleinas, oxina y derivados de la quinoleina como las impurezas presentes en el producto comercial.

En los estudios que se presentan se empleó el componente activo del Kelex 100, 7-(4-etil-1-metiloctil)-8-hidroxiquinoleina, para ello fue necesario purificar el extractante, en la forma que se ha descrito en la parte experimental.

La extracción de metales por la 8-hidroxiquinoleína ha sido estudiada desde antiguo desde el punto de vista de las aplicaciones analíticas. Por ejemplo, en la referencia [63St] se expone un estudio de la extracción de 32 metales, entre ellos Pd, por este reactivo quelatante disuelto en cloroformo. En este trabajo se estudia el efecto del pH y de la presencia de agentes complejantes en la fase acuosa.

En lo que se refiere concretamente al Kelex 100, derivado de la oxina, este reactivo ha sido empleado en numerosos estudios básicos de sistemas de extracción para diferentes metales. Entre los metales base investigados se encuentran, además de Cu(II) [82BF], Co(II) [73LL], Zn(II) [76HL], Ni(II) [83HF] y Al(III) [88SS]. Por otra parte, se han descrito estudios de extracción con Ge(IV) [79MC, 80CB] y Ga(III) [90CC]; en este último caso se ha empleado una resina impregnada del reactivo para la separación del metal de disoluciones de aluminato.

Como ya ha sido comentado, el Kelex 100 es en la actualidad aplicado en procesos comerciales de extracción de metales nobles [86De]. Se hace uso en este caso del carácter quelatante anfótero de los derivados de la 8-hidroxiquinoleína; es decir, de la propiedad de actuar como agentes quelatantes ó bien como intercambiadores aniónicos en su forma protonada. Así, los clorocomplejos de Au(III) y Pt(IV) son extraídos con Kelex 100 mediante la formación de un par iónico, mientras que el reactivo forma un quelato en la extracción de Pd(II).

El equilibrio y la cinética de extracción de Pd(II) de medio cloruro con Kelex 100 han sido investigados por Ma y Freiser, resultando una constante de equilibrio de la reacción de extracción mucho mayor que la correspondiente para los metales base como Cu y Ni. Sin embargo, para el paladio esta reacción presenta una cinética muy lenta, lo que supone un importante inconveniente desde el punto de vista práctico.

Se ha comprobado por otra parte, que la velocidad de la extracción de paladio de disoluciones de cloruro por Kelex 100 aumenta más de 600 veces cuando se añade a la fase acuosa una pequeña cantidad de tiocianato [86AF].

El objetivo de los trabajos que se presentan a continuación es el estudio del efecto del tiocianato en la extracción de Pd(II) por Kelex 100, partiendo de los resultados citados, en un sistema de membrana líquida soportada.

Con el fin de tener un mayor conocimiento del sistema químico implicado en el proceso de transporte del metal se realizaron una serie de experimentos preliminares en discontinuo.

II.3.2. Equilibrios de distribución de Pd(II) entre disoluciones clorhídricas conteniendo tiocianato y 7-(4-etil-1-metiloctil)-8-hidroxiquinoleina (Kelex 100) disuelto en tolueno

Aceleración química de la velocidad de la extracción de Pd(II) con Kelex 100

El desarrollo de métodos de extracción para paladio a partir de disoluciones clorhídricas encuentra su principal dificultad en la lenta formación de las especies extraíbles a partir de los clorocomplejos. Las soluciones para salvar este problema pasan en la mayoría de los casos por un aumento en la temperatura del sistema ó bien por la adición de SnCl_2 a la fase acuosa [77DV, 80Mo].

Más recientemente ha sido descrito el aumento en la velocidad de extracción de Pd(II) con LIX 65N, nombre comercial de un reactivo quelatante de la familia de las oximas, mediante la adición de una sal de amonio cuaternario (Aliquat 336) a la fase orgánica [87RF]. En este caso el mecanismo propuesto para la extracción supone la formación de un par iónico entre PdCl_4^{2-} y el catión de amonio y la posterior formación en la fase orgánica de un quelato con la oxima para llegar a la especie PdL_2 . Dado que el kelex 100 es también un extractante tipo quelatante parece lógico esperar para este reactivo un efecto similar.

Por otra parte, la presencia de pequeñas cantidades de SCN^- en la fase acuosa produce un aumento considerable en la velocidad de la reacción de Pd(II) y Kelex 100. Un efecto similar, aunque en menor medida, se produce al adicionar otros ligandos como I⁻ y Br⁻ [86AF]. La influencia de estos ligandos sobre la cinética de la extracción está relacionada con el "efecto trans", que facilita la sustitución del Cl^- unido al metal en fase acuosa por Kelex 100, para formar un quelato también de estequiometría PdL_2 . El mecanismo de esta reacción será comentado con mayor detalle más adelante.

En nuestro caso se ha ensayado y comparado la eficacia de TLAHCl y de SCN⁻ en el incremento de velocidad de la extracción de Pd(II) con Kelex 100.

En la Figura II.3 se muestran los resultados de estas experiencias junto con los correspondientes al sistema en ausencia de sustancias aceleradoras del proceso. En todos los casos la concentración inicial de Pd(II) en la fase acuosa fue de 3×10^{-5} M, con pH=2 y [Cl⁻]=1,0 M. La concentración de extractante era de $5,0 \times 10^{-4}$ M. Como se puede observar en la gráfica tanto con TLAHCl como con SCN⁻ se consigue un aumento importante en la velocidad de extracción, aunque este efecto es considerablemente mayor en el caso del tiocianato. Este último fue por tanto el reactivo utilizado en los estudios posteriores.

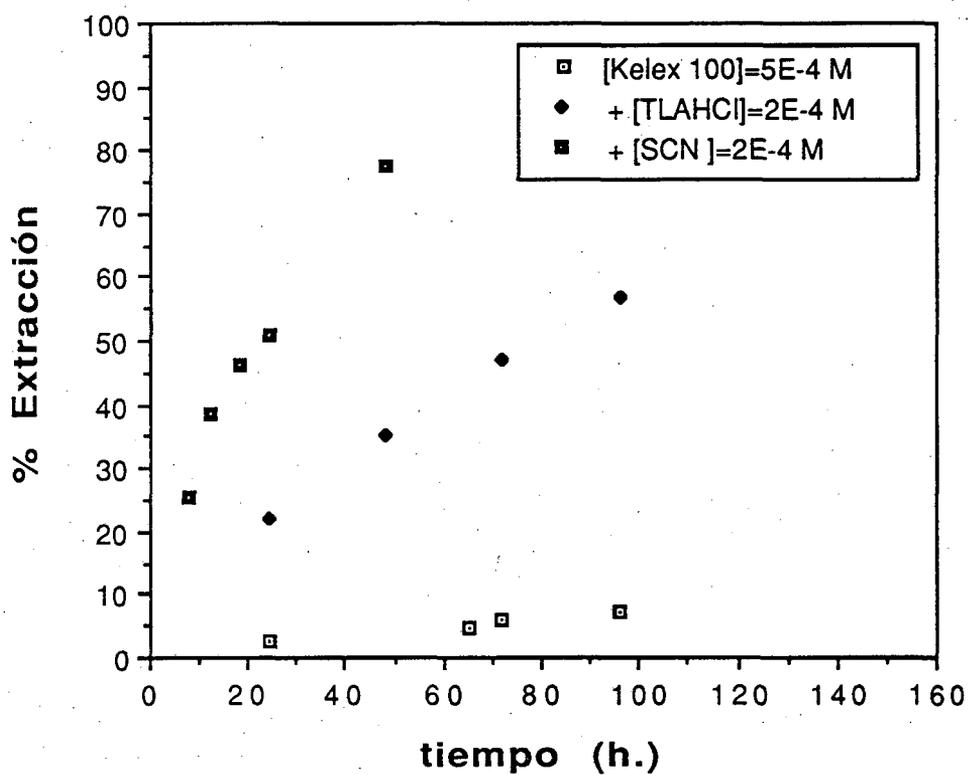


Figura II.3. Efecto de la adición de SCN⁻ y TLAHC] en la velocidad de extracción de Pd(II) por Kelex 100.

Fase acuosa: [Pd(II)]_{tot}=3×10⁻⁵ M, pH=2, [Cl⁻]=1 M. Fase orgánica: [Kelex 100]=5×10⁻⁴ M.

Influencia de la concentración de SCN⁻ en la extracción

La extracción de Pd(II) por Kelex 100 fue estudiada en función del tiempo para dos concentraciones diferentes de SCN⁻ para una concentración de extractante 2×10^{-4} M y una concentración de metal 3×10^{-5} M a pH=2 y [Cl⁻]=1,0 M. Se puede observar ya en esta gráfica el importante efecto del SCN⁻ en la extensión y velocidad de la reacción. Hemos de destacar asimismo la lentitud del proceso incluso en presencia de tiocianato ya que es necesario un tiempo de 594 horas (25 días) para que el sistema se aproxime al equilibrio en nuestras condiciones de agitación.

Por otra parte fue también investigado el efecto del tiocianato para diferentes concentraciones de Kelex 100 entre 8×10^{-5} M y 4×10^{-4} M para el tiempo de agitación antes anteriormente citado.

Los datos experimentales se expresaron en forma de coeficiente de distribución, K_d , definido como:

$$K_d = \frac{[\text{Pd(II)}]_{\text{org}}}{[\text{Pd(II)}]_{\text{aq}}} \quad (\text{II.1})$$

Los resultados obtenidos se representan en la figura II.5, donde se observa que los valores más elevados para la extracción se alcanzan para concentraciones de SCN⁻ alrededor de 1×10^{-4} M, independientemente de la concentración de extractante.

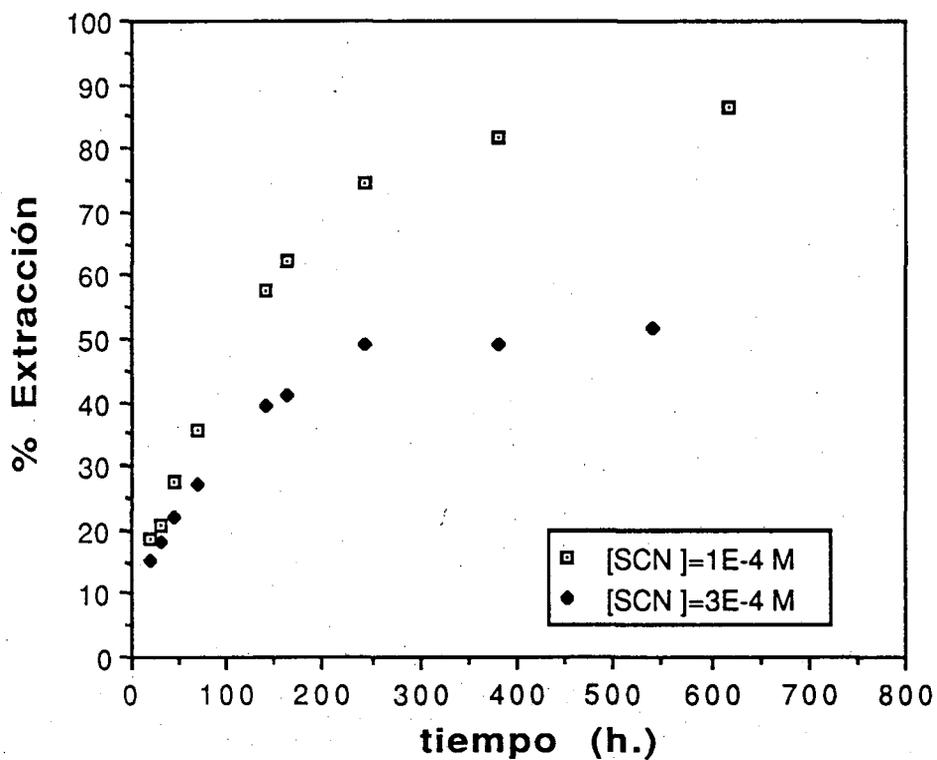


Figura II.4. Efecto del tiempo de agitación sobre la extracción de Pd(II) por Kelex 100 en presencia de dos concentraciones distintas de SCN⁻. [Pd(II)]_{tot} = 3x10⁻⁵ M, [Kelex 100] = 2x10⁻⁴ M.

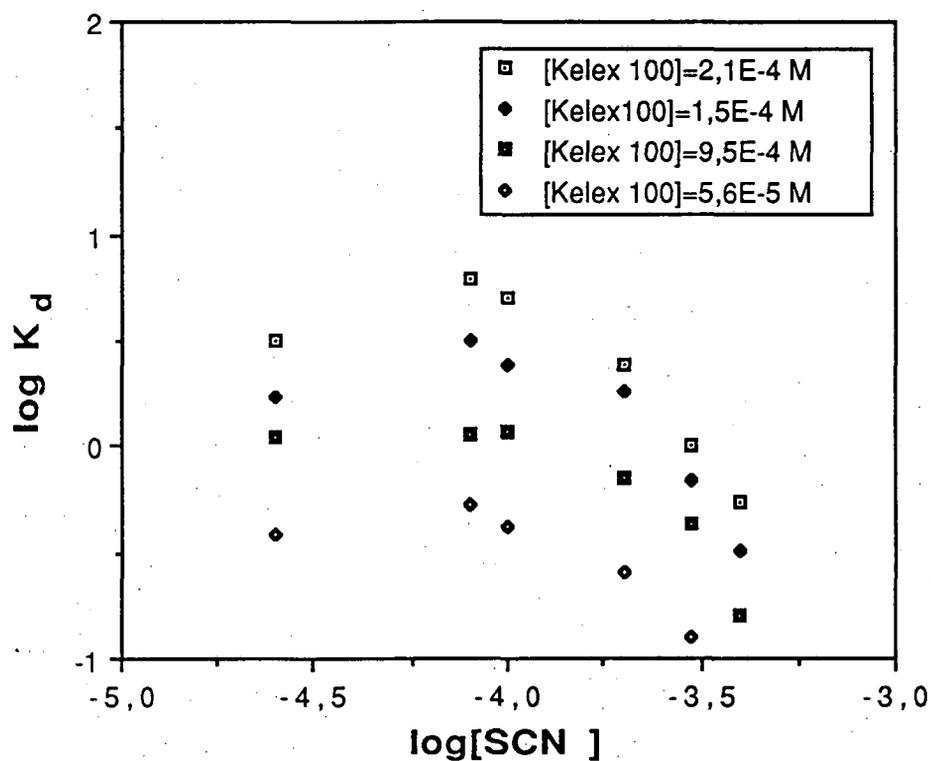
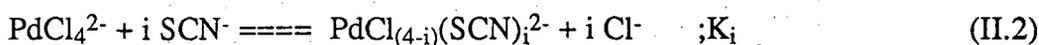


Figura II.5. Valores del coeficiente de distribución del metal, K_d , en función de la concentración total de SCN^- para diferentes concentraciones de Kelex 100. $[\text{Pd(II)}]_{\text{tot}} = 3 \times 10^{-5} \text{ M}$, $\text{pH} = 2$.

Estos resultados están de acuerdo con el mecanismo propuesto por Al-Bazi y Freiser a partir de un estudio cinético de la extracción de Pd(II) en medio cloruro con Kelex 100 en presencia de SCN^- [86AF].

El efecto del tiocianato en la extracción es bastante complejo. Para concentraciones bajas de SCN^- de hasta aproximadamente 1×10^{-3} M la velocidad de la reacción y también la extensión de la misma va aumentando como podemos observar en la Figura II.5, después pasa por una zona donde esta variación es menor y por último vuelve a disminuir rápidamente a concentraciones mayores de SCN^- .

La explicación a este comportamiento está basada en la composición de la disolución acuosa. En las disoluciones acuosas de Pd(II) en medio cloruro 1 M el metal se encuentra en forma del clorocomplejo PdCl_4^{2-} . Por otra parte, la adición de SCN^- provoca la formación de complejos mixtos según la ecuación:

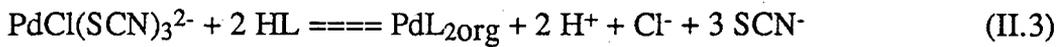


con $i = 1, 2, 3, 4$ y $\log K_1 = 6,03$, $\log K_2 = 10,93$, $\log K_3 = 14,52$ y $\log K_4 = 17,55$ [71SM].

A partir de los valores de estas constantes se ha calculado el correspondiente diagrama de fracciones en función de $[\text{SCN}^-]$, el cual se muestra en la Figura II.6.

De estos complejos mixtos el que se ve implicado en la reacción más rápida con el Kelex 100 es $\text{PdCl}(\text{SCN})_3^{2-}$. El intervalo de concentración de SCN^- en el que predomina esta especie es también el que corresponde a valores de $\log K_d$ mayores. Para concentraciones elevadas de SCN^- la especie mayoritaria es $\text{Pd}(\text{SCN})_4^{2-}$, que al igual que el tetraclorocomplejo es muy inerte.

De esta forma, la reacción de extracción de Pd(II) por Kelex 100 en presencia de SCN⁻ podría ser representada por la ecuación:



donde HL representa el Kelex 100.

En el complejo mixto PdCl(SCN)₃²⁻, plano-cuadrado, el enlace Pd-Cl está más debilitado que en los otros debido al "efecto trans" que produce el SCN⁻ y por tanto hace más fácil la reacción de intercambio del ligando según se esquematiza en la Figura II.7. La entrada de una nueva molécula de extractante lleva a la formación del quelato PdL₂.

Con el objetivo de confirmar la naturaleza de la especie extraída se realizó un análisis mediante espectroscopía IR del sólido obtenido por evaporación del disolvente orgánico una vez extraído el metal. El espectro obtenido se muestra en la Figura II.8(a) y se compara con el espectro del kelex 100 (Fig. II.8(b)). La supresión de la banda a 3600 cm⁻¹ correspondiente a O-H stretching junto con la aparición de un pico a 100 cm⁻¹, típica para quelatos metálicos [56CF], indican una coordinación del metal a través de N y O. Por otra parte, no se observa en el espectro la banda correspondiente al SCN⁻. La ausencia de tiocianato en la especie extraída fue también confirmada mediante análisis elemental del sólido.

Los resultados anteriores nos llevan a asumir que el papel del SCN⁻ es de catalizador de la reacción de extracción.

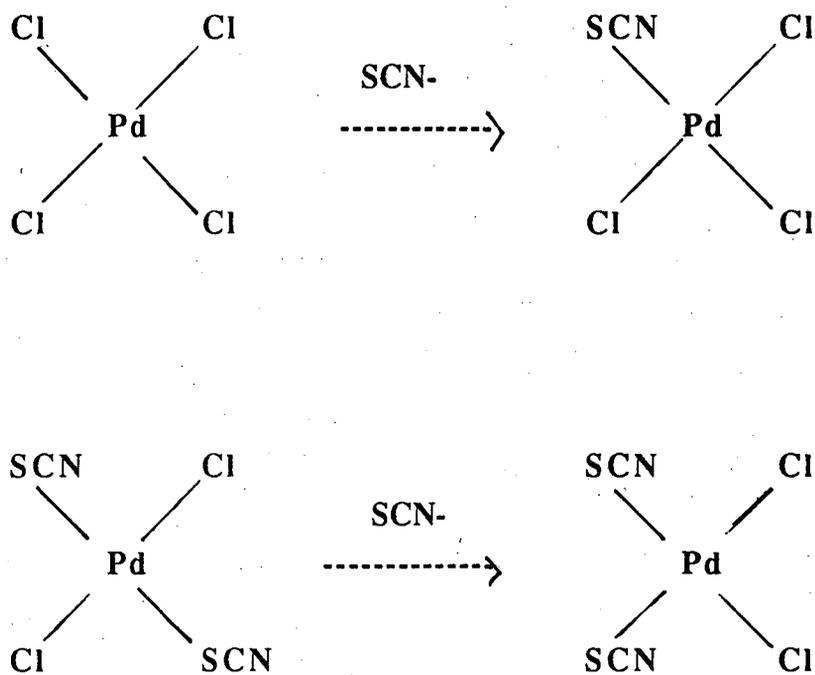
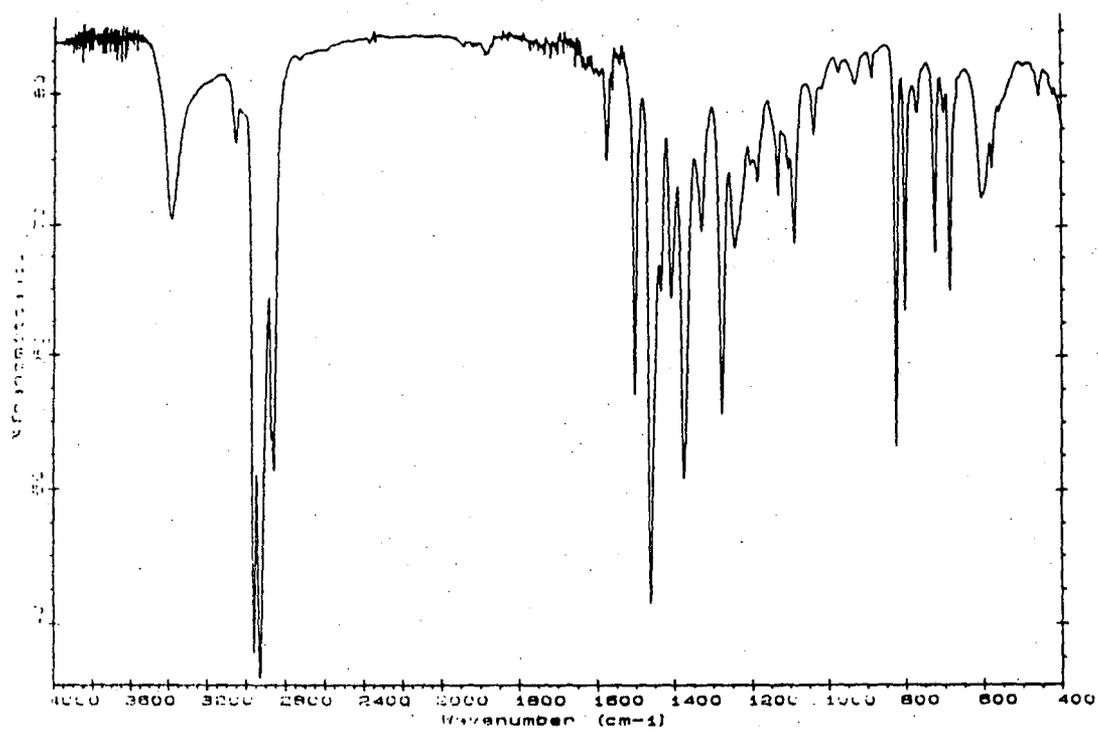
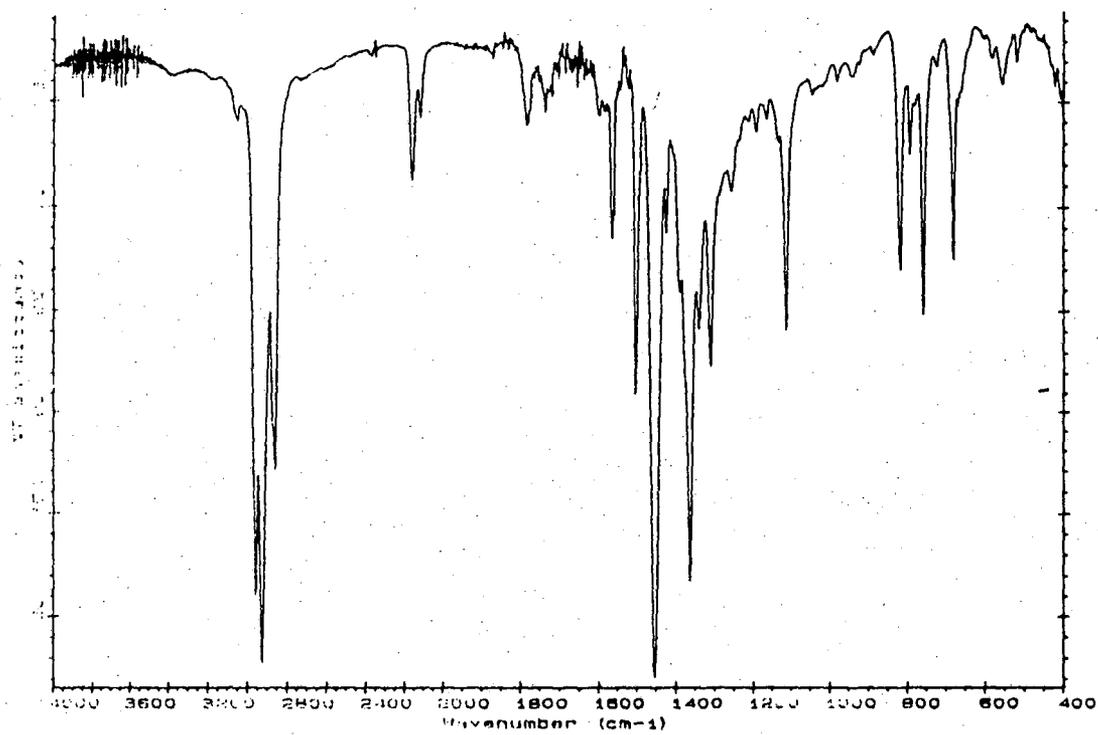


Figura II.7. Esquema del efecto trans del SCN⁻.



a



b

Figura II.8. Espectros IR. a) Kelex 100, b) especie extraida

II.3.3. Transporte de Pd(II) de disoluciones clorhídricas en presencia de tiocianato a través de una membrana líquida soportada conteniendo Kelex 100.

A partir de la información cinética descrita en la bibliografía y de los resultados obtenidos en los estudios de distribución líquido-líquido, ha sido desarrollada una membrana líquida soportada para la extracción de Pd(II) aprovechando el efecto que produce la adición de pequeñas cantidades de tiocianato en la velocidad de la reacción de Pd(II) con 7-(4-etil-1-metiloctil)-8-hidroxiquinoleina (Kelex 100). Dado que la extracción del metal en el sistema de membrana tiene lugar en condiciones de no equilibrio, la optimización de este parámetro será un punto crítico en el diseño del sistema. Además de SCN⁻, ha sido estudiado el efecto de otras variables químicas sobre el proceso de membrana.

Experimentos preliminares. Efecto del agente reextractante

Una vez estudiada la extracción líquido-líquido, para su implementación en un sistema de membrana líquida es fundamental disponer de un agente complejante que consiga de forma eficaz la reextracción del metal en la fase receptora.

Es conocido que el Kelex 100, al igual que otros reactivos quelatantes comerciales, cuando se aplican a la extracción de Pd(II), presentan como inconveniente la dificultad en la reextracción [86IM]. Para evaluar este aspecto se realizaron unos experimentos previos a la aplicación del sistema en membrana en los que se ensayó la eficiencia de diferentes agentes complejantes de Pd(II) como reextractantes del metal. Estas pruebas fueron realizadas en discontinuo mediante agitación de volúmenes iguales de la disolución orgánica conteniendo el complejo del metal y la disolución de reextracción (10 ml), durante 60 minutos. Los resultados obtenidos fueron los siguientes:

Tabla I.1. Eficiencia de diferentes agentes complejantes de Pd(II) en la reextracción líquido-líquido.

Disolución reextractante	% reextracción
tiourea 0,1 M	25,0
NaSCN 0,1-0,5 M	20,8
NH ₄ SCN 0,1 M	30,0

Los resultados son muy similares para los diferentes agentes complejantes y verifican la dificultad de la reextracción.

Teniendo en cuenta este comportamiento, disoluciones de tiourea y NaSCN junto con una disolución de tiosulfato, preparada como se ha descrito en la parte experimental, fueron probadas como fases receptoras en el diseño del sistema de membrana líquida.

La composición de la fase cargada fue en todos los casos: $[Pd(II)]=3,2$ ppm, $pH=2,5$, $[NaSCN]=1 \times 10^{-4}$ M, mientras que las concentraciones de NaSCN y tiourea fueron 0,1 M y 0,2 M respectivamente.

La fuerza iónica en las disoluciones cargada y receptora se mantenía a 1,0 M (NaCl). Esto no fue posible en el caso de la disolución de tiosulfato, para la cual la fuerza iónica era 3,5 M, en este caso en la disolución cargada correspondiente la fuerza iónica se fijó a este mismo valor para evitar el transporte de agua debido a la diferencia de presión osmótica.

La fase orgánica consistió en todos los casos en una disolución de Kelex 100 0,1 M en cumeno conteniendo un 10% de dodecanol (v/v). El dodecanol fue añadido a la fase orgánica como modificador para evitar la formación de un precipitado, que para determinadas condiciones, aparecía en la membrana. Este aspecto será discutido más adelante.

Las velocidades de agitación de las disoluciones cargada y receptora eran de 1300 y 500 rpm respectivamente, valores que no se modificaron a lo largo de todo el estudio de este sistema de membrana.

Los resultados obtenidos se recogen en la figura II.9 donde se representa la concentración del metal en la disolución cargada en función del tiempo. Como se puede observar, no existe una diferencia significativa en la velocidad del proceso para los tres reextractantes, mostrándose la disolución de tiourea ligeramente más efectiva. Por otra parte, el empleo de SCN^- presenta la ventaja de que simplifica el control de la concentración de Pd(II) en la disolución receptora ya que éste es el reactivo empleado en el análisis espectrofotométrico del metal.

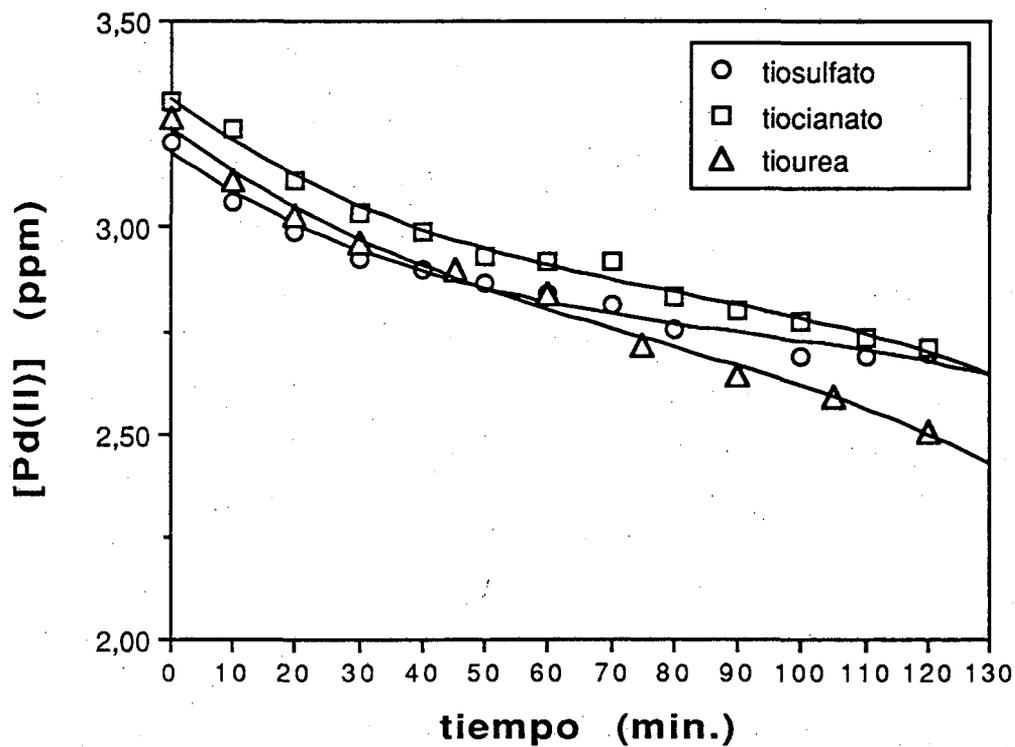


Figura II.9. Efecto de diferentes agentes complejantes de Pd(II) en la disolución receptora, en el proceso de membrana líquida. Disolución cargada: $[Pd(II)] = 3.2$ ppm, $[SCN^-] = 1 \times 10^{-4}$ M, pH=1. Fase orgánica: $[Kelex 100] = 0,1$ M en cumeno (10% dodecanol).

Resultados y discusión

Los datos experimentales se expresaron en forma de permeabilidad, P, definida como:

$$P = \frac{J}{[\text{Pd(II)}]} = \frac{d[\text{Pd(II)}]}{dt} \cdot \frac{V}{A} \cdot \frac{1}{[\text{Pd(II)}]} \quad (\text{II.4})$$

donde J representa el flujo del metal a través de la membrana, [Pd(II)] se refiere a la concentración del metal en la disolución cargada, V es el volumen de esta disolución (190 ml) y A representa el área efectiva de la membrana (área geométrica corregida considerando la porosidad del soporte).

Integrando la ecuación (II.4) ésta se transforma en:

$$\ln \frac{[\text{Pd(II)}]}{[\text{Pd(II)}]_0} = - \frac{A}{V} \cdot P \cdot t \quad (\text{II.5})$$

donde [Pd(II)]₀ se refiere a la concentración de metal en la disolución cargada a t=0.

La representación de ln[Pd(II)]/[Pd(II)]₀ frente al tiempo nos permite calcular la permeabilidad a partir del valor de la pendiente de la recta obtenida.

Mediante el valor de permeabilidad ha sido investigada de forma sistemática la influencia de las diferentes variables del sistema sobre el transporte del metal. A continuación se presentan los resultados obtenidos.

Efecto de la presencia de modificadores en la fase orgánica

En muchos sistemas de extracción con disolvente la escasa solubilidad de la especie formada entre el metal y el extractante limita la efectividad del proceso, con la consiguiente formación de terceras fases, lo que es un importante inconveniente en la aplicación industrial de las técnicas de extracción líquido-líquido.

Es conocido el uso de determinados compuestos, que adicionados a la fase orgánica, modifican las características físico-químicas de ésta, de manera que aumenta la solubilidad de los complejos metálicos. Los reactivos más utilizados para este fin son los alcoholes aromáticos y los alifáticos de cadena larga.

En algunos casos estos modificadores forman ya parte del reactivo extractante comercial; por ejemplo, existe un reactivo de la misma familia del Kelex 100, el Kelex 120, que es en realidad una disolución al 20% en volumen de Kelex 100 en p-nonilfenol. En este sentido, ha sido estudiado el efecto de este modificador, nonilfenol, en la extracción de Cu(II) con Kelex 100 y con una oxima, tanto desde el punto de vista cinético como del equilibrio [75SO]. Se ha observado en este caso que el efecto de la adición de nonilfenol depende del disolvente orgánico empleado, pero en general es poco importante para los de tipo aromático.

En los procesos de extracción en membranas líquidas el papel de los modificadores de la fase orgánica es más complejo; así, junto a la influencia en la solubilidad de las especies metálicas, la difusión de las mismas en la disolución orgánica se ve afectada por el cambio en las características físicas de la fase membrana. Por otra parte, puede repercutir también en la vida de la membrana, ya que el aumento del carácter hidrofílico de la fase membrana favorece las pérdidas de la misma en contacto con las disoluciones acuosas.

Debido a que los alcoholes de cadena larga son unos de los inhibidores de tercera fase más comúnmente empleados hemos elegido el 1-dodecanol como modificador de la fase orgánica en el sistema de membrana líquida.

En primer lugar se ha estudiado el efecto de la concentración de este compuesto sobre el transporte de Pd(II) en una membrana líquida soportada conteniendo Kelex 100. En estos experimentos se empleó como fase cargada una disolución de 3,2 ppm de Pd(II) a pH=2,5 y $[NaSCN]=3,6 \times 10^{-4}$ M. En la disolución receptora el agente reextractante era

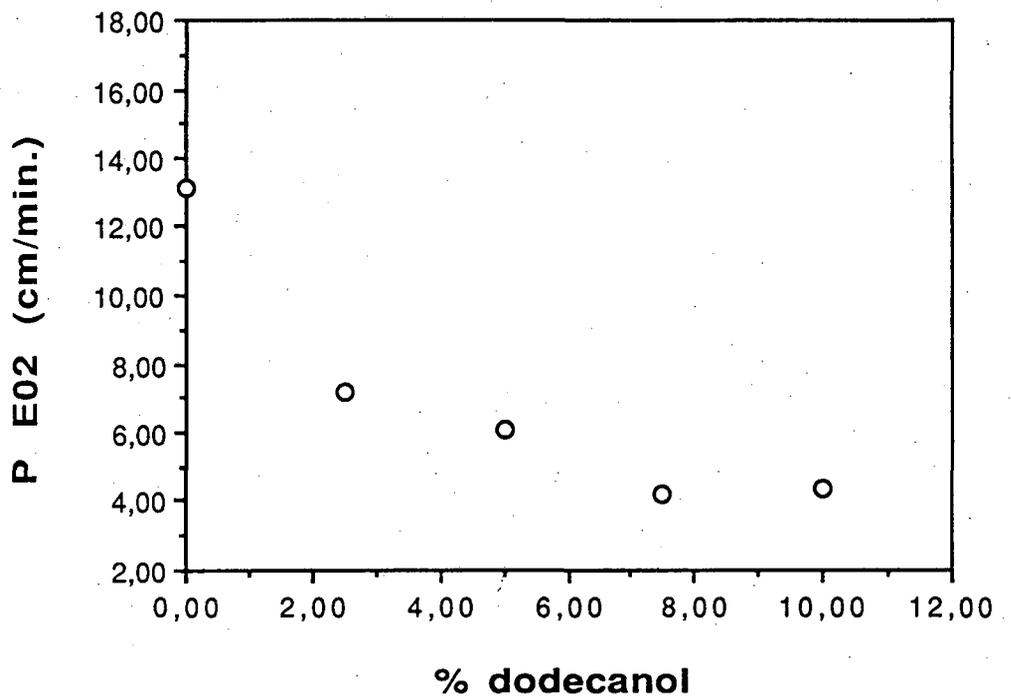


Figura II.10. Efecto de la concentración de dodecanol en la fase orgánica sobre el proceso de permeación. Disolución cargada: $[\text{Pd(II)}]=3,2$ ppm, $[\text{NaSCN}]=3,6 \times 10^{-4}$ M, $\text{pH}=2,5$. Disolución de reextracción: $[\text{NaSCN}]=0,1$ M, $\text{pH}=2,5$.

Por otra parte, utilizando como disolvente orgánico de partida cumeno conteniendo un 10 % de dodecanol, se ha estudiado el efecto de la presencia de otros modificadores sobre la permeación de Pd(II). Los compuestos probados son de naturaleza química diversa: dos ésteres de alcohol, monooleato de sorbitán (Span 80) y dioleato de polietilenglicol (DOPEG) de extendida aplicación como tensioactivos, y por otro lado, una amina terciaria, trilaurilamina (TLA), que puede actuar también como extractante y que en su forma protonada hemos visto que tenía un efecto acelerador de la reacción en el sistema de extracción líquido-líquido.

Los resultados representados en la Figura II.11 muestran que la presencia de TLA en la fase orgánica no tiene una influencia apreciable en la velocidad de permeación del metal cuando en la disolución cargada ya existe un acelerador químico de la extracción más efectivo como es el tiocianato. En cuanto a los dos tensioactivos empleados, ambos tienen un efecto negativo sobre la velocidad de transporte de Pd(II).

