

**UNIDAD IZTAPALAPA**

**DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA**

**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**



**TEMAS SELECTOS DE EXTRACCIÓN LÍQUIDO-LÍQUIDO**

**PARA EL**

**ANÁLISIS QUÍMICO**

**POR**

**MARÍA ELENA PÁEZ HERNÁNDEZ**

**MARÍA TERESA RAMÍREZ SILVA**

**ALBERTO ROJAS HERNÁNDEZ**

**OCTUBRE DE 1997**



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA**



## PRESENTACIÓN

El presente documento ha sido desarrollado para tener una referencia de apoyo al curso de Química Analítica III que se imparte a la carrera de Químico en la UAM-Iztapalapa.

Más que pretender escribir una referencia completa y autocontenida para impartir las clases, se consideró reunir material complementario que no se encuentra en libros clásicos como los de Ringbom, Inczédy, Starý, Freiser y Valcárcel, entre otros, y que resultan de interés para el curso tal como se ha venido conduciendo en la práctica.

De este modo, la gran mayoría de los contenidos de la obra son desarrollos originales que pretenden dar una visión más completa en temas tales como la definición de selectividad en sistemas que se desarrollan en una etapa, las consideraciones de pureza que pueden determinar las condiciones de una separación dada, el desarrollo de los cocientes de distribución condicionales dentro del *Método de Especies y Equilibrios Generalizados* (que se enseña en los cursos anteriores) y los métodos de separación en varias etapas (considerando una deducción más formal de las distribuciones estadísticas asociadas a estos procesos, el posible uso de ambas fases como fase móvil, y la modalidad de Reparto Craig con desalojo), como una necesidad para mejorar la eficiencia, selectividad y capacidad de estas operaciones unitarias y como una introducción natural a los procesos de separación en flujo continuo -como la cromatografía.

Después de la parte teórica, en donde se desarrolla el material antes mencionado, se presenta un capítulo de ejercicios en donde se discuten cuestiones prácticas de separaciones de interés para la Química Analítica, así como las conclusiones que se obtienen del material presentado en la obra.

La publicación de este trabajo puede ayudar en gran medida a la comprensión de los procesos de extracción y cromatográficos con un enfoque teórico-práctico más integral para contribuir a la resolución de uno de los problemas más importantes de la Química Analítica, constituido por las separaciones fisicoquímicas de sistemas multicomponentes.

El presente documento ha sido mejorado por las opiniones de los estudiantes que han estudiado las versiones anteriores y por profesores que nos han hecho valiosos comentarios, en particular Alain Quéré Thorent (FQ-UNAM).

*UAM-Iztapalapa, Octubre de 1997.*

# ÍNDICE

<b>PRESENTACIÓN</b>	<b>i</b>
<b>ÍNDICE</b>	<b>ii</b>
<b>CAPÍTULO 1</b>	
<b>1. ESTUDIOS DE LOS PROCESOS DE REPARTO EN UNA SOLA ETAPA.</b>	<b>1</b>
<b>1.1. Clasificación de los procesos de reparto.</b>	<b>1</b>
<b>1.1.1. Reparto simple (Extracción por distribución física).</b>	<b>1</b>
<b>1.1.2. Extracción por pares iónicos</b>	<b>2</b>
<b>1.1.3. Extracción por solvatación</b>	<b>4</b>
<b>1.1.4. Extracción por formación de complejos tipo quelato.</b>	<b>4</b>
<b>1.2. Extracción de especies bajo el modelo de reparto simple.</b>	<b>6</b>
<b>1.2.1. Sistemas de un componente.</b>	<b>6</b>
<b>1.2.2. Separaciones atendiendo a la pureza y selectividad.</b>	<b>8</b>
<b>1.2.3. Sistemas de dos componentes.</b>	<b>15</b>
<b>1.2.3.1. Estudio del reparto de L' mediante un tratamiento formal.</b>	<b>17</b>

1.2.3.2. Estudio del reparto de L' mediante un tratamiento aproximado por equilibrios representativos.	19
1.2.4. Sistemas de tres componentes.	24

## CAPÍTULO 2

2. Separaciones en varias etapas.	31
2.1. Extracciones sucesivas.	31
2.1.1. La fase "móvil" es la fase 2.	31
2.1.2. La fase "móvil" es la fase 1.	38
2.1.3. Recomendaciones de aplicación del método de separación por extracciones sucesivas.	39
2.2. Reparto Craig normal (RCN).	41
2.2.1. Distribución de un componente en el aparato de Craig.	42
2.2.2. Aproximación gaussiana a la distribución binomial y separación de especies	47
2.2.3. Concepto de resolución y optimización del tamaño del aparato de Craig	49
2.2.4. Una posibilidad adicional: usar la fase 1 como la fase móvil.	52
2.3. Reparto Craig con desalojo (RCD).	52
2.3.1. Ley de distribución en el RCD y separaciones.	54
2.3.2. Separaciones en el RCD y optimización del aparato de Craig.	59

2.3.3. Utilizando la fase 1 como fase móvil.	59
2.4. Análogos cromatográficos de los repartos tipo Craig.	60
2.4.1. Comparación de los métodos mediante sus ecuaciones.	62

### CAPÍTULO 3

3. Problemas Resueltos.	65
3.1. Reparto de la oxina.	65
3.2. Reparto del cadmio(II) utilizando oxina como extractante.	71
3.3. Separación de cadmio(II) y hierro(III) utilizando oxina como extractante.	83
3.4 Separación de cobre y plomo en una sola etapa.	87
3.5. Separación de plata(I) y lantano(III) en una sola etapa.	89
3.6. Separación de plata(I) y lantano(III) por extracciones sucesivas.	92
3.7. Separación de plata(I) y lantano(III) por Reparto Craig.	95

REFERENCIAS	104
-------------	-----

# **CAPÍTULO 1**

## **1. ESTUDIOS DE LOS PROCESOS DE REPARTO EN UNA SOLA ETAPA.**

### **1.1. Clasificación de los procesos de reparto.**

Los equilibrios por medio de los cuales un soluto puede repartirse a una segunda fase son diversos. En ocasiones, la especie que va a repartirse no necesita de un factor externo para hacerlo; hay otras en que el reparto se ve favorecido bajo ciertas condiciones de pH, o por la interacción con sustancias ajenas al sistema. En este sentido es posible hacer diferentes clasificaciones de los tipos de reparto de acuerdo, ya sea en el tipo de especies extraíbles, el tipo de extractante o bien, con base en la clase de al proceso o reacción por el cual una especie es extraída a una segunda fase.

En este trabajo en particular se hará una clasificación de acuerdo al proceso que permite la extracción de una especie desde una fase líquida (acuosa en todos los casos y denominada como fase 1) hacia una segunda fase (fase orgánica y denominada fase 2). Así, encontramos principalmente cuatro tipos de reparto: reparto simple, extracción por pares iónicos, extracción por solventes y extracción por formación de quelatos.

#### **1.1.1. Reparto simple (Extracción por distribución física).**

En el reparto simple, un soluto **A** que se encuentra en una fase 1 se distribuye a una fase 2 (inmiscible o parcialmente miscible con la primera) sin cambiar su estructura química. En este caso, el reparto sólo depende de la solubilidad del soluto en una u otra fase (y por lo

tanto de la temperatura y la presión), es decir, que en el equilibrio de reparto de **A** no se observa explícitamente una dependencia con alguna otra especie.

Si se caracteriza al soluto que se encuentra en la fase 1 como **A** y al que se encuentra en la fase 2 como  $\bar{A}$  es posible plantear su equilibrio de reparto de la manera siguiente



La ley de acción de masas correspondiente a este equilibrio será

$$(\mathbf{K}_D^o)_A = \frac{[\bar{A}]}{[A]} \quad (1)$$

La constante  $\mathbf{K}_{D_A}^o$  se denomina **constante de reparto** y es una relación de la actividad de A en ambas fases. En el caso de que sean concentraciones molares y no actividades las que se estén utilizando, la ley de acción de masas se denomina **cociente de reparto**.

$$(\mathbf{K}_D)_A = \frac{[\bar{A}]}{[A]} \quad (2)$$

Para efectos prácticos, puede considerarse que el cociente de reparto toma el mismo valor que el de la constante de reparto, siempre y cuando se trate de soluciones en donde la concentración total de A sea muy pequeña.

Existen varios ejemplos de especies que se distribuyen a una segunda fase mediante un equilibrio de reparto simple, por ejemplo, el tetraóxido de rutenio. Hay otros, sin embargo, que bajo ciertas condiciones (de pH o p de partícula) pueden presentar equilibrios de reparto simple, facilitando así su estudio y modelización.

### 1.1.2. Extracción por pares iónicos

Imagine un catión en solución que se desea extraer a una segunda fase de baja constante dieléctrica. La extracción implica forzosamente que la especie que contiene al catión en la segunda fase se encuentre en su forma neutra con el objeto de que el reparto se lleve a cabo. Para ello se cuenta a modo general, con dos posibilidades: que el contraión (es decir,

el que neutraliza la carga del ion en estudio), se encuentre presente al inicio del proceso en la fase acuosa, o bien en una fase orgánica actuando como extractante.

Los contraiones hidrófobos son compuestos orgánicos generalmente en la forma de aminas protonadas ( $R_3NH^+$ ), como el cloruro de tri-caprilmetilamonio (Aliquat336-S), y el clorhidrato de tri-*iso*-octilamina (TIOA). A este tipo de compuestos se les llama, en el caso de que sean líquidos, intercambiadores líquidos aniónicos. Estos se combinan con la especie metálica la cual está normalmente complejada con algún anión. El equilibrio químico asociado podría ser



con su **constante de extracción**,

$$K_{ex} = \frac{[(R_3 NH^+)_p ML_{n+p}^{p-}][A^-]^p}{[ML_{n+p}^{p-}][R_3 NH^+ A^-]^p} \quad (3)$$

Muchos metales pueden ser extraídos como complejos de fluoruros, cloruros, bromuros, ioduros o tiocianatos. Con base en esto, pueden intentarse separaciones selectivas debido a que la cantidad o facilidad de formación de los complejos de fluoruro es pequeño comparado con aquéllos que se forman con cloruros. La secuencia de facilidad de formación de los complejos es la siguiente:  $F^- > Br^- > I^- > Cl^- > SCN^-$ . En estos casos la eficiencia en la extracción por pares iónicos depende de la acidez de las soluciones acuosas, misma que determina la concentración y la estructura del complejo metálico. Cuando el complejo metálico formado es un anión, la extracción puede verificarse gracias a la acción de cationes como el oxonio, producto de la coordinación bajo condiciones drásticas de protones con disolventes orgánicos en cuya estructura está presente el oxígeno. Ejemplos de este tipo de disolventes son el éter dietílico, la metilisobutil cetona y el acetato isoamílico, los cuales forman cationes oxonio, que a su vez son capaces de extraer metales que forman complejos aniónicos en ácidos fuertes. El ejemplo clásico es la extracción de  $FeCl_4^-$  con éter dietílico en presencia de HCl 7 M debido a la formación del complejo  $[C_2H_5O]_3H^+(H_2O)_x, FeCl_4^-$ , susceptible de extraerse a la fase orgánica. Puede apreciarse que en casos como este, la eficiencia de la extracción también depende de la habilidad de

coordinación del disolvente orgánico, que sigue la secuencia cetonas>ésteres>alcoholes>éteres.

### 1.1.3. Extracción por solvatación

Este tipo de extracción involucra la coordinación de moléculas de solvente (S) directamente al átomo central de las especies extraíbles o bien, indirectamente a través de una molécula de agua, dando paso a la formación de especies solubles en la segunda fase.

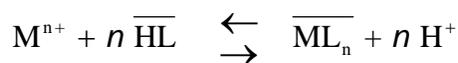


Disolventes como los alquil ésteres de ácido fosfórico y óxidos de fosfina (óxido de trioctilfosfina, TOPO) extraen metales por solvatación.