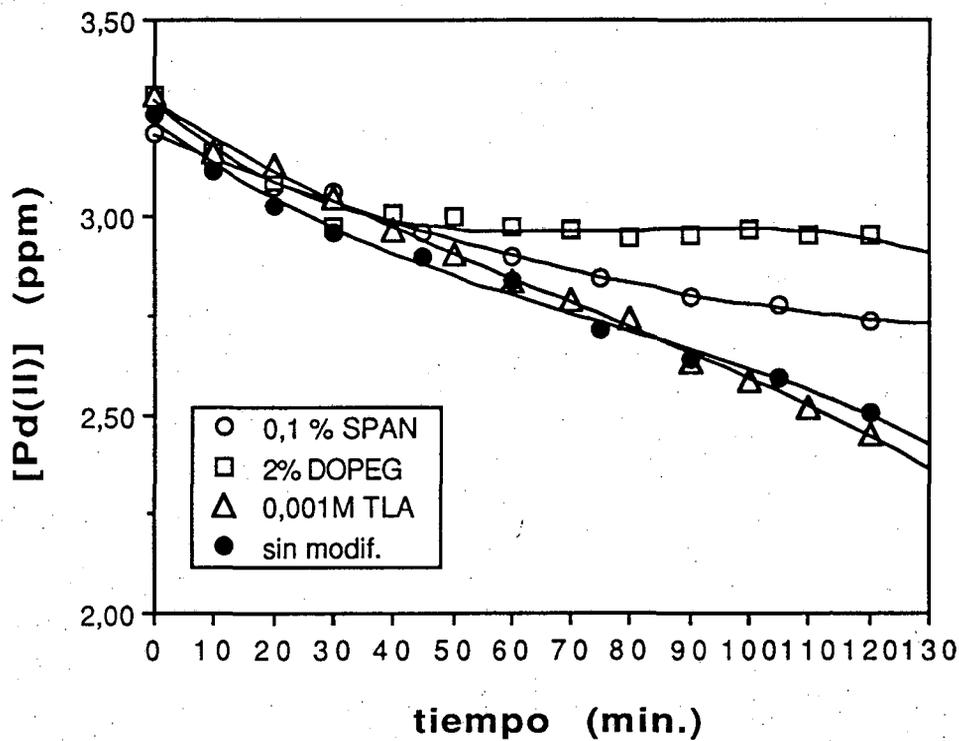


Figura II.11. Efecto de la presencia de diferentes modificadores en la fase orgánica sobre el transporte del metal.

Fase cargada: $[Pd(II)] = 3,2$ ppm, $[NaSCN] = 1 \times 10^{-4}$ M, $pH = 2,5$. Fase receptora: $[tiourea] = 0,2$ M, $pH = 2,5$. Disolvente orgánico: cumeno conteniendo 10% dodecanol.

Influencia de la concentración de extractante

En el transporte facilitado de especies metálicas en sistemas de membrana líquida, la concentración del reactivo mediador es lógicamente un parámetro importante. Para verificar su efecto se realizaron unos experimentos en los que se variaba la concentración de Kelex 100 entre 0,05 M y 0,2 M. Las disoluciones cargadas contenían Pd(II) a una concentración de 3,2 ppm a pH=2,5 y $[\text{NaSCN}]=1 \times 10^{-4}$ M, mientras que como fases receptoras se emplearon disoluciones de tiourea 0,2 M a pH=2,5.

Los resultados de estos experimentos se recogen en la Figura II.12. Se observa, como es característico en los sistemas de membrana líquida, un aumento de la permeabilidad, al principio importante, al aumentar la concentración de extractante, hasta llegar a una zona donde este incremento es menor debido a la saturación de la membrana, que limita el transporte del metal.

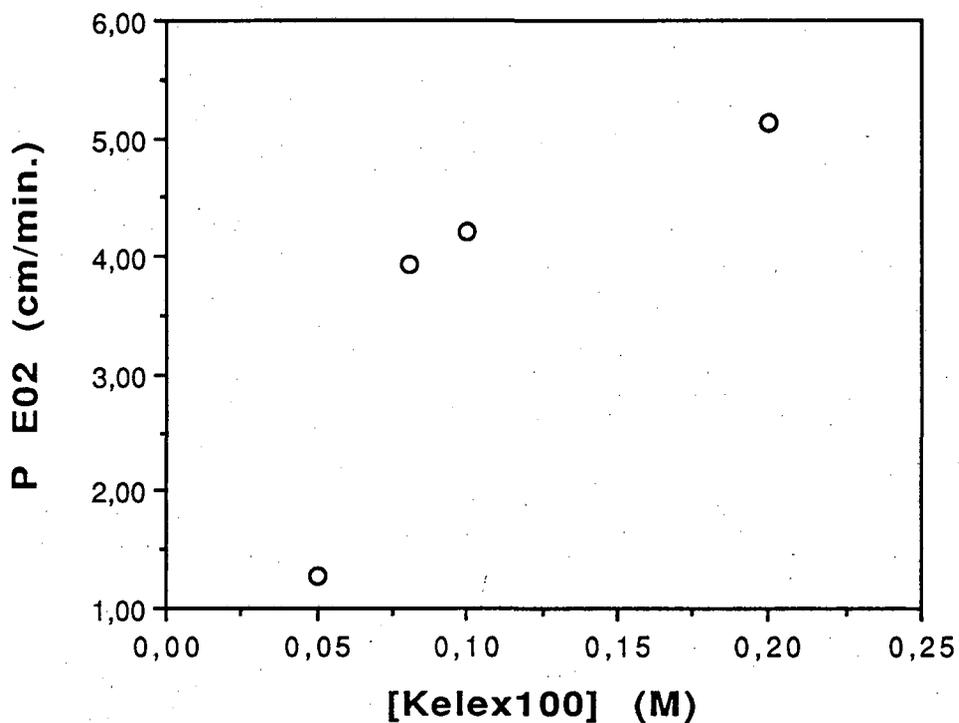


Figura II.12. Variación de la permeabilidad del metal con la concentración del extractante.

Disolución cargada: $[\text{Pd(II)}]=3,2$ ppm, $[\text{NaSCN}]=1 \times 10^{-4}$, $\text{pH}=2,5$. Disolución receptora: $[\text{tiourea}]=0,2$ M, $\text{pH}=2,5$. Disolvente orgánico: cumeno (10% dodecanol).

Influencia de la concentración de SCN^- en la disolución cargada

Dado que la presencia de tiocianato juega un papel fundamental en la cinética de la extracción de Pd(II) con Kelex 100, es muy importante estudiar el efecto de esta variable cuando esta reacción es aplicada en un sistema de membrana líquida.

Las disoluciones empleadas en este estudio tuvieron la composición siguiente:

Disoluciones cargadas: $[\text{Pd(II)}]=3,2$ ppm, $[\text{NaCl}]=1,0$ M, $\text{pH}=2,5$, en las que se variaba la concentración de NaSCN en el intervalo 1×10^{-4} M - 1×10^{-3} M.

Disoluciones de reextracción : $[\text{NaSCN}]=0,1$ M, $[\text{NaCl}]=0,9$ M, $\text{pH}=2,5$.

Las disoluciones orgánicas contenían Kelex 100 a una concentración 0,1 M. Se realizaron dos series de experimentos, en una de ellas, cuyos resultados se muestran en la Figura II.13, la fase orgánica contenía un 10% de dodecanol, mientras que en la otra no se añadió modificador (Figura II.14).

Previamente se realizaron dos experiencias (con un 10% de dodecanol en la fase orgánica y sin este compuesto) en las que la disolución cargada no contenía NaSCN. En ninguno de los dos casos se observó transporte de Pd(II) a través de la membrana.

Aunque ha sido verificado que la presencia de SCN^- en la disolución cargada es imprescindible para que el transporte de Pd(II) con Kelex 100 se produzca con una velocidad apreciable en el sistema de membrana líquida, la influencia de su concentración no muestra una tendencia definida como podemos ver en las Figuras II.13 y II.14. Únicamente en ausencia de dodecanol parece existir una zona donde la permeabilidad se ve favorecida para valores de la concentración de tiocianato entre 2×10^{-4} M y 4×10^{-4} M.

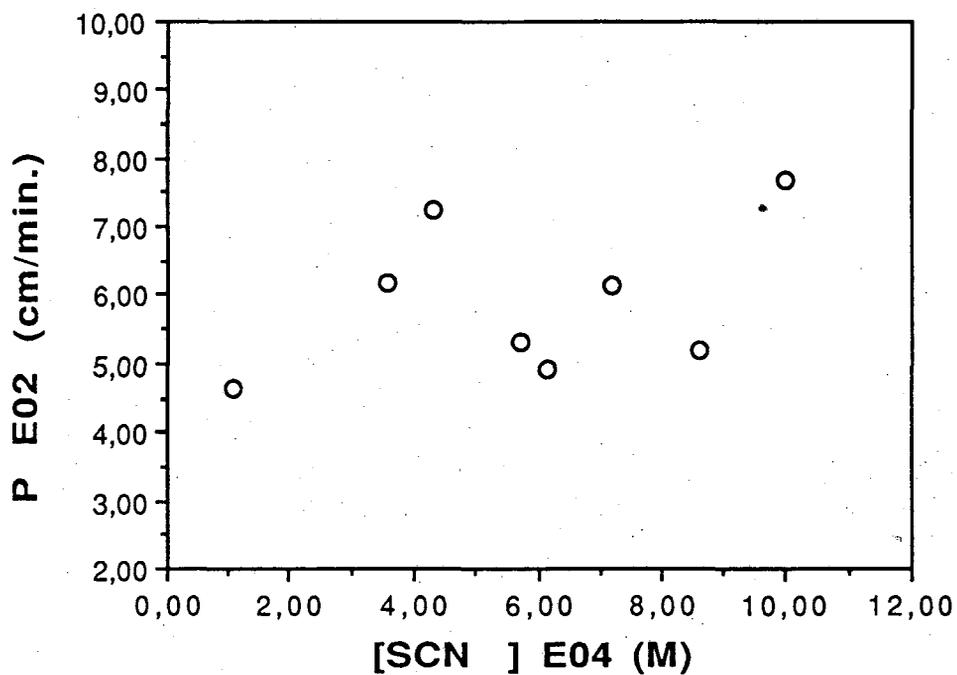


Figura II.13. Influencia de la concentración de SCN^- sobre la permeabilidad del metal en presencia de dodecanol en la fase orgánica.

Disolución cargada: $[\text{Pd(II)}]=3,2$ ppm, $\text{pH}=2,5$. Disolución receptora: $[\text{NaSCN}]=0,1$ M, $\text{pH}=2,5$. Fase orgánica: $[\text{Kelex 100}]=0,1$ M.

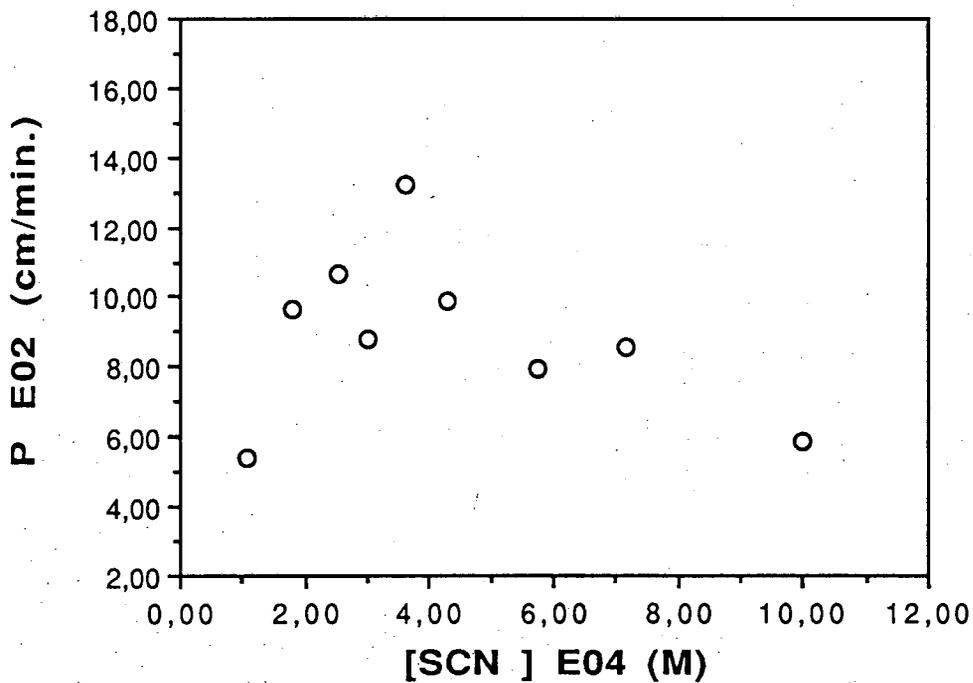


Figura II.14. Influencia de la concentración de SCN⁻ sobre la permeabilidad del metal en ausencia de dodecanol en la fase orgánica.

Fase cargada: [Pd(II)]=3,2 ppm, [NaSCN]=1x10⁻⁴ M, pH=2,5. Fase receptora: [NaSCN]=0,1 M, pH=2,5. Fase orgánica: [Kelex 100]=0,1 M.

Por otra parte, hemos de señalar la aparición de un sólido en la membrana, que se hace más evidente para los valores centrales de la concentración de SCN^- . Este hecho puede ser relacionado con el mayor incremento en la velocidad de la reacción de extracción en esta zona, que junto con la lenta difusión de los complejos orgánicos del metal, produce una sobresaturación de la fase orgánica.

El análisis del sólido mediante espectroscopía IR evidencia que se trata de un compuesto Pd(II)-Kelex 100 en el cual el reactivo extractante coordina a través de O y N. El espectro registrado se muestra en la Figura II.15. Como se puede observar, éste es prácticamente idéntico al de la especie metálica extraída en los experimentos de distribución líquido-líquido (Figura II.8(b)) y que ha sido ya comentado.

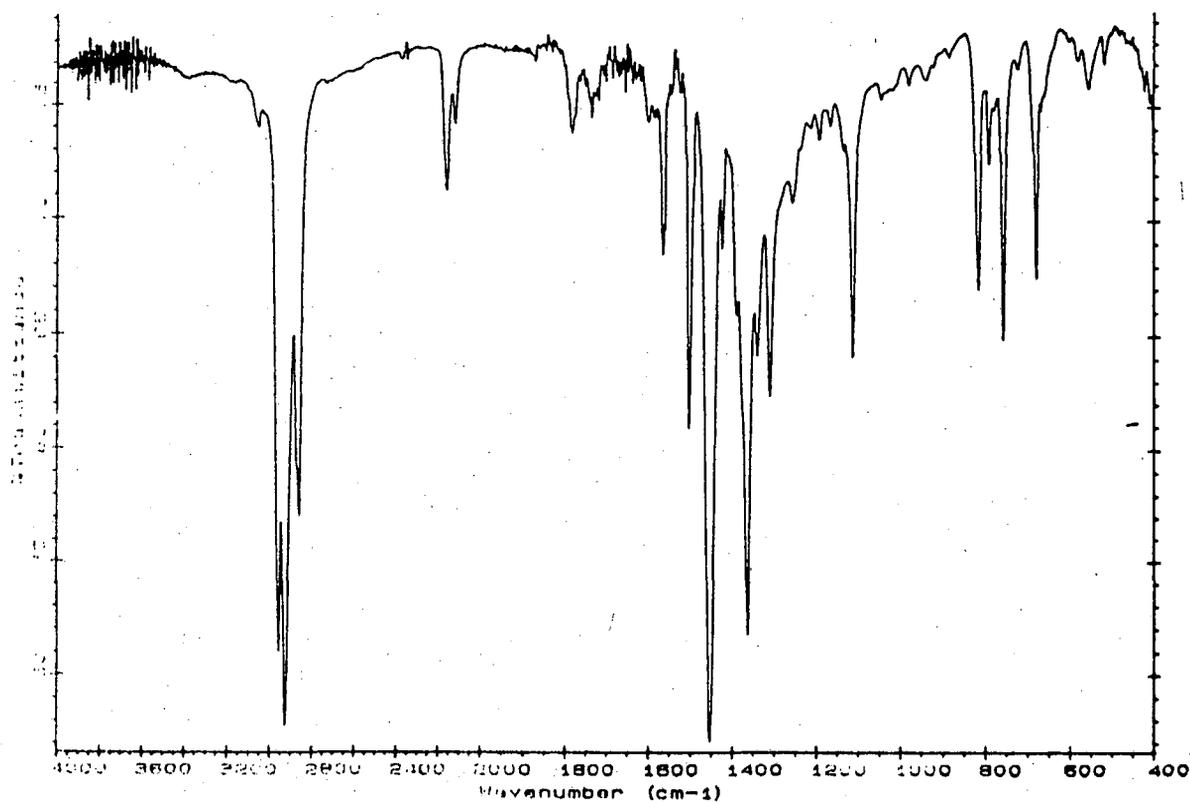


Figura II.15. Espectro IR del sólido formado en el sistema de membrana líquida soportada.

II.3.4. Implementación de una membrana de volúmen

A pesar de que las membranas líquidas de volúmen no tienen un gran interés desde el punto de vista práctico, éstas son muy útiles para la realización de estudios de tipo básico. En este sentido, con el objeto de obtener más información sobre el comportamiento del sistema químico PdCl_4^{2-} - SCN^- -Kelex 100 en membranas líquidas, se realizaron diferentes experimentos en los que se investigó el transporte del metal a través de una membrana líquida de volúmen.

La célula de permeación estaba formada por dos vasos concéntricos según el esquema de la Figura II.16. La composición de la disolución cargada (100 ml) fue la misma empleada en los estudios con membranas líquidas soportadas, como fase de reextracción se empleó una disolución de tiourea 0,2 M y $\text{pH}=2,5$ (25 ml). En la fase orgánica (25 ml) el disolvente era cumeno conteniendo un 10 % de dodecanol.

Los resultados obtenidos de la permeabilidad del metal en función de la concentración de Kelex 100 se recogen en la Figura II.17, donde se recogen también los valores medidos en el sistema de membrana líquida soportada en las mismas condiciones químicas. Como se puede observar en la gráfica, la velocidad de transporte es mucho menor en el caso de la membrana de volumen en el rango de concentraciones de extractante estudiado. Este comportamiento se explica en base al espesor mucho mayor de la fase orgánica en las membranas líquidas de volúmen, lo que origina una contribución mucho más elevada del proceso de difusión en este tipo de membranas.

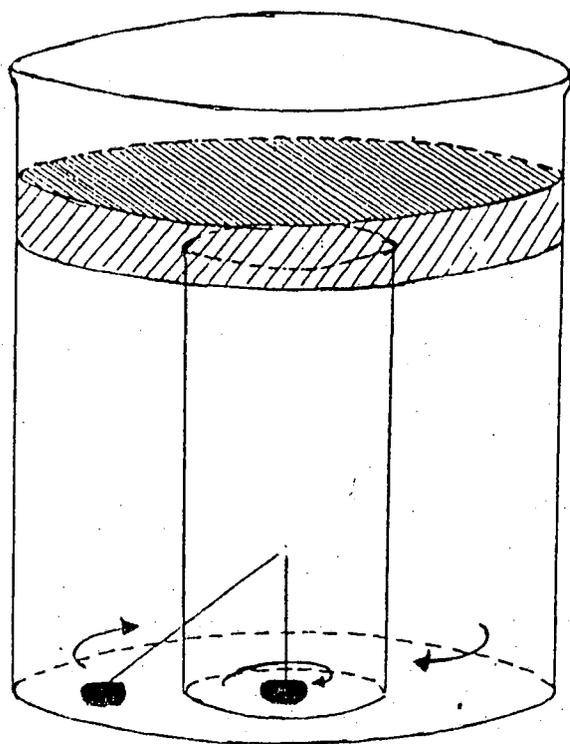


Figura II.16. Esquema de la célula de permeación empleada en el estudio del sistema de membrana líquida de volúmen.

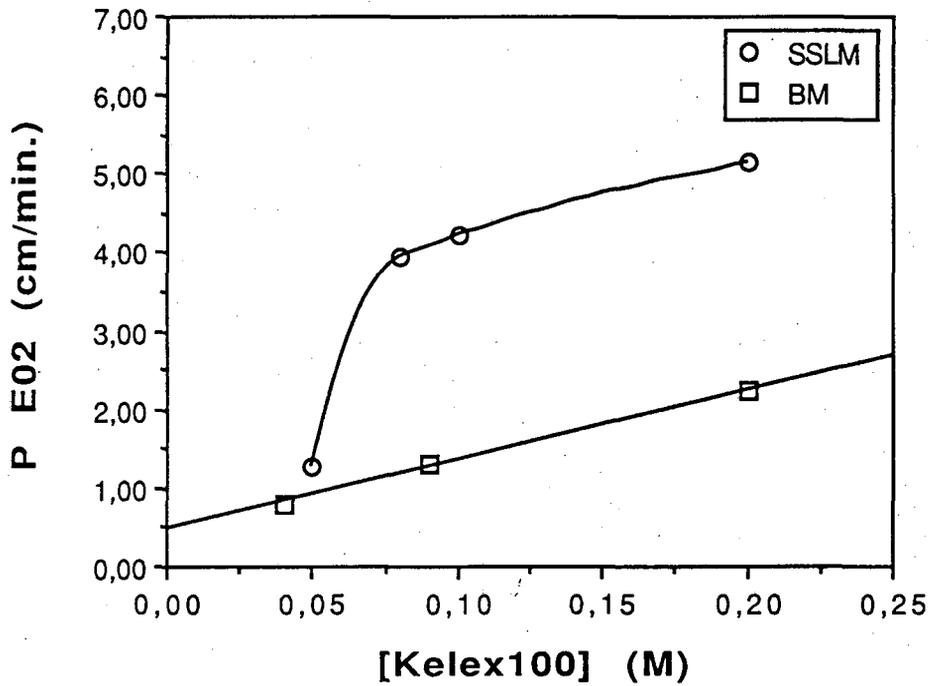


Figura II.17. Comportamiento de dos membranas líquidas de diferente configuración (membrana de volúmen y soportada) en función de la concentración de reactivo transportador.

Disoluciones cargadas: $[Pd(II)] = 3,2$ ppm, $[NaSCN] = 1 \times 10^{-4}$ M, $pH = 2,5$.
 Disoluciones de reextracción: $[tiourea] = 0,2$ M, $pH = 2,5$. Disolvente orgánico: cumeno (10% dodecanol).

Por otra parte, hemos de destacar el hecho de que no se observó en ningún momento la aparición del sólido en los experimentos con membranas líquidas de volúmen. Este resultado confirma la hipótesis expuesta anteriormente de que la formación del precipitado es consecuencia de la sobresaturación de la fase orgánica en la membrana líquida soportada, ya que en este caso el volúmen de disolución orgánica adsorbido en los poros del soporte es muy pequeño comparado con el correspondiente a la membrana líquida de volúmen. La optimización del sistema de membrana líquida soportada pasaría por tanto por la utilización de medios orgánicos con un mayor poder de solubilización para el complejo Pd(II)-Kelex 100.

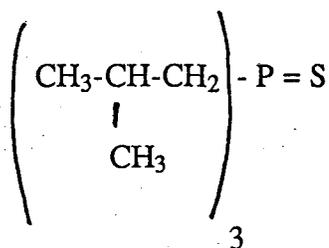
II.4. EXTRACCIÓN DE Pd(II) CON SULFURO DE TRIISOBUTILFOSFINA (CYANEX 471) A PARTIR DE MEDIO CLORURO CONTENIENDO TIOCIANATO

II.4.1. Introducción

Es bien conocido que los compuestos conteniendo S pueden extraer efectiva y selectivamente Pd(II), uno de los metales "clase b" con fuerte afinidad por ligandos que actúan como bases blandas de acuerdo con la clasificación de Pearson [63Pe]. Entre estos compuestos, los sulfuros de dialquilo y los correspondientes sulfóxidos han sido estudiados como extractantes para metales preciosos [79Mi], mostrándose los sulfuros de alquilo superiores en muchos aspectos a los dialquilsulfóxidos, lo que ha determinado su uso en la separación de metales nobles a escala industrial [79Ed, 82BE].

Los sulfuros de dialquilo han sido también empleados como extractantes en estudios de tipo básico sobre la extracción de Pd(II). Así, ha sido descrita la extracción selectiva de Pd(II) de Pt(II) de diferentes medios por sulfuro de di-n-octilo (DOS) en ciclohexano [78Mo] y se determina la especie $PdX_2 \cdot 2DOS$ con $X = Cl^-, Br^-, I^-$, como responsable de la extracción. Más recientemente se han publicado los resultados de un estudio sobre el comportamiento cinético y de equilibrio de la extracción de Pd(II) con este mismo reactivo, en el que se propone como etapa determinante de la velocidad del proceso la reacción del complejo $PdCl_3(H_2O)^-$ con el sulfuro [87AF]. Ha sido también estudiado el efecto estructural de diferentes sulfuros de dialquilo y diarilo en la extracción de Pd(II) [88YM]. En todos los casos citados se asume que el sulfuro orgánico actúa como un reactivo solvatante.

La extracción de metales con extractantes comerciales ha sido ampliamente estudiada, sin embargo, la mayoría de estos reactivos contienen O y/o N como átomos donadores (hidroxioximas, ácidos carboxílicos y compuestos organofosforados). Existen relativamente pocos trabajos sobre extractantes conteniendo S como átomo donador. El Cyanex 471 es un reactivo de estas características cuyo componente activo es el sulfuro de triisobutilfosfina (TIBPS), de fórmula estructural:



Sulfuro de triisobutilfosfina (TIBPS)

Este reactivo fue desarrollado por American cyanamid Co. para la separación de Ag(I) y separación de mezclas Pd(II)-Pt(IV). Asimismo se ha mostrado muy efectivo para la extracción de Hg(II) [86BU]. La extracción de Pd(II) de disoluciones clorhídricas con TIBPS ha sido también investigada, tanto desde el punto de vista termodinámico como cinético [86WB, 86IB, 86BO, 88BI].

La reacción de los clorocomplejos de paladio con estos sulfuros orgánicos no presenta una cinética tan lenta como la que muestran los reactivos quelatantes tipo oxima (LIX 65) u oxina (Kelex 100) ya comentados; sin embargo, la lentitud del proceso de extracción sigue siendo el principal problema para la aplicación de estos compuestos.

Por otra parte, hemos visto que la adición de SCN^- en la fase acuosa producía un importante incremento en la velocidad de extracción de Pd(II) con Kelex 100 debido al debilitamiento del enlace Pd-Cl en el complejo mixto $\text{Pd}(\text{SCN})_3\text{Cl}^{2-}$. El efecto del tiocianato ha sido también estudiado para la extracción de Pd(II) con sulfuro de dioctilo [89CG], en este caso no se trata únicamente de un efecto catalítico ya que SCN^- entra a formar parte de las especies extraídas.

En este sentido, uno de los objetivos de los estudios de extracción de Pd(II) con Cyanex 471 que se presentan ha sido la caracterización del sistema PdCl_4^{2-} - SCN^- -TIBPS centrandó nuestra atención en la especiación de las especies extraídas, lo que puede contribuir a explicar el papel del SCN^- en el aumento de la velocidad de la reacción.

La información obtenida del comportamiento del sistema líquido-líquido ha servido de base para el desarrollo de un sistema de membrana líquida soportada que posteriormente ha sido empleado en la separación de Pd de Pt.

II.2.2.Extracción líquido-líquido de Pd(II) con sulfuro de triisobutilfosfina (Cyanex 471) en tolueno a partir de disoluciones clorhídricas conteniendo tiocianato

La caracterización de los equilibrios de distribución líquido-líquido supuso la determinación de las especies responsables de la extracción de Pd(II) con TIBPS en presencia de SCN^- y sus correspondientes constantes de formación. Para ello se determinó la distribución del paladio, según el procedimiento descrito en la parte experimental, variando de forma sistemática la concentración de los distintos componentes químicos del sistema.

Previamente fue necesario determinar las condiciones experimentales bajo las cuales se consigue el equilibrio.

Determinación del tiempo de equilibrio

Se realizaron unos experimentos preliminares con el fin de determinar el tiempo de agitación necesario para que el sistema alcanzara el equilibrio. Este se obtuvo para cuatro valores diferentes de la concentración de SCN^- y una concentración de TIBPs de 7×10^{-4} M. Los resultados obtenidos se recogen en la figura II.18 como la variación de la concentración del metal en la fase acuosa en función del tiempo. A partir de estos datos, el tiempo de agitación fue fijado en 90 minutos en todos los experimentos posteriores.

Por otra parte, se puede observar que en ausencia de tiocianato el proceso de extracción presenta una cinética muy lenta y la velocidad aumenta de forma considerable al añadir SCN^- a muy bajas concentraciones.

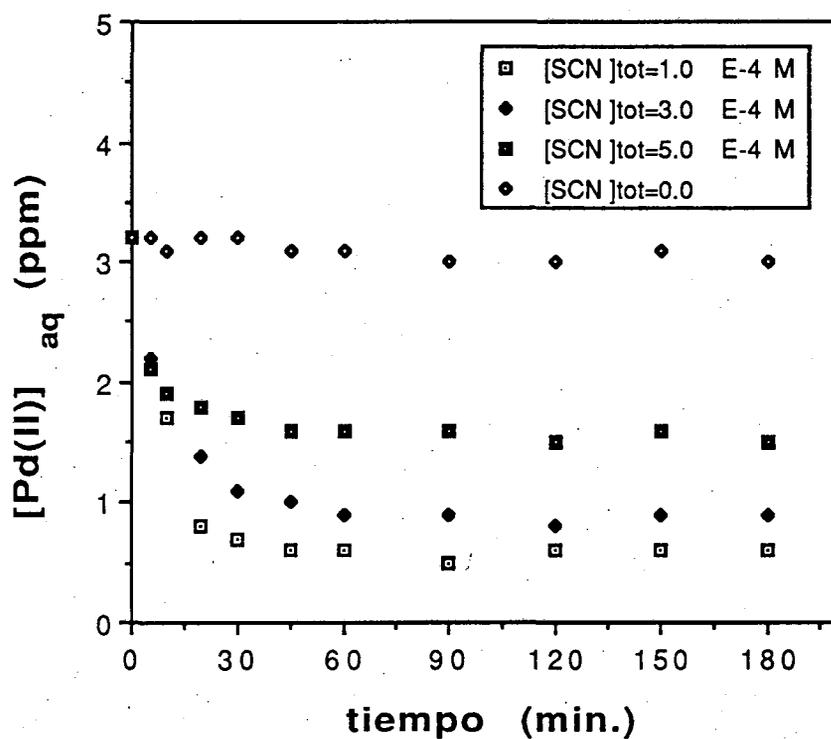


Figura II.18. Concentración de paladio en la fase acuosa en función del tiempo de agitación para diferentes concentraciones de SCN^- . $[\text{Pd(II)}]_{\text{tot}}=3,0 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{TIBPS}]_{\text{tot}}=7,0 \times 10^{-4} \text{ M}$.

Resultados y discusión

Los resultados corresponden a tres grupos de experimentos en los que la concentración de Pd(II) fue, respectivamente de 3×10^{-5} M, $1,2 \times 10^{-4}$ M y $2,3 \times 10^{-4}$ M. Cada uno de estos grupos consistió en series de diferente concentración de tiocianato entre $2,5 \times 10^{-4}$ M y $1,0 \times 10^{-3}$ M, variando en cada serie la concentración total de TIBPS en la fase orgánica (en el intervalo 2×10^{-4} M a 1×10^{-3} M). El pH de las disoluciones acuosas se mantuvo constante a 2,5 para evitar la hidrólisis del paladio, mientras que la fuerza iónica era 1,0 M (NaCl).

Tratamiento de los datos

El coeficiente de distribución del metal, K_d , se determinó para las diferentes series de datos como:

$$K_d = \frac{[\text{Pd(II)}]_{\text{org}}}{[\text{Pd(II)}]_{\text{aq}}} \quad (\text{II.6})$$

donde $[\text{Pd(II)}]_{\text{org}}$ y $[\text{Pd(II)}]_{\text{aq}}$ son las concentraciones totales de metal en la fase orgánica y acuosa respectivamente.

En la Figura II.19 se representa la distribución de paladio en función de la concentración total de TIBPS para tres concentraciones de Pd(II): 3,2, 12,8 y 24,8 ppm.

La Figura II.20 muestra los datos experimentales en la forma $\log K_d$ vs. concentración total de SCN⁻.

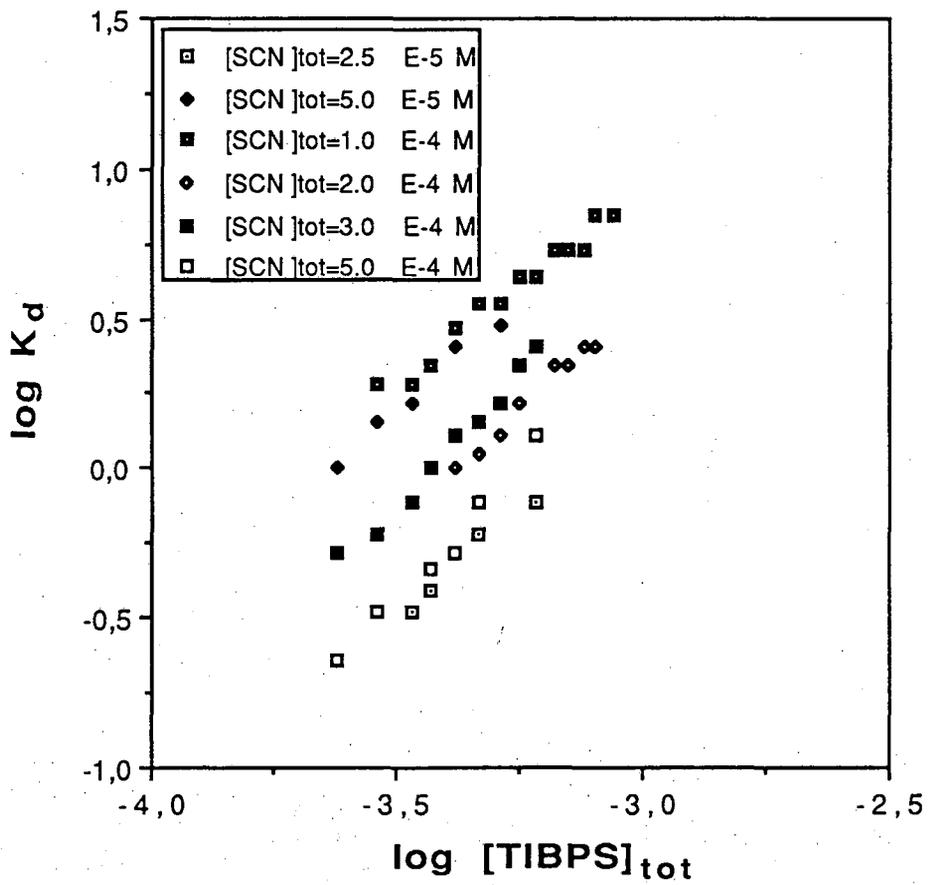


Figura II.19. Datos experimentales de distribución, $\log K_d$ vs. $\log [TIBPS]_{tot}$ para los diferentes niveles de SCN^- .

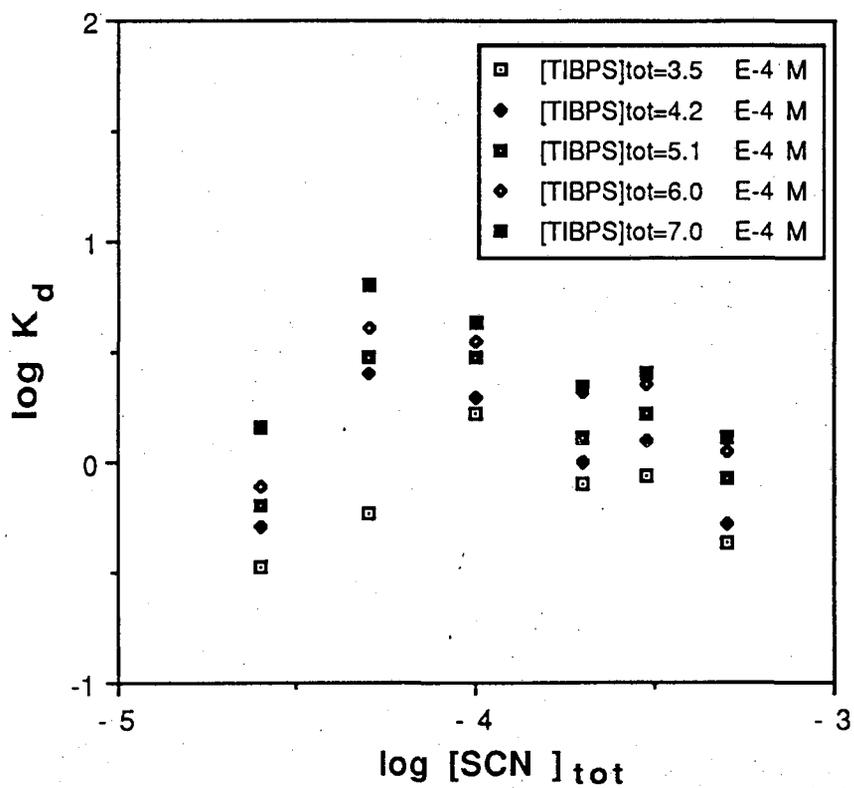


Figura II.20. Datos experimentales de distribución, $\log K_d$, en función de $\log[\text{SCN}^-]_{\text{tot}}$. $[\text{Pd(II)}]_{\text{tot}} = 3,0 \times 10^{-5}$ M. Las líneas son las curvas calculadas en base al modelo propuesto.

Teniendo en cuenta el hecho de que en nuestro caso ($[Cl^-]=1,0\text{ M}$), en ausencia de SCN^- el $Pd(II)$ está presente en la fase acuosa como el complejo $PdCl_4^{2-}$, la ecuación (II.6) puede ser expresada como:

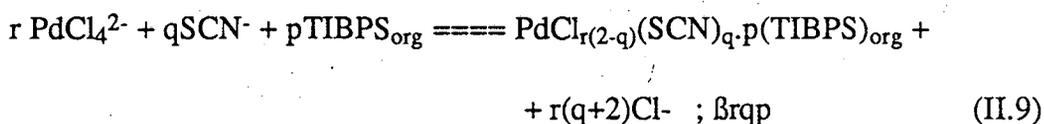
$$K_d = \frac{[Pd(II)]_{org}}{[PdCl_4^{2-}](1 + K_i[SCN^-]^i[Cl^-]^{-i})} \quad (II.7)$$

donde K_i son las constantes de equilibrio de los complejos mixtos formados según la reacción:



con $i=1,2,3,4$. Los valores de K_i se obtuvieron de la bibliografía [71SM], siendo $\log K_1=6,03$, $\log K_2=10,93$, $\log K_3=14,52$ y $\log K_4=17,55$.

De esta forma, la reacción de extracción puede ser expresada en forma general como:



donde $q=0-2$, y β_{rqp} es la constante de equilibrio.

Como podemos observar por la estequiometría de las especies metálicas en la fase orgánica, se ha asumido que el TIBPS actúa como un extractante solvatante (el coeficiente para Cl^- es $r(2-q)$).

Por otra parte no se ha considerado la distribución del reactivo extractante ya que la solubilidad de éste en agua es menor que 10^{-6} M . Esta fue determinada equilibrando disoluciones orgánicas de TIBPS en tolueno con disoluciones acuosas de HCl a diferentes concentraciones, estas últimas fueron analizadas mediante ICP (para fósforo) y HPLC, no detectándose reactivo orgánico en las fases acuosas.

Esta información ha de ser tenida en cuenta para establecer un modelo de comportamiento del sistema en presencia de pequeñas cantidades de tiocianato en la fase acuosa. En este sentido, el objetivo concreto del tratamiento de los datos supone la determinación de los valores r, q, p en la ecuación (II.9) y los valores de las constantes de equilibrio asociadas.