### 1.1.4. Extracción por formación de complejos tipo quelato.

Para formar quelatos sin carga, los cuales puedan ser rápidamente extraídos a la fase orgánica, el reactivo debe actuar como un ácido débil el cual como anión puede participar en la neutralización de la carga del catión metálico. Contiene además grupos hidrofóbicos que reducen la solubilidad en agua del complejo. Ejemplos de este tipo de compuestos son la 8-hidroxiquinoleína (oxina), la dimetilglioxima, la ditizona, la difenilditiocarbazona, el PAN [ 1-(2-pirilidazo) -2-naftol ], el TTA (tenoiltrifluoroacetona), etc.

Así, tenemos para la reacción general



con su respectiva constante de extracción

$$K_{ex} = \frac{[\overline{ML_n}][H^+]^n}{[M^{n+}][\overline{HL}]^n} \quad (5)$$

Existen otros ligandos hidrófobos que forman compuestos con metales. Estos complejos son capaces de extraerse a la fase orgánica. Los más comunes son entre otros, los ésteres dialquil fosfóricos (ácido dibutil fosfórico, ácido dietilhexilfosfórico -DEHPA-), que son líquidos también conocidos como intercambiadores líquidos catiónicos (pues el hidrógeno ácido es reemplazado por el metal) los cuales son capaces de extraer a los iones metálicos por un efecto doble de quelatación y solvatación. Es en estos casos en donde el valor de pH de la fase acuosa toma especial relevancia

Aunque los cuatro tipos de reparto expuestos anteriormente pudieran parecer muy diferentes entre sí, es posible demostrar que bajo ciertas condiciones de amortiguamiento todos pueden tomar la forma matemática de un tipo de equilibrio de reparto simple ( $[\overline{M}]/[M]$ ), como el de la ecuación [1]. El propósito de este trabajo es, pues, llegar a una simplificación de los diversos tipos de reparto lo que permitirá gracias a la información termodinámica de los procesos en particular, predecir el efecto de factores tan importantes en la extracción líquido-líquido como son la concentración del agente extractante, la relación o cociente de volúmenes de fase orgánica/fase acuosa ( $r$ ), etc, sobre el porcentaje de extracción y sobre la selectividad de una separación de metales.

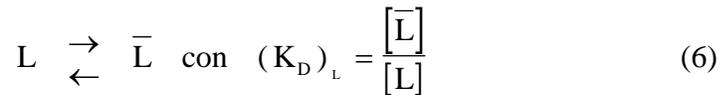
Para comenzar los estudios del reparto, se analizarán primero los sistemas de un componente, entendiendo por componente una especie química que tiene características y composición química propias y que no puede disociarse en especies más simples en el sistema, en cualquiera de las dos fases. (Smith y Missen.)

## **1.2. Extracción de especies bajo el modelo de reparto simple.**

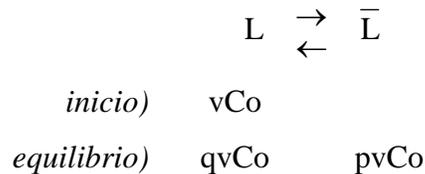
### 1.2.1. Sistemas de un componente.

Supóngase que una cantidad dada de la especie L se encuentra en un volumen dado de la fase 1 ( $v$ ). Al ponerla en contacto con un volumen  $\bar{v}$  de la fase 2 (inmiscible con la fase 1), L puede distribuirse entre ambas fases.

En estas condiciones, y sin que ocurra ningún otro tipo de reacción paralela, el reparto de la especie L muestra un tipo de reparto simple:



Las condiciones al equilibrio del reparto de L pueden describirse de la manera siguiente



donde p es la fracción de L en la fase 2 referida a  $vCo$  y q es la fracción de L, referida a  $vCo$ , que permanece en la fase 1. Es fácil notar, por lo tanto, que  $p+q=1$  y que q y p pueden tomar valores desde 0 hasta 1.

Sustituyendo las concentraciones al equilibrio en la ecuación 6 se tiene

$$(K_D)_L = \frac{\left[ \frac{pvCo}{\bar{v}} \right]}{\left[ \frac{qvCo}{v} \right]} \quad (7)$$

Si se define a la relación de  $\bar{v}/v$  como  $r$ , es posible reorganizar (7) como

$$(K_D)_L = \frac{[pvCo]}{[qvCo]} r \quad (8)$$

y ésta a su vez

$$p = \frac{r (K_D)_L}{1 + r (K_D)_L} \quad (9)$$

Como puede apreciarse, el valor de  $p$  no se ve afectado por la cantidad inicial de  $L$ , si  $(K_D)_L$  es efectivamente constante.

Ya que  $p$  es la fracción de  $L$  en la fase 2, es evidente que también representa la recuperación de  $L$  a la segunda fase y, por lo tanto, también representa el rendimiento del proceso de reparto. Así, la ecuación 5 expresada en porcentaje define el rendimiento del reparto:

$$\%E_{\bar{L}} = p (100) \quad (10)$$

De las ecuaciones 9 y 10 se deduce entonces que los factores que afectan a la recuperación en los procesos de reparto simple son, el cociente de reparto de  $L$  [ $(K_D)_L$ ] y la relación de volúmenes  $r$ . Por ello, la optimización de un proceso de reparto puede considerar la modificación de alguna de estas variables o de ambas. Experimentalmente no es conveniente manejar valores muy pequeños o muy grandes de  $r$  ya que esto dificulta la separación física de las fases (de hecho, los valores entre los cuales oscila  $r$  son 0.1 a 10, aunque en las ocasiones más favorables podría llegar hasta 0.01). Por otra parte, para  $(K_D)_L$ , se tienen valores reportados entre  $10^{-4}$  y  $10^4$ , variación debida principalmente a la naturaleza del disolvente y a la fuerza iónica bajo la cual se lleva a cabo la determinación de la constante. En la figura 1, se muestra la relación entre  $r$ , el cociente de reparto  $(K_D)_L$  y su efecto sobre el porcentaje de recuperación.

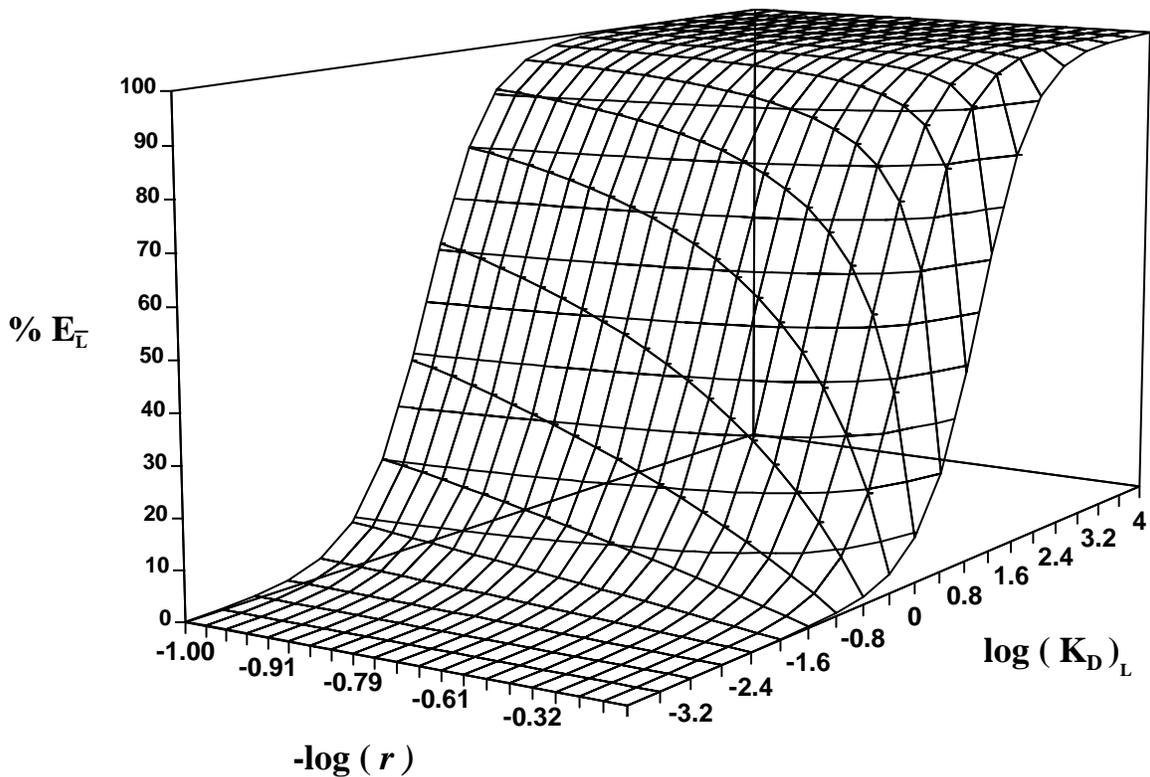


Figura 1. Relación entre  $-\log(r)$  y el logaritmo del cociente de reparto ( $\log K_D$ ) y su efecto sobre el porcentaje de extracción (%E) para la especie L hacia la fase 2.

### 1.2.2. Separaciones atendiendo a la pureza y selectividad.

Analícese ahora el caso de una mezcla de las sustancias L y C. La separación de ambas especies implica que la mayor parte de una de ellas permanezca en la fase 1 y la mayor parte de la otra especie pase a la fase 2. ¿De qué factores es posible valerse para lograr la separación de la mezcla?. Debido a que el porcentaje de extracción depende básicamente de la relación de volúmenes de fase orgánica/fase acuosa ( $r$ ), y del cociente de reparto, son estos mismos parámetros de los que puede valerse para lograr la separación. Al respecto podemos hacer varias observaciones.

La separación de la mezcla será factible si y sólo si  $(K_D)_L \neq (K_D)_C$ , de otra forma no habrá separación alguna. Una vez que el disolvente orgánico y otras variables han sido



esté en la fase acuosa y que todo L esté en la fase orgánica. De hecho, si se calcula el porcentaje de extracción de ambos cationes para  $r = 31$  se tiene que

$$\%E_L = 99.89\% \quad \text{y} \quad \%E_C = 8.92\%.$$

Si bien L se encuentra mayoritariamente en la fase 2, una parte de C está en ella también. ¿Cuál es la cantidad máxima de C que puede aceptarse en la fase orgánica? Y por el contrario, ¿cuánto de L está permitido que permanezca en la fase acuosa?, o dicho de otra forma, ¿cuál es la pureza requerida para cada fase? Su valor será seleccionado por el experimentador con base en la dificultad de la separación y a los requerimientos de la misma. Sin embargo, el valor elegido predeterminará los porcentajes de extracción límite tanto de L como de C y estos a su vez, la selectividad de la separación.

El conocimiento de los porcentajes de extracción límites dará la pauta para calcular los valores de  $p(r)$  y/o  $\log(K_D)$  necesarios para la separación de las especies contenidas en la mezcla inicial; es por ello que a continuación se intentará llegar a una expresión que permita conocer los  $\%E_{\text{lím}}$  en función de las purzas de las fases acuosa y orgánica y así obtener un valor de  $p(r)$  en el cual se logre que la mayor cantidad de una de las especies permanezca en la fase 1 y la mayor cantidad de la otra especie pase a la fase 2.

Sea la pureza (**P**) de la especie que tiene el mayor cociente de reparto

$$P_L = \frac{n_L}{n_L + n_C} \quad (12)$$

donde  $P_L$  es la pureza de la especie L en la fase orgánica y  $n_L$  y  $n_C$  son las cantidades de las especies L y C presentes en la fase orgánica.

Si

$$E_{\bar{L}} = \frac{n_{\bar{L}}}{n_L^*} \quad ; \quad n_{\bar{L}} = E_{\bar{L}} n_L^*$$

y

$$E_{\bar{C}} = \frac{n_{\bar{C}}}{n_C^*} \quad ; \quad n_{\bar{C}} = E_{\bar{C}} n_C^*$$
(13)

donde  $n^*$  representa las cantidades totales de cada especie en ambas fases, puede demostrarse que

$$P_{\bar{L}} = \frac{1}{1 + \frac{E_{\bar{C}} n_C^*}{E_{\bar{L}} n_L^*}} \quad (14)$$

Por otra parte, en la fase acuosa puede definirse la pureza de la especie C como

$$P_C = \frac{n_C}{n_L + n_C} \quad (15)$$

y además, considerando que

$$E_L = \frac{n_L}{n_L^*} \quad \text{y} \quad E_L = 1 - E_{\bar{L}} \quad (16)$$

la pureza de la especie C resulta

$$P_C = \frac{1}{1 + \frac{1 - E_{\bar{L}}}{1 - E_{\bar{C}}} \frac{n_L^*}{n_C^*}} \quad (17)$$

De este modo se tiene que para que la separación se lleve a cabo deben cumplirse las siguientes condiciones

$$\begin{aligned} E_{\bar{L}} &\geq E_{\text{lim}\bar{L}} \quad \text{y} \quad P_{\bar{L}} \geq P_{\text{lim}\bar{L}} \\ E_{\bar{C}} &\leq E_{\text{lim}\bar{C}} \quad \text{y} \quad P_{\bar{C}} \geq P_{\text{lim}\bar{C}} \end{aligned} \quad (18)$$

de donde puede verse que

$$\frac{E_{\bar{L}}}{E_{\bar{C}}} \geq \frac{E_{\text{lim}\bar{L}}}{E_{\text{lim}\bar{C}}} \quad (19)$$

y reorganizando

$$1 + \frac{n_C^*}{n_L^*} \frac{E_{\bar{C}}}{E_{\bar{L}}} \leq \frac{E_{\text{lim}\bar{C}}}{E_{\text{lim}\bar{L}}} \frac{n_C^*}{n_L^*} + 1 \quad (20)$$

Obteniendo la inversa de la desigualdad se tiene que

$$1 + \frac{\frac{1}{n_C^*} E_{\bar{C}}}{\frac{1}{n_L^*} E_{\bar{L}}} \geq \frac{1}{\frac{E_{\lim\bar{C}}}{E_{\lim\bar{L}}} \frac{n_C^*}{n_L^*} + 1} \quad (21)$$

Igualando las cotas

$$P_{\lim\bar{L}} = \frac{1}{\frac{E_{\lim\bar{C}}}{E_{\lim\bar{L}}} \frac{n_C^*}{n_L^*} + 1} \quad (22)$$

reordenando se tiene

$$\frac{E_{\lim\bar{C}}}{E_{\lim\bar{L}}} = \left( \frac{1}{P_{\lim\bar{L}}} - 1 \right) \frac{n_L^*}{n_C^*} \quad (23)$$

de donde se obtiene finalmente

$$E_{\lim\bar{C}} = \left( \frac{1}{P_{\lim\bar{L}}} - 1 \right) \frac{n_L^*}{n_C^*} E_{\lim\bar{L}} \quad (24)$$

Haciendo un desarrollo similar puede comprobarse que la pureza de la especie C (que tiene de las dos especies el menor cociente de reparto) en la fase acuosa es

$$P_{\lim C} = \frac{1}{\left( \frac{1 - E_{\lim\bar{L}}}{1 - E_{\lim\bar{C}}} \right) \frac{n_L^*}{n_C^*} + 1} \quad (25)$$

y el porcentaje de extracción límite de la especie L será

$$E_{\lim\bar{L}} = \frac{1 - \left( \frac{1}{P_{\lim C}} - 1 \right) \frac{n_C^*}{n_L^*}}{1 - \left( \frac{1}{P_{\lim C}} - 1 \right) \left( \frac{1}{P_{\lim\bar{L}}} - 1 \right)} \quad (26)$$

Resumiendo. Una vez que se decide o determina el valor de la pureza límite de L (que se extrae a la fase orgánica) y la pureza límite de C (que permanece en la fase acuosa), pueden calcularse los valores de los porcentajes de extracción límites para L y C (ecuaciones 26 y 24 respectivamente) mismos que determinaran la selectividad de la separación. Es relevante señalar dos puntos en relación a las ecuaciones deducidas anteriormente. El primero es que

los valores límites de pureza están en función de la dificultad de la separación y del estudio posterior que se ha de efectuar con las sustancias por separar. El segundo punto es el hecho de que en las expresiones anteriores hay un término importante: la relación de cantidades (en moles) de C y de L. Si las cantidades respectivas de L y C son muy diferentes tendrán un gran efecto sobre los porcentajes de extracción límite.

Ahora bien, volviendo al objetivo del ejemplo de la separación de L y C, se deseaba obtener un valor de  $p(\mathbf{r})$  en el cual se lograra que la mayor cantidad de una de las especies permaneciera en la fase 1 y la mayor cantidad de la otra especie pasara a la fase 2, es decir

$$\begin{aligned} \%E_{\bar{L}} &\geq \%E_{\text{lim}\bar{L}} \\ \%E_{\bar{C}} &\leq \%E_{\text{lim}\bar{C}} \end{aligned}$$

Supongamos que se desea una pureza del 99% tanto en la fase acuosa como en la fase orgánica y que el valor de la relación de moles totales  $n_{\bar{L}}^* / n_{\bar{C}}^*$  es de 2. El valor de  $E_{\text{lim}\bar{L}}$  quedaría establecido en un valor de 0.995 y el de  $E_{\text{lim}\bar{C}} = 0.02$ .

Ahora bien, de acuerdo a las ecuaciones 9 y 10 se tiene que

$$\frac{\mathbf{r} K_{D_L}}{1 + \mathbf{r} K_{D_L}} * 100 \geq \%E_{\text{lim}\bar{L}} \quad (27)$$

Rearreglando 27 resulta

$$p(\mathbf{r}) \leq \log K_{D_L} - \log \left[ \frac{\%E_{\text{lim}\bar{L}} / 100}{1 - (\%E_{\text{lim}\bar{L}} / 100)} \right] \quad (28)$$

y para C

$$p(\mathbf{r}) \geq \log K_{D_C} - \log \left[ \frac{\%E_{\text{lim}\bar{C}} / 100}{1 - (\%E_{\text{lim}\bar{C}} / 100)} \right] \quad (29)$$

Al sustituir los porcentajes de extracción límite en las desigualdades 28 y 29 se obtienen dos intervalos de  $p(\mathbf{r})$  que al intersectarse generan el intervalo de  $p(\mathbf{r})$  en donde la separación puede efectuarse bajo las condiciones establecidas previamente. Aunque estrecho, este intervalo de  $p(\mathbf{r})$  es

$$-0.81 < p(\mathbf{r}) < -0.79$$

Lo anterior quiere decir que existe un pequeño intervalo en el cual es posible efectuar la separación con esos valores de pureza en las fases y con una selectividad mínima del 97.5%, definida como

$$S_{\text{lim}} = \left| E_{\text{lim } \bar{L}} - E_{\text{lim } \bar{C}} \right| \quad (30)$$

Esto se confirma cuando se hacen los diagramas de recuperación de L y C contra  $p(\mathbf{r})$ . En ellos es posible determinar gráficamente, para un valor de  $p(\mathbf{r})$  dado, qué tanto se reparte de cada una de las sustancias que se desea separar. En la figura 2, se muestran los porcentajes de recuperación de L y C contra  $p(\mathbf{r})$  y con una marca vertical, el valor de  $p(\mathbf{r})$  sugerido para la separación de L y C.

Es interesante señalar que la definición de selectividad dada en la ecuación 30 no es común en los libros de extracción. Sin embargo, esta es la forma en que se pueden predecir las condiciones de separación gráficamente a partir de diagramas como los que se muestran en la figura 2. De esta forma no sólo se consideran los valores relativos de los cocientes de reparto de las especies involucradas, sino los cocientes de cantidades de fase. También esta definición es útil en algunos procesos de separación en sistemas multicomponentes y algunos que se dan en varias etapas, como las extracciones sucesivas.

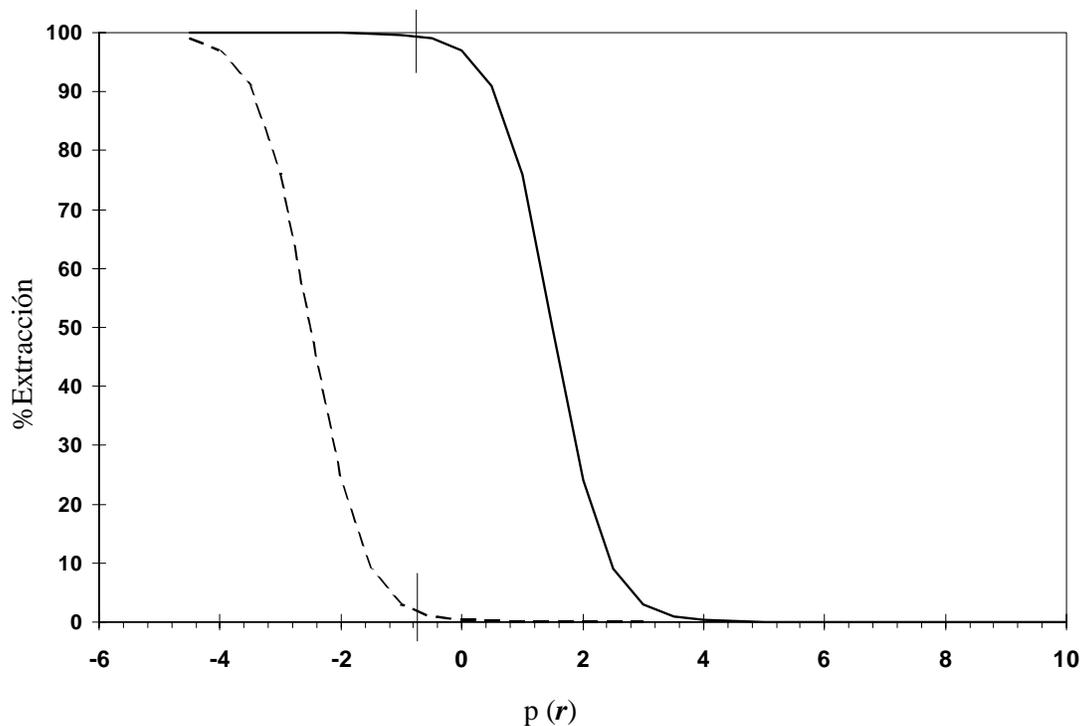
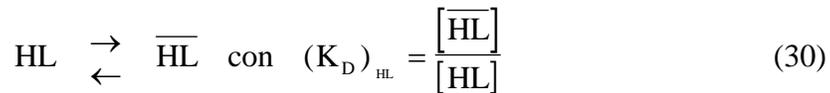


Figura 2. Variación en el porcentaje de recuperación a diferentes valores de  $r$ . [— L , --- C].

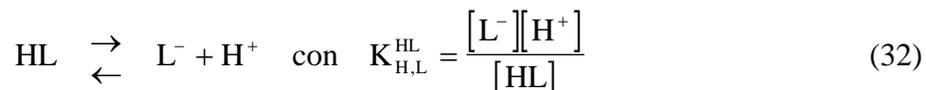
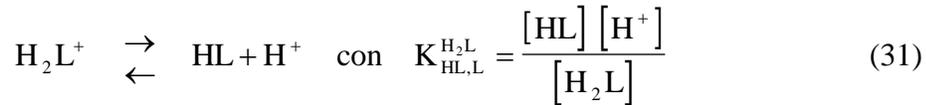
### 1.2.3. Sistemas de dos componentes.

Hasta ahora se ha considerado que las especies que se encuentran en la fase 1 no interaccionan químicamente con otras especies que se encuentran en el medio; es decir, que su estructura química no se ve modificada en ningún momento. Sin embargo, existen pocas especies cuyo reparto se dé en esas condiciones. La mayoría de los repartos, en la práctica, dependen de factores como el pH o de la influencia de agentes extractantes o enmascarantes. Considérese ahora el caso de sistemas de dos componentes en los cuales el reparto de una especie L se ve afectado únicamente por las condiciones de pH impuestas.