Con el objetivo de evaluar la composición de las especies extraídas así como sus correspondientes constantes de formación, se realizó un tratamiento numérico de los datos experimentales mediante el programa LETAGROP en su versión DISTR [71Li], el cual está basado en la minimización de una función cuadrática de errores, U , definida por:

$$U = \sum_{N_p} (\log K_{dcal} - \log K_{dexp})^2 \quad (II.10)$$

donde K_{dexp} son los valores experimentales del coeficiente de distribución y K_{dcal} son los correspondientes valores calculados por el programa mediante la resolución de las ecuaciones de balance de masas para el modelo propuesto. N_p es el número de puntos experimentales.

En nuestro caso en los modelos propuestos se incluyen las constantes de formación los complejos mixtos $Pd(II)-Cl-SCN^-$ en la fase acuosa (Eq. II.8) a partir del tetraclorocomplejo y la constante de protonación de SCN^- [82Ho] como valores constantes en todos los cálculos.

Los resultados obtenidos mediante el programa LETAGROP-DISTR para los diferentes modelos ensayados, basados en la ecuación (II.9) se recogen en la Tabla II.2.

Se consideraron también especies polinucleares de $Pd(II)$, pero éstas fueron siempre rechazadas (el valor para la constante era igual a cero).

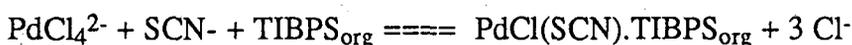
Tabla II.2. Resultados del tratamiento numérico para las especies $Pd_rCl_{r(2-q)}(SCN)_{q,p}$ TIBPS (Eq. (II.9)) obtenidos mediante el programa LETAGROP-DISTR. $N_p=89$.

Modelo	Especies r,q,p	$\log\beta_{rqp}$	σ (logD)	U
I	1,0,2	10.27MX10.51	0.76	0.45E2
II	1,1,2	14.21±0.19	0.42	0.16E2
III	1,1,1	10.83±0.20	0.42	0.17E2
IV	1,1,1	9.90MX10.55	0.42	0.15E2
	1,1,2	14.15MX14.38		
V	1,1,1	9.74±0.17	0.20	0.35E1
	1,2,1	14.79±0.09		
VI	1,1,1	9.00MX9.68	0.19	0.33E1
	1,2,1	14.82±0.08		
	2,2,2	—		
VII	1,1,1	9.70±0.20	0.20	0.34E1
	1,2,1	14.80±0.09		
	1,0,2	—		
VIII	1,1,1	9.51MX9.80	0.17	0.27E1
	1,1,2	12.76MX13.20		
	1,2,1	14.79±0.10		
IX	1,1,1	9.60MX9.90	0.18	0.28E1
	1,1,2	12.68MX13.21		
	1,2,1	14.81±0.09		
	2,2,2	—		
X	1,1,1	9.56MX9.86	0.16	0.20E1
	1,1,2	12.70MX13.17		
	1,2,1	14.73±0.23		
	1,2,2	17.17MX17.83		

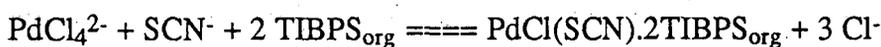
La desviación estandar $\sigma(\log K_d)$ se define como $(U/(N_p - N_k))^{1/2}$. N_k es el número de constantes a ajustar. El error en los valores de las constantes se da como $\pm 3\sigma(\log \beta_{nm})$. Cuando $\sigma(\beta) > 0,2\beta_{nm}$, se obtiene el "mejor" valor de β_{nm} y el valor máximo, Max., $\log(\beta_{nm} + 3\sigma(\beta_{nm}))$.

Hemos de destacar que los resultados obtenidos del tratamiento numérico sin tener en cuenta la formación de especies mixtas Pd(II)-Cl-SCN--TIBPS en la fase orgánica (modelo I) están lejos de los datos experimentales. Por otra parte, cuando se incluían especies mixtas, las especies Pd(II)-Cl-TIBPS fueron siempre rechazadas. Estos resultados están de acuerdo con la evidencia experimental de la existencia de especies conteniendo SCN- en la fase orgánica, como será explicado más adelante.

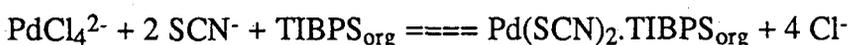
Como se puede observar en la Tabla II.2, el modelo que consiste en las especies PdCl(SCN).TIBPS, PdCl(SCN).2TIBPS, Pd(SCN)₂.TIBPS y Pd(SCN)₂.2TIBPS en la fase orgánica (modelo X) es el que explica los datos experimentales de forma más satisfactoria. Por tanto, las reacciones químicas responsables de la extracción de Pd(II) pueden ser expresadas en la forma siguiente:



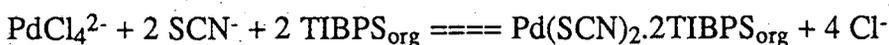
$$\log\beta_{111}=9,56 \quad (\text{II.10})$$



$$\log\beta_{112}=12,70 \quad (\text{II.11})$$



$$\log\beta_{121}=14,73 \quad (\text{II.12})$$



$$\log\beta_{122}=17,17 \quad (\text{II.13})$$

Las Figuras II.21 y II.22 muestran los diagramas de fracciones de las especies metálicas calculados según el modelo propuesto, en función de la concentración de extractante y de la concentración de SCN- en la fase acuosa respectivamente. Se puede observar que las especies orgánicas conteniendo dos moléculas de SCN- dominan en la mayor parte de las condiciones estudiadas. Por otra parte, aunque la especie Pd(SCN)₂.2TIBPS es la predominante en el intervalo de concentraciones de extractante estudiado, Pd(SCN)₂.2TIBPS adquiere importancia al aumentar la concentración de reactivo.

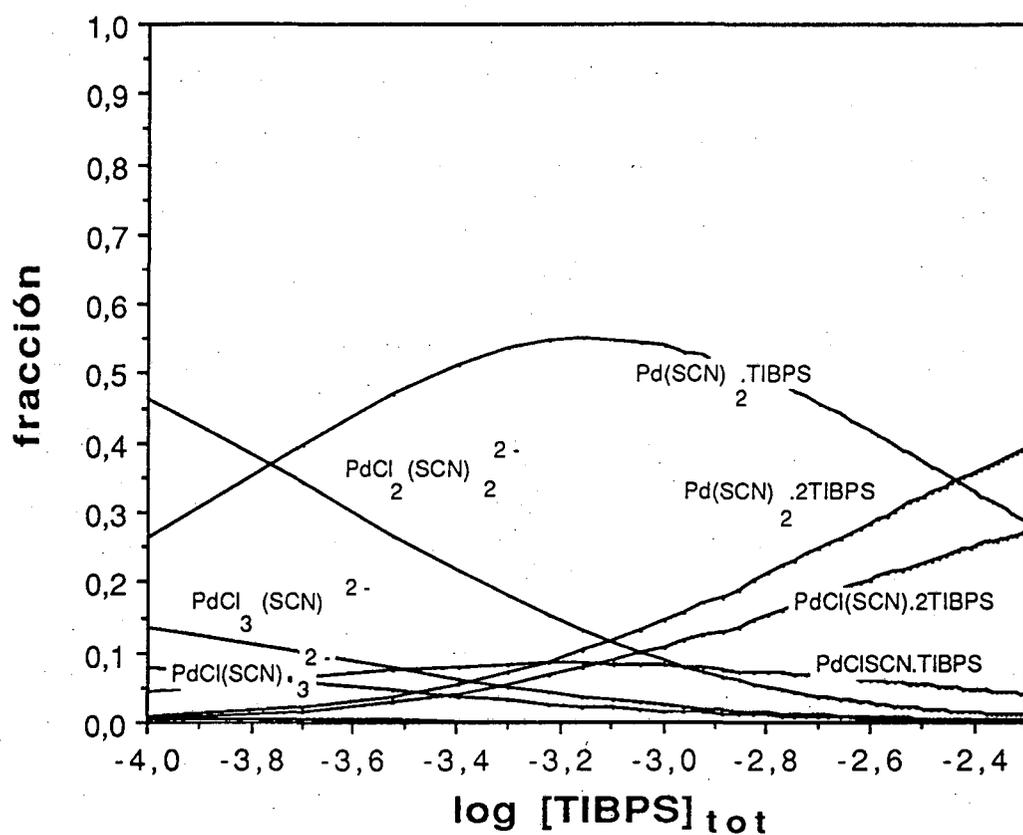


Figura II.21. Diagrama de distribución de las especies metálicas vs. $[TIBPS]_{tot}$. $[Pd(II)]_{tot}=3,0 \times 10^{-5}$ M, $[SCN^-]_{tot}=1,0 \times 10^{-4}$ M.

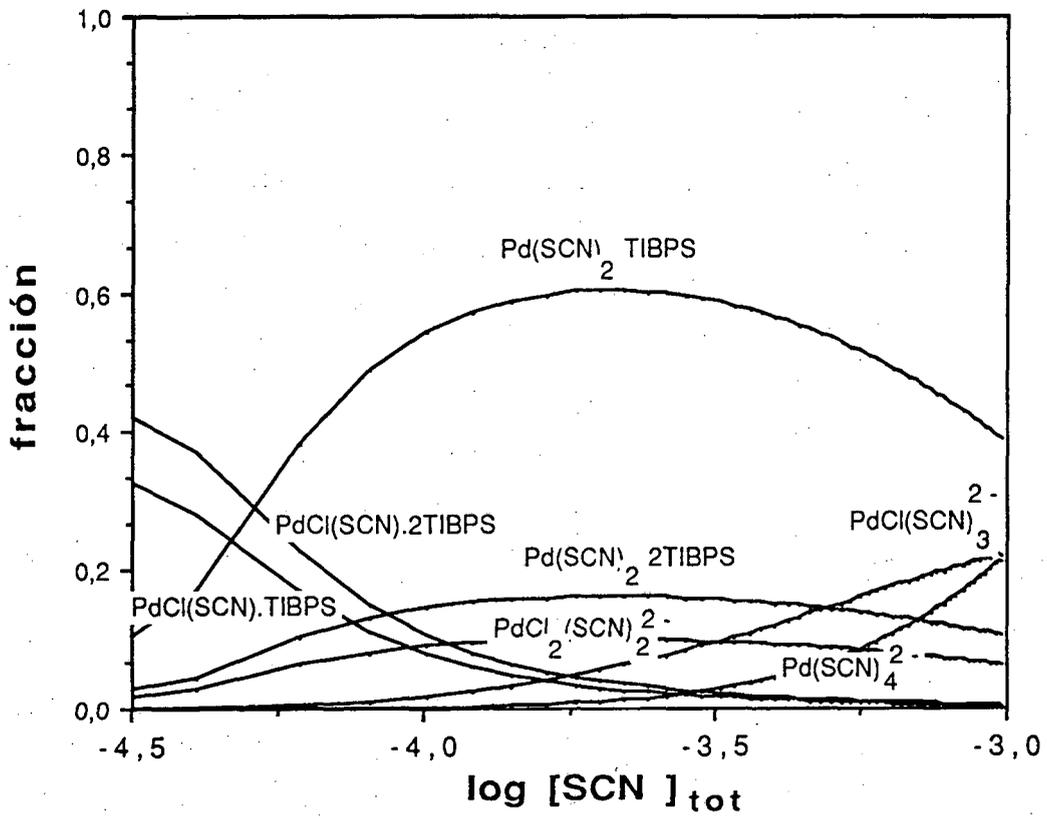


Figura II.22. Diagrama de distribución de las especies conteniendo Pd(II) vs. $[\text{SCN}]_{\text{tot}}$. $[\text{Pd}(\text{II})]_{\text{tot}} = 3,0 \times 10^{-5}$ M, $[\text{TIBPS}]_{\text{tot}} = 1,0 \times 10^{-3}$ M.



La presencia de SCN^- en las especies extraídas fue confirmada mediante espectrofotometría UV-visible e infrarroja. Para ello se realizaron unos experimentos adicionales en los que se equilibraron disoluciones orgánicas de TIBPS en tolueno con disoluciones acuosas de Pd(II) en presencia de diferentes concentraciones de SCN^- . El tiempo de agitación, en el caso en que no se añadía SCN^- fue prolongado durante una semana para asegurar que se alcanzaba el equilibrio. Los espectros UV de estas disoluciones orgánicas se muestran en la Figura II.23(a). Un examen de estos espectros sugiere que la naturaleza de las especies de Pd(II) extraídas en la fase orgánica depende de la concentración de tiocianato en la fase acuosa. Podemos observar en la figura que la adición de SCN^- a la fase acuosa produce un desplazamiento hipsocrómico del máximo de absorbancia. Este comportamiento es similar al de los complejos mixtos Pd(II)-Cl- SCN^- en disoluciones acuosas (Figura II.23(b)) [55SS, 72Ed, 73Ha].

Por otra parte, se registró el espectro IR del sólido obtenido por evaporación del disolvente en la disolución orgánica conteniendo las especies metálicas extraídas en presencia de SCN^- .

Este se muestra en la Figura II.24, donde podemos observar una banda a 2180 cm^{-1} característica de C-N stretching del tiocianato enlazado al metal.

Estas observaciones apoyan los resultados determinados mediante el análisis numérico de los datos de distribución.

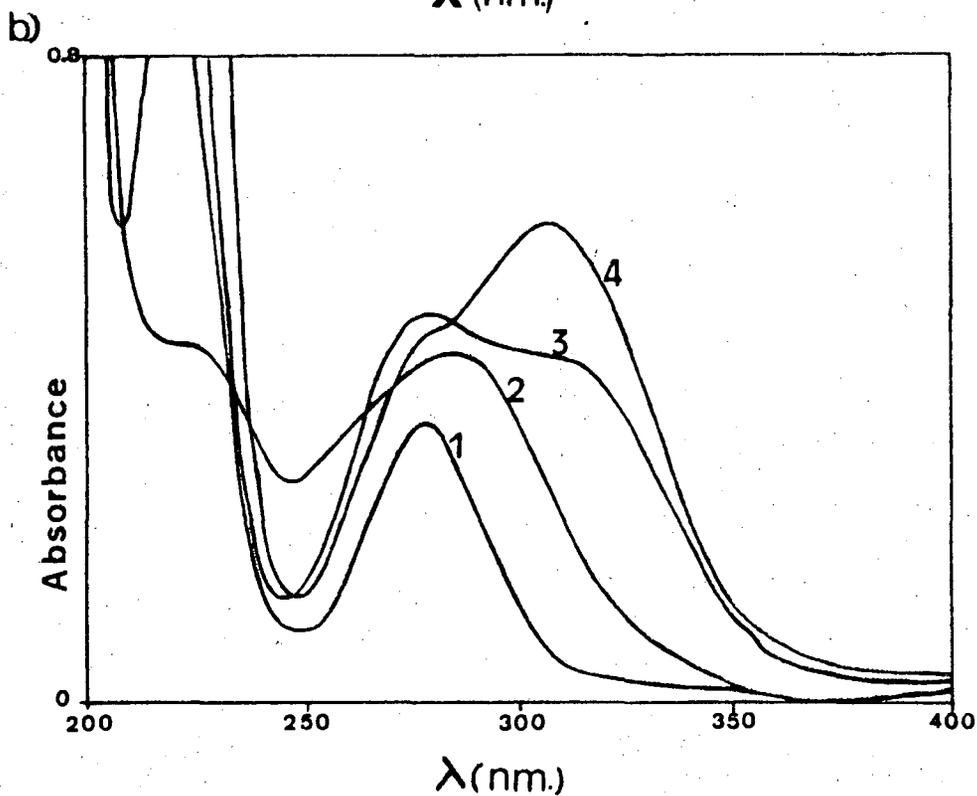
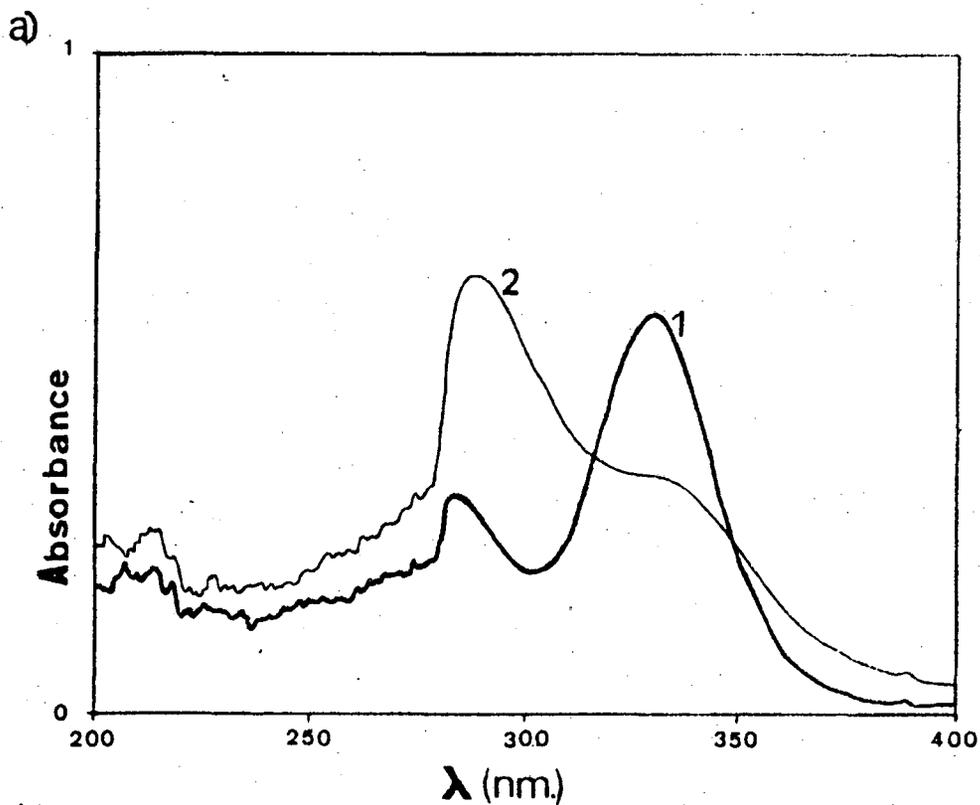


Figura II.23. (a) Espectro UV de las especies orgánicas: $[\text{Pd(II)}]_{\text{tot}}=3,0 \times 10^{-5}$ M. 1. ausencia de SCN^- en la fase acuosa, 2. $[\text{SCN}^-]_{\text{tot}}=5,0 \times 10^{-5}$ M. (b) Espectro UV de los complejos acuosos: $[\text{Pd(II)}]_{\text{tot}}=3,0 \times 10^{-5}$ M. 1. SCN^- , 2. $[\text{SCN}^-]_{\text{tot}}=5,0 \times 10^{-5}$ M, 3. $[\text{SCN}^-]=5,0 \times 10^{-4}$ M, 4. $[\text{SCN}^-]=1,0 \times 10^{-3}$ M.

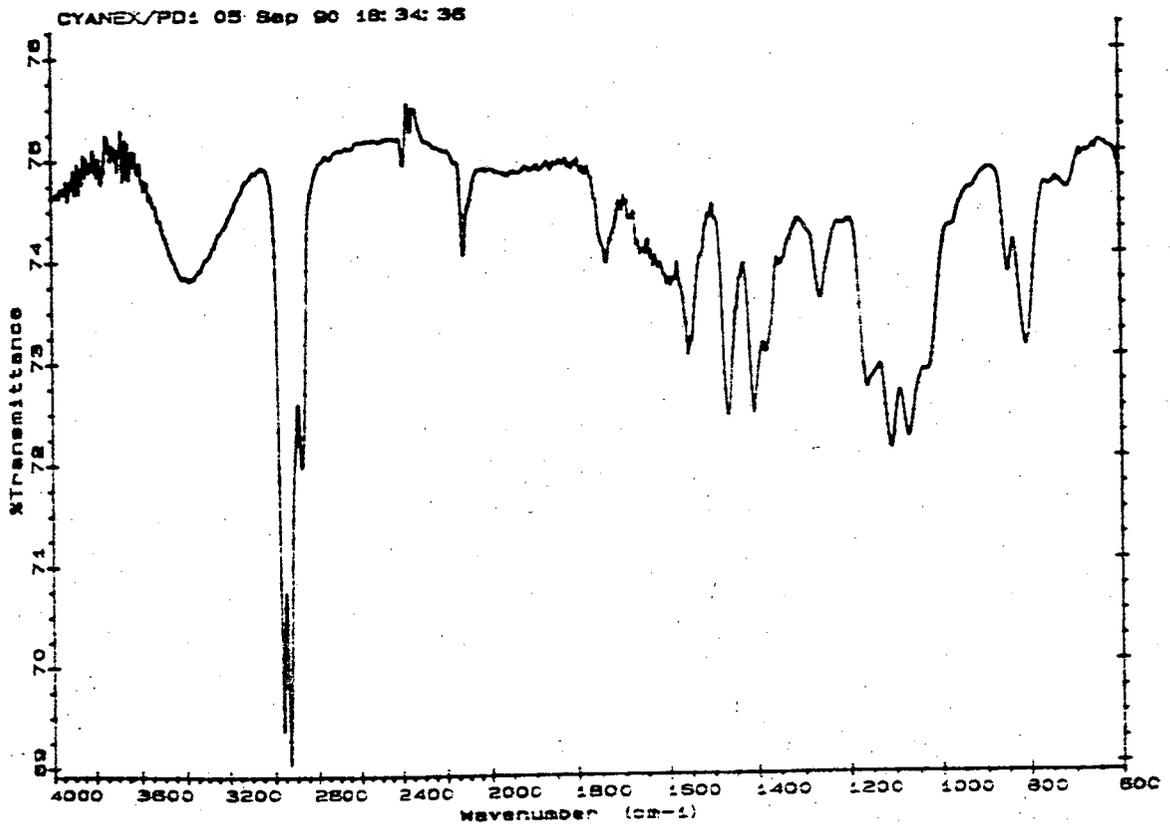


Figura II.24. Espectro IR de las especies metálicas extraídas.

Como ya se ha señalado, la extracción de Pd(II) de disoluciones clorhídricas por Cyanex 471 ha sido estudiada en ausencia de SCN⁻ [86IB, 86WB]. Mientras en el primer trabajo se explica la extracción mediante la formación de especies de composición 1:2 metal:extractante, en el segundo se incluye además un complejo dinuclear 2:2 que contribuye al proceso de extracción en tolueno. En ambos casos se asume que la extracción tiene lugar por un mecanismo de solvatación. En ninguno de los dos estudios se dan valores de las constantes de las correspondientes reacciones de extracción. En nuestro caso se atribuye también a las especies conteniendo dos moléculas de extractante la mayor contribución en la extracción, aunque no se ha determinado la existencia de especies polinucleares. Este hecho puede ser explicado por los bajos niveles de concentración de Pd(II) investigados, que está limitado por la solubilidad del Pd(II) en disoluciones acuosas conteniendo SCN⁻.

Por otra parte, otros metales son extraídos con Cyanex 471 como complejos 1:2 metal:TIBPS, entre ellos Ag(I) [88Mu] y Hg(II) [86BU].

En nuestro estudio, el efecto de SCN⁻ en la extracción de paladio de medio cloruro está relacionado con la formación de complejos mixtos PdCl_{4-i}SCN_i²⁻ en la fase acuosa, que son más reactivos que los clorocomplejos. Como resultado se obtiene un aumento en la velocidad de extracción (Fig. II.18). El comportamiento observado para las diferentes concentraciones de SCN⁻ puede ser explicado por una tendencia similar del predominio de las especies PdCl₂(SCN)₂²⁻ y PdCl(SCN)₃²⁻ en las condiciones experimentales estudiadas.

Los resultados obtenidos indican que el aumento en la velocidad de la reacción que produce la adición de tiocianato a la fase acuosa no puede ser considerado estrictamente como un efecto catalítico sino más bien un caso particular de sinergismo ya que se ha verificado la presencia de SCN⁻ en las especies extraídas. Este mismo efecto ha sido descrito para la extracción de Pd(II) por sulfuro de dioctilo en presencia de tiocianato [89CG].

II.4.3. Transporte de paladio(II) de medio cloruro en presencia de tiocianato a través de una membrana líquida soportada conteniendo Cyanex 471

El sistema PdCl_4^{2-} - SCN^- -TIBPS, caracterizado en el estudio expuesto anteriormente, ha sido aplicado en un sistema de membrana líquida soportada con el objetivo de investigar el efecto del SCN^- , en el transporte del metal. Como se ha mostrado, esta especie juega un importante papel en los equilibrios de distribución líquido-líquido y como acelerador del proceso de extracción. La información obtenida a este respecto es fundamental para hacer una aproximación más racional al estudio del sistema de membrana.

Diseño del sistema de membrana

Se realizaron una serie de experimentos preliminares para seleccionar las condiciones químicas para el sistema de membrana. En este sentido, se ensayaron en primer lugar dos agentes complejantes fuertes de Pd(II), tiocianato y tiourea, como reactivos de reextracción. Ambos compuestos mostraron un buen comportamiento y resultados muy similares. Por simplicidad se eligió el SCN^- como reextractante del metal, ya que este es el reactivo usado en la determinación de Pd(II).

En otra serie de experimentos se varió la concentración de SCN^- en la disolución receptora entre 0,1 y 0,5 M. Los resultados no mostraron un incremento significativo de la permeación del metal al aumentar la concentración de tiocianato en el rango estudiado.

En los experimentos siguientes se utilizaron por tanto disoluciones 0,1 M de SCN^- (pH=2,5) como fases de reextracción.

Se emplearon disoluciones cargadas con concentraciones de Pd(II) $3,0 \times 10^{-5}$ M y $6,0 \times 10^{-5}$ M a pH=2,5. Tanto en las disoluciones cargadas como de reextracción la concentración de Cl^- se mantenía constante a 1,0 M.

Disoluciones orgánicas de TIBPS en cumeno (entre $5,0 \times 10^{-3} \text{ M}$ y $50 \times 10^{-3} \text{ M}$) fueron empleadas como membrana líquida.

Resultados y discusión

Los datos experimentales se expresaron en forma de permeabilidad definida por la ecuación (II.4) y calculada según ha sido detallado en el apartado II.3.3.

Ha sido estudiada la influencia de los diferentes parámetros químicos así como de las condiciones hidrodinámicas del sistema sobre el proceso de permeación.

La obtención de un modelo de comportamiento del sistema de membrana ha sido abordada mediante dos aproximaciones diferentes, por un lado un diseño factorial, y por otro un modelo basado en la difusión.

Influencia de la velocidad de agitación en la disolución cargada

El efecto de la velocidad de agitación de la disolución cargada sobre la permeabilidad de Pd(II) se muestra en la Figura II.25. Como se puede observar, P es prácticamente independiente de la velocidad de agitación para valores superiores a 1000 rpm, lo que indica que se alcanza un valor límite y constante de la capa de difusión acuosa adyacente a la membrana [83CD]. Este comportamiento determina las condiciones bajo las cuales el transporte de Pd(II) se ve afectado por la variación de los parámetros químicos del sistema.

En los experimentos que siguieron la velocidad de agitación de las disoluciones cargadas se fijó a 1100 rpm, mientras que las disoluciones de reextracción fueron agitadas a 500 rpm. En este caso, no se observó variación de la permeabilidad con la velocidad de agitación de la fase receptora, por lo que la correspondiente resistencia al transporte de Pd(II) es negligible.

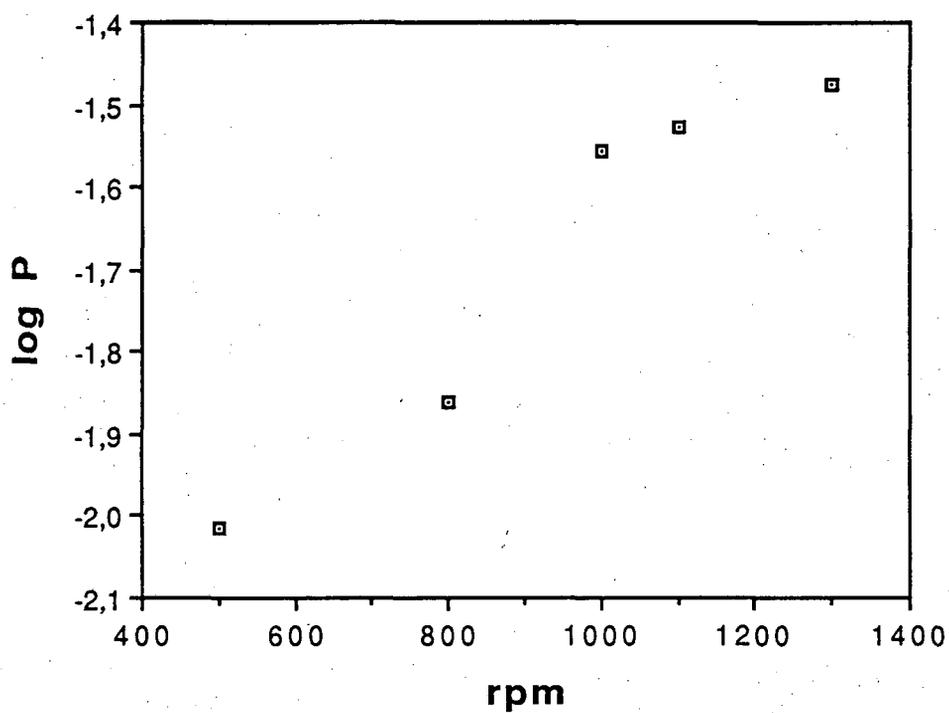


Figura II.25. Efecto de la velocidad de agitación de la disolución cargada en la permeabilidad de Pd(II).

[Pd(II)]_{tot}= 3×10^{-5} M, [SCN⁻]= $0,5 \times 10^{-4}$ M, [Cyanex 471]=0,01 M.

Diseño factorial

Con objeto de investigar el efecto de las variables químicas del sistema de membrana (concentraciones de metal, SCN^- en la disolución cargada y Cyanex 471) sobre el proceso de permeación, se realizó un estudio preliminar mediante un diseño experimental factorial 2^3 [78BH]. Los dos niveles para las tres variables seleccionadas así como los valores de los coeficientes obtenidos aplicando el algoritmo de Yates a los datos experimentales de permeabilidad se recogen en la Tabla II.3.

El análisis de estos resultados indica que las interacciones entre diferentes factores no son significativas. Por otra parte, los efectos más relevantes son los del SCN^- y Pd(II). Hemos de señalar que el efecto del aumento de la concentración de paladio es reducir la permeabilidad (el correspondiente valor del efecto medio tiene signo negativo). El efecto del tiocianato es sin embargo positivo, es decir un aumento de la concentración de esta especie en la disolución cargada produce un incremento en la permeabilidad, en el intervalo de concentraciones de SCN^- al que nos hemos restringido en este estudio previo ($5 \times 10^{-5} \text{ M} - 2 \times 10^{-4} \text{ M}$).

Tabla II.3. Efectos calculados para el diseño experimental 2^3 .

VARIABLES	NIVELES		FACTOR
	-	+	
SCN ⁻	5×10^{-5} M	2×10^{-4} M	a
Cyanex 471	1×10^{-2} M	2×10^{-2} M	b
Pd(II)	3×10^{-5} M	6×10^{-5} M	c

EXP.	P(cm/min.)	EFEECTO MEDIO	F _{exp}
(1)	0,0291	0,0496	
a	0,0760	0,0417	25,86
b	0,0633	0,0175	4,56
ab	0,1050	-0,0108	1,74
c	0,0000	-0,0376	21,23
ac	0,0581	-0,0026	0,10
bc	0,0224	-0,0141	2,96
abc	0,0425	-0,0082	

$F_{0,05,1,\infty} = 3,84$

Influencia de la concentración de SCN^- en la disolución cargada

El efecto de esta variable, que se ha mostrado muy importante en la extracción líquido-líquido de Pd(II) con Cyanex 471 tanto desde el punto de vista cinético como termodinámico, fue estudiado en un amplio rango de concentraciones, entre 5×10^{-5} M y 5×10^{-3} M, para dos concentraciones de reactivo mediador (5 y 20 mM). La concentración de Pd(II) empleada fue 3×10^{-5} M.

Los resultados obtenidos en estos experimentos se recogen en la Figura II.26. Para la concentración más elevada de Cyanex se observó la aparición de un precipitado marrón en el lado de la membrana en contacto con la disolución cargada, para concentraciones de SCN^- entre 3×10^{-4} M y 5×10^{-4} M, por lo que en esta zona no fue posible calcular un coeficiente de permeabilidad. Se puede observar asimismo que los valores de permeabilidad aumentan al aproximarse a esta zona de concentraciones de SCN^- .

Este comportamiento parece indicar que se produce una sobresaturación de la membrana líquida debido a la formación de un complejo metal-extractate de baja solubilidad, de manera similar a como hemos visto que ocurría cuando se empleaba Kelex 100 como reactivo transportador. La aparición de un sólido en la membrana había sido ya descrita en ausencia de SCN^- en la disolución cargada y para concentraciones de Pd(II) y Cyanex 471 más elevadas que las utilizadas en el presente estudio [85Wa].

La influencia del tiocianato sobre la permeabilidad puede ser relacionada con la correspondiente para el sistema de extracción líquido-líquido convencional previamente caracterizado, que suponía la presencia SCN^- en las especies metálicas extraídas. Una comparación de la Figura II.26 con la Figura II.22 en la que se representa el diagrama de distribución de las especies orgánicas, muestre cierta correlación entre la importancia de la especie $\text{Pd}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{TIBPS}$ en función de $[\text{SCN}^-]$ y la dependencia de P con la concentración de tiocianato. Por tanto es razonable asumir que este compuesto pueda ser la principal responsable de la permeación del metal en el proceso de membrana.

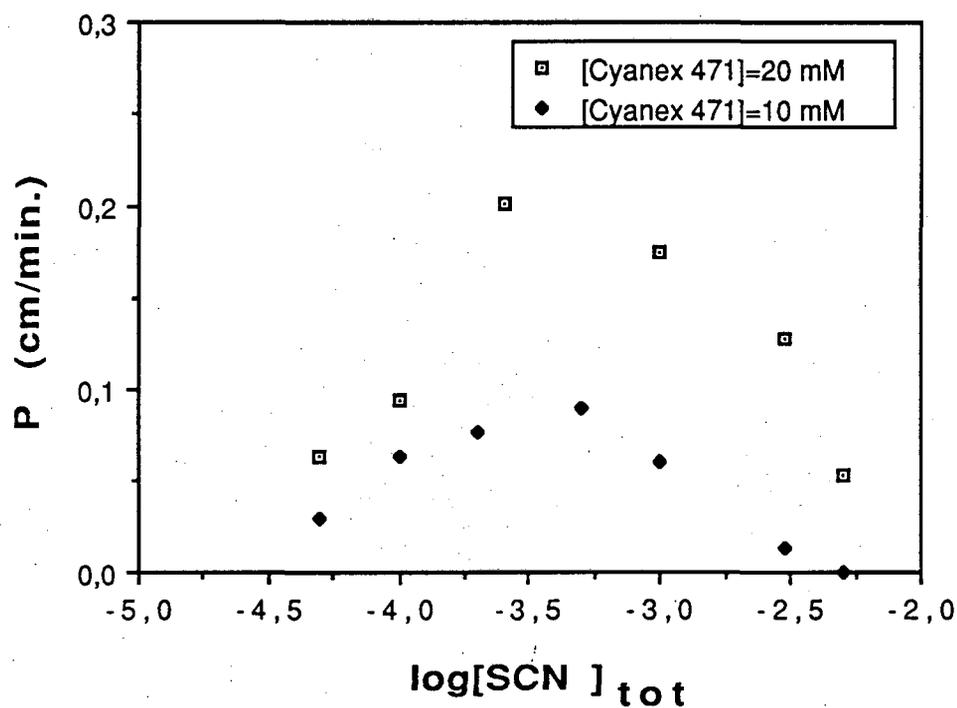


Figura II.26. Influencia de la concentración de SCN^- en la disolución cargada sobre la permeabilidad del metal. $[\text{Pd(II)}]_{\text{tot}}=3 \times 10^{-5}$ M.

Influencia de la concentración de reactivo mediador

En esta serie de experimentos se midió la permeabilidad para diferentes concentraciones de Cyanex 471 manteniendo constante la concentración de SCN^- en la disolución cargada (5×10^{-5} M). Los resultados obtenidos se representan en la Figura II.27. Se puede observar en esta gráfica como el aumento en la concentración de extractante produce un incremento en los valores de permeabilidad.

Hemos de señalar, sin embargo, la aparición de una fase sólida para concentraciones de Cyanex mayores de 30 mM. Este hecho puede ser también atribuido a la sobresaturación de la membrana mencionada anteriormente. Es decir, el aumento en la extracción de Pd(II) con la concentración del extractante es más rápido que el transporte a través de la membrana líquida, causando de esta manera el efecto observado.

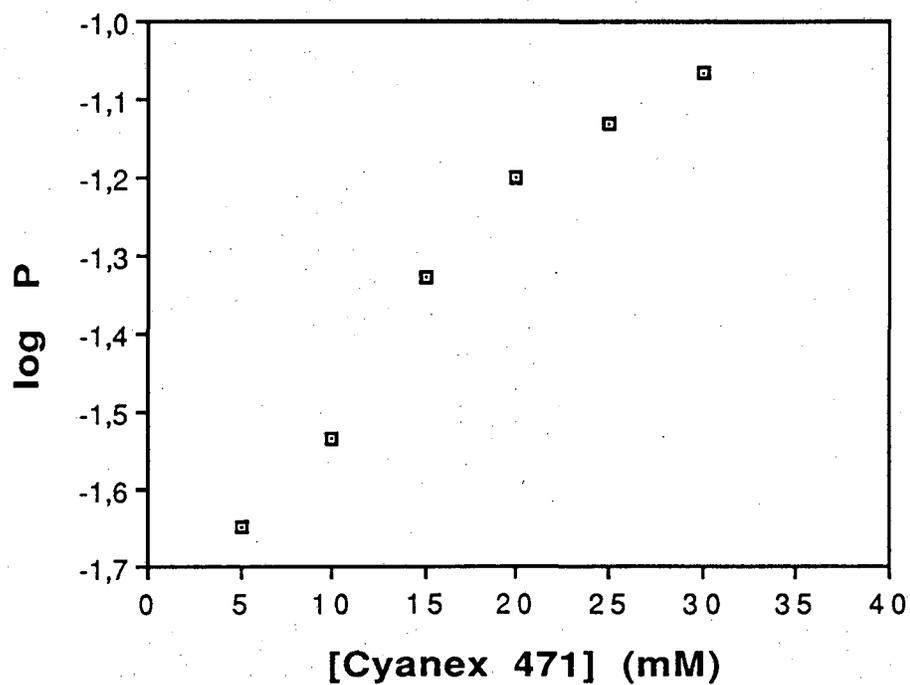


Figura II.27. Permeabilidad de paladio frente a la concentración de reactivo transportador. $[\text{Pd(II)}]_{\text{tot}}=3 \times 10^{-5}$ M. $[\text{SCN}^-]=0,5 \times 10^{-4}$ M.