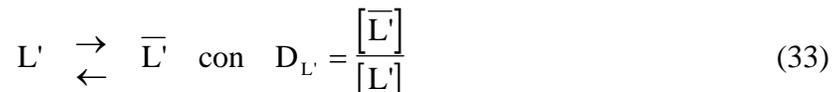
Supóngase a la especie HL que se encuentra disuelta en medio acuoso, cuyo reparto a una fase 2 inmisible con el agua está determinado por la ecuación



Por otra parte, si la especie L presenta los siguientes equilibrios de acidez



A partir de las ecuaciones anteriores se puede inferir que el reparto de la especie L se ve afectado de manera importante por el pH. De acuerdo a lo que se ha discutido anteriormente, el estudio de los diversos tipos de reparto se facilita al llevarlos a una forma matemática de reparto simple ya que esto permite simplificar la descripción de los procesos. El estudio del reparto de L puede efectuarse definiendo especies generalizadas a primer orden luego de considerar el pH impuesto o amortiguado para L en fase acuosa y para L en fase orgánica, de esta forma el equilibrio generalizado de extracción queda representado en la forma de un reparto simple



donde  $D_{\text{L}'}$  **cociente de distribución** condicional,  $\overline{\text{L}'}$  representa todas las especies de L presentes en la fase 2 y  $\text{L}'$  representa a su vez todas las especies de L disueltas en la fase 1.

El reparto de L puede estudiarse por el ya sea por equilibrios representativos o por un tratamiento formal con coeficientes de alfa (alfas de Ringbom). De ambas formas es posible determinar intervalos o valores de pH óptimos (para el caso en que el pH se encuentre amortiguado) que permiten extraer a L en los porcentajes requeridos. En el caso de que L este presente al inicio en una mezcla con otras, el *Método de Especies y Equilibrios Generalizados* permite realizar la separación con la pureza deseada.

### 1.2.3.1. Estudio del reparto de L' mediante un tratamiento formal.

En el tratamiento formal se emplean coeficientes de Ringbom ( $\alpha$ ) que contienen toda la información disponible sobre la especie L. Si se supone que los pares iónicos y las especies iónicas libres no existen en la segunda fase (fase orgánica) entonces

$$\overline{L'} = \overline{HL}$$

y en la fase acuosa (fase 1)

$$L' = H_2L^+ + HL + L^-,$$

la expresión de  $D_{L'}$  queda como

$$D_{L'} = \frac{[\overline{HL}]}{[H_2L^+] + [HL] + [L^-]} \quad (34)$$

Si en la expresión anterior se sustituye  $[H_2L^+]$  y  $[L^-]$  a partir de las ecuaciones 31 y 32 y al factorizar en el denominador a  $[HL]$  se tiene:

$$D_{L'} = \frac{[\overline{HL}]}{\frac{[HL][H^+]}{K_{HL,H}^{H_2L}} + [HL] + \frac{[HL]K_{L,H}^{HL}}{[H^+]}} \quad (35)$$

y

$$D_{L'} = \frac{[\overline{HL}]}{[HL] \left[ \frac{[H^+]}{K_{HL,H}^{H_2L}} + 1 + \frac{K_{L,H}^{HL}}{[H^+]} \right]} \quad (36)$$

pero de acuerdo a la ecuación 30 la expresión anterior se reorganiza a

$$D_{L'} = D_{HL} \frac{1}{\left[ \frac{[H^+]}{K_{HL,H}^{H,L}} + 1 + \frac{K_{L,H}^{HL}}{[H^+]} \right]} \quad (37)$$

donde el término que se encuentra en el denominador es el coeficiente  $\alpha$  de L dependiente de H ( $\alpha_{L(H)}$ ).

A partir de la ecuación 37 pueden obtenerse los valores de  $D_{L'}$  correspondientes a cada pH. Un gráfico de  $\log D_{L'}$  contra pH muestra la función continua del reparto de la especie L sin aproximaciones. La figura 3 muestra el diagrama  $\log D'/pH$  para la oxina (Ox) construido por coeficientes de Ringbom.

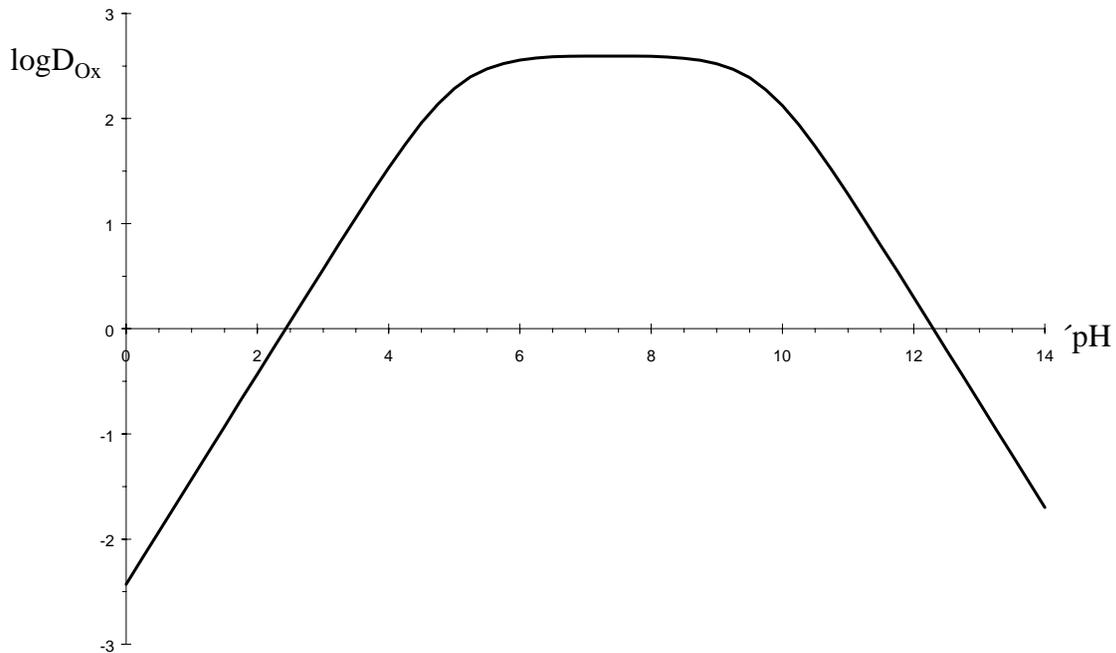
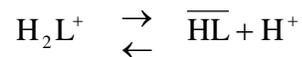


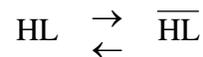
Figura 3. Diagrama del coeficiente de reparto condicional contra pH para la 8-hidroxiquinoleína, construido mediante coeficientes de Ringbom (Datos tomados de Stary:  $pK_1=5.03$ ,  $pK_2=9.70$  a fuerza iónica de 0.1  $NaClO_4$ ;  $\log (K_D)_{HL} = 2.63$  con cloroformo como fase orgánica y fuerza iónica de 0.1  $NaClO_4$ ).

### 1.2.3.2. Estudio del reparto de L' mediante un tratamiento aproximado por equilibrios representativos.

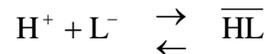
En el tratamiento formal se hace un estudio completo del sistema considerando que en cualquier intervalo de pH están presentes todas las especies de L. En el tratamiento por equilibrios representativos, como su nombre lo indica, el estudio se hace por intervalos, de manera que a cada intervalo de pH de trabajo se considera que sólo predomina una especie de L en la fase acuosa y una especie de L en la fase orgánica. Para este caso se tendría un equilibrio de reparto representativo cuando  $\text{pH} \leq \text{pK}_{\text{HL,H}}^{\text{H}_2\text{L}}$



otro cuando  $\text{pK}_{\text{HL,H}}^{\text{H}_2\text{L}} \leq \text{pH} \leq \text{pK}_{\text{L,H}}^{\text{HL}}$



y otro en el caso en que  $\text{pH} \geq \text{pK}_{\text{H,L}}^{\text{HL}}$



El coeficiente de reparto condicional puede calcularse de forma aproximada en cada intervalo de pH (aproximada pues se considera que sólo predomina una especie de L en la fase acuosa y una especie de L en la fase orgánica). Todas estas funciones dependen implícitamente del pH impuesto, pero en forma explícita pudieran o no depender de él.

Así, las funciones de  $\log D_{L'}$  son aproximadamente iguales a:

$$\text{Si } \text{pH} \leq \text{pK}_{\text{HL,H}}^{\text{H}_2\text{L}} \quad \log_{\text{I}} D_{L'} = \log D_{\text{HL}} - \log K_{\text{HL,H}}^{\text{H}_2\text{L}} + \text{pH}$$

$$\text{Si } \text{pK}_{\text{HL,H}}^{\text{H}_2\text{L}} \leq \text{pH} \leq \text{pK}_{\text{L,H}}^{\text{HL}} \quad \log_{\text{II}} D_{L'} = \log D_{\text{HL}}$$

$$\text{Si } \text{pH} \geq \text{pK}_{\text{H,L}}^{\text{HL}} \quad \log_{\text{III}} D_{L'} = \log D_{\text{HL}} + \log K_{\text{H,L}}^{\text{HL}} - \text{pH}$$

De esta forma puede obtenerse un gráfico de  $\log D_L = f(\text{pH})$ . La trayectoria del coeficiente de reparto será una aproximación por rectas del tratamiento por coeficientes de Ringbom. En la figura 4 se muestra el diagrama  $\log D_L / \text{pH}$  construido por equilibrios representativos para la oxina (Ox).

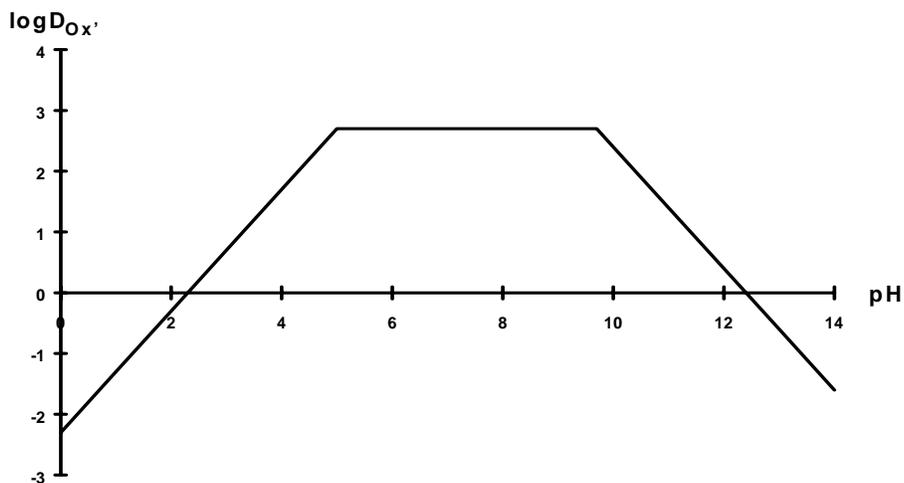


Figura 4. Diagrama del coeficiente de reparto condicional contra pH para la oxina construido mediante equilibrios representativos (Datos tomados de Stary:  $pK_1=5.03$ ,  $pK_2=9.70$  a fuerza iónica de  $0.1 \text{ NaClO}_4$ ;  $\log (K_D)_{HL} = 2.63$  con cloroformo como fase orgánica y fuerza iónica de  $0.1 \text{ NaClO}_4$ ).

Ahora bien, ¿cómo se define la recuperación en casos como éste?. Las ecuaciones deducidas en el apartado anterior siguen siendo válidas, la única diferencia es que ahora se utilizan los coeficientes de reparto condicionales. Así, el porcentaje de extracción de  $L'$  queda definido como

$$\% E_{L'} = \left( \frac{r D_{L'}}{1 + r D_{L'}} \right) \times 100 \quad (38)$$

En una gráfica de  $\% E_{L'} / \text{pH}$ , pueden establecerse las condiciones óptimas con las cuales recuperar  $L$  al porcentaje deseado a un valor de  $r$  fijo. No hay que olvidar que para los casos en los que el sistema comprende dos componentes (la especie con propiedades ácido-base y el protón) la fracción extraíble a la segunda fase ( $p$ ) sigue dependiendo de  $r$ ,  $\gamma$  y de  $D$ , sólo que ahora también del pH. La figura 5 muestra el diagrama de %Extracción/pH para la oxina cuando  $p(r)=1$ .