Modelo del proceso

Los resultados obtenidos pueden ser interpretados en base al modelo desarrollado por Danesi [84-5Da]. En nuestro caso, las características del sistema químico, con la incorporación de SCN^- como acelerador de la reacción de extracción, hacen que podamos despreciar la resistencia de la reacción al proceso de permeación. Asumiendo una reacción rápida entre el extractante en fase orgánica y el ión metálico en la disolución cargada, la ecuación siguiente puede ser utilizada para describir el proceso de permeación:

$$P = \frac{K_d}{K_d \Delta_a + \Delta_o} \quad (\text{II.14})$$

donde

K_d : Coeficiente de distribución de Pd(II) entre la disolución cargada y la membrana líquida.

Δ_a y Δ_o son resistencias difusionales definidas por:

$$\Delta_a = \frac{d_a}{D_a}, \quad \Delta_o = \frac{d_o}{D_o}$$

d_a : Espesor de la capa de difusión acuosa adyacente a la membrana.

d_o : Espesor de la membrana.

D_a : Coeficiente de difusión de las especies metálicas en la fase acuosa.

D_o : Coeficiente de difusión de las especies de Pd(II) que permean.

Con objeto de obtener los valores de Δ_a y Δ_o , los datos representados en la Figura II.27 fueron tratados numéricamente mediante el programa BMDP [83B?]. Estos se ajustaron mediante una regresión no lineal a una función representada por la ecuación (II.14). Los valores obtenidos para los parámetros fueron los siguientes:

$$\Delta_a = 8,54 \text{ min/cm}$$

$$\Delta_o = 11446,67 \text{ min/cm}$$

A partir de Δ_o , y teniendo en cuenta el espesor de la membrana, $d_o = 1,25 \times 10^{-2}$ cm, es posible estimar el coeficiente de difusión del complejo formado entre el metal y el extractante. En nuestro caso $D_o = 1,09 \times 10^{-6}$ cm²/min.

Además, a partir del valor obtenido de Δ_a y asumiendo $D_a = 4,8 \times 10^{-4}$ cm²/cm [76Ba], se calculó el espesor de la capa de difusión acuosa, $d_a = 4,1 \times 10^{-3}$ cm.

Influencia de modificadores en la fase orgánica

Se ensayaron diferentes compuestos como modificadores de la fase orgánica con el fin de evitar la formación del precipitado, que como ha sido comentado, aparecía para determinadas condiciones químicas del sistema de membrana.

Extractantes comerciales comunes como ácido di-(2-etilhexil) fosfórico ó tributilfosfato (TBP) fueron utilizados pero su presencia no evitaba la aparición del sólido.

Cuando se empleó un 5% de dodecanol en las mismas condiciones no se observó precipitación. Sin embargo, si comparamos la permeación del metal para una concentración de Cyanex 20 mM en presencia y en ausencia de dodecanol (Figura II.28), se observa una disminución de la permeabilidad cuando se añade un 5% de dodecanol a la fase orgánica. Estos dos efectos diferentes pueden ser explicados por los cambios producidos en la disolución orgánica, por el modificador, el cual hace que aumente la polaridad del disolvente (los complejos de Pd(II) son más solubles). Estos cambios implican un aumento en la hidrofiliidad de la disolución orgánica, esto favorece las pérdidas de disolución orgánica que constituye la membrana, con la consiguiente disminución de la permeabilidad.

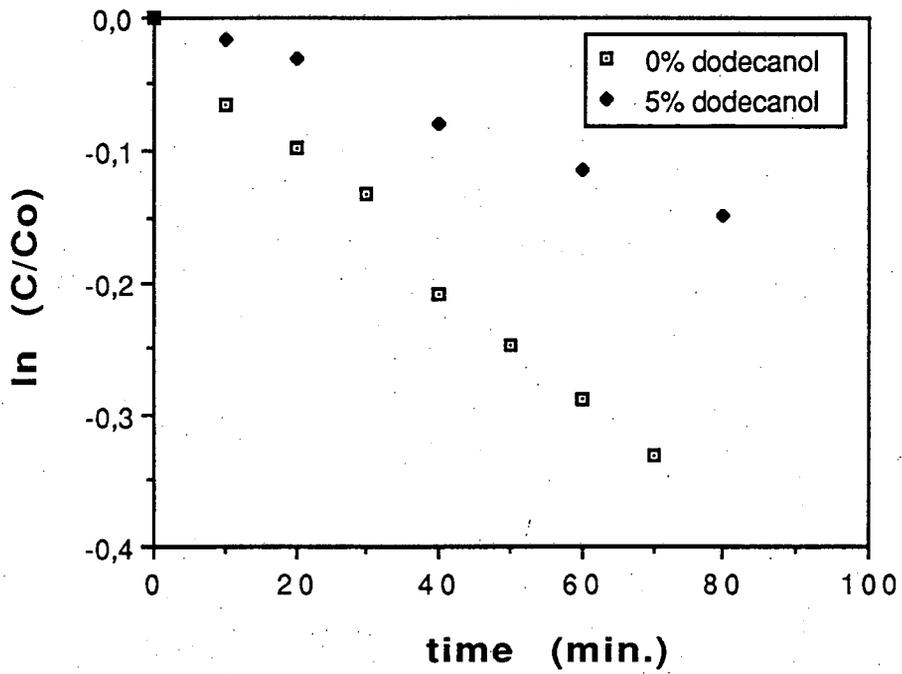


Figura II.28. Influencia del dodecanol, como modificador de la disolución orgánica, sobre la permeación del metal.

II.4.4. Separación Pd(II)-Pt(IV)

En la actualidad una importante fuente de metales del grupo del platino la constituyen los materiales de desecho dada las aplicaciones cada vez más variadas de estos elementos. La escasez y características de estos metales hacen muy interesante su recuperación de estas fuentes, entre las que destacan los cataizadores de automóviles agotados.

El sistema de membrana líquida descrito ha sido aplicado a la separación de Pd(II) de una mezcla sinética Pd(II):Pt(IV) con una relación 1:2, que es una proporción similar a la de las disoluciones de lixiviación obtenidas a partir de catalizadores de automóviles agotados [87TB].

La disolución preparada tenía la composición siguiente: [Pd(II)]=13,5 ppm, [Pt(IV)]=27 ppm, [SCN⁻]= 2×10^{-4} M, 1 M Cl⁻, pH=2,5. Periódicamente se tomaban muestras de la disolución cargada y las concentraciones de los dos metales eran determinadas mediante ICP utilizando un espectrómetro ARL 3410. La longitud de onda elegida para el análisis de paladio fue 360,995 y para Pt se usó $\lambda=214,423$ nm.

En la Figura II.29 se representan los valores de $\log(C/Co)$ vs. tiempo para ambos metales. Como se puede observar la concentración de Pt(IV) en la disolución cargada no disminuyóm mientras que el Pd(II) sí era transportado a través de la membrana.

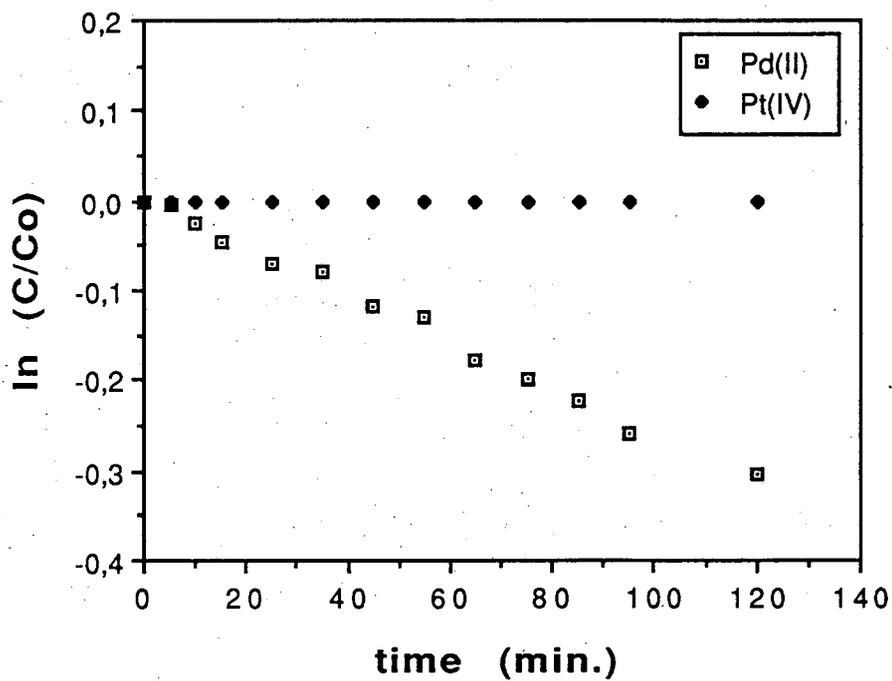


Figura II.29. Separación de Pd(II) de una mezcla sintética Pd(II)-Pt(IV).
 $[\text{Pd(II)}]_{\text{tot}}=13,5$ ppm, $[\text{Pt(IV)}]_{\text{tot}}=27$ ppm, $[\text{SCN}^-]=2 \times 10^{-4}$ M. $[\text{Cyanex 471}]=0,05$ M.

CAPITULO III

**EXTRACCION DE Au(III) DE DISOLUCIONES CLORHIDRICAS CON
CYANEX 471. EQUILIBRIOS DE DISTRIBUCION LIQUIDO-LIQUIDO
Y PROCESOS DE MEMBRANA LIQUIDA CON SOPORTE SOLIDO.**

III.1. INTRODUCCION

El oro es quizás el más bello de los elementos, conocido y apreciado desde tiempos remotos. Es un metal amarillo, blando, el más dúctil y maleable de todos los metales.

La belleza y rareza de este metal ha llevado a su uso en joyería y acuñe de monedas y como estandar para los sistemas monetarios de todo el mundo.

Debido a que es un metal blando, el oro empleado en joyería se encuentra generalmente aleado con cobre, plata, níquel, paladio o platino. El término quilate se usa para expresar su pureza, siendo 24 quilates el oro puro.

El oro se utiliza también en odontología, en cristalería y en la industria química. La elevada conductividad térmica y eléctrica de este metal determina su uso en electrónica.

El oro es el metal más noble, es el único que no es atacado por oxígeno o azufre a cualquier temperatura. Reacciona, sin embargo, a temperatura elevada con todos los halógenos. De éstos el Br_2 es el más reactivo y ataca a Au incluso a temperatura ambiente. La reacción con Cl_2 tiene un interés especial debido a su aplicación en el refinado del metal.

El oro se disuelve en disoluciones acuosas conteniendo un buen ligando para Au y un agente oxidante, siendo necesarias ambas propiedades a la vez. Así, el oro no se disuelve apreciablemente en HCl o HNO_3 , pero sí lo hace en agua regia para dar ácido tetracloroáurico. De forma similar, el oro es atacado por HCl en presencia de hipoclorito ó Fe(III) como oxidantes. La disolución del metal en medio cianuro con aire ó H_2O_2 como oxidante es otro ejemplo de este efecto.

El oro existe en disolución en los estados de oxidación +I y +III, siempre en forma de complejos, aunque los compuestos de oro son fácilmente reducibles a metal.

El estado de oxidación +III produce especies que son generalmente más estables que las del estado de oxidación +I, por ejemplo, complejos con haluros (AuCl_4^- , AuBr_4^-) y SCN^- ($\text{Au}(\text{SCN})_4^-$). Una excepción es el complejo muy estable de Au(I) con cianuro, que hace posible la oxidación del metal en uno de los procesos clásicos de lixiviación de menas conteniendo Au y Ag [76BM]:



El procesamiento de menas conteniendo oro implica casi exclusivamente el uso de agentes complejantes como cianuro o cloruro. Otro ligando menos utilizado, propuesto como alternativa es la tiourea.

Cuando, como ocurre frecuentemente en el caso de las menas sulfuradas, el oro se encuentra acompañado por un gran número de metales, la lixiviación se lleva a cabo principalmente con ácido clorhídrico [81Jo]. En estas disoluciones el metal se encuentra formando clorocomplejos de Au(III) como se puede ver en la Figura III.1 donde se muestra el diagrama de predominio de las diferentes especies de Au(III) en función del pH y de la concentración de Cl^- [76BM].

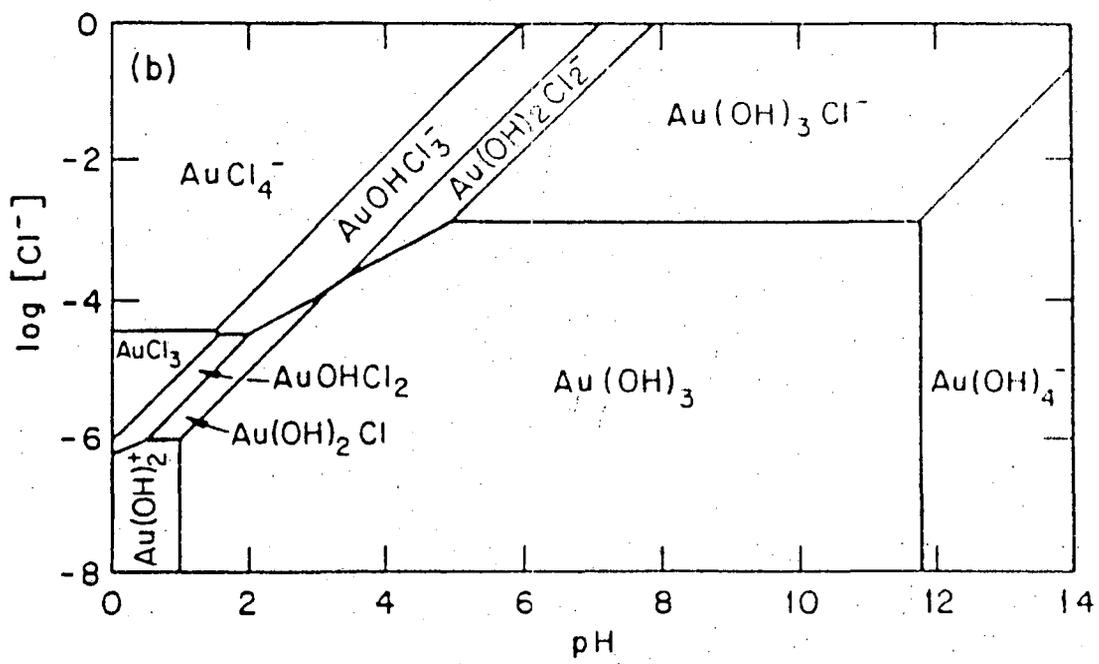


Figura III.1. Diagrama de áreas de predominio de las especies Au(III)-Cl⁻ en función del pH.

El continuo incremento en los precios del oro tiene como resultado un interés creciente en la recuperación de este metal a partir de fuentes secundarias.

Por otra parte, se hace necesario también el desarrollo de procedimientos analíticos aplicables a muestras que contienen el metal a niveles de trazas. La determinación de los metales preciosos tiene asociados dos problemas principales: las interferencias del medio de la muestra y los bajos niveles de concentración.

Las técnicas analíticas instrumentales como espectrometría de absorción atómica, espectrometría de ICP, espectrometría de fluorescencia de rayos X, análisis por activación neutrónica y los métodos electroquímicos, aunque tienen una elevada sensibilidad, no están exentos de interferencias de matriz, por lo que a menudo requieren un método de concentración previo. En este sentido, los procesos de separación juegan un papel muy importante en el tratamiento de la muestra. Generalmente los métodos de intercambio iónico y extracción líquido-líquido son usados para este propósito. Un ejemplo típico es la extracción de Au por metilisobutilcetona o diisobutilcetona como paso previo a su determinación mediante espectrometría de absorción atómica [79Ha, 86BH]. Otros disolventes como aminas de cadena larga o TBP son empleados también para la preconcentración de Au [69MK, 76DB].

Numerosos procesos de extracción líquido-líquido han sido usados con finalidad analítica para oro [57MH, 63CB, 69Be]. La mayoría de los métodos espectrofotométricos recientes se basan en la formación de pares iónicos con colorantes, generalmente ditizona, Rodamina ó azul de metileno; y su extracción posterior [86Ma, 78Sn].

Debido a la amplia variedad de aplicaciones del oro, que da lugar a muy diferentes entornos en los que se puede encontrar el metal, los métodos de recuperación son también muy diversos. Entre ellos, al igual que ocurre con los métodos de determinación, tienen un papel predominante los procesos de extracción con disolvente.

Dentro de los métodos clásicos de separación de metales nobles, el Au es precipitado a menudo por reducción a metal con Te como colector. Otros reductores comúnmente empleados son ácido oxálico y sulfato ferroso. También se han usado como reactivos reductores SnCl_2 , Zn, Mg e hidracina. Es posible precipitar trazas de oro utilizando 2-mercaptobenzimidazol y dimetilglioxima [61Be, 86Ma]. La utilización de sulfuro de amonio y PbS como colector permite recuperar cuantitativamente Au de agua de mar [].

La recuperación de Au de las disoluciones alcalinas resultantes de la lixiviación con cianuro se ha realizado tradicionalmente mediante cementación con zinc ó por adsorción sobre carbón [84MM].

Las técnicas de intercambio iónico junto con la extracción líquido- líquido se muestran como una alternativa a los procesos de recuperación tradicionales. Trazas de Au pueden ser aisladas como el clorocomplejo aniónico haciendo uso de una resina de un intercambiador iónico fuertemente básico [65MI] o mediante resinas funcionalizadas conteniendo un grupo éster del tipo XAD-7 [71FM]. Dados los objetivos del presente trabajo nos centraremos en esta introducción en los procesos de extracción líquido- líquido.

Diferentes reactivos han sido utilizados como extractantes para oro. En las referencias [76DB], [83Am] y [79RA] se pueden encontrar revisiones de los distintos procedimientos de extracción para este metal, tanto a partir de disoluciones clorhídricas como en medio cianuro.

En los esquemas de extracción clásicos el oro se separa de los metales del grupo del platino en disoluciones clorhídricas mediante la extracción en disolventes solvatantes conteniendo oxígeno, como éter diisopropílico, acetato de etilo y más comúnmente MIBK ó dibutilcarbitol [68MK].

El clorocomplejo de Au también se puede extraer con TBP en tolueno o xileno. Este compuesto fosforado así como el dibutilfosfonato (DBPP) permiten también la extracción de oro de disoluciones cianuradas [87MW].

Quizás el grupo de compuestos más ampliamente empleado en la separación con disolvente de Au son las aminas. Estos reactivos permiten extraer el metal, generalmente de disoluciones cianuradas, mediante un mecanismo de intercambio iónico, pero al igual que los intercambiadores iónicos sólidos presentan el problema de su limitada selectividad.

De esta forma, se han empleado diferentes aminas comerciales, primarias, secundarias, terciarias y sales de amonio cuaternario. Por ejemplo, la utilización de Amberlite LA-2, una amina secundaria comercial ha sido recientemente referenciada [90AH], así como la extracción mediante aminas cuaternarias comerciales (Aliquat 336, Adogen 481) [90Ri].

En relación con estos reactivos ha sido estudiado el efecto sinérgico observado al adicionar compuestos que son bases de Lewis (principalmente TBP) y que actúan modificando la basicidad de las aminas [83MM, 86MM]. En este sentido, se ha empleado también como agente sinérgico el Cyanex 471 (sulfuro de triisobutilfosfina) [89AH], que es el reactivo elegido para la extracción de Au en los trabajos objeto de esta investigación.

El efecto sinérgico del TBP ha sido investigado también en la extracción de aurocianato por lauroimidazolina [90SG].

En ambos estados de oxidación, +I y +III, el oro es un metal "clase b" o "soft" y por tanto coordina preferentemente con ligandos clasificados como bases blandas. Dentro de esta categoría se encuentran los compuestos orgánicos conteniendo N y S como átomos donadores. Los complejos de los metales nobles con sulfuros orgánicos son conocidos desde hace largo tiempo: oro, paladio y plata forman complejos extraíbles con estos reactivos [62HD, 63HA, 63ZD]. De esta forma, el Au(III) puede ser extraído de disoluciones ácidas por aminosulfuros y aminocetosulfuros a través de la formación de complejos del tipo $(AuCl_3)L$ [86AM].

El interés en el desarrollo de nuevos reactivos para la concentración y separación de los metales preciosos es continuado. Se ha estudiado la extracción de Au con diferentes macrociclos [86KO]. Se ha referenciado la separación de Au y Pd de otros metales nobles y metales base mediante 1,2,4-tiadiazol-2- nonilmercapto-5-tiol, un agente quelatante que efectúa la coordinación a través de N y S [85HS] y la utilización de un polioéter (1,12-di-2-tienil-2,5,8,11-tetratridecano) [90LC].

Otros compuestos como amidas N-sustituidas derivadas del ácido α -picolínico [86ZP] y dietilditiocarbamato (DDC) [77CC, 81LT] también han sido investigados como extractantes para oro en medio cloruro, habiéndose determinado la estequiometría de los compuestos formados con este último reactivo (1:1 y 1:2) y las respectivas constantes de formación.

Se ha estudiado el efecto estructural de diferentes sulfuros de dialquilo y diarilo en la extracción de Au [88YM], así como la extracción con sulfuro de dioctilo (DOS) [78Mo, 88YM].

Por otra parte, teniendo en cuenta los bajos niveles de concentración de Au en las disoluciones a tratar, los procesos de membrana líquida se muestran como una alternativa interesante a las técnicas convencionales de extracción con disolvente. Se ha descrito en la bibliografía la aplicación de diferentes tipos de membranas líquidas a la separación de oro.

Por ejemplo, se han utilizado macrociclos (K^+ -diciclohexano-18-corona-6) como mediadores en una membrana líquida tensioactiva para la extracción de bromocomplejos de Au(III) [87IC] y también en una membrana líquida soportada. En este último caso, se trata de la extracción del complejo $Au(CN)_2^-$ con Kriptofix 22DD [86TB].

Derivados de polioxietileno y dibutilcarbitol en cloroformo han sido empleados para el transporte de $AuCl_4^-$ a través de una membrana líquida de volumen [83BE].

Los estudios que se presentan en este Capítulo se refieren a la extracción de Au(III) de disoluciones clorhídricas empleando como reactivo extractante sulfuro de triisobutilfosfina, TIPBS (Cyanex 471).

Las características de Cyanex 471 ya han sido descritas en el capítulo anterior donde se recogen los trabajos sobre la extracción de Pd(II) con este mismo compuesto. Para Au(III), el carácter lábil del clorocomplejo da como resultado una cinética rápida de la reacción de intercambio de ligando, por lo que el proceso en este caso no precisa de aceleración química, contrariamente a lo que sucedía en el caso anterior del Pd(II).

Los trabajos que se presentan suponen una sistematización del estudio sobre diseño y desarrollo de sistemas de membrana líquida.

De esta forma, se ha realizado por una parte el estudio de los equilibrios de distribución líquido-líquido que tiene como objetivo la obtención de datos termodinámicos sobre la especiación del sistema, como etapa previa necesaria para el diseño apropiado del sistema de membrana líquida.

Por otra parte, los estudios de estos sistemas de membrana líquida, además de contemplar la influencia de los parámetros químicos e hidrodinámicos, están dirigidos a comparar diferentes tipos de soportes sólidos en cuanto a su naturaleza química y física (espesor, tamaño de poro), así como dos diferentes geometrías: laminar y "hollow fiber".

Por último, se ha estudiado la separación de Au(III) y Pd(II) en disoluciones clorhídricas con Cyanex 471 a partir de los resultados obtenidos en sistemas de membrana líquida para cada metal por separado.

III.2. EXPERIMENTAL

III.2.1. Reactivos y disoluciones

Cloruro de sodio, Panreac, p.a.. Se purificó como se describe en la referencia [59SL]. Se preparó una disolución stock que fue estandarizada por pesada del residuo resultante de la evaporación a sequedad de alícuotas de la misma.

Acido clorhídrico, Panreac, p.a.. Se empleó sin purificación previa.

Acido tetracloroáurico, HAuCl_4 , Johnson Mathey, 49,9% riqueza. Se preparó una disolución stock disolviendo el sólido en HCl 1,0 M. El contenido en oro fue determinado mediante valoración con $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ [78Vo]. A partir de la disolución stock se prepararon por dilución las diferentes disoluciones de Au(III) empleadas. En los casos en los que se varió el pH, se adicionaba un volumen determinado de disolución de NaCl de forma que la concentración total de Cl^- se mantenía a 1,0 M.

Tolueno, Panreac q.p., el disolvente orgánico empleado en los estudios de especiación del sistema Au(III)-Cyanex 471, se utilizó después de lavado sucesivamente con NaOH 0,5 M, agua bidestilada, HCl 0,5 M y agua bidestilada; al igual que el cumeno (isopropilbenceno), Carlo Erba p.s., que fue el disolvente orgánico elegido para los experimentos de membrana líquida soportada.

Sulfuro de triisobutilfosfina (TIPBS) fue obtenido a partir del reactivo comercial Cyanex 471 (cedido por American Cyanamid Co.) mediante recristalización en medio etanol-agua [86IB].

Tiocianato de sodio, Panreac p.a.. Se preparó una disolución stock que fue estandarizada por valoración con una disolución de AgNO_3 utilizando sulfato amónico ferroso como indicador, según se detalla en la referencia [78Vo]. A partir de ésta se obtuvieron disoluciones entre 0,1 M y 1,0 M, a fuerza iónica total 1,0 M (Cl^-), que se emplearon como disoluciones de reextracción.

Disoluciones de tiourea y tiosulfato de sodio, Panreac p.a., a fuerza iónica 1,0 M (Cl⁻) fueron ensayadas como fase receptora en el sistema de membrana líquida laminar.

Soportes sólidos empleados:

- *Celgard 2500* (Celanese Plastic), soporte laminar de polipropileno, 45% de porosidad, 2,5 μ m de espesor, 0,04 μ m de tamaño de poro.
- *Accurel*, soporte laminar de polipropileno, 50% de porosidad, 48 μ m de espesor, 0,1 μ m de tamaño de poro.
- *Millipore GVHP*, soporte laminar tipo teflón (polidifluoroetileno), 75% de porosidad, 125 μ m de espesor, 0,2 μ m de tamaño de poro.
- *Accurel R-52*, fibra capilar hueca ("hollow fiber") de polipropileno, DE/DI 1,2/1,8, 75% de porosidad, 0,2 μ m de tamaño de poro.

III.2.2. Aparatos

La determinación de la concentración de Au(III) de las diferentes disoluciones acuosas se realizó mediante espectrometría de absorción atómica, con un instrumento PERKIN ELMER 603 en los estudios de distribución líquido-líquido y con un modelo VARIAN AA- 1275 en el trabajo sobre membranas líquidas en configuración "hollow fiber".

El análisis de los metales en el estudio de la separación Au(III)- Pd(II) se llevó a cabo empleando un espectrómetro de emisión en plasma de acoplamiento inductivo (ICP) ARL modelo 3410 (minitorch).

Un agitador rotatorio Labinco fue empleado en los experimentos de distribución líquido-líquido.

Para las medidas de pH se utilizó un electrodo combinado Ingold ref. 104023311 conectado a un potenciómetro CRISON Digilab 517.

En los estudios de membrana líquida con soporte laminar se controlaron las velocidades de agitación de las disoluciones acuosas cargada y de reextracción con un tacómetro modelo IKA-TRON DZM1.

Una bomba peristáltica de cuatro canales GILSON Miniplus 2 se utilizó en el sistema de membrana líquida de geometría tubular ("hollow fiber").

III.2.3. Procedimiento

En los estudios sobre el sistema de extracción líquido-líquido, las medidas de distribución de Au(III) entre las dos fases se realizaron previo contacto de volúmenes iguales de la fase acuosa y fase orgánica (10 ml) en tubos de vidrio, que una vez tapados se agitaron durante 30 minutos, tiempo suficiente para que el sistema alcanzara el equilibrio y que fue determinado en un experimento preliminar.

Posteriormente, con objeto de conseguir una completa separación de las fases, se cetrifugaban durante unos 10 minutos a 2500 rpm.

La distribución del metal se determinó analizando la fase acuosa mediante espectrometría de absorción atómica. La concentración de equilibrio de Au(III) en la fase orgánica se calculó como la diferencia entre la concentración inicial de oro en la fase acuosa y la de equilibrio. Para verificar el balance de masas, en algunos experimentos, se determinó directamente, o mediante reextracción a un medio acuoso, la concentración del metal en la fase orgánica.

En lo que se refiere a los sistemas de membrana líquida soportada, fueron estudiados haciendo uso de dos diferentes geometrías de los soportes sólidos: laminar y "hollow fiber".

Para preparar la membrana líquida laminar se impregnaba el soporte sólido sumergiendo éste en la disolución orgánica del extractante.

En este caso se empleó una célula con dos compartimentos provista de una ventana circular, idéntica a la utilizada en el estudio del sistema Pd(II)-SCN⁻-Cyanex 471 (ver Fig II.2). El área de membrana empleada a lo largo del estudio experimental fue de 12,57 cm².

En una serie de experimentos se varió la velocidad de agitación de la disolución cargada entre 700 y 1300 rpm, mientras que la agitación de la disolución de reextracción se mantuvo constante a 700 rpm.

Cuando se utilizaron soportes sólidos capilares "hollow fiber", éstos se impregnaban haciendo recircular la fase orgánica por el interior del capilar y posteriormente agua bidestilada para eliminar el exceso de disolución. El proceso de extracción se llevó a cabo en forma continua, reciclando la disolución cargada. El esquema experimental se muestra en la Figura III.2. Las soluciones acuosas cargada y receptora se encuentran en dos recipientes separados y agitados. El "hollow fiber" impregnado con la disolución orgánica del extractante está sumergido en la disolución de reextracción, mientras que la disolución cargada se hacía circular por el interior de la fibra hueca impulsada por la bomba peristáltica.

En ambos sistemas de membrana líquida se extraían muestras de 1 ml de la disolución cargada a intervalos de tiempo determinados, que eran analizadas, según se ha descrito en el apartado anterior, para determinar el contenido en oro. Asimismo se controlaba periódicamente la concentración del metal en la disolución receptora.

Todos los experimentos fueron realizados a temperatura controlada de 25 ± 1 C.

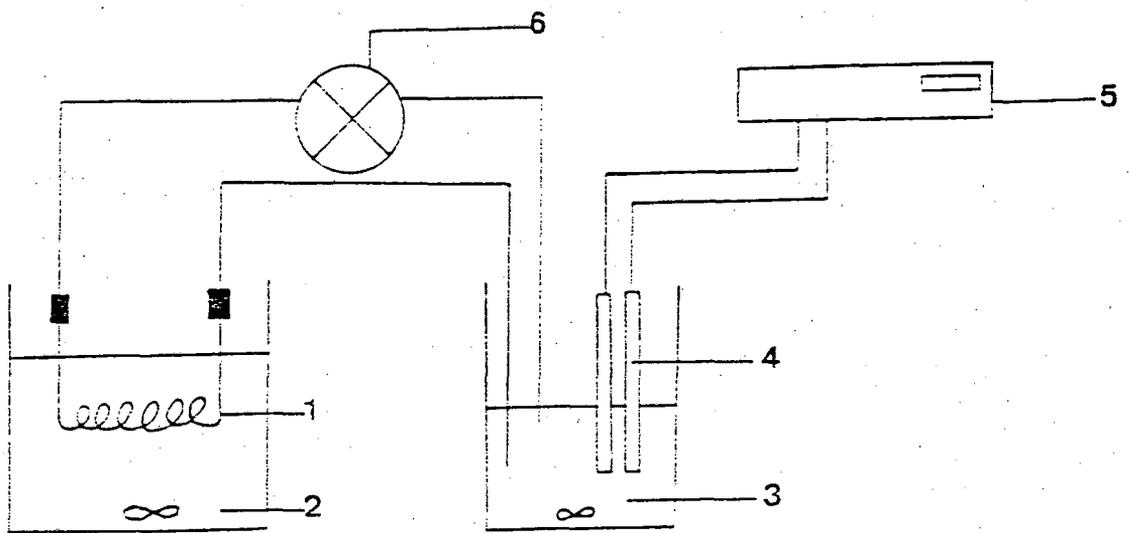


Figura III.2. Esquema experimental del sistema de membrana en configuración "hollow fiber".

1. fibra tubular, 2. disolución receptora, 3. disolución cargada, 4. sistema electródico, 5. potenciómetro, 6. bomba peristáltica.

III.3. RESULTADOS

III.3.1. Extracción de Au(III) en medio clorhídrico con sulfuro de triisobutilfosfina (TIBPS) disuelto en tolueno

La caracterización de los procesos de distribución líquido-líquido de Au(III) se concretó en la determinación de las especies responsables de la extracción de Au(III) con TIBPS en tolueno y sus correspondientes constantes de formación. Con este objetivo se realizaron de forma sistemática series de experimentos en los que se estudió la distribución del metal en función de la concentración de extractante en la fase orgánica, para diferentes concentraciones iniciales de Au(III) en la fase acuosa.

Se emplearon concentraciones de TIBPS en el rango 5×10^{-5} M - 3×10^{-4} M. La concentración inicial de Au(III) en las fases acuosas se varió entre 5 y 60 ppm, manteniendo la concentración de HCl igual a 1,0 M.

Los datos de distribución de Au(III) obtenidos siguiendo el procedimiento descrito anteriormente se expresaron en forma de coeficiente de distribución, K_d , definido como:

$$K_d = \frac{[\text{Au(III)}]_{\text{org}}}{[\text{Au(III)}]_{\text{aq}}} \quad (\text{III.1})$$

donde $[\text{Au(III)}]_{\text{org}}$ y $[\text{Au(III)}]_{\text{aq}}$ se refieren a las concentraciones totales de metal en la fase orgánica y acuosa respectivamente.

De esta manera, los datos experimentales que se recogen en la Figura III.3 tienen la forma $\log K_d$ frente al logaritmo de la concentración total de extractante para las diferentes concentraciones iniciales de oro en la fase acuosa.

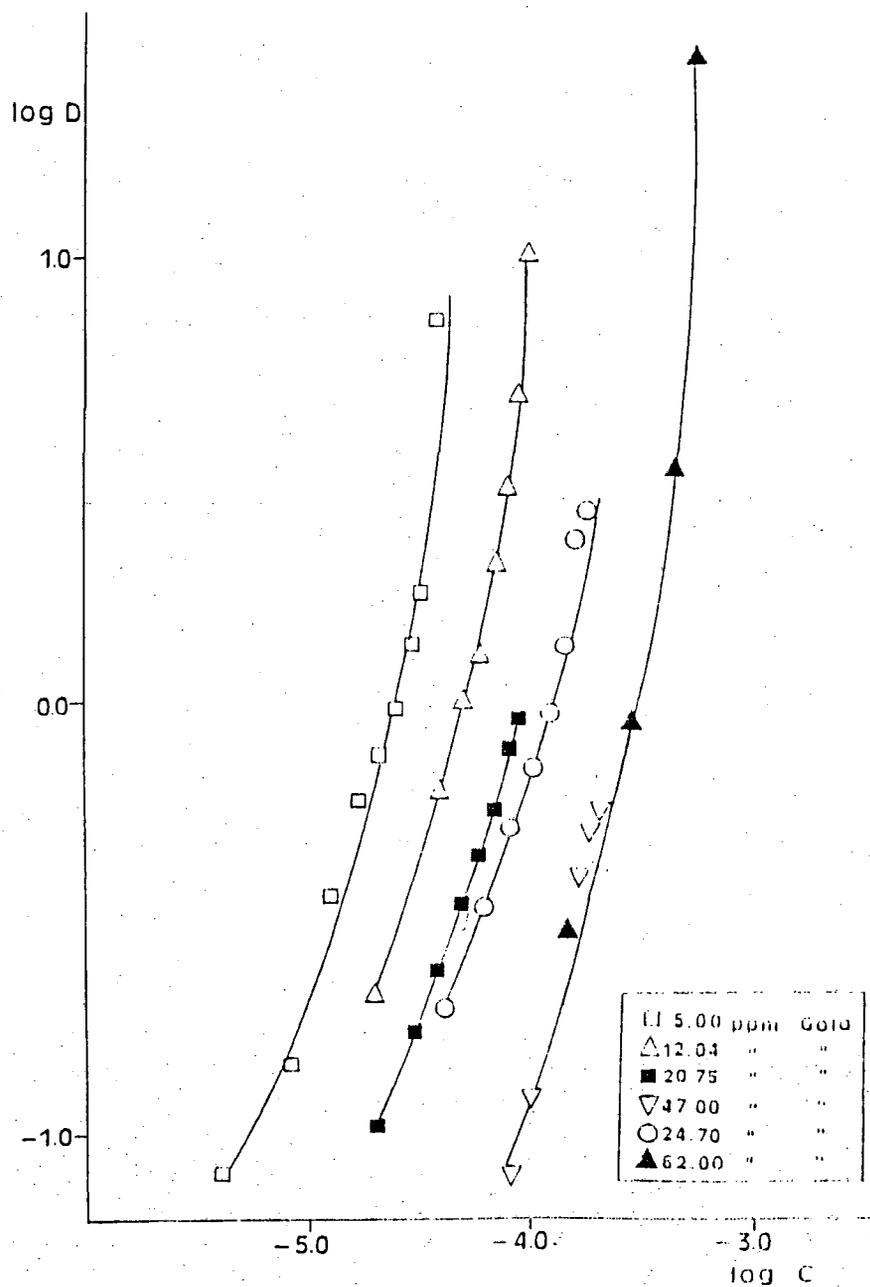


Figura III.3. Variación de $\log K_d$ en función del logaritmo de la concentración total de extractante para las diferentes concentraciones de metal.

Por otra parte, se investigó la influencia del pH en el proceso de extracción, para lo cual se realizaron series de experimentos a diferentes concentraciones de HCl entre 2×10^{-4} M y 1,0 M, para una concentración de Au(III) de 20,7 ppm. En la Figura III.4 los datos obtenidos se representan como $\log K_d$ frente a $\log [\text{TIBPS}]_{\text{tot}}$, donde se puede observar que no existe dependencia de la extracción con el pH.

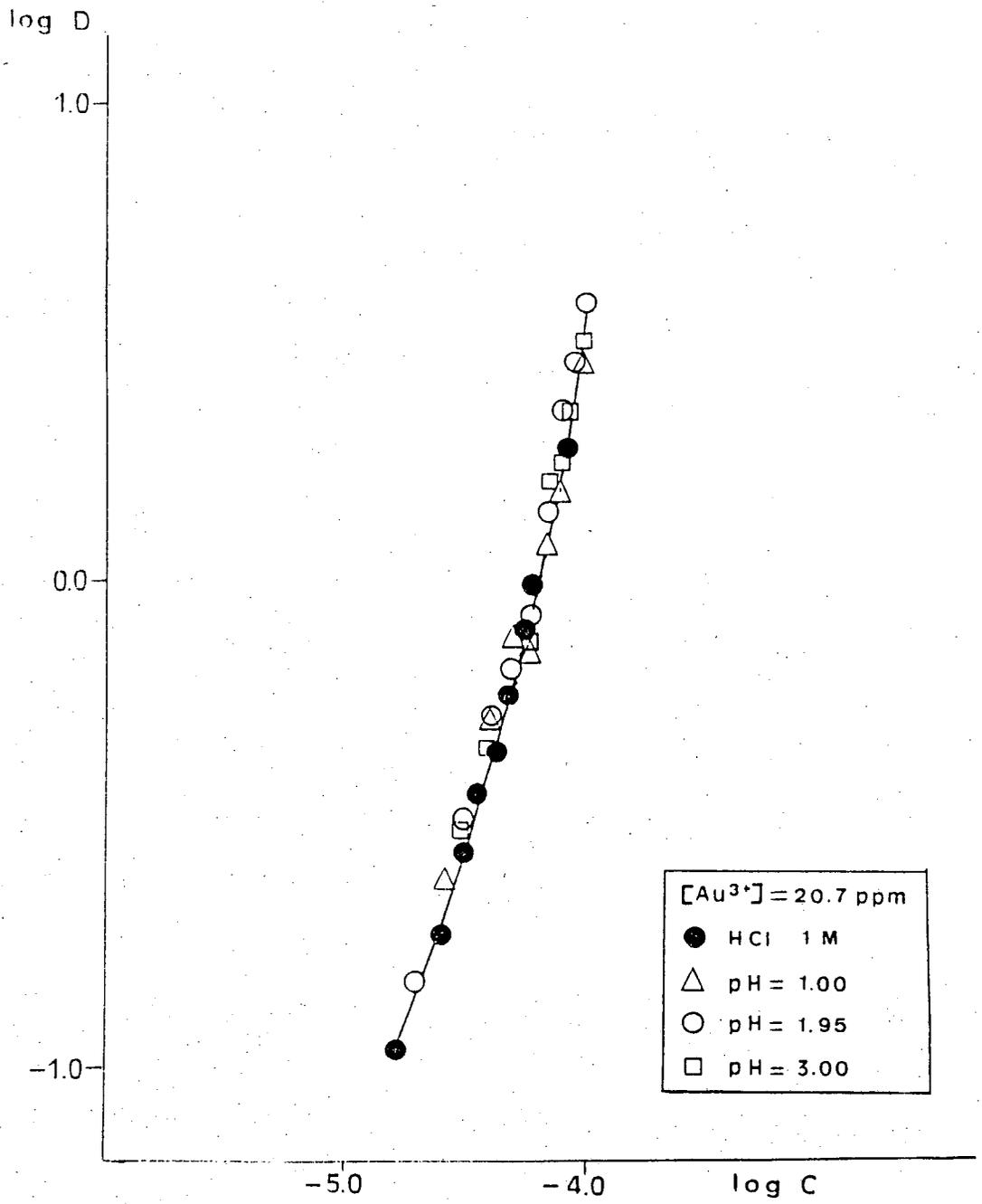
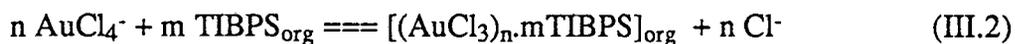


Figura III.4. Efecto del pH en la distribución de Au(III) en tolueno con TIBPS.

Para nuestro sistema, la extracción de Au(III) de medio clorhídrico con sulfuro de triisobutilfosfina puede ser representada mediante la reacción general:



donde se ha asumido que el TIBPS se comporta como un extractante solvatante neutro.

Considerando un comportamiento ideal en la fase orgánica y asumiendo que los coeficientes de actividad en la fase acuosa permanecen constantes, la constante de equilibrio de la reacción (III.2) se puede expresar por:

$$\beta_{nm} = \frac{[(\text{AuCl}_3)_n \cdot m \text{ TIBPS}]_{\text{org}} [\text{Cl}^-]^n}{[\text{AuCl}_4^-]^n [\text{TIBPS}]_{\text{org}}^m} \quad (\text{III.3})$$

El objetivo concreto del tratamiento de los datos supone por tanto la determinación de n y m en la Eq. (III.2) y los valores de las constantes de equilibrio asociadas.

La representación gráfica de los datos experimentales en la forma en que se muestra en la Figura III.3 es habitualmente utilizada para obtener una primera orientación sobre la posible relación estequiométrica metal:extractante. En nuestro caso, la pendiente de las rectas obtenidas considerando los primeros puntos de cada serie se aproxima a la unidad, lo que indicaría una relación Au(III):TIBPS 1:1; mientras que este valor de la pendiente aumenta para las concentraciones más elevadas de extractante.

Esta aproximación gráfica está lejos de ser rigurosa ya que en la figura no se representa el logaritmo de la concentración de extractante en el equilibrio sino la concentración total, en nuestro caso además estos valores son muy bajos y del mismo orden que los del metal. Sin embargo, puede ser útil en cierta medida como punto de partida para un cálculo más riguroso de los coeficientes estequiométricos m y n .

Con este fin los datos de distribución fueron tratados utilizando el programa LETAGROP-DISTR [71Li], cuyo fundamento ha sido ya brevemente comentado en el capítulo anterior.

Diferentes valores de m y n han sido incluidos en los distintos modelos que se ensayaron. En este sentido, se tomó como base el modelo con $n=m=1$ sugerido en la aproximación gráfica inicial. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla III.1. Es interesante señalar que las especies polinucleares ($n>1$) fueron siempre rechazadas en los cálculos realizados.

Tabla III.1. Resultados obtenidos mediante el programa LETAGROP-DISTR para las especies $\text{Au(III)}_n\text{.mTIBPS}$. $N_p=42$.

MODELO	U	$\sigma(\log K_d)$	$\log \beta_{nm}$	
AuCl ₃ .TIBPS + (AuCl ₃) ₂ .TIBPS + AuCl ₃ .2TIBPS + (AuCl ₃) ₂ .2TIBPS	0,53	0,099	5,38Max5,66 12,72±0,079	rechazada rechazada
AuCl ₃ .TIBPS + AuCl ₃ .2TIBPS + AuCl ₃ .3TIBPS + (AuCl ₃) ₂ .TIBPS	0,18	0,067	5,27Max5,54 12,57Max13,02	rechazada rechazada
AuCl ₃ .TIBPS + AuCl ₃ .2TIBPS	0,067	0,042	5,24Max5,49 12,49Max12,88	

La desviación estandar $\sigma(\log K_d)$ se define como $(U/(N_p - N_k))^{1/2}$. N_k es el número de constantes a ajustar. El error en los valores de las constantes se da como $\pm 3\sigma(\log \beta_{nm})$. Cuando $\sigma(\beta) > 0,2\beta_{nm}$, se obtiene el "mejor" valor de β_{nm} y el valor máximo, Max., $\log(\beta_{nm} + 3\sigma(\beta_{nm}))$.

El mejor ajuste a los datos experimentales se consigue con el modelo que contempla las siguientes reacciones con sus correspondientes constantes de formación (siempre condicionales al medio iónico empleado, 1 M Cl⁻):



La predominancia de las especies conteniendo Au(III) se muestra en la Figura III.5 en función de la concentración de extractante. Como se puede ver en la gráfica, la especie que contiene dos moléculas de TIBPS es prácticamente la única existente a concentraciones de reactivo superiores a 1 mM.

Por otra parte, a partir los valores obtenidos para las constantes de formación de las especies presentes en la fase orgánica, se han calculado los valores teóricos del coeficiente de distribución para concentraciones elevadas de extractante, que pueden ser de utilidad cara al diseño de aplicaciones. Estos se representan en la Figura III.6 en función de la concentración total de extractante.

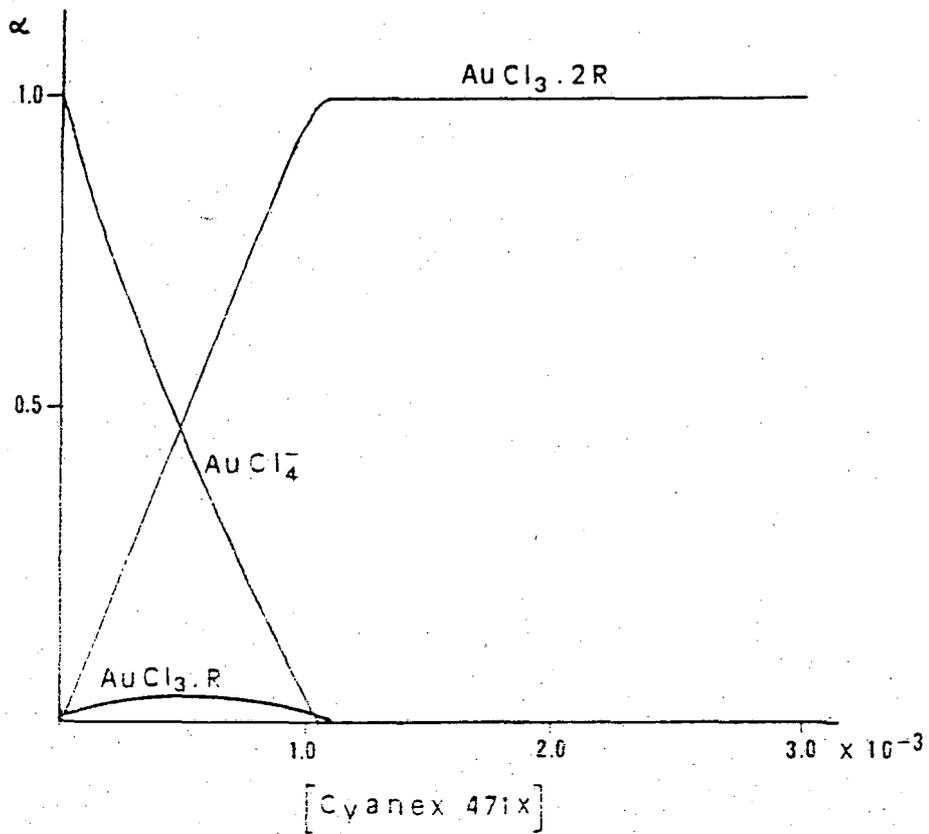


Figura III.5. Variación de la fracción de las especies conteniendo Au(III) en función de la concentración total de TIBPS. $[\text{Au(III)}]_{\text{tot}} = 20,7$ ppm.

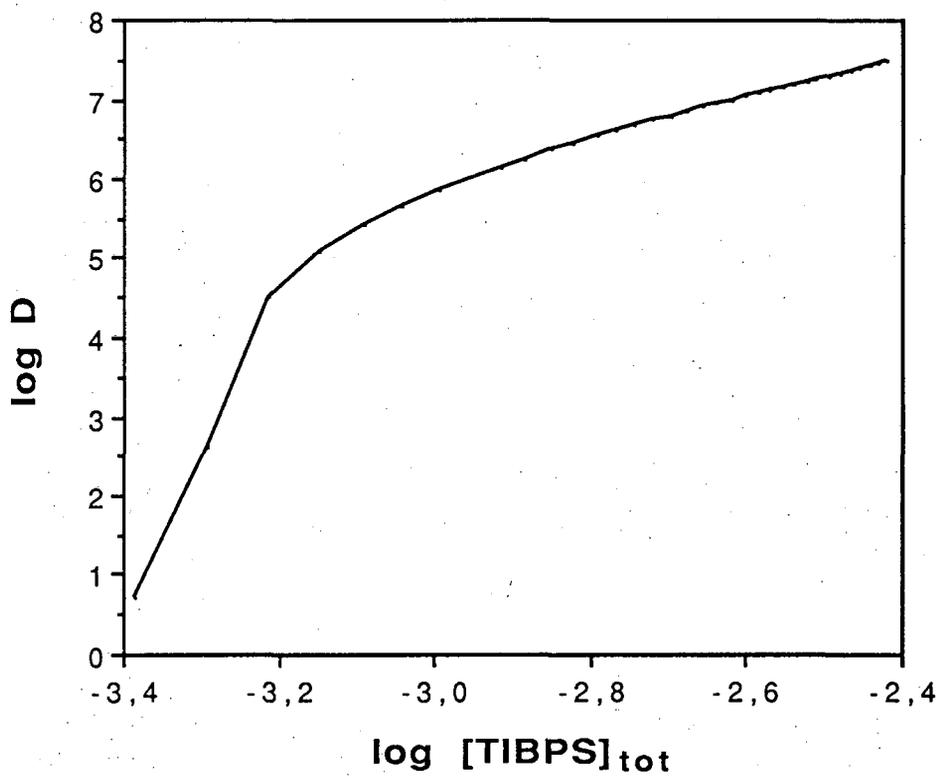


Figura III.6. Valores teóricos del coeficiente de distribución frente a $\log[\text{TIBPS}]_{\text{tot}}$. $[\text{Au(III)}]_{\text{tot}}=2.5 \times 10^{-4}$ M.

III.3.2. Permeación de Au(III) a través de membranas líquidas de soporte laminar conteniendo Cyanex 471 como extractante

Los resultados que se exponen a continuación corresponden al estudio de un sistema de membrana líquida para la separación de Au(III) de disoluciones clorhídricas.

Las membranas líquidas consistieron en soportes microporosos laminares impregnados con una disolución del reactivo mediador, Cyanex 471, en cumeno.

Se utilizaron diferentes tipos de soportes sólidos con el objetivo de evaluar el efecto de las características físicas y químicas de los mismos en el proceso de permeación. Estas especificaciones han sido detalladas en la parte experimental.

Experimentos preliminares. Composición de la disolución de reextracción.

Como se ha puesto de manifiesto en el capítulo anterior, en el diseño del sistema de membrana es fundamental disponer de una disolución receptora adecuada de forma que el metal pueda ser reextraído de la fase orgánica para conseguir así el proceso de permeación correspondiente. Para ello, es muy importante tener el máximo conocimiento posible del mecanismo y cuantitatividad de la extracción. En nuestro caso, se probaron diferentes agentes complejantes de Au(III) como tiourea, tiocianato y tiosulfato, que forman complejos muy estables con Au(III). La fuerza iónica de estas disoluciones de reextracción se ajustó a 1,0 M con disolución de NaCl, para igualarla a la de la disolución cargada y minimizar así el transporte de agua a través de la membrana debido a la diferencia de presión osmótica.

Los resultados de estos experimentos se recogen en la Figura III.7, donde se representa la variación de la concentración de Au(III) de la solución cargada frente al tiempo. Como se puede observar, empleando las disoluciones de tiocianato y tiosulfato como fase receptora se consigue el transporte del metal a través de la membrana, mientras que la

tiourea no es eficaz como reactivo reextractante. Sin embargo, en las disoluciones de tiosulfato se observó la aparición de un sólido, azufre, cuando el pH de la disolución cargada era inferior a 4,5, resultado de la descomposición de $S_2O_3^{2-}$ en medio ácido.

Tomando como base estos resultados se eligió como fase receptora una disolución de NaSCN 0,5 M.

Por otra parte, se realizó un experimento en el que la membrana no contenía el reactivo extractante, la membrana fue impregnada únicamente con el disolvente orgánico, cumeno. En estas condiciones no se observó transporte de Au(III) a través de la membrana. Este resultado verifica el papel del Cyanex 471 como reactivo transportador del metal.

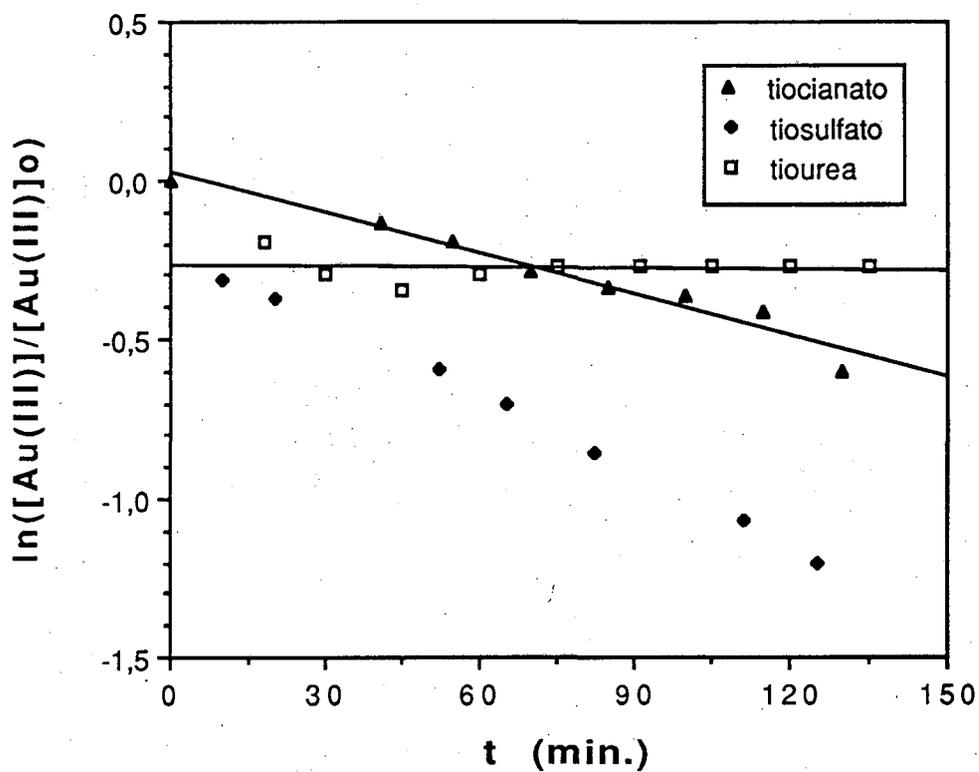


Figura III.7. Resultados obtenidos en experiencias con membranas líquidas con soporte laminar utilizando diferentes agentes químicos en la disolución receptora. $[Au(III)]=12$ ppm, $[Cyanex\ 471]=0,1$ M.

Los datos experimentales se expresaron en forma de permeabilidad del metal, P, definida según la ecuación:

$$P = \frac{J}{[\text{Au(III)}]} = \frac{d[\text{Au(III)}]}{dt} \frac{V}{A} \frac{1}{[\text{Au(III)}]} \quad (\text{III.6})$$

donde J representa el flujo de las especies metálicas a través de la membrana, [Au(III)] se refiere a la concentración del metal en la disolución cargada, V es el volumen de la disolución cargada (180 ml) y A representa el área efectiva de la membrana.

Esta magnitud, como ya se ha puesto de manifiesto en el capítulo anterior, es una medida de la velocidad del transporte de una sustancia a través de una superficie perpendicular a la dirección del flujo.

Por integración de la Eq. (III.6) se llega a la siguiente expresión:

$$\ln \frac{[\text{Au(III)}]}{[\text{Au(III)}]_0} = - \frac{A}{V} P \cdot t \quad (\text{III.7})$$

donde [Au(III)]₀ se refiere a la concentración inicial del metal (t=0) en la disolución cargada.

De la representación de los datos experimentales en la forma ln([Au(III)]/[Au(III)]₀) vs. t se obtiene por tanto una recta de pendiente - A.P/V, a partir de la cual es posible calcular el valor de la permeabilidad, P.

Se ha estudiado, de forma sistemática, la influencia de diferentes parámetros químicos (pH de la disolución cargada, concentración inicial del metal, concentración de Cyanex 471) e hidrodinámicos que afectan al transporte del Au(III), midiendo la permeabilidad en las diferentes condiciones químicas y para distintos soportes laminares. Los resultados obtenidos en este trabajo se exponen a continuación.

Influencia de la velocidad de agitación

En la Figura III.8 se muestra la dependencia de la permeabilidad con la velocidad de agitación en la solución cargada para los tres tipos de soportes laminares utilizados. Se observa que para la membrana con soporte Millipore la permeabilidad es independiente de la velocidad de agitación en el rango 700-1300 rpm mientras que para los soportes Accurel y Celgard 2500 la permeabilidad no alcanza un valor constante hasta 1000 rpm, lo cual indica que la resistencia acuosa a la transferencia de masa es también constante y llega a su valor mínimo.

A partir de estos resultados, en los experimentos que siguen se fijó una velocidad de agitación para la disolución cargada de 1300 rpm. En cuanto a la disolución de reextracción, la velocidad de agitación se mantuvo a 700 rpm, ya que se comprobó que su variación no afectaba al valor de permeabilidad en el intervalo 500-1300 rpm.

Por otra parte, podemos ver en la gráfica que los soportes Accurel y Celgard 2500 aparecen como los más efectivos, frente al Millipore, que presenta un valor de permeabilidad sensiblemente inferior, estos resultados en una primera aproximación podrían ser explicados en base a la diferente composición química del soporte Millipore (polidifluoroetileno) frente a los otros dos (polipropileno), lo que influye en la retención de la fase membrana en los poros del soporte y en las características de la interfase. Por otra parte, el espesor de la membrana es mayor en el soporte Millipore.

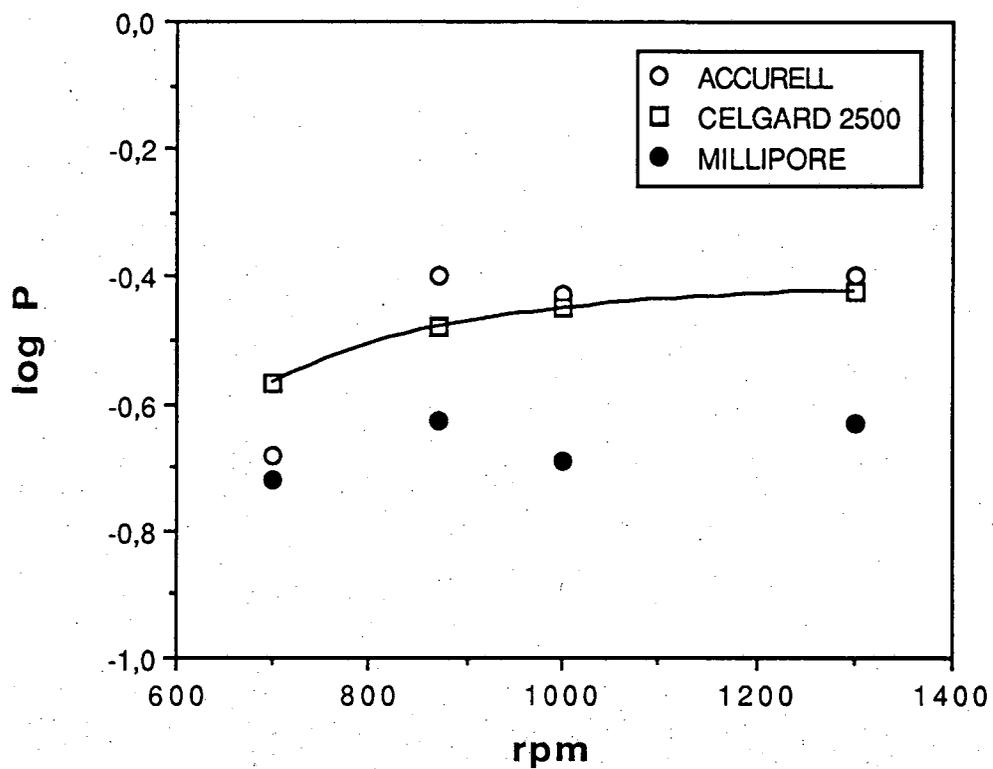


Figura III.8. Influencia velocidad de agitación de la disolución cargada sobre la permeabilidad de Au(III) para los diferentes soportes laminares. [Au(III)]=12 ppm, [Cyanex 471]=0,1 M.

Influencia de la acidez de la disolución cargada

En esta serie de experimentos la concentración de HCl en la disolución cargada se varió entre 2×10^{-4} M y 1,0 M, para una concentración inicial de Au(III) de 12 ppm. El soporte utilizado en este caso fue Celgard 2500.

Los resultados obtenidos (Fig.III.9) muestran que la transferencia de metal es independiente de la acidez de la disolución cargada, hecho que está de acuerdo con el tipo de mecanismo de extracción asumido. (Eqs. III.4 y III.5), dadas las características de neutralidad ácido-base del Cyanex 471.

Efecto de la concentración de extractante

Los valores de permeabilidad obtenidos empleando concentraciones de Cyanex 471 entre 10 y 200 mM para los soportes Accurel y Celgard 2500 se recogen en la Figura III.10.

Como se puede observar la permeabilidad permanece prácticamente constante para valores de la concentración de extractante superiores a 100 mM en ambos casos. Esto podría explicarse en términos de saturación de reactivo transportador de la superficie de contacto de la membrana líquida.

Influencia de la concentración de Au(III) en la disolución cargada

Para determinar el efecto de este parámetro en la permeación del metal se realizaron una serie de experimentos en los que se varió la concentración inicial del metal en el rango 10-65 ppm. Los resultados obtenidos utilizando el soporte Celgard se representan en la Figura III.11, donde se puede ver que el efecto de la variación de la concentración de Au(III) en la permeación del metal es nulo en los niveles de concentración estudiados.

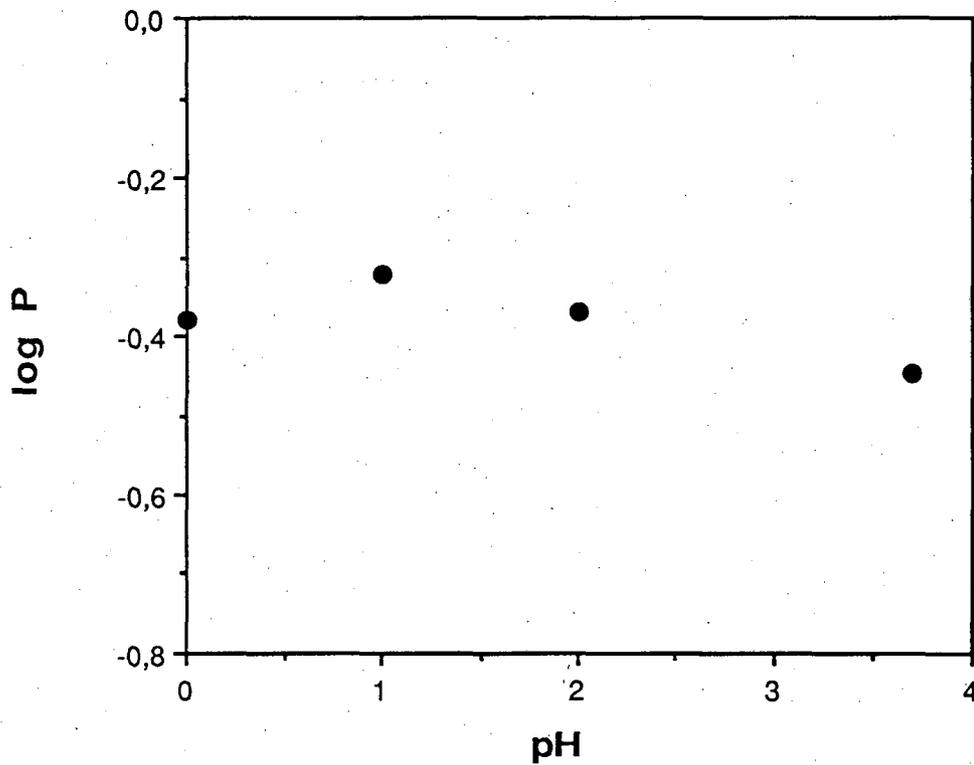


Figura III.9. Influencia del pH de la disolución cargada sobre la permeación del metal. $[\text{Au(III)}]=12$ ppm, $[\text{Cyanex 471}]=0,1$ M.

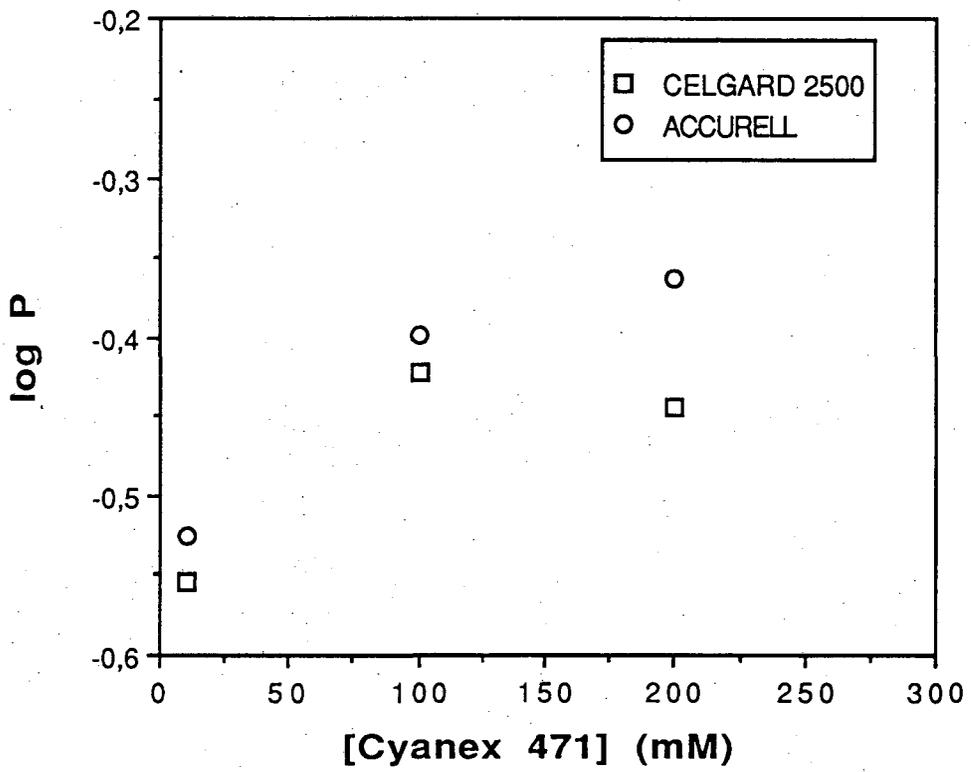


Figura III.10. Variación de la permeabilidad en función de la concentración de extractante. [Au(III)]=12 ppm.

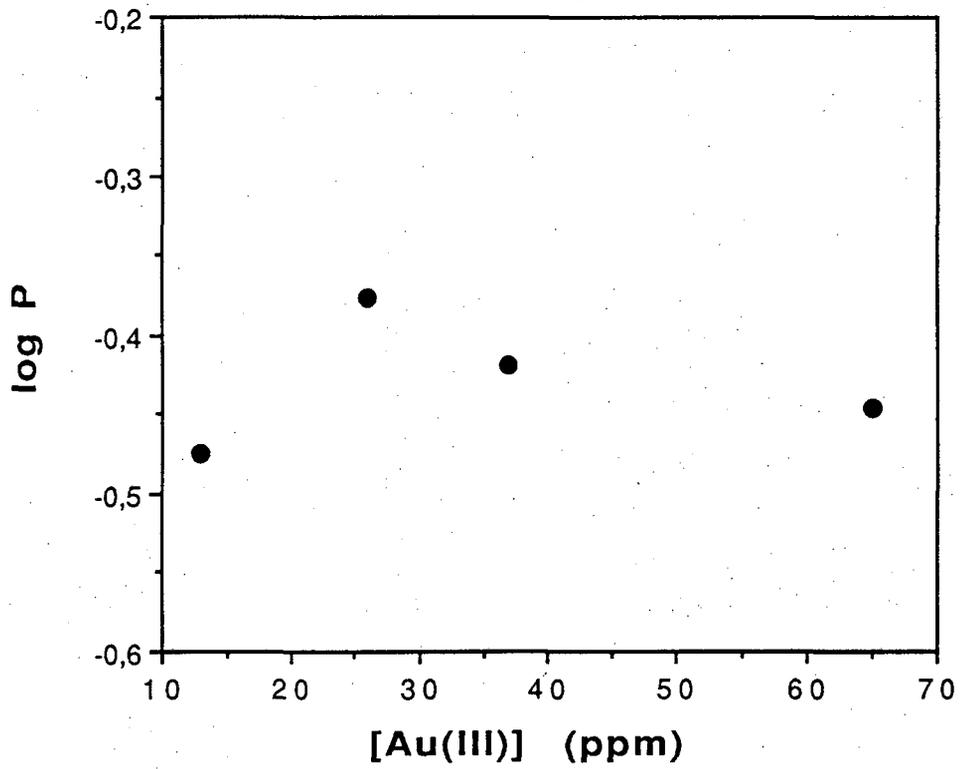


Figura III.11. logP vs. concentración inicial de metal en la disolución cargada. [Cyanex 471]=0,1 M.

III.3.3.Extracción en continuo de Au(III) con Cyanex 471 mediante un sistema de membrana líquida soportada en configuración "hollow fiber"

Las membranas líquidas con soporte laminar, aunque muy adecuadas para realizar estudios básicos a nivel de laboratorio, presentan el inconveniente de una relación área superficial/volumen a tratar pequeña. Una solución a esta limitación la proporcionan las fibras capilares huecas o "hollow fibers", que permiten obtener valores de la relación área/volumen mucho más elevadas y por tanto más efectivas para aplicaciones prácticas a gran escala y en continuo, en las que se utilizan módulos compactos que contienen un número muy grande de estas fibras.

En nuestro caso, ha sido estudiado en el laboratorio un proceso de extracción de Au(III) en membrana líquida con soporte capilar empleando una sola fibra mediante el sistema experimental que se esquematiza en la Figura III.2. La longitud del "hollow fiber" utilizado fue de 25 cm y los volúmenes de las disoluciones acuosas cargada y receptora de 75 ml.

El sistema químico en el que se ha basado el proceso es el empleado en el sistema de membrana líquida con soporte laminar que ha sido descrito en el apartado anterior. Esto es, la extracción de Au(III) con Cyanex 471 y la reextracción del metal en una disolución de NaSCN 0,5 M. La fuerza iónica en las disoluciones acuosas se ajustó a 1,0 M con NaCl.

De forma similar a los estudios del sistema de membrana líquida laminar, el objetivo de los trabajos con fibras capilares ha sido el de investigar la influencia de los distintos parámetros químicos y el comportamiento hidrodinámico del sistema en la permeación del metal. Por otro lado se ha tratado de establecer un modelo para el proceso.

Cálculo de la permeabilidad

En el caso del sistema de configuración "hollow fiber" los datos de la variación de la concentración del metal en la disolución cargada con el tiempo, convenientemente transformados en medidas de permeabilidad, pueden ser también utilizados para predecir el comportamiento del sistema, de forma similar al estudio con la configuración laminar. Con objeto de hacer comparables los valores de permeabilidad obtenidos en los dos tipos de membranas, el cálculo de este parámetro ha de tener en cuenta las características propias de cada configuración, por lo que la Eq. (III.7) no puede ser utilizada para el cálculo de P en el sistema de geometría cilíndrica.

En el caso del "hollow fiber" se tiene la presencia simultánea de la difusión en la dirección radial de la fibra y un transporte de masa en la dirección axial (Figura III.12).

Cuando la disolución cargada fluye axialmente en el interior de un módulo conteniendo N fibras y es recirculada en régimen laminar, la integración de la ecuación de flujo da como resultado una expresión que viene dada por [84Da]:

$$\ln = \frac{[\text{Au(III)}]}{[\text{Au(III)}]_0} = \frac{A}{V} P^* \frac{\phi}{\phi+1} t \quad (\text{III.8})$$

Esta es una generalización de la ecuación obtenida para el sistema en configuración laminar donde P* es un coeficiente de permeabilidad modificado. El término corrector es $\phi/(\phi+1)$, siendo:

$$\phi = \frac{Q}{P^* L E \pi N R} \quad (\text{III.9})$$

Con:

A: Area interna total efectiva= $2\pi RLNE$

V: Volumen total de disolución cargada

R: Radio interno de la fibra tubular

E: Porosidad

N: Número de fibras del módulo

Q: Caudal a través de las fibras (ml/min.)

Cuando $\phi \gg 1$, esto es $d_a \ll R$, la ecuación para el sistema de "hollow fiber" se reduce a la de un sistema de membrana laminar de área $2\pi RNLE$.

A partir de la Eq. (III.8) y de la expresión de ϕ es posible obtener el valor de la permeabilidad de la representación de $\ln([Au(III)]/[Au(III)]_o)$ frente al tiempo según:

$$P^* = \frac{a \cdot V}{Q - (a/z)} \quad (III.10)$$

siendo a la pendiente de la recta y z un parámetro definido como: $z = Q/(LE\pi NR)$

Como en el caso del sistema de membrana líquida laminar, el modelo propuesto permite describir el transporte de metal a través de la membrana líquida capilar en términos de los diferentes parámetros característicos del sistema: velocidad lineal de la disolución cargada que fluye por el interior del capilar, radio y longitud del capilar y niveles de concentración de los componentes químicos del sistema.

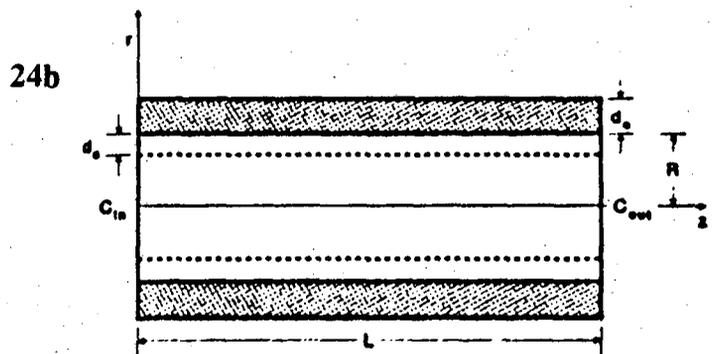
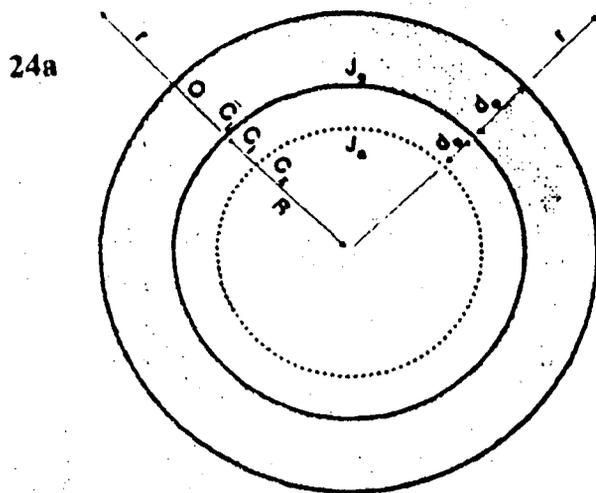


Figura III.12. Esquema de una membrana de configuración "hollow fiber".

La metodología seguida en la caracterización del sistema de membrana líquida capilar ha tenido como referencia los resultados obtenidos en el sistema laminar y ha supuesto la investigación sistemática de las diferentes variables que afectan al proceso de permeación.

Los resultados obtenidos en estos experimentos se presentan seguidamente.

Comportamiento hidrodinámico del sistema

La influencia de las condiciones hidrodinámicas se investigó variando la velocidad de flujo lineal de la disolución cargada entre 0,4 y 2,2 ml/min, para una concentración de Au(III) inicial de 12 ppm.

Los resultados obtenidos se muestran en la Figura III.13, en la que se puede observar que la permeabilidad tiene un valor constante en el intervalo $1,2 < Q < 2,2$ (ml/min.).

En la optimización de este parámetro se ha de llegar a un compromiso entre el caudal que supone un valor mínimo de la capa de difusión acuosa y, por otra parte, el efecto de este parámetro sobre la vida de la membrana, que en general se verá disminuida si se emplean velocidades de flujo elevadas. En los experimentos que siguen el caudal de la disolución cargada se fijó a 1,2 ml/min.

Efecto de la acidez de la disolución cargada

La investigación de la influencia de la composición química del sistema sobre el transporte del metal se inició con el estudio de la variación de la permeabilidad en función de la concentración de HCl en la disolución cargada. Los resultados de estos experimentos se representan en la Figura III.14 para una concentración inicial de metal de 12 ppm y 100 mM de Cyanex 471.

Como se puede apreciar en la gráfica, la permeabilidad permanece invariable para valores de pH entre 0 y 3. Estos resultados están de acuerdo con el mecanismo asumido para la extracción y que ya fue verificado en el sistema de configuración laminar.