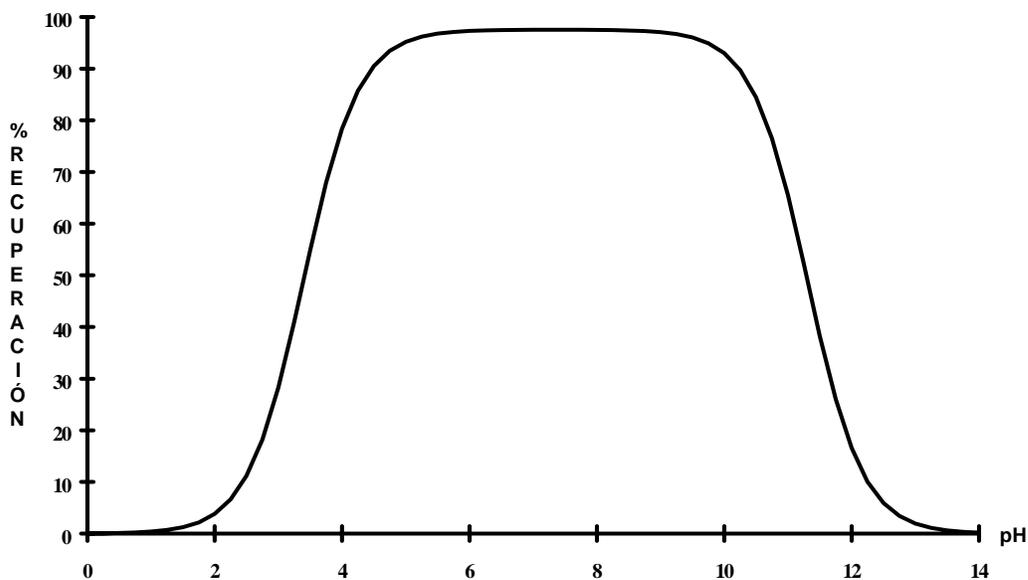


Figura 5. Diagrama del porcentaje de recuperación contra pH para la oxina a  $p(r)=1$  (Datos tomados de Starý:  $pK_1=5.03$ ,  $pK_2=9.70$  a fuerza iónica de  $0.1 \text{ NaClO}_4$ ;  $\log (K_D)_{HL}= 2.63$  con cloroformo como fase orgánica y fuerza iónica de  $0.1 \text{ NaClO}_4$ ).

¿Y qué pasa ahora con la separación de mezclas de este tipo de especies?. Considérese nuevamente el caso de la separación de L y C, sólo que ahora ambas especies poseen propiedades ácido-base y, por lo tanto, su reparto puede verse afectado significativamente por el pH. Como se mencionó anteriormente la extracción depende ahora de tres factores:  $r$ ,  $D$  y pH. Al incluir el pH dentro de las variables independientes la separación se vuelve más factible pues proporciona al experimentador la posibilidad ya no de modificar  $r$ , sino de buscar las condiciones óptimas dentro de todo el intervalo de pH. Pero en esencia, el algoritmo es prácticamente el mismo que se mostró en la sección anterior, cuando se estudió el reparto simple. En esa ocasión se dijo que como la separación implica que la mayor parte de una de las especies por separar permanezca en la fase acuosa y la mayor parte de la otra se extraiga a una segunda fase, podían establecerse porcentajes de pureza límite, con los cuales puede calcularse (ecuaciones 24 y 26) los porcentajes de extracción límite mismos que definirán la selectividad

Si para la separación se necesita que

$$\% E_{L'} \geq \% E_{\text{lím1}}$$

y

$$\% E_{C'} \leq \% E_{\text{lím2}}$$

Sustituyendo estas desigualdades en la ecuación 38 resulta

$$\left( \frac{r D_{L'}}{1 + r D_{L'}} * 100 \right) \geq \% E_{\text{lím1}} \quad (39)$$

Rearreglando 39 resulta

$$\log D_{L'} \geq pr + \log \left[ \frac{\% E_{\text{lím1}} / 100}{1 - (\% E_{\text{lím1}} / 100)} \right] \quad (40)$$

y para C'

$$\log D_{C'} \leq pr + \log \left[ \frac{\% E_{\text{lím2}} / 100}{1 - (\% E_{\text{lím2}} / 100)} \right] \quad (41)$$

Al sustituir los porcentajes de recuperación límite en las desigualdades 40 y 41 se obtienen dos intervalos de  $\log D'$  que, al intersectarse, generan el intervalo de pH en donde la recuperación puede efectuarse con la pureza requerida. Claro que el pH tiene que deducirse a partir de las expresiones (formales o aproximadas) de  $\log D'$ .

Si se elabora una gráfica de recuperación contra pH para L' y C', al igual que en reparto simple, también es posible determinar gráficamente para un valor de pH dado qué tanto se reparte de cada una de las especies que se desea separar, y con ello es posible calcular la selectividad de la separación.

Ahora bien, para los estudios efectuados anteriormente se ha considerado que la relación de volúmenes es constante, pero no se ha mencionado aún como elegir el  $r$  adecuado.

Para esto podemos auxiliarnos de DZP en extracción. En ellos se puede estudiar el predominio de las especies de L ( $L'$  y  $\bar{L}'$ ) donde a diferencia del reparto simple el estudio se efectúa ahora en dos dimensiones en vez de hacerlo linealmente.

La construcción de DZP deberá basarse ya no en un predominio de concentraciones de L, sino en un predominio de cantidades ya que la variable dependiente es ahora  $p(r)$ . De esta forma, el algoritmo que permite establecer el DZP es:

$$p(r) = \log D_{L'} + \log \frac{n_{L'}}{n_{\bar{L}'}} \quad (42)$$

La ecuación anterior muestra la dependencia de  $\log D_{L'}$  con  $pr$ . Puede apreciarse también que en la ecuación 25 el término logarítmico es de una relación de cantidades. En la frontera de predominio cuando las cantidades  $n_{\bar{L}'}$  y  $n_{L'}$  son iguales  $pr$  y  $\log D_{L'}$  tienen el mismo valor. Ahora bien, al variar el pH se obtienen trayectorias de predominio en el plano  $pr/pH$ . Por encima de la trayectoria cuando  $pr$  es muy grande la especie predominante es L y, por el contrario, cuando  $pr$  disminuye  $\bar{L}$  es el que predomina.

Es importante aclarar que aunque el diagrama de  $\log D_{L'}/pH$  tiene la misma forma que el DZP no proporcionan la misma información y tampoco es posible establecer las zonas de predominio sobre el primero. Esto se debe a que en el diagrama  $\log D_{L'}/pH$  cualquier punto fuera de la trayectoria de  $\log D_{L'}$  no tiene sentido dado el significado físico de los ejes que constituyen ese plano.

Hasta el momento se ha considerado el caso de sistemas de dos componentes en los cuales el reparto de una especie L se ve afectado únicamente por las condiciones de pH impuestas. Sin embargo, es necesario aclarar que lo visto anteriormente bien puede aplicarse a

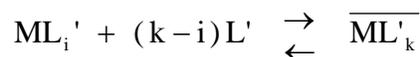
sistemas en los cuales el reparto no se vea afectado por el pH sino por alguna otra partícula. Tal es el caso del reparto del yodo, en donde la definición de especies generalizadas puede hacerse luego de considerar al yoduro amortiguado (como pI). Por lo tanto, todo lo visto en este capítulo puede aplicarse a sistemas en donde el amortiguamiento en una partícula da lugar a la definición de un equilibrio generalizado de reparto a primer orden en la forma de reparto simple

#### **1.2.4. Sistemas de tres componentes.**

Los métodos de separación basados en el reparto entre fases tienen una gran aplicación en la recuperación de trazas metálicas. Esto implica el uso de agentes extractantes, los cuales pueden formar especies neutras (compuestos quelatos) con los cationes metálicos capaces de extraerse a una fase orgánica. Para este propósito existen muchos tipos de extractantes, entre ellos la oxina (8-hidroxiquinoleína), la ditizona (difeniltiocarbazona), el cupferrón (nitrosofenilhidroxilamonio), etc.

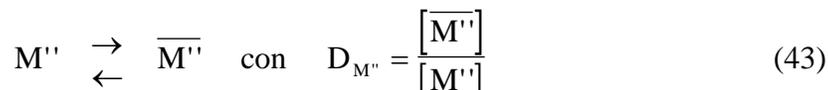
La mayoría de ellos posee propiedades ácido - base (son ligantes y a la vez bases de Brønsted) y, por lo visto anteriormente, su reparto a una segunda fase depende del pH de manera importante. Por ello gran parte de las extracciones de cationes metálicos debe considerar al pH como un factor determinante en la obtención de separaciones con una selectividad aceptable.

Para ejemplificar lo anterior considérese el sistema M-L-X (tres componentes), donde M puede ser algún catión metálico, L un agente extractante y X los protones o cualquier otra partícula, aunque para efectos de este ejemplo se considerará como la concentración de protones. Si el pH se amortigua en el sistema, pueden definirse los equilibrios de reparto generalizados a primer orden



donde L' representa a las especies de L en la fase acuosa, que no contienen a M.

En estos casos la estructura del reparto de M no es simple y el rendimiento de la extracción tendría que calcularse con un método de cálculo que considere varios equilibrios simultáneos (como el *Modelo de Perturbaciones Aditivas*, por ejemplo). Por esta razón, y de acuerdo a lo que se ha discutido anteriormente, el estudio de este tipo de reparto se facilita al llevarlo a una forma matemática de reparto simple, lo que puede efectuarse definiendo especies generalizadas a segundo orden luego de considerar que los valores de pH y de pL' están amortiguados en ambas fases. De esta forma el equilibrio generalizado de extracción a segundo orden queda representado como



M'' representa todas las especies de M en la fase acuosa, de la forma  $ML_i'$ , que pueden tener carga o no.

$\overline{M}''$  agrupa todas las especies de M contenidas en la fase 2. Pueden ser de la forma  $ML_n$  donde n es la carga del metal, o también aquellos complejos que tienen moléculas neutras adicionales de extractante  $ML_n(HL)_k$  llamados aductos.

Es importante hacer notar que el amortiguamiento en L' no es un amortiguamiento absoluto, es más bien relativo. La razón de este hecho es que la mayoría de los extractantes poseen propiedades ácido - base y, por lo tanto, su reparto se ve afectado de manera importante por el pH. De esta forma, debe entenderse que no siempre se tiene la misma cantidad del extractante en la fase acuosa o en la fase orgánica, pero sí en ambas si el sistema es cerrado. Es decir, la cantidad que existe del extractante en la fase acuosa y en la fase orgánica varía conforme al pH (ver figura 5), mientras que la cantidad de milimoles de extractante que existe en ambas fases es constante. De esta forma, si bien es cierto que  $n_{M''}$

$< \mathbf{n}_{L'}$ , también es cierto que  $\mathbf{n}_{M''} \ll (\mathbf{n}_{L'} + \mathbf{n}_{\bar{L}'})$ . La variación en la concentración de L' en la fase acuosa puede estudiarse de la siguiente forma.

Si se define a la *cantidad global de L'* como

$$\mathbf{n}_{*L'} = \mathbf{n}_{L'} + \mathbf{n}_{\bar{L}'} \quad (44)$$

y como

$$\mathbf{n}_{*L'} = v[L'] + \bar{v}[\bar{L}'] \quad (45)$$

al dividir la ecuación 28 entre el volumen de fase acuosa se tiene

$$[*L'] \equiv \frac{\mathbf{n}_{*L'}}{v} = [L'] + r [\bar{L}'] \quad (46)$$

donde  $[*L']$  se define, por conveniencia, en relación al volumen de fase acuosa. Ahora bien, de la ecuación 33 se sabe que  $[\bar{L}'] = D_{L'}[L']$ , entonces la ecuación anterior se transforma en

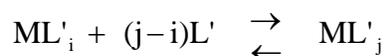
$$[*L'] = [L'] + r D_{L'}[L'] \quad (47)$$

Rearreglando la ecuación 47 se tiene

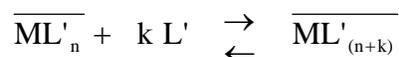
$$pL' = -\log \frac{\mathbf{n}_{*L'}}{v} + \log (1 + r D_{L'}) \quad (48)$$

A partir de la ecuación 31 puede obtenerse una trayectoria que muestra la variación de la concentración de L' en la fase acuosa en el plano pL'/pH. En el capítulo tres se muestran ejemplos en donde esta trayectoria se calcula paso a paso.

Ahora bien, en este tipo de sistemas son habituales los casos en los que el agente extractante forma compuestos quelatos en la fase acuosa además de los de la fase orgánica (recuérdese que  $M''$  agrupa a todas las especies formadas entre M-L, los hidroxocomplejos de M, a M libre, etc.). A su vez,  $\overline{M''}$ , en la fase orgánica, representa los quelatos y los aductos de N-L. ¿Cuáles son las especies predominantes de  $M''$  y  $\overline{M''}$  entre las cuales se establece el equilibrio de reparto?. Esto dependerá tanto de la concentración de  $*L'$  como del pH de la solución. Con ayuda de DZP para M en la fase acuosa y en la fase orgánica en el plano  $pL'/pH$ , es posible determinar las especies predominantes a las condiciones impuestas. Estos DZP pueden elaborarse a través de los equilibrios generalizados para la fase acuosa



donde  $i$  puede tomar valores desde cero hasta  $(j-1)$ , en tanto que  $j$  puede tomar valores desde 1 hasta  $n$ , dentro del conjunto de los números naturales; para la fase orgánica se tienen equilibrios similares a los anteriores, tales que



$k$  puede tomar valores dentro de los números naturales empezando en cero. No debe olvidarse que en la fase orgánica cualquier complejo de este tipo debe ser neutro. Ambos diagramas deben construirse en el plano  $pL'/pH$  ya que con ellos se obtienen las especies predominantes de M tanto en la fase orgánica como en la fase acuosa. Esto implica hacer un corte en los DZP representados en el plano  $pL'/pH$  siguiendo la trayectoria de  $pL'$  definida en la ecuación 48, para obtener los equilibrios representativos de la ecuación 43.

Las intersecciones de la trayectoria de la ecuación 48 con las fronteras de dominio de los DZP permite obtener entonces una nueva escala de pH donde se indican las especies

que predominan en diferentes intervalos al valor de  $p^*L'$  impuesto. De esta forma, con las nuevas escalas puede determinarse el equilibrio representativo de reparto para M con dos amortiguamientos ( $pH$  y  $p^*L'$ ). El logaritmo de la constante bicondicional de reparto puede calcularse de forma aproximada en cada intervalo de  $pH$ . Todas estas funciones dependen implícitamente del  $pH$  y del  $pL'$ . También dependen de manera implícita de otro término que es  $p(r)$ , ya que está contenido en el término  $pL'$ .

Resumiendo. Cuando quiere hacerse el estudio del reparto de M bajo condiciones de doble amortiguamiento por el *Método de Especies y Equilibrios Generalizados* y con la aproximación de equilibrios representativos es necesario:

- elaborar los diagramas de zonas de predominio para la fase acuosa y para la fase orgánica en el plano  $pL'/pH$ ,
- trazar el perfil  $pL'/pH$  para el extractante (L), si es que se reparte entre las dos fases por la influencia del  $pH$  (con la ayuda de la ecuación 48),
- obtener las especies predominantes en cada intervalo de  $pH$
- calcular el coeficiente de reparto bicondicional en cada intervalo de  $pH$ , luego de escribir los equilibrios representativos de reparto, junto con su constante bicondicional de reparto. Hay que considerar cuando sea necesario al  $pH$  y al  $pL'$ .

El estudio del reparto de M puede hacerse también por el tratamiento formal a partir de la ecuación 43, si en esta expresión se sustituyen las concentraciones de todas las especies de M en la fase acuosa y en la fase orgánica para dejar, luego de una factorización, tanto al numerador como al denominador expresado en función de  $[M^{n+}]$ . Los términos de  $[M^{n+}]$  se cancelan y, al sustituir los valores de las respectivas constantes, pueden obtenerse los valores de  $D_{M''}$  correspondientes a cada  $pH$ ,  $pL'$  y  $p(r)$ . Un gráfico de  $\log D_{M''}$  contra  $pH$  (a  $p^*L'$  constante) muestra la trayectoria continua del reparto de la especie  $M''$  sin aproximaciones

El porcentaje de extracción para estos casos está definido de igual forma que en los casos de uno y dos componentes:

$$\%E_{M''} = \left( \frac{r D_{M''}}{1 + r D_{M''}} \right) \times 100$$

En el caso de la separación de especies que se encuentran bajo condiciones de doble amortiguamiento (supóngase la separación de M y N) pueden elaborarse diagramas de %E/pH (a p\*L' constante) para ambas sustancias, al superponerse los mismos se puede establecer un intervalo de pH en el cual la separación se lleve a cabo con los términos de pureza y deseada de acuerdo a

$$\log D_{M''} \geq p(r) + \log \left[ \frac{\%E_{\text{lím1}} / 100}{1 - (\%E_{\text{lím1}} / 100)} \right]$$

y

$$\log D_{N''} \leq p(r) + \log \left[ \frac{\%E_{\text{lím2}} / 100}{1 - (\%E_{\text{lím2}} / 100)} \right]$$

donde los porcentajes de extracción límite quedan establecidos de acuerdo a las ecuaciones 24 y 26.

La elaboración de un diagrama de zonas de predominio para M con doble amortiguamiento no puede hacerse como en el caso de sistemas de dos componentes. El motivo es que el planteamiento de la expresión que permitiría establecer dicho diagrama es muy complejo ya que en esta ocasión las funciones dependen no sólo del pH y del pL' sino también de otro término, p(r), que a su vez está contenido en el término pL'. Esta dependencia es lo que hace laboriosa la construcción de los DZP. (Puede consultarse el trabajo de Páez Hernández, 1994, para una revisión de este tema.)



## **CAPÍTULO 2**

### **2. Separaciones en varias etapas.**

Cuando dos sustancias no pueden separarse con la selectividad deseada por reparto en una sola etapa, debido a que sus constantes son parecidas o cuando quiere optimizarse el proceso de separación, es posible recurrir al reparto en varias etapas.

El reparto en varias etapas implica sistemas de separación en donde una de las fases o ambas se renuevan (una o varias veces) después de que el reparto ha alcanzado el estado de equilibrio o hasta que ha avanzado hasta una posición previamente seleccionada.

En este trabajo sólo se estudiarán tres tipos de reparto en varias etapas: las extracciones sucesivas, el reparto Craig normal (RCN) y el reparto Craig con desalojo (RCD).

#### **2.1. Extracciones sucesivas.**

En este caso la separación se efectúa haciendo varias extracciones donde la relación de volúmenes, por lo regular, no varía.

##### **2.1.1. La fase "móvil" es la fase 2.**

En el sistema de separación existe un subsistema de alimentación, uno de separación y uno de colección o de desalojo, como se muestra en la figura 6. El reparto que se lleva a cabo se considera simple con el objeto de facilitar el estudio; para ello, pueden definirse especies

generalizadas de orden tau ( $\tau$ ) cuando es necesario imponer varios amortiguamientos sobre el sistema.

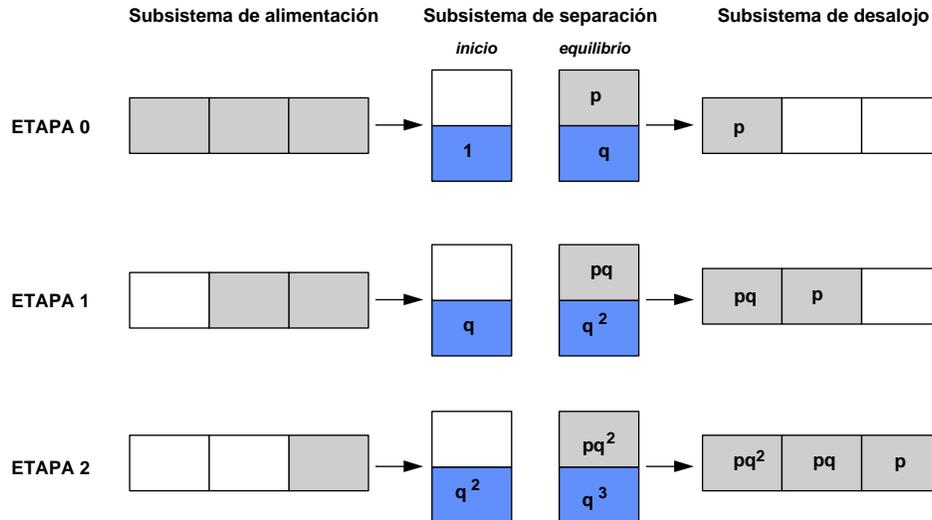


Figura 6. Sistema de extracciones sucesivas. Recuérdese que  $p$  es la fracción que pasa a la fase 2 en cada etapa, por lo que en esta figura se considera que la fase "móvil" es la fase 2.

En la figura se muestran los subsistemas de alimentación (SA), separación (SS) y desalojo (SD). En el subsistema de separación se observan las condiciones iniciales y al equilibrio por cada etapa. Una de las cámaras del SA se vierte al SS. Luego de que se establece el equilibrio, la fase 2 se transfiere al SD. La fase 1 que queda en el SS da las condiciones iniciales de la siguiente etapa.

Por conveniencia para los cálculos, las alimentaciones que se hacen al sistema comienzan a contarse desde el número 0, al igual que la fracción recolectada.

El amortiguamiento en  $\tau$  debe mantenerse durante todo el proceso, para que  $D_{M(\tau)}$  no varíe, además se considera que  $r$ , la relación de volúmenes, es constante. Si ambos factores permanecen constantes la fracción de  $M$  extraída a la fase 2,  $p_M$  es la misma en todos los repartos.

En un inicio (etapa 0), cuando se hace la primera alimentación (alimentación cero y reparto cero), la cantidad inicial de  $M''$  se reparte entre las fases puestas en contacto obedeciendo una forma matemática de reparto simple. La fracción de  $M''$  que se reparte a la fase 2 es  $p$  del total  $vC_M$ , mientras que la fracción remanente de  $M''$  en la fase 1 es  $q$  del total  $vC_M$ .

$$M^{(\tau)} = \overline{M^{(\tau)}}$$

$$\begin{array}{ll} \textit{inicio)} & vC_M \\ \textit{equilibrio)} & qvC_M \quad pvC_M \end{array}$$

De esta forma, la cantidad de  $M''$  que es transferida al subsistema de desalojo es  $pvC_M$  y la cantidad inicial en la etapa 1, después de la alimentación 1 es  $qvC_M$ . Una vez que se ha establecido el equilibrio, una fracción  $p$  del total en esa etapa se reparte a la segunda fase, por lo que la cantidad  $pqvC_M$ , es transferida al subsistema de desalojo.

$$M^{(\tau)} = \overline{M^{(\tau)}}$$

$$\begin{array}{ll} \textit{inicio)} & qvC_M \\ \textit{equilibrio)} & q^2vC_M \quad pqvC_M \end{array}$$

La cantidad de  $M''$  que se tiene al inicio de la etapa 2 en la fase 1 es  $q^2vC_M$ . Cuando se establece el equilibrio luego de la alimentación 2,  $q^3vC_M$  es la cantidad que permanece en la fase 1, en tanto que  $p$  del total inicial para esa etapa se reparte a la fase 2. De esta forma, la cantidad de  $M''$  que es transferida al subsistema de separación en la etapa 2 es  $pq^2vC_M$ .

$$M^{(\tau)} = \overline{M^{(\tau)}}$$

$$\textit{inicio)} \quad q^2vC_M$$

$$\text{equilibrio)} \quad q^3 v C_M \quad pq^2 v C_M$$

Al inicio de la etapa 3 se tiene en la fase 1  $q^3 v C_M$  de  $M''$ . Cuando se ha hecho la alimentación 3 (etapa 3) y una vez establecido el equilibrio,  $pq^3 v C_M$  es la cantidad de  $M''$  que se encuentra en la fase 2 y que se transfiere al subsistema de desalajo. La cantidad  $q^4 v C_M$  permanece en la fase 1 hasta una nueva alimentación.

$$M^{(\tau)} = \overline{M^{(\tau)}}$$

$$\begin{array}{l} \text{inicio)} \quad q^3 v C_M \\ \text{equilibrio)} \quad q^4 v C_M \quad pq^3 v C_M \end{array}$$

Así, siguiendo un razonamiento de tipo inductivo, la fracción de  $M^{(\tau)}$  que se reparte a la segunda fase después de  $n$  etapas (contadas a partir de cero) es  $pq^n$ , donde  $n$  puede tomar valores del conjunto de los números enteros y cero, mientras que la fracción que permanece en la fase uno es  $q^{(n+1)}$ .