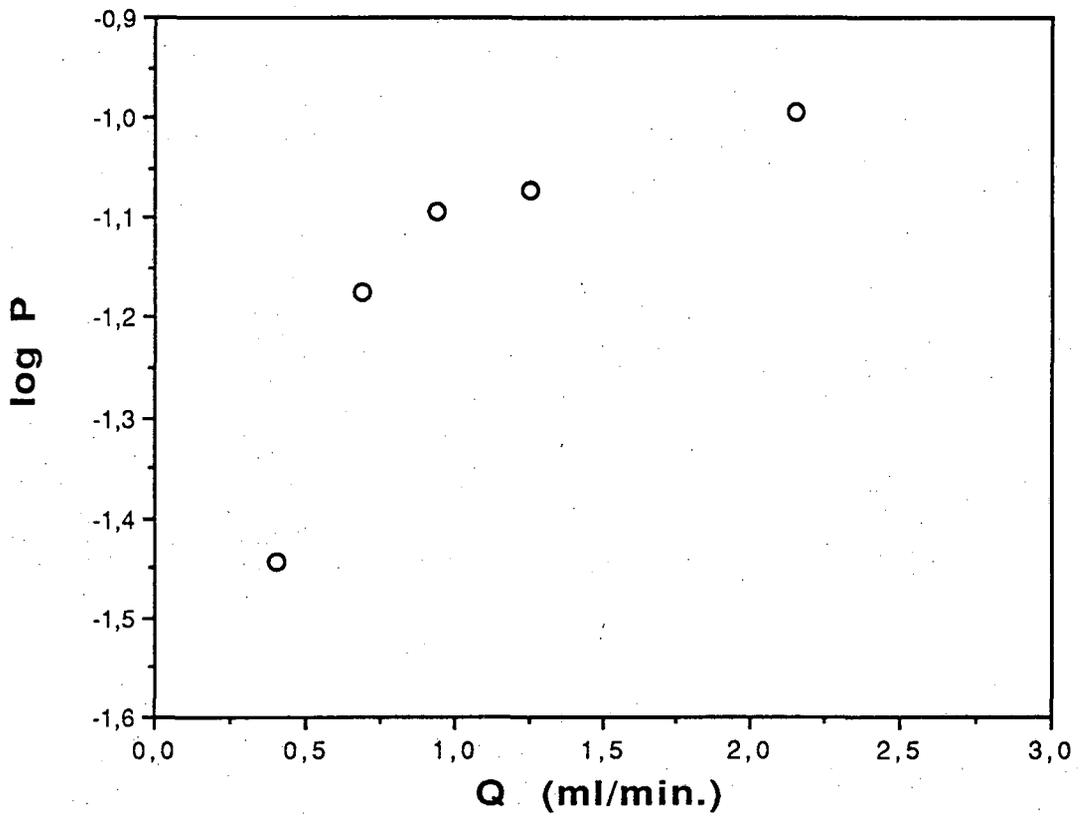


Figura III.13. Influencia de las condiciones hidrodinámicas, flujo de la disolución cargada, sobre la permeabilidad en la configuración "hollow fiber".
[Au(III)]=21 ppm, [Cyanex 471]=0,1 M.

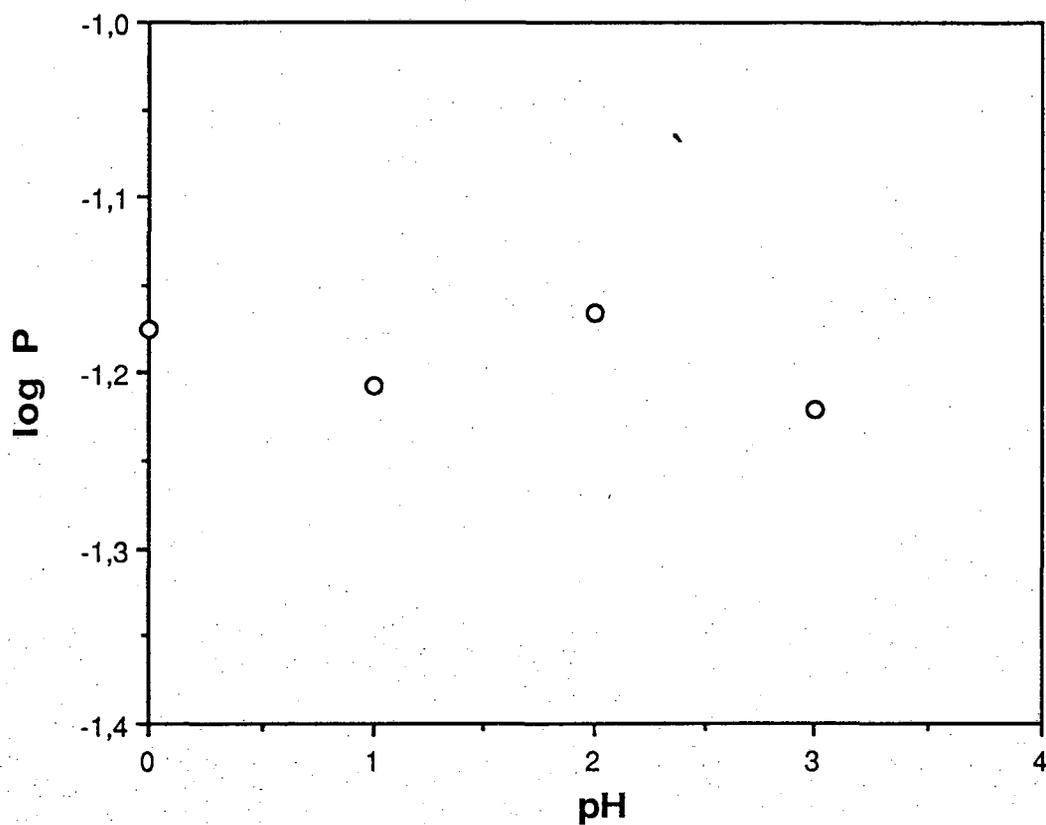


Figura III.14. Efecto de la acidez de la disolución cargada en la permeabilidad en la configuración "hollow fiber". [Au(III)]=12 ppm, [Cyanex 471]=0,1 M.

Influencia de la concentración de extractante

En esta serie de experimentos la concentración del extractante en la fase orgánica, Cyanex 471, se varió entre 10 y 200 mM, manteniendo constantes en la disolución cargada la concentración de Au(III) (12 ppm) y la concentración de HCl (1,0 M).

La figura III.15 recoge los resultados de estos experimentos. Podemos ver que la permeabilidad es independiente de la concentración de extractante en la mayor parte del rango estudiado (entre 25 y 200 mM). Este resultado puede significar que la interfase líquido-líquido está saturada de agente transportador a partir de 25 mM determinando de esta forma la constancia de la permeabilidad.

Influencia de la concentración de Au(III) en la disolución cargada

En este estudio se varió la concentración inicial de Au(III) en la disolución cargada entre 10 y 65 ppm, para una concentración de Cyanex 471 de 100 mM.

Los resultados, como se puede observar en la Figura III.16, muestran que no existe variación de la permeabilidad en el intervalo de concentraciones estudiado. La independencia observada puede revelar que la mayor resistencia a la permeación de Au(III) se encuentra en el proceso de difusión de las especies metálicas en la capa acuosa adyacente a la membrana.

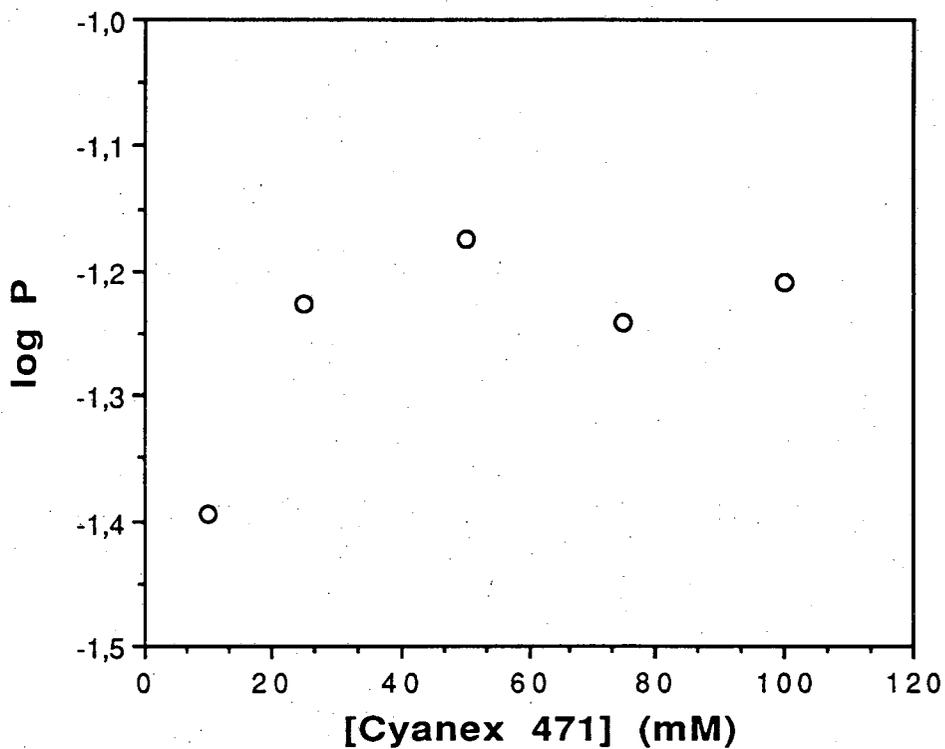


Figura III.15. Influencia de la concentración de Cyanex 471 en la permeación de Au(III) a través de la membrana líquida de configuración "hollow fiber". [Au(III)]=12 ppm.

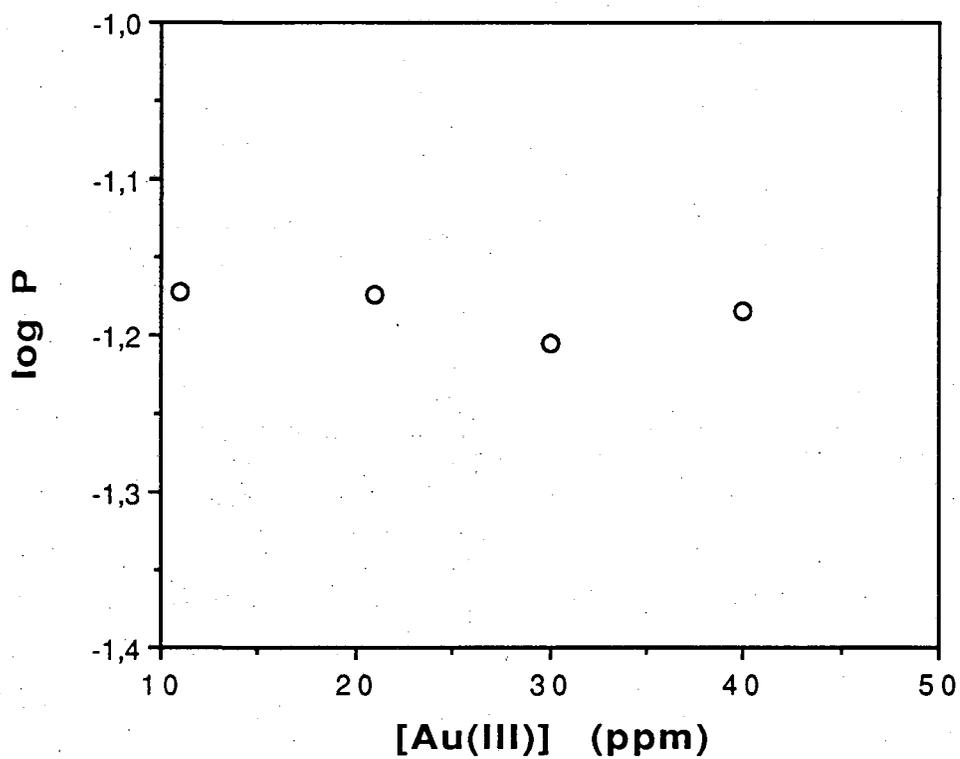


Figura III.16. Variación de la permeabilidad de Au(III) en membrana de soporte "hollow fiber" en función de la concentración inicial de metal en la disolución cargada. [Cyanex 471]=0,1 M.

III.4. DISCUSION

Los resultados obtenidos en el estudio de los equilibrios de distribución líquido-líquido para el sistema Au(III)-Cyanex 471 permiten explicar la extracción del metal de disoluciones clorhídricas por el sulfuro de triisobutilfosfina en tolueno, mediante la formación de las especies de estequiometría $\text{AuCl}_3 \cdot \text{TIBPS}$ y $\text{AuCl}_3 \cdot 2\text{TIBPS}$ en la fase orgánica. La especie predominante en la mayor parte del intervalo de concentraciones estudiado es la de estequiometría 1:2 (Fig. III.5).

Estos resultados están de acuerdo con los de otros trabajos publicados referentes a la extracción de metales clasificados también como "soft", por este mismo reactivo. Así, se ha estudiado la extracción de Ag(I) en disoluciones nítricas por TIBPS [86IB, 88Mu] y también en este caso se sugiere la formación de la especie $\text{AgNO}_3 \cdot 2\text{TIBPS}$ en fase orgánica. El Hg(II) se extrae a través de la formación de $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{TIBPS}$ y, como se ha descrito en el capítulo anterior, en la extracción de Pd(II) por TIBPS en presencia de SCN^- predominan las especies conteniendo dos moléculas de extractante.

Otros reactivos conteniendo azufre han sido también empleados para extraer Au(III), entre ellos sulfuro de dioctilo (DOS) que extrae el metal en ciclohexano mediante la formación de $\text{AuCl}_3 \cdot \text{DOS}$ [88YM].

En todos los casos se ha supuesto que el reactivo orgánico actúa como solvatante de la especie AuCl_3 en la fase orgánica. Esta suposición se ve apoyada en nuestro caso por los resultados experimentales, que muestran la independencia de la extracción al variar el pH de la fase acuosa.

Una vez caracterizado el equilibrio de extracción, el diseño del sistema de membrana ha implicado la elección de disoluciones de NaSCN como fase de reextracción para el metal dada su mayor eficacia. Los otros reactivos ensayados, tiosulfato y tiourea, aunque ambos son excelentes agentes complejantes para Au(III), han presentado problemas en su implementación en el sistema de membrana; así, el primero era inestable cuando eran empleadas disoluciones ácidas, este inconveniente puede ser superado empleando disoluciones estabilizadas (del tipo de los fijadores empleados en fotografía), sin embargo esto significa una mayor complejidad en la composición de la disolución receptora. En cuanto al empleo de tiourea, este reactivo no se ha mostrado como un reextractante efectivo en el sistema de membrana (Figura III.7). Por otra parte, el empleo de disoluciones de tiocianato como fase receptora, además de una mayor simplicidad, permite una mejor comparación con los resultados obtenidos para el transporte de Pd(II) con Cyanex 471 (Capítulo II) en los que la reextracción se conseguía con este mismo compuesto.

Del estudio de la implementación del sistema en dos diferentes configuraciones de membrana líquida soportada, membranas laminares y "hollow fiber", utilizando diferentes materiales como soporte, merecen ser destacados algunos de los resultados obtenidos. Por una parte, se ha observado en todos los casos menores valores de la permeabilidad cuando era empleada la membrana capilar, mientras que, de los diferentes soportes laminares utilizados, la membrana Millipore es la que muestra una permeabilidad menor. Por otra parte, se observa una independencia en la permeación con la variación de los parámetros químicos del sistema, en las condiciones estudiadas. Estos resultados se discuten a continuación.

Los datos de permeabilidad de Au(III) se analizaron siguiendo el modelo desarrollado por Danesi [83CD, 84-5Da], en el que se asumen gradientes de difusión lineales para las especies metálicas y una reacción de extracción interfacial rápida, es decir, la reacción de extracción no contribuye a la resistencia a la permeación de Au(III). Esta última suposición está basada en los resultados obtenidos en la caracterización del sistema de extracción líquido-líquido, y en la información que aparece en la bibliografía sobre el comportamiento de extractantes neutros en sistemas de membrana líquida soportada [].

Bajo estas condiciones se deriva una expresión teórica para la permeabilidad que viene dada por:

$$P = \frac{K_d}{K_d \Delta_a + \Delta_o} \quad (\text{III.11})$$

donde K_d es el coeficiente de distribución de las especies que permean y Δ_a y Δ_o representan resistencias difusionales definidas por:

$\Delta_a = d_a/D_a$ (espesor de la capa de difusión acuosa / coeficiente de difusión en fase acuosa).

$\Delta_o = d_o/D_o$ (espesor de la membrana / coeficiente de difusión de las especies que permean).

Para nuestro sistema y en las condiciones experimentales del estudio el coeficiente de distribución presenta un valor muy elevado, en todos los casos mayor que 10^4 (Fig. III.6). Por otra parte, el hecho experimental de que la variación de las condiciones químicas no afecten a la permeabilidad puede indicar que la permeación de Au(III) es controlada por la resistencia en la fase acuosa [84-5Da, 87FA], de acuerdo con el modelo representado por la ecuación II.11.

En estas condiciones la ecuación (III.11) se transforma en:

$$P = \frac{1}{\Delta_a} \quad (\text{III.12})$$

Por tanto, a partir de la permeabilidad es posible obtener los valores de Δ_a para los diferentes tipos de soportes empleados. Estos se muestran en la Tabla III.2 donde se recogen también las características físicas y composición química de los mismos.

Tabla III.2. Valores de la resistencia a la difusión en la capa acuosa adyacente a la membrana, Δ_a , para los diferentes soportes.

	ESPESOR (μm)	POROSIDAD (%)	TAMAÑO PORO (μm)	Δ_a (min.cm^{-1})
Millipore GVHP (polidifluoroetileno)	125	75	0,2	4,8
Accurel (polipropileno)	48	50	0,1	2,6
Celgard 2500 (polipropileno)	25	45	0,04	3,0
Accurel R-52 DI/DE 1,2/1,8	600	75	0,1	18,1

Es interesante en este punto hacer una comparación de los resultados expuestos para la extracción de Au(III) en sistemas de membrana líquida soportada, con los obtenidos en un estudio anterior en el que Cyanex 471 era empleado también como reactivo mediador para el transporte de Ag(I) de disoluciones nítricas a través de membranas líquidas en configuración laminar y "hollow fiber" [88Mu].

En el caso de la plata, la permeación del metal se mostraba más sensible a la variación en los parámetros químicos característicos del sistema. En cualquier caso, los valores de permeabilidad obtenidos para este metal fueron siempre inferiores que para Au(III), tanto para la configuración laminar como de fibra capilar.

Por otra parte, el transporte de metal a través de membranas líquidas soportadas conteniendo Cyanex 471 como mediador en membranas líquidas soportadas es también más eficaz en el caso de Au(III) que para Pd(II), a pesar de que en este último sistema se ha conseguido acelerar químicamente el proceso.

Como conclusión de los trabajos de extracción de Au(III) mediante procesos de membranas líquidas soportadas, podemos decir que el transporte de Au(III) depende principalmente del espesor de la capa de difusión acuosa y en menor medida de la composición química del sistema. La resistencia acuosa es mucho mayor en el caso del "hollow fiber" que para los sistemas laminares. Este resultado puede ser explicado en base a las diferencias en la agitación entre las dos configuraciones y está de acuerdo con estudios anteriores referidos al transporte de Ag(I) empleando Cyanex 471 [88Mu]. El aumento en la permeación del metal pasa por tanto por una agitación efectiva en la disolución cargada.

Por otra parte, las diferencias en los valores de permeabilidad obtenidos con los distintos soportes laminares no pueden ser atribuidas a un único factor. Por ejemplo, la naturaleza química del soporte tiene una influencia importante sobre la retención de la fase orgánica en el interior de los poros del polímero y sobre las características de la interfase líquido-líquido, que pueden modificar las resistencias difusionales.

III.5. SEPARACION Au(III)-Pd(II) UTILIZANDO UNA MEMBRANA LIQUIDA EN SOPORTE LAMINAR

En la mayor parte de sus usos el oro se encuentra aleado con otros metales. Las aleaciones conocidas y sus aplicaciones son muy numerosas. El llamado oro blanco, en cuya composición intervienen Au y Pd es una de las aleaciones binarias de interés comercial debido a su empleo en joyería [73JD].

Tomando como base los resultados obtenidos en los estudios del transporte facilitado de Pd(II) (Capítulo II) y Au(III) a través de membranas líquidas con soporte laminar, se ha estudiado la separación de estos dos metales de disoluciones clorhídricas utilizando Cyanex 471 como reactivo mediador.

En estos experimentos se ha partido de una disolución de 56.1 ppm de Au(III) y 5.4 ppm de Pd(II) en medio HCl 1 M. Esta es la proporción de los dos metales en una de las aleaciones conocidas en joyería como oro blanco (90% Au, 10% Pd). La concentración de Cyanex fue de 100 mM mientras que se empleó como disolución receptora una mezcla de NaSCN 0,5 M y NaCl 0,5 M. Las condiciones de agitación también fueron las mismas que las fijadas en el estudio de extracción de Au(III) con un sistema de membrana laminar (1300 y 700 rpm para las soluciones cargada y de reextracción respectivamente). Ambos metales fueron analizados por espectrometría de emisión en plasma de acoplamiento inductivo, ICP. Para Au la longitud de onda empleada fue de 242,795 nm, mientras que en el caso de Pd se midió a 342,270 nm.

Los resultados obtenidos se muestran en la Figura III.17 donde se ha representado la variación de la concentración de los dos metales en la disolución cargada en la forma $\ln(C/C_0)$ frente al tiempo. Como podemos observar, se produce una disminución rápida de la concentración de Au(III) en la disolución de alimentación mientras que no existe transporte de Pd(II) a través de la membrana. Únicamente a partir de un tiempo de 90 minutos aproximadamente, cuando se ha separado prácticamente todo el oro (queda en la disolución cargada un 10% de la concentración inicial de este metal), la concentración de Pd empieza a disminuir, sin embargo, este hecho no se corresponde con un transporte de

este metal a través de la membrana, debido a la aparición de un precipitado en la misma que impide que el metal pueda ser reextraído [85Wa].

A la vista de estos resultados podemos concluir que es posible la separación de Au(III) y Pd(II) de disoluciones HCl 1M empleando Cyanex 471 en base a las diferencias en la cinética de la reacción de extracción. En el caso del Au(III) la velocidad de reacción es mucho mayor como corresponde al carácter más lábil del clorocomplejo de este metal comparado con Pd(II).

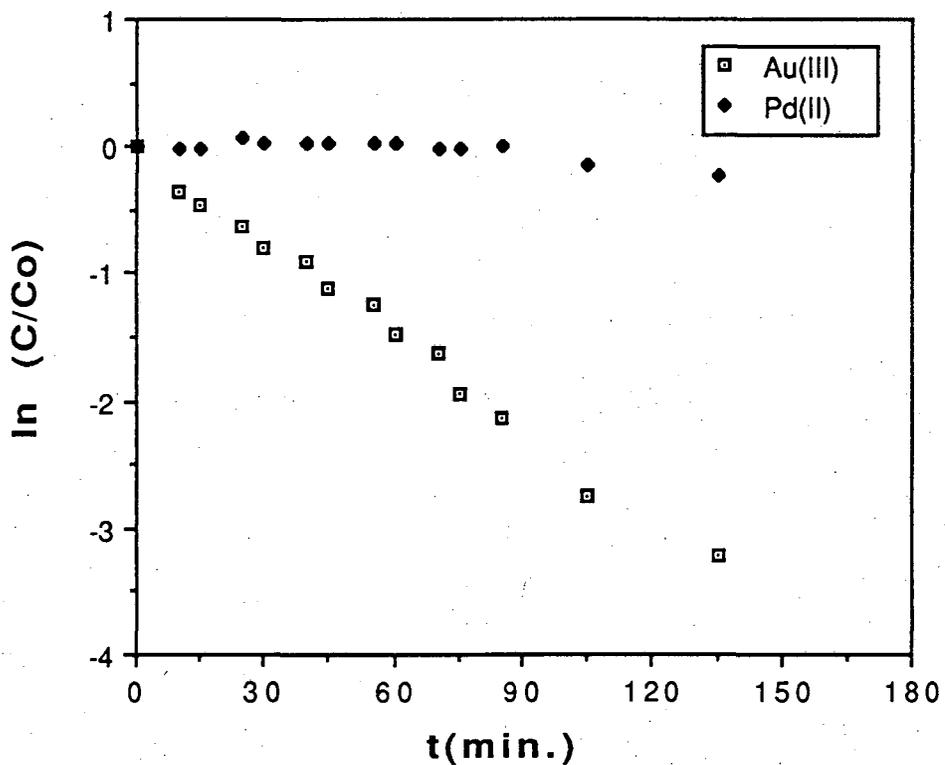


Figura III.17. Separación Au(III)-Pd(II) mediante una membrana líquida soportada. C_0 y C se refieren a las concentraciones de los metales a $t=0$ y $t=t$ respectivamente.

[Cyanex 471]= 0,1 ppm, [Au(III)]=56,1 ppm, [Pd(III)]=5,4 ppm.

CAPITULO IV

TRANSPORTE DE Ag(I) A TRAVES DE MEMBRANAS LIQUIDAS SOPORTADAS
CONTENIENDO REACTIVOS NO COMERCIALES COMO TRANSPORTADORES

IV.1.INTRODUCCION

La plata, junto con oro y cobre, fue uno de los primeros metales conocidos por el hombre, debido a que los tres se pueden encontrar en forma nativa. La plata ha sido siempre un metal importante en el comercio. Es apreciado por su resistencia a la corrosión y por su uso en aleaciones y en joyería.

Este elemento se encuentra muy disperso en menas sulfuradas, de las cuales la argentita (Ag_2S) es la más importante. La plata nativa normalmente se presenta asociada a éstas como resultado de su reducción, mientras que la acción del agua salina es probablemente responsable de la formación de plata córnea (AgCl).

La mayor parte de la plata se produce actualmente como co- producto de la obtención de metales no ferrosos como plomo, oro, cobre y zinc. En este sentido, la plata es el metal que hace explotables muchos depósitos. Los métodos tradicionales de recuperación de la plata dependen del entorno geoquímico. Los minerales pueden ser cianurados y la plata precipitada de la disolución de cianuro con Zn ó Al, otra posibilidad es la fusión con plomo. Asimismo es posible obtener metal de una pureza elevada mediante refinado electrolítico en el caso de los fangos anódicos procedentes de los minerales de Cu.

Una tercera parte de la plata que se produce es empleada en fotografía. También se usa este metal en joyería y ornamentación, en la fabricación de espejos, en electrónica y en pilas de alta capacidad, Ag-Zn y Ag-Cd.

Como ya ha sido mencionado, la plata es el más reactivo de los metales "nobles". Así, el metal es atacado por sulfuro y se disuelve en H_2SO_4 concentrado y caliente, y en HNO_3 diluido.

En general, las reacciones del metal requieren la presencia de un agente oxidante, aunque en menor medida que el oro. La plata metálica se disuelve en disoluciones acuosas de cianuro, o aún mejor H_2O_2 , en uno de los procedimientos de lixiviación más empleados.

El único estado de oxidación estable en disolución para la plata es +I, que viene determinado por la existencia de un electrón s en la capa más externa, como ocurre en el caso de los metales alcalinos. Sin embargo, la reactividad frente a la formación de iones es menor para la plata, debido al apantallamiento menos eficaz de los electrones internos, ya que se trata de un elemento de transición. Esto hace que el radio iónico sea más pequeño.

Al igual que otros iones monovalentes, Ag^+ muestra sólo una ligera tendencia a la hidrólisis. Por otra parte el ión Ag^+ puede ser reducido al estado metálico con relativa facilidad en contacto con la luz.

Otra característica a destacar es la formación de un gran número de sales insolubles con haluros y pseudohaluros, propiedad que se utiliza para separar la plata del resto de los metales nobles, formadores de cloro complejos, aunque AgCl es soluble apreciablemente a concentraciones elevadas de HCl [84GE, 73Th].

Por razones económicas, se ha hecho necesario el desarrollo de métodos sensibles para la determinación y separación de los metales preciosos en menas de baja concentración, en catalizadores agotados, desechos electrónicos y materiales fotográficos. En los estudios sobre medio ambiente la plata se monitoriza también debido a su efecto tóxico sobre diversas formas de vida inferiores.

La limitada sensibilidad y selectividad de los métodos convencionales de determinación de los metales nobles hace necesaria en general su preconcentración. Por otra parte, también es interesante desde el punto de vista industrial y de la química analítica, la separación de los metales nobles entre sí, así como de los metales base que los acompañan, ya que la determinación directa de los metales nobles en disoluciones provenientes de muestras geológicas ó metálicas presenta importantes interferencias.

En este sentido, las técnicas de extracción líquido-líquido se muestran muy eficaces ya que permiten el empleo de reactivos particularmente selectivos como es requerido en el análisis, recuperación y/o eliminación de Ag^+ a bajas concentraciones, de disoluciones conteniendo otros cationes a concentraciones elevadas. Además se pueden obtener factores de preconcentración muy altos y, por otra parte, las técnicas de extracción con

disolvente presentan una gran versatilidad en cuanto al proceso de reextracción, mayor que en el caso de los intercambiadores iónicos sólidos.

La plata es a menudo separada de otros metales, particularmente de Hg y Cu, mediante extracción con ditizona, y constituye la base del método más importante de determinación espectrofotométrica de este elemento [86Ma].

Las aminas se han empleado para extraer plata de disoluciones clorhídricas [69ID], asimismo complejos aniónicos de plata con cianuro se pueden extraer como pares iónicos con sales de amonio cuaternario [71ID].

Otros reactivos propuestos como extractantes para Ag^+ y metales nobles en general son los formazanos, en relación con éstos ha sido investigado la influencia de diferentes sustituyentes y disolventes orgánicos sobre la distribución del metal [88GW], y de la adición de una sal de amonio cuaternario a la fase orgánica [84GH], que produce un efecto sinérgico sobre la extracción.

La extracción de Ag(I) con extractantes quelatantes que coordinan a través de oxígeno y/o nitrógeno no es muy efectiva [77SH]. Por el contrario, los reactivos conteniendo azufre se caracterizan por su elevada selectividad y poder de extracción para Ag, Au, Pd y Hg. Por ejemplo, dietilditiocarbamato ha sido tradicionalmente empleado para extraer plata [51LE].

Ha sido también investigada la extracción de plata con sulfuros orgánicos, entre ellos sulfuro de triisobutilfosfina (TIBPS, Cyanex 471) [86IB, 88Mu]. En ambos trabajos se determina como principal responsable de la extracción del metal la especie de estequiometría Ag:TIBPS 1:2 ; en el último caso se propone además la existencia de una especie polinuclear, $\text{Ag}_2(\text{NO}_3)_2(\text{TIBPS})_3$ y se calculan los valores de las correspondientes constantes de formación.

Los tioéteres y otros compuestos derivados de la tiourea tienen importancia práctica desde el punto de vista analítico; sin embargo, la aplicación de estos reactivos para la separación de Ag(I) tiene limitaciones. Por ejemplo, en el caso de los tioéteres existe el efecto interferente de los iones cloruro, y los derivados de la tiourea, como N,N'-difeniltiourea, no tienen una selectividad muy elevada y además presentan el problema de su escasa solubilidad en muchos disolventes orgánicos [83SI].

Para solventar estos problemas, se hace necesaria la investigación de nuevas aplicaciones con reactivos más eficientes. En este sentido, se ha descrito la extracción de Ag(I) de disoluciones nítricas, sulfúricas y de ácido perclórico con isopropil-N-alquiltiocarbamatos y se ha estudiado la separación de plata de otros metales tipo "soft" y de metales base, así como su aplicación a la determinación de plata [85ZV].

Con el fin de desarrollar métodos de extracción con disolvente para la separación de mezclas de metales nobles y procedimientos para la recuperación selectiva de todos estos metales en conjunto, se han empleado nuevos reactivos como amidas N- sustituidas derivadas del ácido α -picolínico, 4- octilaminopiridina, 1-(3-tiapentadecil)-piperidina y tiobenzanilida (TBA) [86ZP]. Este último compuesto ha sido uno de los extractantes estudiados en los trabajos que se presentan en este Capítulo, y que se refieren al transporte de plata en sistemas de membrana líquida soportada empleando compuestos no comerciales, sintetizados en el laboratorio, como transportadores.

Por otro lado, un grupo importante de reactivos de creciente aplicación en química analítica lo forman los compuestos macrocíclicos. Precisamente una de estas aplicaciones es su uso como extractantes para la separación y preconcentración de especies metálicas. La investigación sobre la extracción con estos reactivos es importante no únicamente desde el punto de vista práctico (desarrollo de métodos selectivos de determinación de metales) sino también para elucidar el mecanismo de la acción selectiva de dichos macrociclos [88Mc].

Los poliéteres macrocíclicos (éteres corona) y compuestos relacionados han sido estudiados extensamente [79Ko]. En general, estos reactivos presentan afinidad por los metales alcalinos, tendiendo a formar complejos catiónicos que pueden reaccionar con un anión apropiado para formar un par iónico. Ya que estos pares iónicos pueden ser extraídos en disolventes orgánicos, los éteres corona se muestran como conocidos ligandos selectivos para metales alcalinos. Existen numerosas referencias en la literatura que describen la separación de iones metálicos, particularmente iones alcalinos y alcalinotérreos, usando éteres corona (en su mayor parte derivados del 18-corona-6) y que forman parte de procedimientos analíticos. El co-anión organofílico más efectivo y utilizado es el ión picrato.

Modificaciones estructurales en estos compuestos pueden aumentar su capacidad de complejación y extracción. Por ejemplo, los éteres corona con grupos carboxilato, fosfínico ó fosfónico presentan ventajas sobre los neutros para la separación de iones metálicos. Una de ellas es que no requieren la co-extracción de un anión de la fase acuosa [82CH, 89Ba]. Además, en este caso, tanto el grupo carboxilato como la cavidad del macrociclo interviene en la complejación. Se ha observado que este tipo de éteres corona ionizables son también muy efectivos y selectivos en la extracción de lantánidos, y han sido empleados para la preconcentración de estos elementos de disoluciones acuosas con fines analíticos (determinación mediante activación neutrónica) [89TW].

No existe una teoría firmemente establecida para explicar la selectividad de la interacción entre macrociclos y metales, incluso en el caso más estudiado de los éteres corona conteniendo únicamente O como heteroátomo. Es ampliamente aceptado que la adaptación del radio del catión a la cavidad del macrociclo es responsable de la selectividad. Sin embargo, esto es sólo válido en algunos casos como los conocidos de la selectividad de los compuestos 15-corona-5 y 18-corona-6 para Na^+ y K^+ respectivamente. En lo que se refiere a macrociclos conteniendo N y/o S además de O, la selectividad viene determinada además por la posibilidad de cambios de conformación en el macrociclo, de forma que se produzca una mejor coordinación de los átomos alrededor del metal [87Li, 86Ha].

La extracción de metales preciosos con macrociclos ha sido poco estudiada, a pesar de que las características de estos compuestos hace pensar que puedan ser extractantes selectivos, especialmente aquellos que contienen N,O; N,S y N,O,S como átomos donadores. Los cationes metálicos clasificados como "soft", Ag(I) y Hg(II) se extraen con numerosos macrociclos.

Se han realizado estudios, principalmente por investigadores rusos, sobre la extracción de metales de transición (Ag(I) , Hg(II) y metales base) por diversos macrociclos difieren en el número, tipo y posición de los heteroátomos en el macrociclo [86ZK, 84MZ, 84ZM]. Dos de los compuestos investigados en estos trabajos, 5,6;14,15-dibenzo-1,4-dioxa-8,12-diazaciclopentadeca-7-12-dieno y 5,6;15,15-dibenzo-1,4-dioxa-8,12-diazociclopentadecano, extraen selectivamente Ag^+ y permiten la separación de este ión de otros metales como Pd, Co, Cd, Hg y Zn. En dichos trabajos se propone la utilización

de estos compuestos selectivos en procesos de extracción que forman parte de un método de determinación espectrofotométrico del metal.

También ha sido descrita la extracción de diferentes metales como plata, metales del grupo del platino y metales base con 1,4,7,10,13,16-hexa-azooctadecano (hexadien) mediante la formación de pares iónicos con aniones adecuados como picrato o dodecibencenosulfonato [87AM].

Los tioéteres macrocíclicos, en los cuales los átomos de S sustituyen a los átomos de O en los éteres corona, son bases de Lewis blandas, por lo que es lógico esperar una afinidad por los ácidos de Lewis blandos (metales clase b o "soft"). Por otra parte, teniendo en cuenta que el ión metálico tiene que adaptarse a la cavidad del macrociclo es posible conseguir una mayor selectividad que con los reactivos acíclicos. Además, desde el punto de vista de las separaciones analíticas, la selectividad se puede conseguir eligiendo el anión adecuado para la formación del par iónico y el disolvente orgánico para la extracción. En los trabajos de las referencias [83SM] y [90CS] se estudia la separación de diferentes metales tipo "soft" mediante tetraioéteres macrocíclicos. Una aplicación analítica de la extracción de Ag(I) con éteres tiocorona se da en la referencia [80SF]. Se ha estudiado la complejación y extracción líquido-líquido de Ag(I) con oxatíaalcanos de cadena abierta y los tiacorona análogos [89DG]. Hasta la fecha, el principal interés analítico se ha centrado en la incorporación de los reactivos macrocíclicos en electrodos selectivos de membrana, tanto poliméricas como líquidas [82YN].

Estos agentes complejantes tan versátiles han sido aplicados más recientemente a separaciones de iones metálicos utilizando la tecnología de membranas líquidas. Los trabajos referenciados en la bibliografía se refieren a sistemas de membrana líquida en diferentes configuraciones (tensioactivas, de volumen y membranas soportadas tanto laminares como capilares ("hollow fiber")) y empleando diferentes macrociclos como reactivos transportadores. Los sistemas estudiados incluyen la separación de cationes alcalinos y alcalinotérreos y de algunos otros metales como Zn(II), Cd(II) ó Hg(II). Además el compuesto K^+ -diclohexano-18- corona-6 se ha ensayado para el transporte de $AgBr_2^-$, $AuBr_4^-$ y $PdBr_4^{2-}$ [87IC]. Se han estudiado los diferentes factores que afectan al transporte de iones metálicos y su selectividad en procesos de membrana líquida. Estos parámetros se refieren a las características del macrociclo (los mas empleados son

los éteres corona), así como a la composición de las disoluciones cargada y receptora y el mecanismo de transporte [80LC, 82IB, 86IL, 88IL].

El empleo de poliéteres macrocíclicos (18-corona-6 y benzo-15-corona-5) en una membrana líquida soportada interpuesta entre el ánodo y el cátodo en el refinado electrolítico de Ag ha significado la obtención de una separación electrolítica más selectiva de Ag^+ frente a Cu^{2+} y Ni^{2+} [83GH].

Se ha observado la selectividad de ciertos macrociclos para Ag^+ . Concretamente, los del tipo 18-corona-6 que contienen uno ó más átomos de N han sido utilizados como reactivos mediadores en sistema de membrana líquida, haciendo posible la separación de Ag^+ de otros iones metálicos [82TK, 82YJ]. También ha sido estudiado el transporte selectivo de Ag^+ con macrociclos portadores de grupos piridona y triazol en sistemas de membrana líquida de volumen y tensioactiva [88IL]. Asimismo, y como ya ha sido citado en el Capítulo anterior, se ha descrito la aplicación de un macrociclo con N y O, Kriptofix 22DD [86TB], en el transporte a través de membranas líquidas de Au(I) y Ag(I) a partir de disoluciones cianuradas.

Macrociclos conteniendo unidades de tetrahidrofurano también han sido empleados para el transporte selectivo de cationes monovalentes a través de membranas líquidas [76KH]. En este estudio se relaciona el tamaño del ión y de la cavidad del macrociclo con la selectividad del proceso.

Por otra parte, éteres corona con grupos carboxílicos se han aplicado en membranas líquidas de volúmen con cloroformo como disolvente [82CH] y en membranas líquidas tensioactivas [82CB].

Por último, señalar que los macrociclos conteniendo S han sido poco estudiados en sistemas de membrana líquida. Conocemos que se ha investigado el efecto de diferentes macrociclos conteniendo N y S además de O, en el transporte de Pb^{2+} en membranas líquidas tensioactivas [87IB].

Por otra parte, sí se ha investigado un reactivo conteniendo S, aunque no de tipo macrocíclico, sulfuro de triisobutilfosfina (Cyanex 471), en el transporte de Ag^+ a través de membranas líquidas soportadas. de esta forma se ha conseguido la separación selectiva de plata de un mineral sulfurado conteniendo los metales Zn, Pb, Fe y Cu como componentes mayoritarios [88Mu].

En el presente Capítulo se expone un estudio de la permeación de Ag^+ en disoluciones nítricas a través de membranas líquidas empleando como reactivos transportadores dos extractantes no comerciales. Este trabajo se enmarca dentro de un proyecto más amplio que tiene como objetivo diseñar ligandos selectivos para determinados iones y su aplicación en procesos de membrana líquida.

Se ha empezado por sintetizar dos reactivos relativamente sencillos, tiobenzanilida (TBA) y 5,6;14,15-dibenzo-1,4-dioxa- 8,12-diazaciclopentadeca-7-12-dieno (L), cuya fórmula estructural se muestra en la Figura IV.1.

La extracción selectiva de Ag^+ por estos dos compuestos en sistemas líquido-líquido convencionales ha sido referenciada [86ZP, 84MZ]. La plata es extraída de disoluciones clorhídricas por tiobenzanilida mediante la formación de la especie $\text{AgCl}(\text{TBA})_2$ donde la coordinación del metal tiene lugar a través del átomo de S. En cuanto al reactivo macrocíclico, éste extrae el metal en forma de un par iónico constituido por el complejo cargado de $\text{Ag}(\text{I})$ con el macrociclo y un contraión. En este caso, la especie extraída puede ser formulada como AgLX , donde L es el ligando y X representa un contraión, entre los estudiados están picrato, perclorato y dipicrilaminato.

Partiendo de este comportamiento hemos ideado sistemas de membrana líquida en los que los reactivos mencionados intervienen como mediadores en el proceso de transferencia y separación de $\text{Ag}(\text{I})$.

IV.2. EXPERIMENTAL

IV.2.1. Reactivos y disoluciones

Nitrato de sodio, Panreac p.a.. Se purificó y preparó una disolución stock de NaNO_3 según se describe en la referencia [59SL], que se estandarizó por pesada del residuo seco resultante de evaporar alícuotas de la misma.

Acido nítrico, HNO_3 , Panreac p.a.. Se utilizó sin purificación previa.

Nitrato de plata, AgNO_3 , Panreac p.a.. Se preparó una disolución stock a $\text{pH}=1$ (HNO_3). La concentración de Ag^+ se determinó mediante valoración potenciométrica con una disolución de NaCl (preparada por pesada de NaCl sólido, Panreac p.a. previamente secado a 400 C). Para seguir la variación de potencial se empleó un electrodo selectivo $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}$ Orion 94-16 y un electrodo de referencia de doble unión líquida Ag/AgCl Orion 90-02.

Los disolventes orgánicos utilizados fueron: isopropilbenceno (cumeno), Carlo Erba p.s.; dodecano, Merck puriss. y keroseno, cedido amablemente por Cepsa. Estos se emplearon después de lavados sucesivamente con NaOH 0,5 M, agua bidestilada, HCl 0,5 M y agua bidestilada.

Dodecanol, Merck puriss., se añadía como modificador a la fase orgánica.

Tiobenzanilida (TBA) y 5,6,14,15-dibenzo-1,4-dioxa-8,12- diazaciclopentadeca-7-12-dieno (L), los reactivos estudiados como transportadores de $\text{Ag}(\text{I})$, fueron sintetizados según se detalla más adelante.

Amoníaco, NH_3 , Panreac p.a.. Se preparó una disolución stock que fue estandarizada por valoración con una disolución de ácido nítrico, utilizando verde de bromocresol como indicador. A partir de ésta se prepararon disoluciones de NH_3 0,1 M a fuerza iónica 0,5 M (NaNO_3) que fueron ensayadas como fases receptoras.

Tiosulfato de sodio, Panreac p.a..Se preparó una disolución estabilizada, del tipo de las utilizadas como "fijador" en fotografía. La composición para 1 l fue la siguiente: 48 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 3 g Na_2SO_3 , 9,6 ml CH_3COOH al 28%, 1,5 g H_3BO_3 , 3,0 g $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. De esta forma la fuerza iónica resultante era aproximadamente 0,5 M. Estas disoluciones se emplearon como fase receptora.

Tiourea, Panreac p.a. fue utilizada también como reactivo reextractante en una disolución de concentración 0,2 M y 0,5 M de NO_3^- .

Como soporte sólido se ha empleado una membrana laminar de forma circular, Millipore GVHP, de polidifluoroetileno, 75% porosidad, 125 μm de espesor y tamaño de poro de 0,2 μm .

IV.2.2. Aparatos

Los experimentos de membrana líquida se realizaron empleando una célula idéntica a la utilizada en los estudios a los que se refieren los Capítulos II y III (Fig II.2).

Las velocidades de agitación de las disoluciones cargada y receptora se controlaron con un tacómetro IKA-TRON DMZ1.

Para la medidas de pH se utilizó un electrodo combinado INGOLD ref. 104023311.

El seguimiento de la concentración de Ag^+ en las diferentes disoluciones acuosas se realizó con un electrodo selectivo de sulfuro de plata ORION Modelo 94-16, junto con un electrodo de referencia de doble unión líquida ORION Modelo 90-02.

Para la adquisición de datos potenciométricos se diseñó un sistema automatizado según se describe más adelante, que se componía de:

- Potenciómetro CRISON Digilab 517.
- Bureta automática CRISON 2030.
- Microordenador EPSON HX-20.

IV.2.3. Adquisición automatizada de los datos potenciométricos

Como se ha evidenciado a lo largo de la presente memoria, el estudio experimental de los procesos de separación de iones metálicos mediante la técnica de membranas líquidas requiere el seguimiento de la concentración del metal (normalmente su disminución en la disolución cargada) en el transcurso del tiempo, para obtener un modelo del sistema. Para lograr este objetivo, es fundamental disponer de métodos de análisis que, además de ser precisos y sensibles (dados los bajos niveles de concentración), causen la mínima distorsión posible en el sistema objeto de estudio.

En este sentido, la potenciometría reúne una serie de características que la hacen especialmente adecuada como técnica de análisis "on line". En el caso concreto del transporte de Ag(I) a través de membranas líquidas, la existencia de un electrodo selectivo de sulfuro de plata proporciona un método sencillo de control periódico de la concentración del metal.

Por otra parte, la adquisición de los datos cuando se emplean las técnicas potenciométricas puede ser automatizada de una forma relativamente simple. Esto comporta importantes ventajas; por ejemplo, permite realizar un número muy elevado de medidas a la vez que se eliminan los errores debidos a la subjetividad del experimentador, además de suponer obviamente un ahorro de tiempo.

En nuestro caso concreto, se ha diseñado un sistema automatizado para el estudio del transporte de Ag(I) a través de membranas líquidas esquematizado en la Figura IV.2, y que estaba formado por:

- Un potenciómetro CRISON Digilab 517, con el que se medía la diferencia de potencial (con una precisión de 0.1 mV) entre el electrodo de medida y el de referencia sumergidos en la disolución cargada.
- Una bureta automática CRISON 2030 provista de un motor paso a paso de 1000 pasos, mediante la cual se adicionaba la disolución stock de Ag(I) para la calibración del electrodo.

- Un microordenador EPSON HX-20 con una memoria ROM de 32 KB y una RAM de 16KB, que recogía las lecturas de potencial y controlaba la adición de reactivos mediante la bureta.

- La bureta y el potenciómetro se comunicaban con el microordenador a través de interfases serie RS232.

En cuanto al programa de control empleado (en lenguaje BASIC- Microsoft), tenía como objetivo recoger las medidas de potencial a intervalos de tiempo regulares (normalmente cada minuto) a lo largo del experimento.

En primer lugar el programa, mediante una serie de instrucciones de inicialización, establece la comunicación entre el ordenador y los periféricos. A continuación nos pide el número de lecturas y la periodicidad de las mismas. Para cada tiempo establecido la lectura de potencial es recogida por el ordenador, apareciendo los valores en la pantalla y además éstos se imprimen junto con el valor de tiempo correspondiente. El listado del programa de control empleado se muestra en la Tabla IV.1.

Los datos primarios, en forma de pares (E,t) eran después convenientemente transformados en valores de permeabilidad según se detalla más adelante.

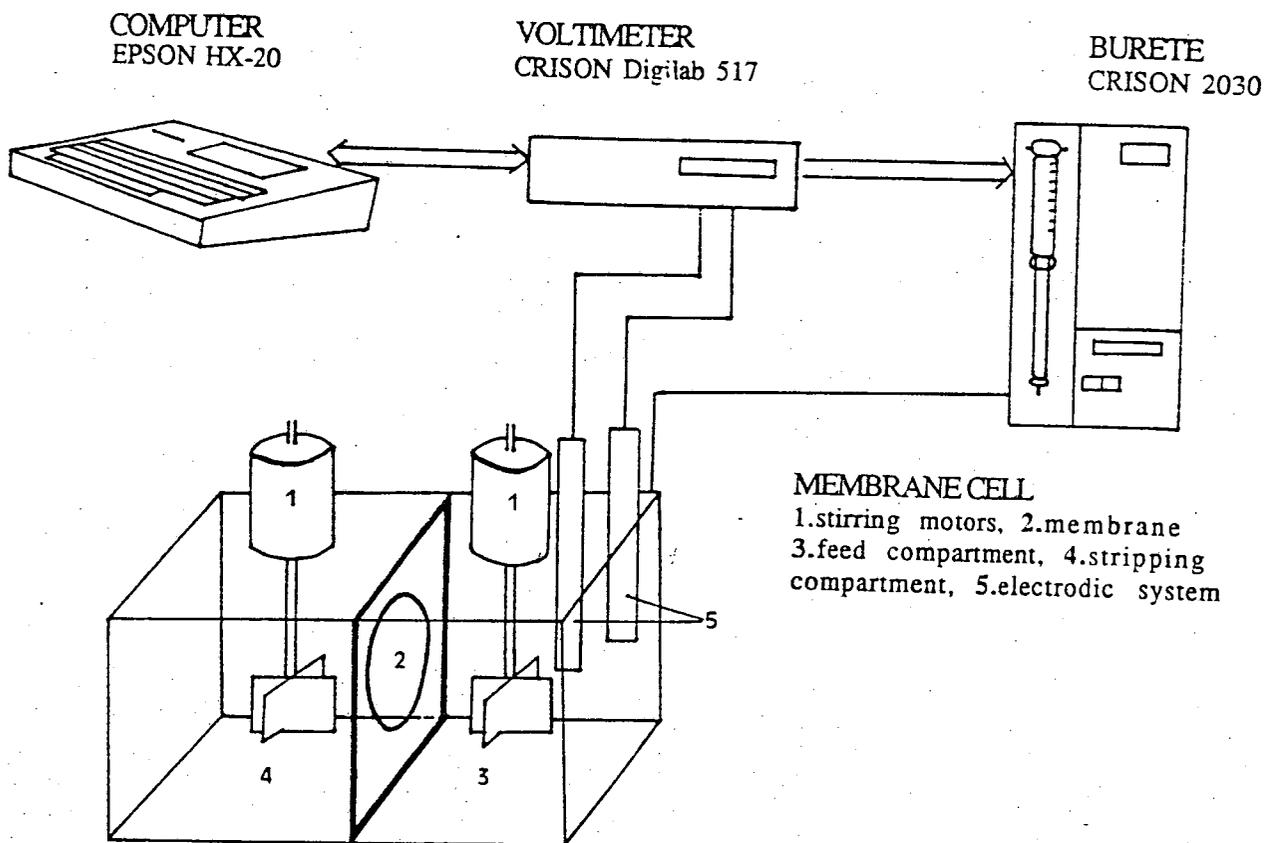


Figura IV.2. Esquema del sistema automatizado empleado en los estudios de transpote de Ag(I) a través de mebranas líquidas.

Tabla IV.1. Programa para la adquisición de datos potenciométricos.

```

10 CLEAR
20 WIDTH 20,4,1
30 LOCATE 0,0,1
40 WIDTH"COM0:" ,255
50 ON ERROR GOTO 900
60 OPEN "I",#1,"COM0:(57
E2F)"
70 OPEN"O",#2,"COM0:"
75 PRINT"*****
**"
77 PRINT"CONTROL POTENCI
AL"
78 PRINT"*****
**"
79 GOSUB 420:CLS
80 PRINT"VAMOS A COMENZA
R!"
90 PRINT
130 I$=""
140 PRINT"TODO LISTO (S/
N)?"
145 I$=INKEY$
150 IF I$="S" THEN 160
155 GOTO 145
160 DIM R(200),Q(99),W$(
1),S(99)
170 W$=CHR$(13)
175 LPRINT"*****
*****"
177 LPRINT"CONTROL DE PO
TENCIAL"
178 LPRINT"*****
*****"
179 LPRINT
180 LPRINT DATE$
190 LPRINT"-----
"
200 CLS
201 A$="R"+W$:GOSUB 530
202 GOSUB 420:CLS
205 A$="N"+W$:GOSUB 530
210 GOSUB 420:CLS
211 INPUT"EXP. ";TEXT0$
212 LPRINT"EXP. =";TEXT0$
213 LPRINT"-----
"
220 INPUT"N. LECTURAS";L
1
230 LPRINT"N. LECTURAS="
;L1
240 INPUT"TIEMPO ENTRE L
ECTURAS (min.)";L2
250 LPRINT"TIEMPO LECTUR
AS(min)";L2
251 LPRINT"-----
"

```

```

252 LPRINT"T (min) E
(mvalts)"
253 LPRINT"-----
"
260 GOTO 490
420 FOR I=1 TO 2000:NEXT
I
430 RETURN
480 PRINT"A PUNTO?"
490 FOR I=1 TO 10000:NEX
T I
495 PRINT"MOTORES"
496 TIME$="00:00:00"
520 GOTO 649
530 W4=LEN(A$)
540 FOR I=1 TO W4
550 M$=MID$(A$,I,1)
560 PRINT#2,M$;
570 FOR J=1 TO 500:NEXT
J
580 K$=INPUT$(LOF(1),#1)
:PRINT K$;
590 NEXT I
600 RETURN
610 PRINT#2,B$;
620 FOR J=1 TO 500:NEXT
J
630 Y$=INPUT$(LOF(1),#1)
:PRINT Y$;
640 RETURN
649 O=0
650 FOR K=1 TO L1
655 FOR J=1 TO L2
660 O=O+1
670 B$="0":GOSUB 610
680 R$=MID$(Y$,4,6)
690 R(O)=VAL(R$):Z=R(O)
700 T1$=MID$(TIME$,1,2)
701 T2$=MID$(TIME$,4,5)
702 T3$=MID$(TIME$,7,8)
703 D=(VAL(T1$)*60)+VAL(
T2$)+(VAL(T3$)/60)
706 LPRINT USING "####.#
#
";D,Z/10
720 GOSUB 800
730 NEXT J
740 NEXT K
745 GOTO 920
800 FOR I=1 TO 21500:NEX
T I
810 RETURN
900 IF ERR=53 THEN RESUM
E
910 ON ERROR GOTO 0
920 CLOSE

```

IV.2.4. Síntesis de los reactivos extractantes

En los estudios sobre la permeación de Ag(I) en membranas líquidas soportadas se han utilizado dos compuestos no comerciales como reactivos transportadores: tiobenzanilida (TBA) y el macrociclo 5,6;1,5-dibenzo-1,4-dioxa-8,12- diazaciclopentadeca-7-12-dieno (L).

Estos dos reactivos fueron sintetizados en el laboratorio según se expone a continuación.

Síntesis de tiobenzanilida (TBA)

El método utilizado está basado en el propuesto en la referencia [70TT]. Todos los reactivos empleados fueron Merck p.s.

Se disolvían 60 g de pentasulfuro de fósforo en un litro de xileno, se añadían 30 g de benzanilida y se mantenía a reflujo durante aproximadamente una hora a 80 C. A continuación se eliminaba el disolvente por evaporación con la ayuda de un rotavapor, obteniéndose un abundante producto de color rojo. El compuesto obtenido de esta manera se purificaba disolviéndolo en cloroformo y constituía la cabeza de columna de gel de sílice. La elución se realizaba con n-hexano y acetato de etilo al 10%. El producto final presentaba un aspecto cristalino y un color amarillo-naranja.

Síntesis de 5,6;14,15-dibenzo-1,4-dioxa-8,12-diazaciclopentadeca- 7-12-dieno (L)

Este compuesto, derivado del salicilaldehído, fue sintetizado siguiendo el método descrito en la referencia [75AL].

A una disolución de 24,4 g de salicilaldehído en 20 ml de alcohol se añadian 400 ml de una disolución acuosa de NaOH 0,5 M. La mezcla se calentaba y se adicionaban 18,4 g de 1,2-dibromoetano, se obtenía así un producto intermedio en forma de agujas blancas, el 1,4-Bis(2'-formilfenil-1,4-dioxabutano (abreviadamente O-en). 2,7 g de este compuesto se disolvían en 150 ml de alcohol absoluto, y se añadía muy lentamente una disolución (30 ml) de 1,3-diaminopropano (0,74 g) en metanol absoluto. Se mantenía a reflujo durante una hora. Una vez fría la disolución se añadían 200 ml de agua destilada y la suspensión se dejaba reposar a 0 C. Los cristales blancos obtenidos de esta forma se recristalizaban con éter.

IV.3. RESULTADOS Y DISCUSION

Los resultados que se presentan en este Capítulo corresponden a un estudio sobre el comportamiento de extractantes no comerciales como transportadores de Ag(I) en membranas líquidas. Como ya se ha comentado, se han investigado dos reactivos de características diferentes: un compuesto conteniendo S, tiobenzanilida (TBA) y el macrociclo 5,6;14,14-dibenzo-1,4-dioxa-8,12- diazaciclopentadeca-7-12-dieno (L), que contiene N y O como átomos donadores.

Estos resultados muestran la influencia de diferentes parámetros químicos del sistema sobre la permeación del metal. Entre éstos se incluyen la concentración de extractante, el uso de diferentes reactivos reextractantes en diferentes condiciones de acidez, así como la naturaleza del disolvente orgánico.

Con objeto de cuantificar la eficacia del proceso, los datos experimentales en la forma (potencial, tiempo) se transformaron en valores de permeabilidad. El cálculo de este parámetro se realizó según se describe seguidamente.

IV.3.1. Cálculo de la permeabilidad

Como hemos visto en los Capítulos anteriores, la permeabilidad puede ser obtenida a partir de la variación de la concentración del metal en la disolución cargada en función del tiempo. Esta relación tiene la forma:

$$\ln \frac{[\text{Ag(I)}]}{[\text{Ag(I)}]_0} = \frac{A}{V} \cdot P \cdot t \quad (\text{IV.3})$$

donde $[\text{Ag(I)}]_0$ y $[\text{Ag(I)}]$ representan la concentración inicial de metal y la concentración a un tiempo t respectivamente. A es el área efectiva de la membrana (área corregida considerando la porosidad) y V es el volumen de disolución cargada.

En el estudio del transporte de Ag(I) a través de membranas líquidas, el seguimiento del proceso se realizó tomando medidas de potencial, las cuales están relacionadas con la concentración del ión metálico mediante la ley de Nernst:

$$E = E^0 + g \log[\text{Ag(I)}] \quad (\text{IV.4})$$

Si se sustituye la concentración de Ag(I) dada por la Ec. (IV.3) en la ecuación (IV.4) se llega a la expresión:

$$E = E^0 + \ln[\text{Ag(I)}]_0 + \frac{g \log e \cdot A \cdot P}{V} \cdot t \quad (\text{IV.5})$$

Por tanto, de la representación de los datos experimentales en la forma E vs. t , se obtiene una recta de pendiente $g \cdot \log e \cdot A \cdot P / V$, a partir de la cual es posible calcular la permeabilidad ya que los demás parámetros son conocidos; g se determinaba previamente al inicio de cada experimento según se ha detallado en la parte experimental.

Un ejemplo de los datos primarios en la forma E vs. t se muestra en la Figura IV.3.

Los resultados obtenidos para el transporte de Ag(I) con los dos reactivos empleados se exponen a continuación.

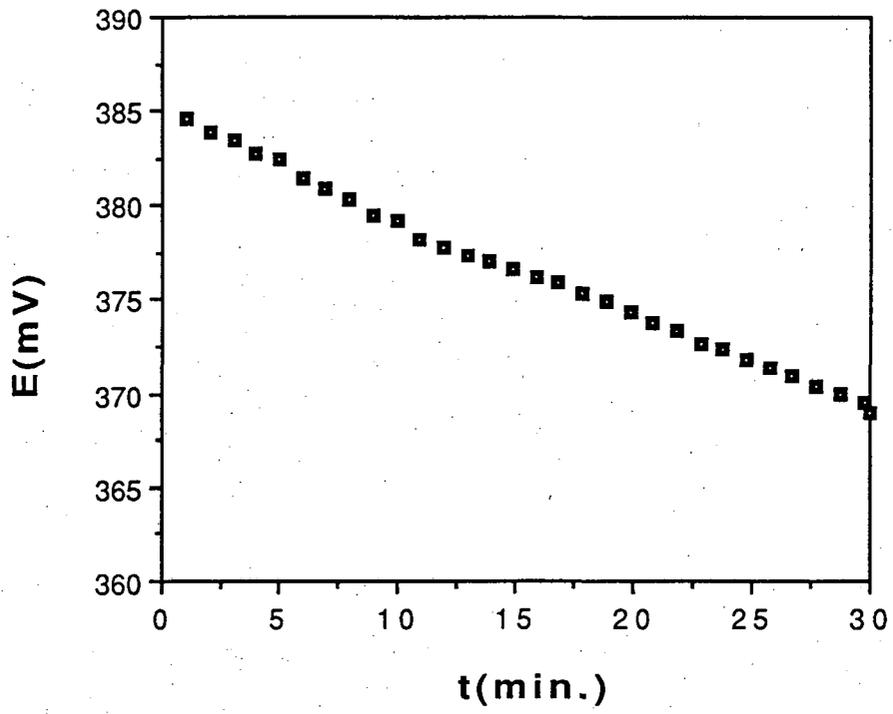


Figura IV.3. Ejemplo de datos experimentales en la forma E vs. t.

IV.3.2. Tiobenzanilida como reactivo mediador en el transporte de Ag(I) en membranas líquidas soportadas

La extracción de plata de disoluciones clorhídricas por tiobenzanilida disuelta en cloroformo en un sistema líquido- líquido convencional ha sido ya estudiada [86ZP]. En este trabajo se propone como responsable de la extracción a la especie con una estequiometría metal:ligando 1:2. Aunque en medio HCl la plata se encuentra como AgCl insoluble, este hecho no es un impedimento en la extracción con disolvente, pero suele serlo en los sistemas de membrana líquida soportada dadas las características propias de los mismos, por lo que no siempre las condiciones de los procesos de extracción con disolvente son trasladables automáticamente a los sistemas de membranas líquidas soportadas.

Como ha sido puesto de manifiesto a lo largo de la presente memoria, la permeación efectiva de especies metálicas a través de membranas líquidas mediante un mecanismo de transporte facilitado requiere un diseño cuidadoso del sistema de membrana, especialmente en lo referente a la composición química de las diferentes disoluciones que lo componen.

Una vez elegido el reactivo extractante adecuado, el tipo de reacción entre éste y la especie metálica a transportar determina en gran medida el mecanismo de la reextracción. Las condiciones de acidez y medio iónico de las disoluciones acuosas han de ser también optimizadas. Por otra parte, la naturaleza de la fase membrana, en cuanto al disolvente orgánico y la posibilidad de adicionar modificadores, juega también un papel muy importante en el proceso de permeación.

El efecto de estos parámetros sobre el transporte de Ag(I) con TBA ha sido estudiado.

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

En la Figura IV.4 se recogen los resultados obtenidos para el transporte de Ag(I) en sistemas de membrana líquida en los que se emplearon los tres medios orgánicos. En estos experimentos la concentración de TBA utilizada fue 10mM. Se partía de una concentración inicial de Ag⁺ en la disolución cargada de 5 mM, a pH=1 y fuerza iónica 0,5 M (NO₃⁻). Las disoluciones de reextracción tuvieron la composición siguiente: [tiourea]= 0,2 M, pH=2, [NO₃⁻]=0,5 M. Las velocidades de agitación de las disoluciones cargada y receptora se mantuvieron a 900 y 500 rpm respectivamente.

Como podemos observar no existe una influencia significativa del tipo de disolvente sobre el transporte del metal, hecho que quizás sea debido a los bajos niveles de concentración de extractante en que nos movemos, que a su vez provoca que los valores de permeabilidad sean pequeños en los tres casos.

Por otra parte, hemos de señalar que, aunque cumeno y keroseno permitían obtener disoluciones más concentradas del extractante, el empleo de ambos disolventes presentaba algunos inconvenientes. Así, en el caso del cumeno, se observaba que las disoluciones de TBA en este disolvente no eran muy estables, apareciendo una ligera turbidez a las pocas horas de su preparación. En cuanto al keroseno, el hecho de que este disolvente no tenga una composición definida y contenga impurezas, que en el caso de los compuestos de S pueden reaccionar con la plata, hace más complicado un estudio del papel de TBA como transportador en el sistema membrana.

Por todo ello, el disolvente orgánico elegido para los experimentos que se describen a continuación fue dodecano con un 10% de dodecanol.

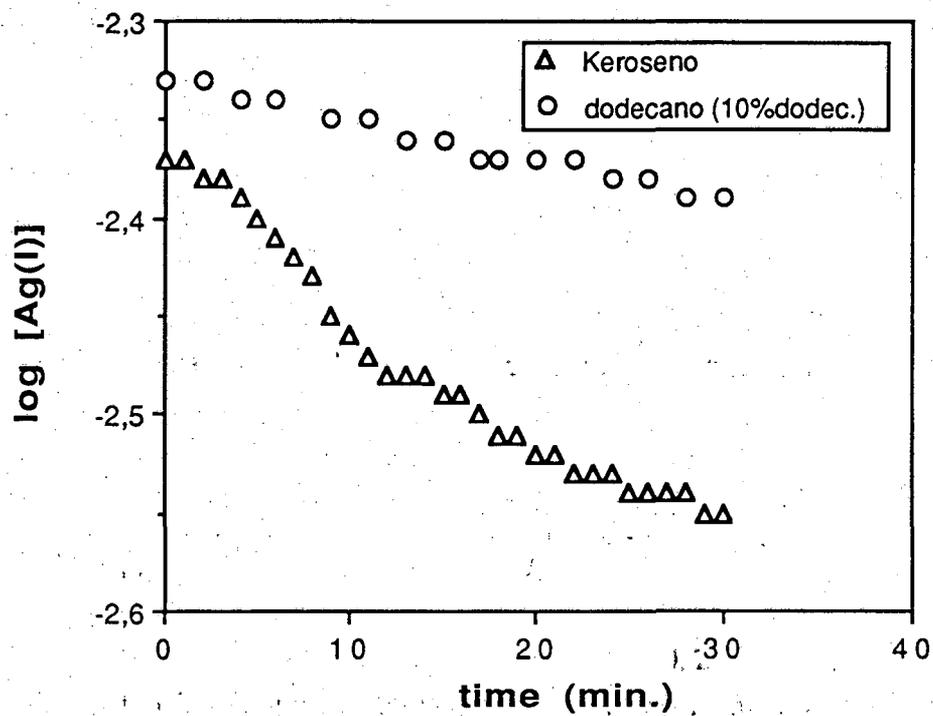


Figura IV.4. Influencia del disolvente orgánico en el transporte de Ag(I) a través de membranas líquidas conteniendo TBA.

[TBA]=10mM. Disolución cargada: [Ag(I)]=5 mM, pH=1. fase receptora: [tiourea]= 0.2 M, pH=2.

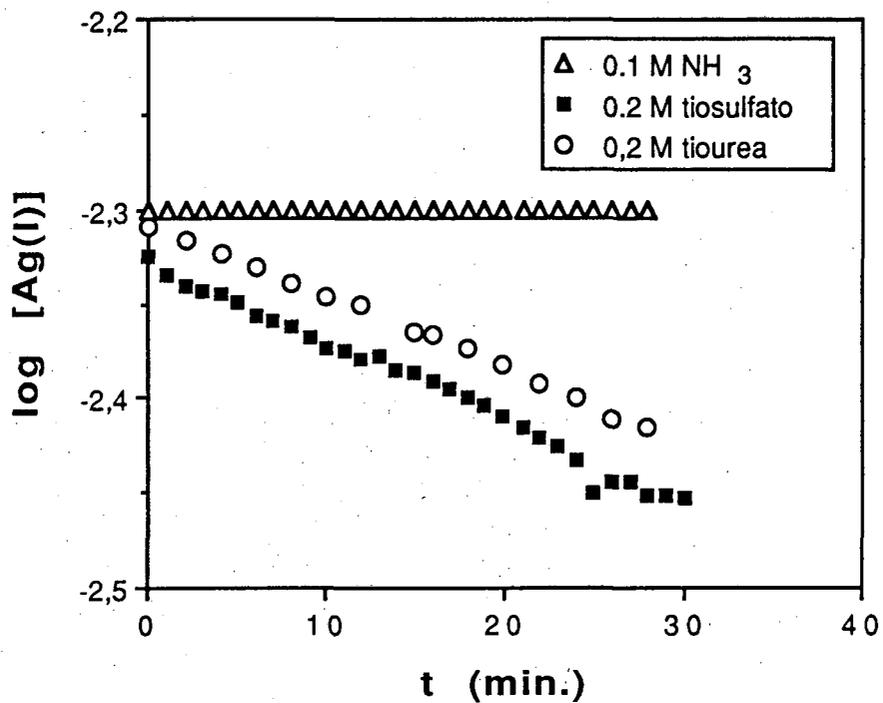


Figura IV.5. Efecto de diferentes agentes reextractantes sobre la permeación Ag(I). [TBA]=10 mM (dodecano, 10% dodecanol). Fase cargada: [Ag(I)]=5 mM, pH=1.

En el caso de las disoluciones de reextracción conteniendo tiourea fué estudiado también el efecto de la acidez de las mismas sobre la permeación del metal. El resto de las condiciones experimentales fueron las que se han descrito anteriormente.

En la Figura IV.6 podemos ver los resultados de estos experimentos, donde se observa que la permeabilidad no se ve afectada por la acidez de la disolución receptora.

Esto significa que la causa principal de reextracción de Ag(I) es la complejación del metal por la tiourea y este hecho se realiza independientemente del pH de la disolución en el intervalo estudiado.

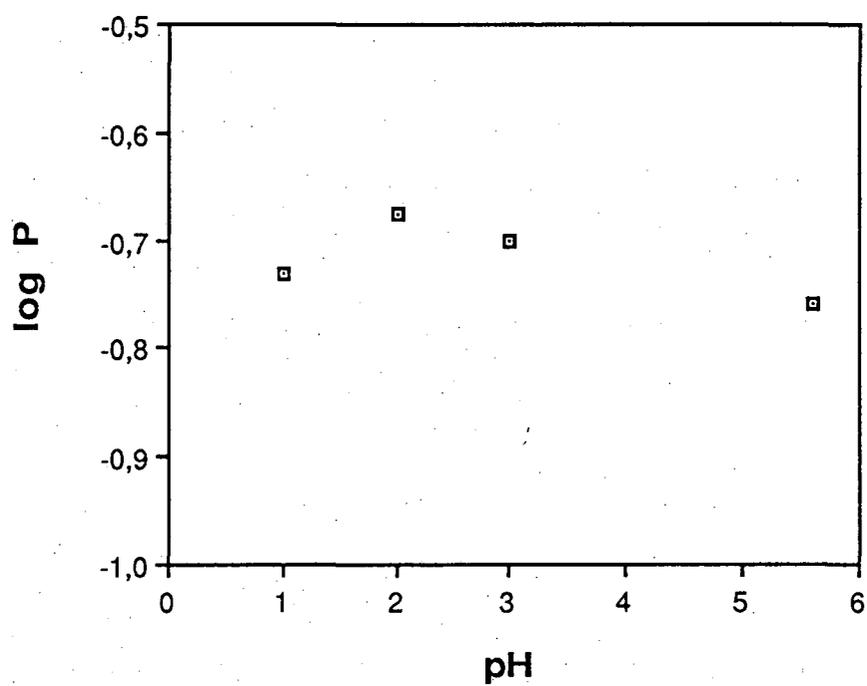


Figura IV.6. Influencia de la acidez de la disolución de reextracción (tiourea) en la permeabilidad del metal. [TBA]=10 mM (dodecano, 10% dodecanol). Disolución cargada: [Ag(I)]=5 mM, pH=1. Fase receptora: [tiourea]=0,2 M.

Influencia de la velocidad de agitación de la disolución cargada

Una vez fijada la composición de las diferentes disoluciones que forman el sistema de membrana líquida, se realizaron una serie de experimentos en los que se variaba la velocidad de agitación de la disolución cargada.

Como fase de reextracción se empleó una disolución 0,2 M de tiourea a pH=2 y 0,5 M NO_3^- . La disolución cargada contenía Ag(I) a una concentración inicial 5 mM, pH=1, 0,5 M NO_3^- . Una disolución 10 mM de TBA en dodecano con un 10% de dodecanol se empleó como membrana líquida. La velocidad de agitación de la disolución de reextracción fue de 500 rpm.

Como se puede observar en la Figura IV.7, la permeabilidad aumenta hasta una velocidad de 900 rpm, a partir de este punto se mantiene constante, lo que se interpreta como que la capa de difusión acuosa ha llegado a su valor mínimo.

Influencia de la concentración de TBA en la membrana

La concentración del reactivo mediador es uno de los parámetros más importantes en el estudio del sistema de membrana líquida. En nuestro caso, como ya se ha comentado, el valor de esta concentración viene limitado por la escasa solubilidad del reactivo en los disolventes normalmente empleados en membranas.

Las distintas disoluciones acuosas utilizadas en esta serie de experimentos tuvieron la misma composición que las descritas en el apartado anterior. Se emplearon disoluciones de TBA en dodecano conteniendo un 10% de dodecanol.

Los resultados obtenidos se recogen en la Figura IV.8, donde se puede observar que la permeabilidad va aumentando a medida que lo hace la concentración de reactivo extractante. Esto significa que TBA como reactivo mediador no satura su actividad de transporte al nivel de solubilidad en el medio orgánico, lo cual limita la potencialidad de este reactivo como transportador selectivo de Ag(I).

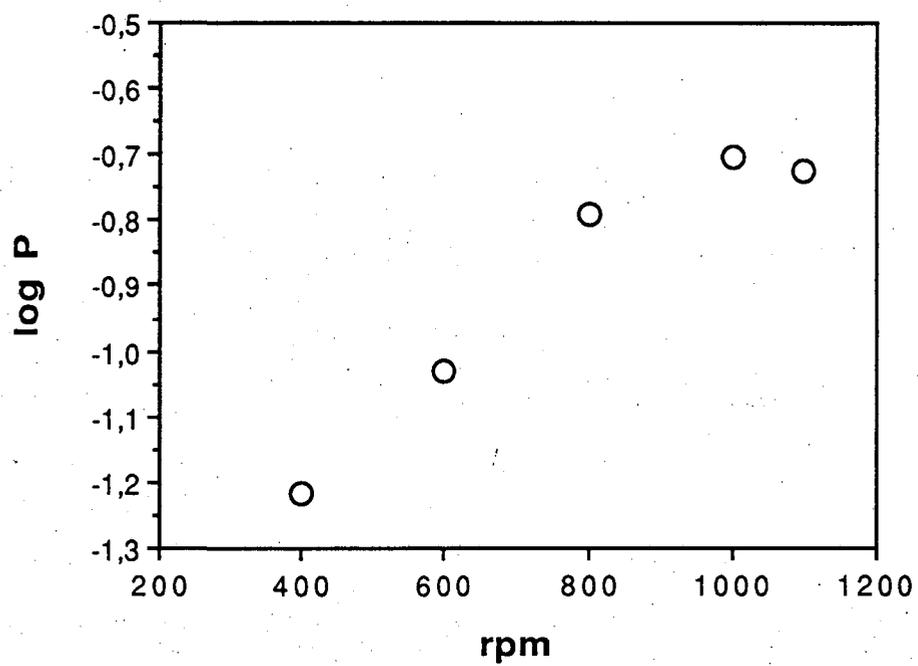


Figura IV.7. Efecto de la velocidad de agitación de la disolución cargada sobre el transporte de Ag(I). [TBA]= 10 mM (dodecano,10% dodecanol). Disolución cargada: [Ag(I)]= 5 mM, pH=1. Fase receptora: [tiourea]=0,2 M, pH=2.

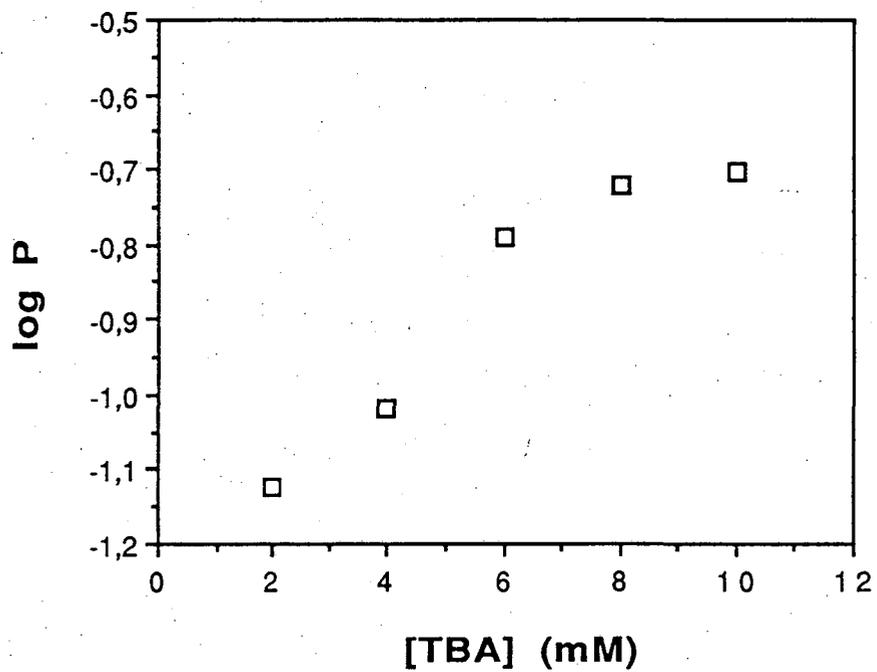


Figura IV.8. Log P vs. concentración de reactivo extractante. Disolvente orgánico: dodecano, 10% dodecanol. Disolución cargada: $[Ag(I)] = 5 \text{ mM}$, $pH=1$. Fase receptora: $[tiourea] = 0,1 \text{ M}$, $pH=2$.