Es posible apreciar que en todos los casos se reparte a la fase 2, una fracción  $p$  del total en esa etapa, por ello, puede decirse que la recuperación por etapa es  $pM$ ; mientras que existe una recuperación total ( $R_{M^{(\tau)}}$ ) hacia la fase 2, que aumenta conforme aumenta el número de extracciones sucesivas.

En la tabla 1 se muestra la fracción extraída de  $M^{(\tau)}$  en la fase 2 para diferentes etapas

Por la ley de la conservación de la materia, y ya que  $M$  está distribuido en  $(n+1)$  fracciones colectadas (de fase 2) y hay una fracción remanente en el subsistema de separación (fase 1), es fácil ver que

$$\frac{p + pq + pq^2 + \dots + pq^n}{\text{fracción total colectada}} + \frac{q^{(n+1)}}{\text{fracción remanente}} = 1$$

Tabla 1. Fracción de  $M^{(\tau)}$  colectada en cada etapa de un proceso de separación por extracciones sucesivas.

Número de fracción colectada o de etapa	Fracción colectada de $M^{(\tau)}$ en fase 2
0	p
1	pq
2	pq <sup>2</sup>
3	pq <sup>3</sup>
...	...
n	pq <sup>n</sup>

Así, es fácil ver que la expresión para el porcentaje de extracción total de  $M^{(\tau)}$  en la fase 2 es:

$$\% E_{M^{(\tau)}} = 100 \sum_{i=0}^n pq^i = (1 - q^{n+1}) \times 100 \quad (49)$$

además, de la ecuación 8, q es igual a:

$$q = \frac{1}{1 + r D} \quad (50)$$

Por esta razón,

$$\% E_{M^{(\tau)}} = 1 - \frac{1}{(1 + r D_{M^{(\tau)}})^{(n+1)}} \times 100 \quad (51)$$

Al sustituir en la ecuación 51 el valor de  $n$ , es decir el número de alimentaciones, se obtiene el porcentaje de extracción total en esa etapa del proceso. Puede apreciarse en la ecuación anterior que cuando se incrementa el valor de  $n$ , se logra un mayor porcentaje de extracción total.

La separación de dos sustancias también puede optimizarse empleando la técnica de extracciones sucesivas. Para que la separación de las especies M y N se lleve a cabo debe cumplirse que

$$\% E_{M^{(\tau)}} \geq \% E_{\text{lím1}}$$

y que

$$\% E_{N^{(\tau)}} \leq \% E_{\text{lím2}}$$

donde estos porcentajes de extracción límite corresponden a los calculados mediante las ecuaciones 24 y 26 definidos por la pureza.

De acuerdo a la ecuación 51,

$$100 \times \left( 1 - \frac{1}{(1 + rD_{M^{(\tau)}})^{(n+1)}} \right) \geq \% E_{\text{lím1}} \quad (52)$$

y para el caso de N

$$100 \times \left( 1 - \frac{1}{(1 + rD_{N^{(\tau)}})^{(n+1)}} \right) \leq \% E_{\text{lím2}} \quad (53)$$

De las ecuaciones 52 y 53 se puede conocer el número de etapas (n+1) necesarias para lograr la separación bajo las condiciones deseadas. Despejando de la ecuación 52, se tiene

$$\frac{1}{(1 + rD_{M^{(\tau)}})^{(n+1)}} \leq 1 - \frac{\%E_{lim1}}{100} \quad (54)$$

El sentido de la desigualdad se invierte si se obtiene el recíproco de la expresión 54:

$$(1 + rD_{M^{(\tau)}})^{(n+1)} \geq \frac{1}{1 - \%E_{lim1}/100} \quad (55)$$

Aplicando el operador logaritmo a la desigualdad 55 se tiene:

$$(n + 1) \log(1 + rD_{M^{(\tau)}}) \geq -\log(1 - \%E_{lim1}/100) \quad (56)$$

Por último, reorganizando 56 se llega a la expresión

$$(n + 1) \geq \frac{-\log(1 - \%E_{lim1}/100)}{\log(1 + rD_{M^{(\tau)}})} \quad (57)$$

En el caso de N y el %R límite 2:

$$(n + 1) \leq \frac{-\log(1 - \%E_{lim2}/100)}{\log(1 + rD_{M^{(\tau)}})} \quad (58)$$

El término n+1 es el número de etapas del proceso de separación; es decir, el número de alimentaciones más uno (recuérdese que las alimentaciones se comienzan a numerar a partir de cero). Con la intersección de los dos intervalos obtenidos de las desigualdades 57

y 58 se obtiene el número de etapas necesarias para lograr la separación con la pureza deseada.

Lo desarrollado anteriormente es válido si se asigna a N el porcentaje de recuperación límite 1 en vez de hacerlo para M. Sólo tiene que recordarse que el porcentaje de recuperación límite 2 se asigna por lo común a aquella especie que posee la constante de reparto de menor valor.

### **2.1.2. La fase "móvil" es la fase 1.**

Existe otra modalidad del proceso de separación por extracciones sucesivas que no se comenta comúnmente en los libros de Química Analítica en el cual la fase móvil es la fase 1. Esto implica, al contrario del caso anterior que M (la especie que se reparte a la fase 2) puede poseer una cociente de distribución muy grande (es decir, una gran afinidad por esa fase); de esta forma es posible asegurarse que permanecerá durante todo el proceso en la fase 2 (SS) y sólo una muy pequeña parte de M puede pasar a la fase 1 en cada etapa. Por otro lado, N puede tener una cociente de distribución no tan pequeño por lo cual tiene una mayor probabilidad de pasar a la fase 1. De esta forma la extracción total de N va disminuyendo en la fase 2 (SS) y se va acumulando en la fase 1 (SD).

Así, la extracción en cada etapa estará definida con q. De esta forma

$$\% E_{M^{(\tau)}} = (1 - p^{(n+1)}) \times 100 \quad (59)$$

y como

$$p = \frac{rD_{M^{(\tau)}}}{1 + rD_{M^{(\tau)}}}$$

entonces

$$\% E_{M^{(\tau)}} = \left\{ 1 - \left\langle \frac{r D_{M^{(\tau)}}}{1 + r D_{M^{(\tau)}}} \right\rangle^{(n+1)} \right\} 100 \quad (60)$$

$$\frac{\% E_{\text{lím1}}}{100} \geq 1 - \left\langle \frac{r D_{M^{(\tau)}}}{1 + r D_{M^{(\tau)}}} \right\rangle^{(n+1)} \quad (61)$$

$$\left\langle \frac{r D_{M^{(\tau)}}}{1 + r D_{M^{(\tau)}}} \right\rangle^{(n+1)} \geq 1 - \frac{\% E_{\text{lím1}}}{100} \quad (62)$$

$$(n+1) \leq \frac{\log\left(1 - \frac{\% E_{\text{lím1}}}{100}\right)}{\log\left(\frac{r D_{M^{(\tau)}}}{1 + r D_{M^{(\tau)}}}\right)} \quad (63)$$

En el caso de  $N^{(\tau)}$ :

$$(n+1) \geq \frac{\log\left(1 - \frac{\% E_{\text{lím2}}}{100}\right)}{\log\left(\frac{r D_{N^{(\tau)}}}{1 + r D_{N^{(\tau)}}}\right)} \quad (65)$$

### **2.1.3. Recomendaciones de aplicación del método de separación por extracciones sucesivas.**

Cuando se tiene una mezcla de las sustancias M y N y se desea separarlas es necesario elegir la técnica de separación adecuada para hacerlo, para ello puede tomarse en cuenta lo siguiente. Si la diferencia entre los valores de sus cociente de distribución es muy grande y el valor del coeficiente de reparto de M es muy grande y el de N muy pequeño, la separación puede efectuarse en una sola etapa. Si la diferencia entre ellos no es tan grande la primera alternativa de separación son las extracciones sucesivas.

En este caso se tienen dos posibilidades. La primera, que el cociente de distribución de M sea no muy grande y el de N muy pequeño, en cuyo caso puede elegirse a la fase 2 como móvil. La segunda posibilidad es que M tenga un valor de cociente de distribución muy

grande y  $N$  no tan pequeño, de tal forma que ahora la fase móvil debe ser la fase 1 para aplicar el método de extracciones sucesivas.

Existen, sin embargo, otras técnicas de separación más eficientes que las extracciones sucesivas las cuales mejoran el rendimiento de la extracción y la selectividad de la separación. Así, tenemos el Reparto Craig Normal y el Reparto Craig con desalojo.

## 2.2. Reparto Craig normal (RCN).

En 1949 L.C Craig ideó un método de separación en varias etapas para separar pequeñas muestras de sustancias mezcladas con coeficientes de reparto similares, por medio de un proceso de extracción en serie.

Aunque en la actualidad los aparatos Craig son poco empleados, la comprensión de los procesos que ocurren en estos aparatos permiten además de introducirse a métodos cromatográficos, modelizar lo que ocurriría en técnicas novedosas como la Cromatografía a Corriente Centrífuga y la Cromatografía de Partición Centrífuga en donde la fase móvil se encuentra a flujo continuo a través de diferentes cámaras

Hay al menos dos modalidades del reparto Craig: el Reparto Craig Normal (RCN) y el Reparto Craig con Desalojo (RCD). Se considera que el reparto que se establece entre las fases para la especie M es simple y que el valor de  $r$  permanece constante durante todo el proceso.

El aparato de Craig puede esquematizarse como un sistema dividido en un subsistema de alimentación (SA) y un subsistema de separación (SS). Este último está compuesto por una serie de cámaras o tubos que se numeran con el contador  $r$ , a partir de cero y hasta  $n$ , en el conjunto de los números naturales<sup>■</sup>. En los aparatos comerciales  $n$  puede tomar valores tan pequeños como 25 y tan grandes como 2000.

Al inicio, todas las cámaras o tubos que componen el aparato Craig contienen solamente a la fase 1 (ver figura 7) en un volumen  $v$ . Sólo en la cámara cero ( $r = 0$ ) se encuentra la mezcla por separar. En el subsistema de alimentación hay  $n$  cámaras (o tubos) contadas a partir de 0 y en cada una de ellas hay un volumen  $\bar{v}$  de fase 2. Las alimentaciones, transferencias o etapas se cuentan con el contador  $R$  en este trabajo.

### 2.2.1. Distribución de un componente en el aparato de Craig.

Antes de estudiar las separaciones por medio del RCN, es necesario estudiar la distribución estadística de un componente en el sistema. Así, considérese que al iniciar el proceso, se tiene en la cámara 0 al componente M en concentración molar  $C_M$ .

En la figura 7 se ilustra con un esquema el principio de funcionamiento de un aparato de Craig con cuatro cámaras contadas a partir de cero. El proceso empieza con la alimentación (alimentación 0, transferencia 0 o etapa 0) de la cámara 0 con un volumen  $\bar{v}$  de fase 2, desde el subsistema de alimentación. En la etapa 0 y como sólo en la cámara 0 están presentes las dos fases, se establece el reparto simple de la especie M entre ellas; al llegar al equilibrio termina la etapa 0. Al inicio de la etapa 1 se transfiere el contenido de fase 2 en la cámara 0 hacia la cámara 1 y se alimenta la cámara 0 con un volumen  $\bar{v}$  de fase 2, al llegar el reparto en las cámaras 0 y 1 al equilibrio termina la etapa 1. Este procedimiento de transferencias sucesivas continúa en tanto que  $0 \leq R \leq n$ . En la figura 7 también se señalan las fracciones que existen en cada cámara y en cada fase, al inicio y al final de cada etapa.