IV.3.3. Extracción de Ag(I) con 5,6;14,15-dibenzo-1,4-dioxa-8,12-diazaciclopenta-7,12-dieno (L) en un sistema de membrana líquida soportada

Este compuesto cíclico ha sido también investigado por Zolotov y col. como ligando para Ag(I) en la extracción líquido-líquido de este metal, y ha resultado ser muy selectivo frente a metales como Hg(II), Cu(II), Cd(II), Co(II) y Pd(II). A partir de un estudio espectrofotométrico se propone una estequiometría AgLX para las especies extraídas, donde X representa un contraanión y L el extractante. Se atribuye en este caso a la naturaleza del contraión y del disolvente orgánico la mayor influencia sobre la eficacia del proceso de extracción. En nuestro caso este reactivo se ha utilizado como transportador de Ag(I) de disoluciones nítricas a través de una membrana líquida soportada.

El estudio se ha centrado por una parte en el efecto sobre el proceso del disolvente orgánico, que se ha mostrado como uno de los parámetros más críticos en los procesos de extracción con membranas conteniendo reactivos macrocíclicos como transportadores y por otro lado, se han investigado diferentes reactivos reextractantes.

La fase cargada consistió en todos los casos en una disolución de Ag(I) de concentración 5 mM en medio nitrato a pH=1 (HNO₃), para facilitar la comparación del comportamiento de este reactivo con otros ya estudiados como mediadores en membranas líquidas para Ag(II), TBA y Cyanex 471 [88Mu].

Influencia del disolvente orgánico

En primer lugar fue ensayada la solubilidad del compuesto macrocíclico en los disolventes empleados en el estudio de la tiobenzanilida, cumeno, queroseno y dodecano (con y sin modificador). La solubilidad del reactivo en este último disolvente resultó ser muy escasa, por lo que los medios orgánicos empleados como fase membrana fueron disoluciones 20.4 mM del macrociclo en cumeno y queroseno.

La fase receptora consistió en una disolución de tiourea 0,2 M y pH=2 en medio nitrato 0,5 M.

Los resultados obtenidos en estos experimentos se representan en la Figura IV. 9. Como se puede observar en la gráfica, la influencia del disolvente orgánico en la velocidad de transporte no es muy acusada, aunque el keroseno para el keroseno la permeabilidad es ligeramente mayor.

Efecto del agente reextractante

En esta serie de experimentos se ensayaron tres agentes complejantes de la plata, amoníaco, tiosulfato ("fijador") y tiourea.

Los resultados obtenidos se muestran en la Figura II.10 en la que se representa la variación de potencial en la disolución cargada en función del tiempo para los tres reactivos estudiados.

Hemos de destacar que en el caso del tiosulfato el transporte de metal era inapreciable. Como también se puede observar en la figura, no existe una diferencia apreciable entre amoníaco y tiourea.

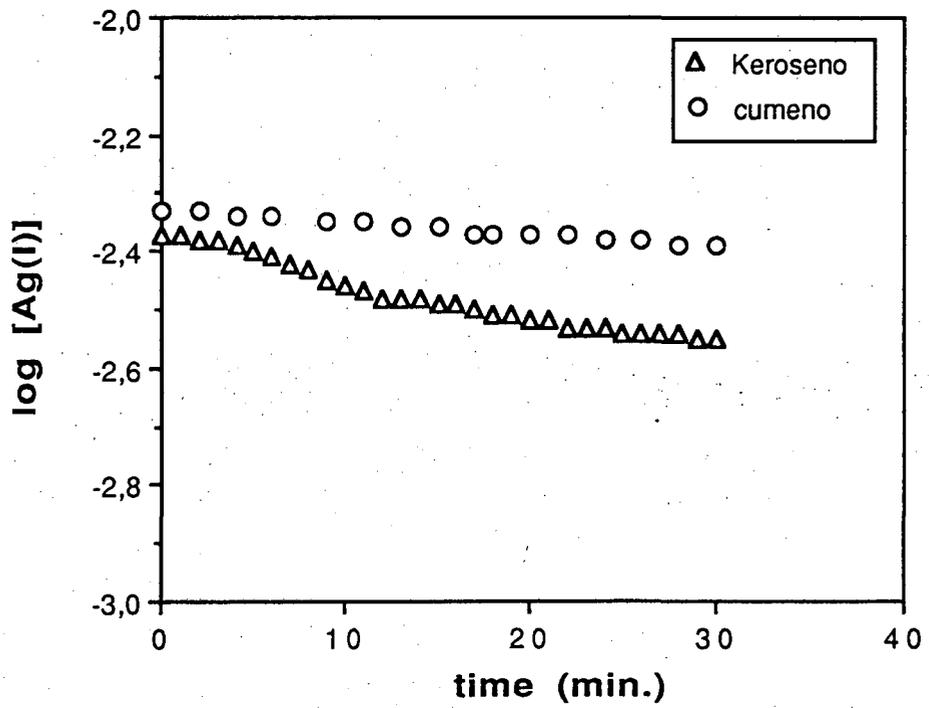


Figura IV.9. Influencia del disolvente orgánico

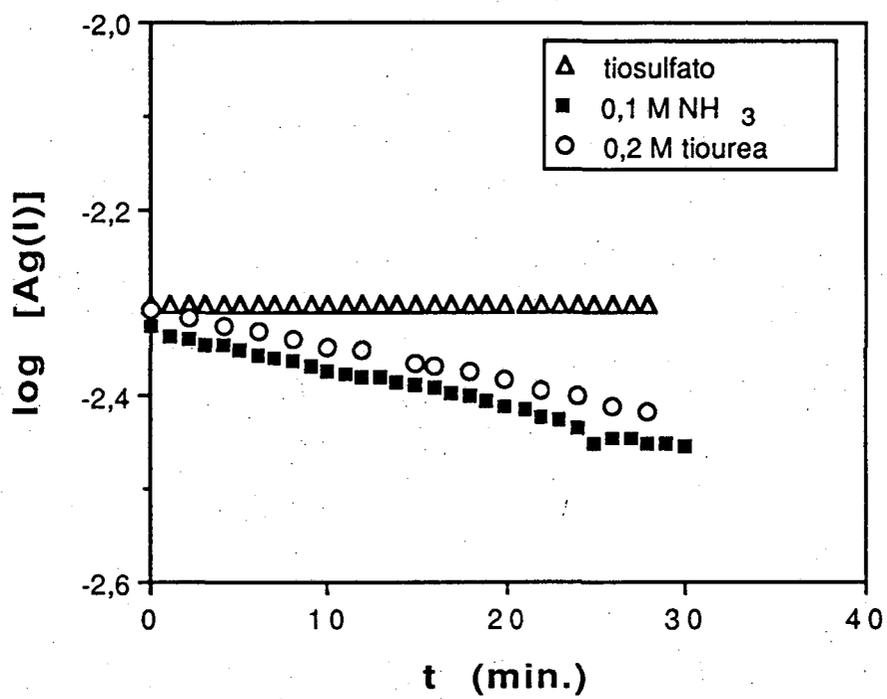


Figura IV.10. Influencia del agente reextractante.

CONCLUSIONES

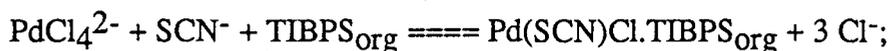
Los resultados de los trabajos que se recogen en la presente memoria permiten extraer como conclusiones más importantes las siguientes:

-1. Los estudios de distribución líquido-líquido entre disoluciones clorhídricas de Pd(II) en presencia de SCN^- y (4- etil-1-metiloctil)-8-hidroxiquinoleina (kelex 100) disuelto en tolueno, han verificado el papel del tiocianato como catalizador en el proceso de extracción.

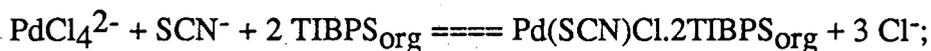
-2. Los resultados obtenidos sobre la influencia de SCN^- en el sistema Pd(II)-Kelex 100 son consistentes con el mecanismo asumido, en el que el complejo mixto $\text{Pd}(\text{SCN})_3\text{Cl}^{2-}$ es el implicado en la reacción de extracción como consecuencia del "efecto trans" de SCN^- .

-3. El tiocianato juega también un papel de acelerador del proceso de transporte del Pd(II) en el sistema de membrana líquida conteniendo Kelex 100. El aumento en la velocidad del proceso produce la sobresaturación de la membrana, formándose un sólido caracterizado como un quelato Pd(II)-Kelex 100, debido a la sobresaturación de la fase orgánica. Esta hipótesis ha sido confirmada por los resultados obtenidos para este sistema aplicado en una membrana líquida de volumen.

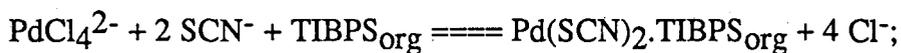
-4. En la extracción de Pd(II) de medio cloruro con sulfuro de triisobutilfosfina (TIBPS, Cyanex 471) el efecto de la adición de SCN^- no es únicamente cinético sino también sinérgico, ya que éste forma parte de las especies metálicas extraídas, lo cual ha sido confirmado mediante espectroscopía IR. Como responsables de la extracción se han propuesto las reacciones:



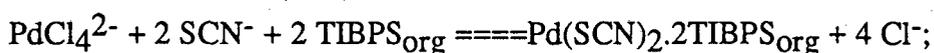
$$\log\beta_{111}=9,56$$



$$\log\beta_{112}=12,70$$



$$\log\beta_{121}=14,30$$



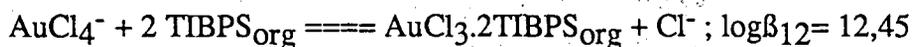
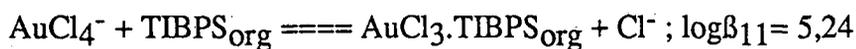
$$\log\beta_{122}=17,17$$

-5. La velocidad de transporte de Pd(II) a través de una membrana líquida soportada conteniendo Cyanex 471 se ve aumentada de forma importante por la presencia de SCN^- en la disolución cargada. La variación de la permeabilidad del metal en función de la concentración de tiocianato es paralela al predominio del complejo mixto $\text{Pd}(\text{SCN})_3\text{Cl}^{2-}$ en la fase cargada por lo que atribuimos a esta especie un papel relevante en el transporte de Pd(II) a través de la membrana.

-6. La transferencia de Pd(II) a través de una membrana ha sido caracterizada aplicando un modelo basado en la difusión lineal de las especies metálicas tanto en la fase acuosa como en la membrana, asumiendo al mismo tiempo la reacción de extracción en la interfase líquido-líquido. Este modelo nos permitió determinar las resistencias acuosa y orgánica al transporte de Pd(II).

-7. La información obtenida del sistema anterior ha permitido diseñar un sistema de membrana líquida soportada que ha hecho posible la separación de Pd y Pt.

-8. Los resultados del estudio sobre la extracción de Au(III) de disoluciones clorhídricas con Cyanex 471 disuelto en tolueno indican que la extracción del metal se produce mediante la formación de las especies $\text{AuCl}_3 \cdot \text{TIBPS}_{\text{org}}$ y $\text{AuCl}_3 \cdot 2\text{TIPBS}$ según las reacciones:



-9. El sistema químico anterior ha servido de base para el desarrollo de sistemas de membrana líquida con soportes sólidos de distinta naturaleza química y en dos diferentes configuraciones (laminar y "hollow fiber") empleando disoluciones de NaSCN como fase receptora. Estos sistemas se han mostrado muy efectivos para la extracción de Au(III).

-10. Los resultados del estudio de la transferencia de Au(III) a través de membranas líquidas soportadas conteniendo TIBPS han determinado que la resistencia difusional en la fase acuosa adyacente es la limitante del proceso de permeación. Los valores de estas resistencias han sido calculados para los diferentes soportes utilizados, correspondiendo el valor más elevado al sistema de "hollow fiber". Este resultado ha sido atribuido al mayor espesor de la capa de difusión acuosa, causado por una agitación menos eficiente en esta configuración.

-11. El sistema de membrana líquida con soporte sólido laminar ha sido aplicado con éxito a la separación de Au(III) y Pd(II), lo cual se explica en base a la mayor reaccionabilidad del clorocomplejo de Au(III) en la extracción con Cyanex 471 frente a la inercia de los correspondientes clorocomplejos de Pd(II).

-12. El transporte facilitado de Ag(I) en medio nitrato 0,5 M a través de membranas líquidas soportadas ha sido conseguido empleando como extractantes dos reactivos sintetizados en el laboratorio, tiobenzanilida (TBA) y el macrociclo 5,6;14,14- dibenzo-1,4-dioxa-8,12-diazaciclopentadeca-7-12-dieno que contiene como átomos donadores N y O. De éstos se ha mostrado más efectivo el reactivo conteniendo S, tiobenzanilida.

-13. En los dos sistemas de membrana líquida no se ha observado una influencia significativa de la naturaleza del disolvente orgánico empleado sobre la permeabilidad de Ag(I).

REFERENCIAS

- [51LE] R.J. Lacoste, M.H. Earing, S.E. Wiberley.- *Anal. Chem.*, **23**, 871 (1951).
- [55SS] A.K. Sundaran, E.B. Sandell.- *J. Am. Chem. Soc.*, 855 (1955).
- [56CF] R.G. Chares, H. Freiser, R. Friedel, E. Hilliard, W.D. Johnson.- *Spectrochimica Acta*, **8**, 1 (1956).
- [57MH] G.H. Morrison, H. Freiser.- Solvent Extraction in Analytical Chemistry, Wiley, New York (1957).
- [59Sa] E.B. Sandell.- Colorimetric Determination of Traces of Metals, Interscience Publ. Inc., N. Y. and London (1959).
- [59SL] Mimeograph, Some Laboratory Methods, Dept. of Inorganic Chemistry, The Royal Institute of Technology (KTH), Stockholm (1959).
- [60Be] F.E. Beamish.- *Talanta*, **5**, 1 (1960).
- [61Be] F.E. Beamish.- *Talanta*, **8**, 85 (1961).
- [61KE] I.M. Koltoff, P.J. Elving Eds. Treatise on Analytical Chemistry. Part II. Vol. 8. Interscience Publishers, New York (1961).
- [62HD] T.H. Handley, J.A. Dean.- *Anal. Chem.*, **35**, 1312 (1962).
- [63CB] A. Chow, F.E. Beamish.- *Talanta*, **10**, 883 (1963).
- [63FI] G.H. Faye, W.R. Inman.- *Anal. Chem.*, **35**(8), 985 (1963).
- [63Ha] T.H. Handley.- *Nucl. Sci. Eng.*, **16**, 440 (1963).
- [63Pe] R.G. Pearson.- *J. Am. Chem. Soc.*, **85**(22), 3533 (1963).
- [63St] J. Stary.- *Anal. Chim. Acta*, **28**, 132 (1963).

- [63ZD] R.H. Zucal, J.A. Dean, T.H. Handley.- *Anal. Chem.*, **35**, 988 (1963).
- [64HF] E. Hödfeldt, D. Fredlund.- *Trans. Roy. Inst. Tech. Stockholm*, No 226 (1964).
- [64SM] L.G. Sillen, A.E. Martell.- Stability Constants of Metal Complexes, Chem. Soc. Spec. Publ. No. 17, London (1964).
- [65MI] A. Mizcike, Y. Iida, K. Yamada, S. Hirano.- *Anal. Chim. Acta*, **32**, 428 (1965).
- [65RS] W.D. Ross, R.E. Sievers, G. Wheeler.- *Anal. Chem.*, **37**, 598 (1965).
- [66Be] F.B. Beamish.- The Analytical Chemistry of the Noble Metals. Pergamon Press, London (1966).
- [67Be] F.E. Beamish.- *Talanta*, **14**, 991 (1967).
- [67BS] E.W. Berg, J.R. Sanders.- *Anal. Chim. Acta*, **38**, 377 (1967).
- [68MK] D.F.C. Morris, M.A. Khan.- *Talanta*, **15**, 1301 (1968).
- [69KM] M.A. Khattak, R.J. Magee.- *Anal. Chim. Acta*, **45**, 297 (1969).
- [69ID] H. Irving, A.D. Damodaran.- *Anal. Chim. Acta.*- **48**, 267 (1969).
- [69Ko] J. Korkisch.- Modern Methods for the Separation of Rarer Metal Ions, Pergamon Press (1969).
- [69MK] Y. Marcus, A.S. Kertes.- Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes, Wiley-Interscience, London (1969).
- [70TT] C. Trebaul, J. Teste.- *Bull.Chem. Soc. Chim. Fr.*- **6**, 2274 (1970).

- [70KS] K.R. Kar, S. Singh.- Mikrochim. Acta, 616 (1970).
- [71FM] J.S. Fritz, W.G. Miller.- Talanta, **18**, 323 (1971).
- [71ID] H. Irving, A.D. Damodaran.- Anal. Chim. Acta.- **53**, 267 (1971).
- [71Li] N.N. Li.- Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev., **10**(2), 215 (1971).
- [71Li] D.H. Liem.- Acta Chem. Scand., **25**, 1521 (1971).
- [71SM] L.G. Sillen, A.E. Martell.- Stability Constants of Metal Ion complexes.
Suplement No. 1. Special Publication No.25. The Chemical Society,
Londres (1971).
- [72Ed] L.J. Eding.- Inorg. Chim. Acta, **6**, 647 (1972).
- [72GF] A. Gulko, H. Freigenbaen, G. Schumukler.- Anal. Chim. Acta, **59**, 397
(1972).
- [73Di] A. Diamantatos.- Anal. Chim. Acta, **66**, 147 (1973).
- [73Di] A. Diamantatos.- Anal. Chim. Acta, **67**, 317 (1973).
- [73Ha] K.S. de Hass.- J. Inorg. Nucl. Chem., **35**, 3231 (1973).
- [73HW] W.J. Holland, R.J. Walker.- Mikrochim. Acta, 193 (1973).
- [73JD] B.F.G. Johnson, R. Davies in Comprehensive Inorganic Chemistry. Vol. 3,
Eds. J.C. Bailar, H.J. Emeléus, R. Nyhdm, F. Trotman-Dickenson,
Pergamon Press, New York (1973).
- [73LL] V.I. Lakshamanan, G.J. Lawson.- J. Inorg. Nucl. Chem., **35**, 4285
(1973).

- [73PF] S. Przeszakowski, A. Flieger.- J. Chromatogr., **81**, 129 (1973).
- [73Th] N.R. Thompson in Comprehensive Inorganic Chemistry. Ed. J.C. Bailar, H.J. Emelus, R. Roland, A.F. Trotman-Dickenson, Pergamon Press, Oxford (1973).
- [74CL] R.P. Cahn, N.N. Li.- Sep. Sci., **9**(6), 505 (1974).
- [74MS] M. Muhammed, J. Szabon, E. Hogfeldt.- Chem. Scripta, **6**, 61 (1974).
- [74SH] D.K. Schiffer, A. Hochhauser, D.F. Evans, E.L. Cussler.- Nature, **250**, 484 (1974).
- [74SO] D.R. Spink, D.N. Okuhara.- Metall. Trans., **5**, 1935 (1974).
- [75AL] L.G. Armstrong, L.F. Lindoy.- J. Inorg. Chem., **14**, 1322 (1975).
- [75As] A.W. Ashbrook.- J. of Chromatogr., **105**, 151 (1975).
- [75CC] F. Caracciola, E.L. Cussler, D.F. Evans.- A.I.Ch.E.J., **21**, 160 (1975).
- [76Ba] Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements, Vol. 6, A.J. Bard Ed., Marcel Dekker Inc., New York, 261 (1976).
- [76BM] C.F. Baes, R.E. Mesmer.- The Hydrolysis of Cations, John Wiley & Sons, New York (1976).
- [76DB] N.R. Das, S.N. Bhattacharya.- Talanta, **23**, 535 (1976).
- [76Ed] R.I. Edwards.- J. Metals, August, 4 (1976).
- [76HL] G. Harrison, V.I. Lakshamanan, G.J. Lawson.- Hydrometallurgy, **1**, 339 (1976).

- [76KH] Y. Kobuke, K. Hanji, K. Horiguchi, M. Asada, Y. Nakayama, J. Furukawa.- J. Am. Chem. Soc., 98(23), 7414 (1976).
- [77CC] H. Chermette, J.F. Colonet, J. Tousset.- Anal. Chim. Acta., 88, 331 (1977).
- [77DV] A. Diamantatos, A. Verbeek.- Anal. Chim. Acta, 91, 287 (1977).
- [77MD] T.P. Martin, G.A. Davies.- Hidrometallurgy, 2(4), 315 (1977).
- [77SH] T. Sekine, Y. Hasegawa.- Solvent Extraction Chemistry. Fundamentals and Applications. Marcel Dekker, Nueva York (1977).
- [78BH] G.E.P. Box, W.G. Hunter, J.S. Hunter.- Statistics for Experimenters, Vol. I, Cap. 10, John Wiley & Sons, New York (1978).
- [78Mo] M. Mojski.- Talanta, 25, 163 (1978).
- [78Sn] F.D. Snell.- Photometric and Fluorimetric Methods of Analysis. Metals. Part 2, Wiley, New York (1978).
- [78Vo] A.I. Vogel.- Textbook of Quantitative Inorganic Analysis, 4th Ed., Longman, London (1978).
- [79CC] J.C. Cleare, P. Charlesworth, D.J. Bryson.- J. Chem. Biotechnol. 29, 210 (1979).
- [79DR] A.K. De, R.P.S. Rayput, S.K. Das, N.D. Chowdhurg.- J.Liq. Chromatogr., 2, 117 (1979).
- [79Ed] R.I. Edwards.- Proceed. Int. Solv. Extn. Conf., ISEC'77, 24, Montreal (1979).
- [79Ha] S.H. Hall.- Atomic Absorption Newsletter, 6(18), 126 (1979).

- [79Ko] I.M. Kolthoff.- Anal. Chem., **51**, 1R (1979).
- [79MC] B. Marchon, G. Cote, D. Bauer.- J. Inorg. Nucl. Chem., **41**, 1353 (1979).
- [79Mi] V.A. Mikhailov.- Proceed. Int. Solv. Extn. Conf., ISEC'77,52, Montreal (1979).
- [79Mo] M. Mojski, Talanta, **27**, 7 (1979).
- [79RA] G.M. Ritcey, W.A. Ashbrook.- Solvent Extraction.Part II, Elsevier, Amsterdam (1979).
- [79ZG] D. Zvegintzoff, D. Gourisse.- Bull. Soc. Chem. Fr., **5-6**, I-179 (1979).
- [80CB] G. Cote, D. Bauer.- Hydrometallurgy, **5**, 149 (1980).
- [80CW] F.A. Cotton, G. Wilkinson.- Advanced Inorganic Chemistry. A Comprehensive Text. John Wiley & Sons, New York (1980).
- [80LC] J.D. Lamb, J.J. Christensen, S.R. Izatt, K. Bedke, M.J. Astin, R.M. Izatt.- J. Am. Chem. Soc. **102**(10), 3399 (1980).
- [80Mi] M.Y. Mirza.- Talanta, **27**, 101 (1980).
- [80Mo] M. Mojski.- Talanta, **7**, 27 (1980).
- [80SM] D. Sevdic, L. Fekete, H. Mieder.- J. Inorg. Nucl. Chem., **42**, 885 (1980).
- [80Ta] M.L. Tascon.- Rev. Roum. de Chim., **25**(6), 881 (1980).
- [81BK] W.C. Babcock, D.J. Kelly, E.D. LaChapelle, K.L. Smith, R.W. Baker.- "Coupled Transport Membranes in Hydrometallurgy" en Hidrometallurgy'81,

Proceedings of Symposium on Hidrometallurgy UMIST, Society of Chem. Ind., London (1981).

- [81Da] G.A. Davies.- "Liquid Membrane Processes in Extraction of Metal Ions" en Hidrometallurgy'81, Proceedings of Symposium on Hidrometallurgy UMIST, Society of Chem. Ind., London (1981).
- [81Di] A. Diamantatos.- Anal. Chim. Acta, **131**, 53 (1981).
- [81Jo] P.H. Johnson.- "Gold and Silver Leaching. Recovery and Economics. AIME (1981).
- [81LT] J.M. Lo, C.L. Tseng, S.J. Yeh.- Anal. Chim. Acta, **126**, 191 (1981).
- [82BE] J.E. Barnes, J.D. Edwards.- Chem. and Ind., March, 151 (1982).
- [82BF] S.P. Bag, H. Freiser.- Anal. Chim. Acta, **135**, 319 (1982).
- [82CB] W.A. Charewicz, R.A. Bartsch.- Anal. Chem., **54**(13), 2300 (1982).
- [82CH] W.A. Charewicz, G.S. Heo, R.A. Bartsch.- Anal. Chem., **54**(12), 2095 (1982).
- [82FI] D.S. Flett en Hidrometallurgy, Research, Development and Plant Practice, eds. K. Osseo-Asare y J.D. Miller, Warrendale, The Metallurgical Society AIME, 39 (1982).
- [82GH] G.O. Giwa, M.J. Hudson.- Hidrometallurgy, **8**, 65 (1982).
- [82Ho] E. Hogfeldt.- Stability Constants of Metal Ion Complexes. Part A: Inorganic Ligands, IUPAC Chemical Data Series No. 2, Pergamon Press, Oxford (1982).
- [82IB] R.M. Izatt, M.B. Biehl, J.D. Lamb, J.J. Christensen.- Sep. Sci and Technol., **17**(11), 1331 (1982).

- [82TK] H. Tamura, K. Kimura, T. Shono.- Anal. Chem., **54**, 1224 (1982).
- [82YJ] M. Yamuachi, A. Jyo, N. Ishibashi.- Anal. Chim. Acta, **136**, 399 (1982).
- [82YN] M. Yoshio, H. Noguchi.- Anal. Letters, **15**, 1197 (1982).
- [83Am] S. Amer.- Rev. Metal. CENIM, **19**(2) (1983).
- [83BE] M. Burgard, P. Elisoamidana, M.J.F. Leroy.- Proceed. Int. Solv. Extn. Conf., ISEC'83, paper II-399, Denver (1983).
- [83Bo] M. Brown- BMDP Statistical Software. University of California Press (1983).
- [83CD] C. Cianetti, P.R. Danesi.- Solv. Extn. and Ion Exch., **1**(3), 565, (1983).
- [83DD] G.P. Demopoulos, P.A. Distin.- Hydrometallurgy, **11**, 389 (1983).
- [83ER] R.I. Edwards, W.A.M. te Riele.- Commercial Processes for Precious Metals in Handbook of Solvent Extraction. T.C. Lo, M.H.I. Baird, C. Hanson. John Wiley & Sons, New York (1983).
- [83GH] M. Gökalp, K.T. Hodgson, E.L. Cussler.- A.I.ChE Journal., **29**(1), 144 (1983).
- [83HF] K. Haraguchi, H. Freiser.- Inorg. Chem., **22**, 1187 (1983).
- [83HT] J. Hayashita, M. Takagi, K. Venno.- Sep. Sci. and Technol., **18**(5), 461 (1983).
- [83MM] M.B. Mooiman, J.D. Miller, M.M. Mena.- Proc. Int. Solv. Extn. Conf., ISEC'83, pp. 530, Denver (1983).

- [83SI] T. Sato, I. Ishikada, T. Nakamura.- *Solv. Extn and Ion Exch.*, **1**(3), 541 (1983).
- [83SM] K. Saito, Y. Masuda, E. Sekido.- *Anal. Chim. Acta*, **151**, 447 (1983).
- [83ZG] D. Zvegintzoff, D. Gourisse, T. Kikindai.- *Bull. Soc. Chem. Fr.*, **1-2**, I-14 (1983).
- [84AC] S.J. Al-Bazi, A.Chow.- *Talanta* **31**(10A), 815 (1984).
- [84Da] P.R. Danesi.- *J. of Memb. Sci.*, **20**, 1231 (1984).
- [84GE] N.N. Greenwood, A. Earnshaw.- *Chemistry of the Elements*. Pergamon Press, New York (1984).
- [84GH] M. Grote, u. Huppe, A. Kettrup.- *Talanta*, **31**(10A), 755 (1984).
- [84MF] E. Ma, H. Freiser.- *Inorg. Chem.*, **23**, 3344 (1984).
- [84MK] Z. Marczenko, S. Kus, M. Mojski.- *Talanta*, **31**, 959 (1984).
- [84MM] M. B. Mooiman, J.D. Miller, J.B. Hiskey, A.R. Hendrickz.- "Au and Ag Heap and Dump Leaching Practice", Ed. J.B. Hiskey, AIME, 93 (1984).
- [84MZ] E.I.Morosanova, Y.A. Zolotov, V.A. Bodnya, A.A. Formanovsky.- *Mikrochim. Acta*, **III**, 389 (1984).
- [84Re] L.R.P. Reavill.- *Platinum Met. Rev.*, **28**, 2 (1984).
- [84ZM] Y.A. Zolotov, E.I. Morosanova, S.G. Dimitrienko, A.A. Formanovsky, G.V. Ivanov.- *Mikrochim. Acta*, **III**, 399 (1984).
- [84-5Da] P.R. Danesi.- *Sep. Sci. and Technol.*, **19**(11&12), 857, (1984-85).

- [85HG] M. J. Hudson, L.R. Graves.- Chem. and Ind., January, 22 (1985).
- [85HS] M.J. Hudson, M.I. Shepherd.- Hydrometallurgy, 14, 23 (1985).
- [85Ke] R.E. Kesting.- Synthetic Polymeric Membranes. A Estructural Perspective, John Wiley & Sons, N.Y. (1985).
- [85NB] T. Nishiki, R.G. Bautista.- AIChE Journal, 31(12), 2093 (1985).
- [85Wa] R.D. Walker.- Energy Research Abstr. No 8877, 10(5) (1985).
- [85ZV] Y.A. Zolotov, N.G. Vanifatova.- Mikrochimica Acta, I, 281 (1985).
- [86AF] S.J. Al-Bazi, H. Freiser.- Solv. Extn. and Ion Exch., 4(6), 1121 (1986).
- [86AM] N.G. Afzaletdinova, Y.I. Murinov, R.A. Khisamutdinov.- Proc. solv. Extn. Conf. ISEC'86, paper II-527, Munich (1986).
- [86BH] C.H. Branch, D. Hutchison.- Analyst, 3, 231 (1986).
- [86BO] Y. Baba, M. Ohshima, K. Inoue.- Bull. Chem. Soc. Jpn., 59, 3829 (1986).
- [86BU] Y. Baba, Y. Umezaki, K. Inoue.- Solv. Extn. and Ion Exch., 4(1), 15 (1986).
- [86CB] J.A. Cox, A. Bhatnagar, R.W. Francis Jr.- Talanta, 33(9), 713 (1986).
- [86De] G.P. Demopoulos.- J.of Metals, June, 13 (1986).
- [86Ha] R.D. Hancock.- Pure and Appl. Chem, 58(11), 1445 (1986).
- [86IB] K. Inoue, Y. Baba.- Proceed. Int. Solv. Extn. Conf., ISEC'86, paper II-263, Munich (1986).

- [86IB] K. Inoue, Y. Baba, M. Takagi.- Proceed. Int. Solv. Extn. Conf., ISEC'86, paper , Munich (1986).
- [86IL] R. M. Izatt, G.C. Lindh, R.L. Bruening, J.J. Bradshaw, J. D. Lamb, J.J. Christensen.- Pure Appl. Chem., 58(11), 1453 (1866).
- [86IM] K. Inoue, T. Maruuchi.- Hydrometallurgy, 16, 93 (1986).
- [86KO] H. Koshima, H. Onishi.- Analyst, 3, 1261 (1986).
- [86Ma] Z. Marczenko.- Separation and Spectrophotometric Determination of Elements. Ellis Horwood Series in Analytical Chemistry.
- [86MM] M.B. Mooiman, J.D. Miller.- Hydrometallurgy, 16, 245 (1986).
- [86SG] J. Shen, H. Gai, Z. Gao, S. Sun, D. Jiang.- Proceed. Int. Solv. Extn. Conf., ISEC'86, paper II-276 (1986).
- [86TB] M. Tromp, M. Burgard, M.J.F. Leroy, M. Prevost.- Proceed. Int. Solv. Extn. Conf., ISEC'86, paper II-919, Munich (1986).
- [86WB] R.D. Walker, R. Bautista.- Proceed. Int. Solv. Extn. Conf., ISEC'86, paper II-107, Munich (1986).
- [86ZK] Y.A. Zolotov, N.M. Kuzmin.- Proceed. Int. Solv. Extn. Conf., ISEC'86, paper II-559, Munich (1986).
- [86ZP] Y.A. Zolotov, O. M. Petrukhin, A.N. Shkil', I.F.Seriogina.- Proceed. Int. Solv. Extn. Conf., ISEC'86, paper II-553, Munich (1986).
- [87AF] S.J. Al-Bazi, H. Freiser.- Solv. Extn. and Ion Exch., 5(2), 265 (1987).
- [87AM] S. Ardpadja, M. Mitewa, P.R. Bontchev.- Talanta, 34(11), 953 (1987).

- [87DN] W.R. Dworzak, A.J. Naser.- Sep. Sci. and Technol., 22(2&3), 677 (1987).
- [87FA] L. Fernández, J. Aparicio, M. Muhammed.- Sep. Sci. and Technol., 22(6), 1577 (1987).
- [87GH] M. Grote, U. Huppe, A. Kettrup.- Hydrometallurgy, 19, 51(1987).
- [87GW] B. Grigorova, S.A. Wright, M. Josephson.- J. Chromatogr., 410, 419 (1987).
- [87IB] R.M. Izatt, R.L. Bruening, G.A. Clark, J.D. Lamb, J.J. Christensen.- Sep. Sci. and Technol., 22(2&3), 661 (1987).
- [87IC] R. M. Izatt, G.A. Clark, J.J. Christensen.- Sep. Sci. and Technol., 22(2&3), 691 (1987).
- [87IE] R.M. Izatt, L. Eblehardt, G.A. Clark, R.L. Bruening, J.J. Bradshaw, M. H. Cho, J.J. Christensen.- Sep. Sci. and Technol., 22(2&3), 701 (1987).
- [87Li] L.F. Lindoy.- "Heavy metal Chemistry of Mixed Donor Macrocyclic Ligands: Strategies for Obtaining Metal Ion Recognition" en Synthesis of Macrocycles. The Design of Selective Complexing Agents. Vol. 3. Macrocyclic Chemistry. R.M. Izatt, J.J. Christensen Eds., John Wiley & Sons, Nueva York (1987).
- [87MW] J.D. Miller, R.Y. Wan, M.B. Mooiman, P.L. Sibrell.- Sep. Sci. and Technol., 22(2&3), 487 (1987).
- [87RF] Q. Rong, H. Freiser.- Solv. Extn. and Ion Exch., 5(5), 923 (1987).
- [87TB] D.R. Tyson, R.G. Bautista.- Sep. Sci. and Technol., 22(2&3), 1149 (1987).

- [87Wa] M.E. Wadsworth.- Sep. Sci. and Technol., **22**(2&3), 711 (1987).
- [88BI] Y. Baba, K. Inoue.- Ind. Eng. Chem. Res., **27**, 1613 (1988).
- [88BS] K. Brajter, K. Slonawska.- Sep. Sci. and Technol., **23**(4&5), 321 (1988).
- [88Co] M. Cox.- "Industrial Applicatios of Solvent Extraction" en Developments in Solvent Extraction, Ed. S. Alegret, Ellis Horwood Series in Analytical Chemistry, Chichester (1988).
- [88GW] M. Grote, R. Weskamp, U. Huppe, A. Kettrup.- Anal. Chim. Acta, **207**, 171 (1988).
- [88Ha] S. Haggin.- Chem. and Eng. News, June, 7 (1988).
- [88IF] K. Inoue, T. Furusawa, I. Nagamatsu, Y. Baba, K. Yoshizuka.- Solv. Extn and Ion Exch., **6**(5), 755 (1988).
- [88Hu] M.J. Hudson.- Analisis, **16**(1), 1 (1988).
- [88IL] R.M. Izatt, J.D. Lamb, R.L. Bruening.- Sep. Sci. and Tecnol., **23**(12&13), 1645 (1988).
- [88IL] R.M. Izatt, G.C. Lindh, R.L. Bruening, P. Huszthy, C.W. McDaniel, J.J. Bradshaw, J.J. Christensen.- Anal. Chem., **60**, 1894 (1988).
- [88Mc] W.J. McDowell.- Sep. Sci. and Technol., **23**(13&13), 1251 (1988).
- [88Mu] M. Muñoz.- "Diseño y desarrollo de membranas líquidas en procesos de separación de ácidos inorgánicos y metales de importancia estratégica", Tesis Doctoral, UAB (1988).
- [88RD] M. Ruppert, J. Draxler, R. Marr.- Sep. Sci. and Technol., **23**(12&13), 1959 (1988).

- [88SS] T. Sato, K. Satō, H. Oishi, Y. Fakeuchi.- *Proceed. Int. Solv. Extn. Conf., ISEC'88*, 256, Moscú (1988).
- [88YM] C. Yuan, H. Ma, J.-Cao, L. Zhou, R. Luo.- *Solv. Extn. and Ion Exch.*, 6(5), 739 (1988).
- [89AH] F.J. Alguacil, A. Hernández, A. Luis.- *Rev. Met., Madrid*, 25(3), 176 (1989).
- [89Ba] R.A. Bartsch.- *Solv. Extn. and Ion Exch.*, 7(5), 829 (1989).
- [89Ca] J.L. Cabri in Platinum Group Elements: Mineralogy, Recovery. CIM Special Volume 23. The Canadian Institute of Mining and Metallurgy. J.L. Cabri Ed., Montreal, Quebec (1989).
- [89CG] G. Cote, K.L. Ganguly, D. Bauer.- *Hydrometallurgy*, 23, 37 (1989).
- [89CT] L. Cecille, J.C. Toussaint Eds.- Future Industrial Prospects of Membrane Processes, (Commission of the European Communities, Brussels, Belgium), Elsevier Applied Science, London (1989).
- [89DG] F. Dietze, K. Gloe, R. Jacobi, P. Muhl, J. Beger, M. Petrich, L. Beyer, E. Hoyer.- *Solv. Extn. and Ion Exch.* 7(21), 223 (1989).
- [89Do] J.F. Dozal en Future Industrial Prospects of Membrane Processes, Ed. L. Cecille y J.C. Toussaint (Commission of the European Communities, Brussels, Belgium), Elsevier Applied Science, London (1989).
- [89GB] P. Gareil, S. de Beler, D. Bauer.- *Hydrometallurgy*, 22, 239 (1989).
- [89MH] A. Masana, M. Hidalgo, V. Salvadó, M. Muñoz, M. Valiente.- *Anal. Sci.*, 5, (1989).



1891. The first volume of the series (1891)

(1891)

1892. The second volume of the series (1892)

1893. The third volume of the series (1893)

(1893)

1894. The fourth volume of the series (1894)

1895. The fifth volume of the series (1895)

1896. The sixth volume of the series (1896)

1897. The seventh volume of the series (1897)

1898. The eighth volume of the series (1898)

1899. The ninth volume of the series (1899)

1900. The tenth volume of the series (1900)

1901. The eleventh volume of the series (1901)

1902. The twelfth volume of the series (1902)

1903. The thirteenth volume of the series (1903)

1904. The fourteenth volume of the series (1904)

1905. The fifteenth volume of the series (1905)

1906. The sixteenth volume of the series (1906)

1907. The seventeenth volume of the series (1907)


Universitat Autònoma de Barcelona

Servei de Biblioteques

Reg. 200 766

Sig. IUAB/1456

Ref. 12500