---

❑ No deben confundirse los términos  $r$  y  $\underline{r}$ . El primero es la relación de volúmenes de fase orgánica/fase acuosa. El segundo es el contador de las cámaras o tubos del aparato Craig.

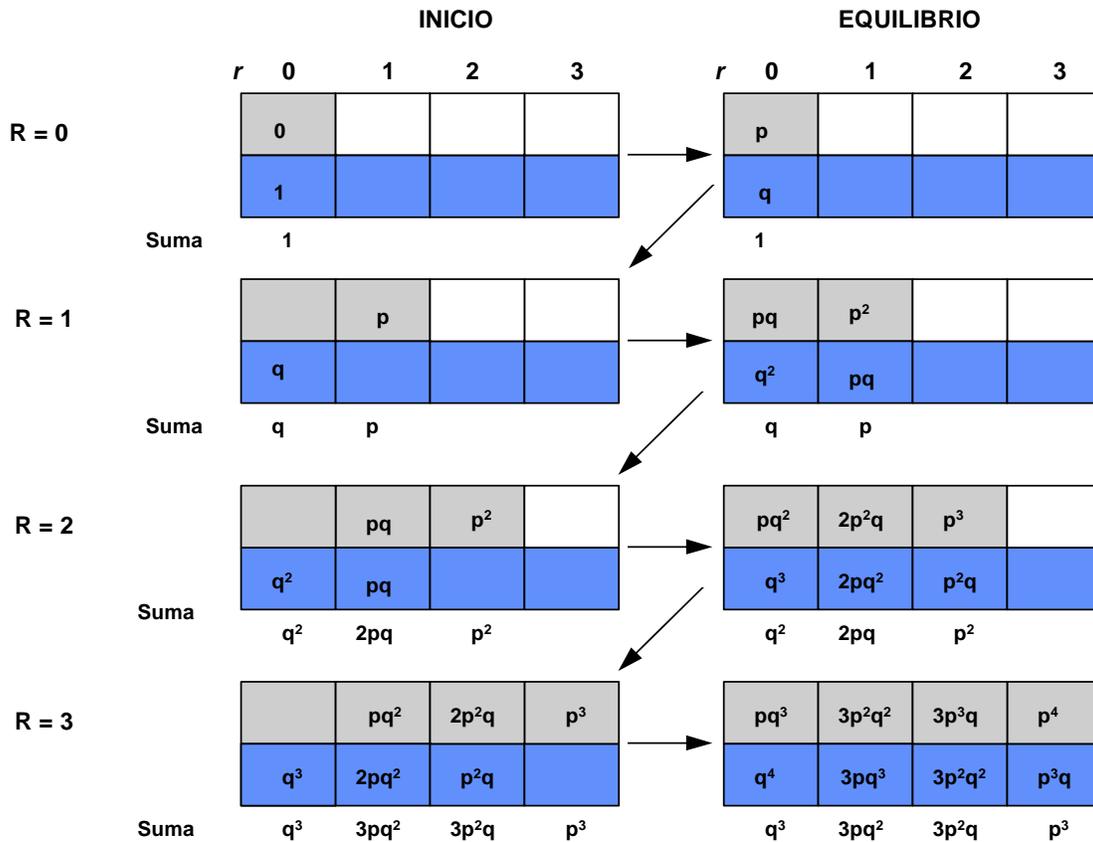


Figura 7. Distribución de un componente en el aparato Craig. En el figura se muestra una esquematización de un aparato Craig compuesto por tres cámaras (*z*) contadas a partir de cero; en ellas ocurre la separación. También se observan las condiciones iniciales y al equilibrio por cada alimentación (*R*) y la suma total (de ambas fases) por cámara. Todas las cámaras del aparato contienen fase 1. Cuando se establece el equilibrio después de la primera alimentación (*R*=0), la fase 2 contenida en la cámara cero es transferida a la cámara uno, en tanto que una alícuota de fase 2 pura es vertida en la cámara cero. Obsérvese que en RCN el número de alimentaciones puede igualar pero nunca rebasar el número de cámaras que contiene el aparato.

Puede deducirse de la figura 7 mediante un razonamiento de tipo inductivo, que la fracción total de  $M^{(\tau)}$  que se tiene en cada cámara (contando ambas fases) se muestra en la tabla 2.

Como puede apreciarse, la fracción total de  $M^{(\tau)}$  se reparte en el aparato Craig después de cada alimentación (o transferencia) en forma binomial a lo largo de todas la cámaras (considerando ambas fases). La ecuación que describe la distribución de  $M^{(\tau)}$ , para la alimentación *R*, es  $(q + p)^R$ , donde *R* puede tomar valores desde cero hasta *n*. El hecho de que  $M^{(\tau)}$  se reparta en forma binomial facilita el estudio del reparto Craig, ya que la distribución binomial es una de las distribuciones estadísticas más estudiadas.

Tabla 2. Fracción total de  $M^{(\tau)}$  que se tiene en cada cámara contando ambas fases. En la tabla,  $(R:r)$  es el coeficiente binomial, que corresponde a la ecuación  $R!/[r!(R-r)!]$ . El número total de cámaras se simboliza como  $n$ .

	Alimentación ( $R$ )								
Cámara ( $r$ )	0	1	2	3	4	...	$R$	...	$n$
0	1	$q$	$q^2$	$q^3$	$q^4$	...	$q^R$	...	$q^n$
1		$p$	$2qp$	$3q^2p$	$4q^3p$	...	$(R:1)q^{(R-1)}p$	...	$(n:1)q^{(n-1)}p$
2			$p^2$	$3qp^2$	$6q^2p^2$	...	$(R:2)q^{(R-2)}p^2$	...	$(n:2)q^{(n-2)}p^2$
3				$p^3$	$4qp^3$	...	$(R:3)q^{(R-3)}p^3$	...	$(n:3)q^{(n-3)}p^3$
4					$p^4$	...	$(R:4)q^{(R-4)}p^4$	...	$(n:4)q^{(n-4)}p^4$
:						...	:	...	:
$R$							$p^R$	...	$(n:R)q^{(n-R)}p^R$
:								...	:
$n$									$(n:n)p^n$

Si se grafican las fracciones totales de  $M^{(\tau)}$  dentro de un aparato de Craig de 24 cámaras contadas a partir de cero (25 en total), para diferentes alimentaciones, se tendrían 25 distribuciones binomiales (una por cada etapa o alimentación). Esto se muestra en la figura 8.

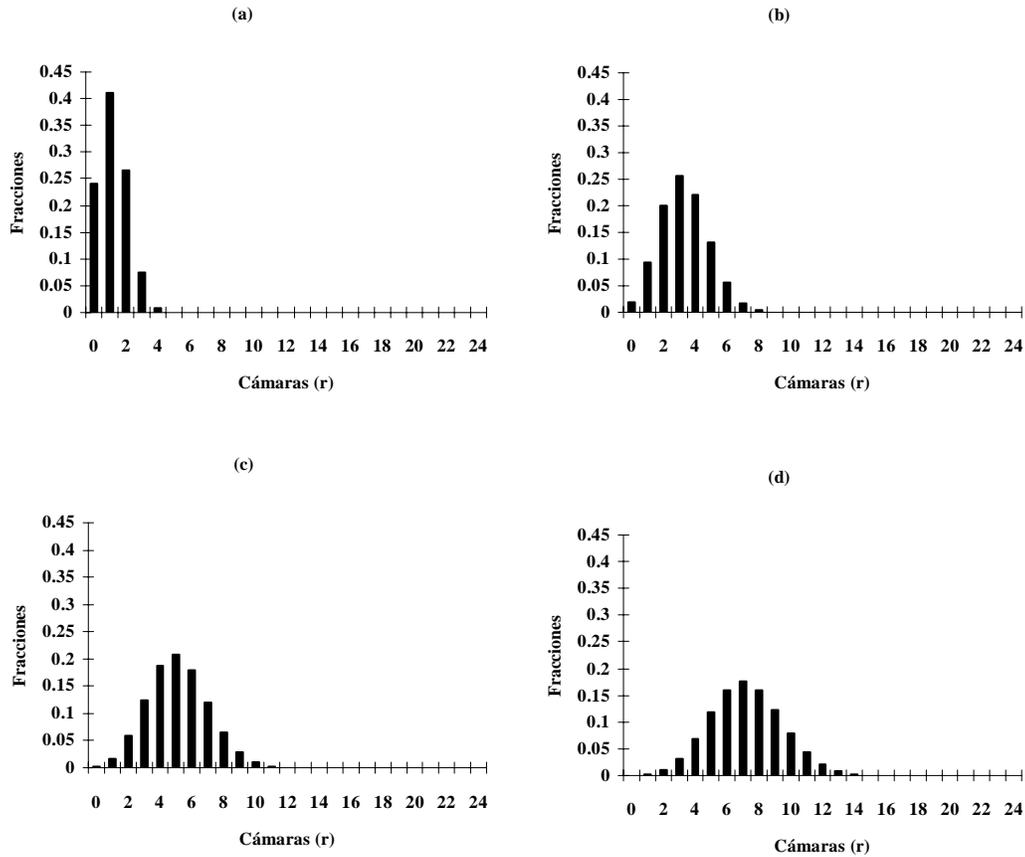


Figura 8. Evolución de la distribución de  $M^{(\tau)}$  en el aparato de Craig con el número de alimentaciones. Se está considerando un valor  $p_{M^{(\tau)}} = 0.3$ . a)  $R = 4$  b)  $R = 11$  c)  $R = 17$  d)  $R = 24$ . Nótese que el máximo de la distribución va disminuyendo y moviéndose hacia la derecha, en tanto que la distribución se va ensanchando, conforme  $R$  aumenta.

Así, la fracción de  $M$  presente en cada cámara del aparato de Craig puede obtenerse a partir de la ecuación general (que representa una familia de distribuciones binomiales):

$$B_{\underline{r}}^R = \begin{cases} \frac{R!}{\underline{r}!(R-\underline{r})!} p^{\underline{r}} q^{(R-\underline{r})}; & \text{si } 0 \leq \underline{r} \leq R \\ 0 & ; \text{ si } R < \underline{r} \leq n \end{cases} \quad (66)$$

donde  $\underline{r}$  es el número de cámara y  $R$  el número de alimentaciones (ambas contadas a partir de cero).

Es interesante señalar que el número total de repartos ( $N_R$ ) para  $R$  alimentaciones está dado por la fórmula de Gauss para la suma:

$$N_R = \frac{(R+1)(R+2)}{2}; N_{\text{total}} = \frac{(n+1)(n+2)}{2} \quad (67)$$

La ecuación 67 indica que el número de repartos es mucho mayor que el número de etapas.

Como cualquier distribución estadística de una sola variable, la distribución binomial tiene dos parámetros importantes. Uno de tendencia central, generalmente la media; y otro de dispersión, generalmente la desviación estándar.

En la distribución binomial, la media ( $\mu_B$ ) es:

$$\mu_B = Rp \approx r_{\text{max}} \quad (68)$$

donde  $r_{\text{max}}$  representa la cámara donde se encuentra el máximo de la distribución.

Por otra parte, la desviación estándar de la distribución binomial ( $\sigma_B$ ) es:

$$\sigma_B = \sqrt{Rpq} \quad (69)$$

### **2.2.2. Aproximación gaussiana a la distribución binomial y separación de especies**

La distribución binomial es una distribución de variable discontinua ( $r \in \{0\} \cup \mathbb{N}$ ), donde  $\mathbb{N}$  representa el conjunto de los números naturales). El cálculo de las fracciones totales de  $M$  a través de la ecuación 66 es complicado, debido a los números factoriales que aparecen en los coeficientes binomiales. Con la finalidad de simplificar este cálculo, se utiliza un teorema muy conocido en la estadística (aunque de muy difícil demostración), que involucra la aproximación de la distribución binomial a través de la distribución normal o gaussiana cuando  $n \rightarrow \infty$  (teorema de De Moivre y Laplace). La ecuación 53 muestra la densidad de distribución normal o gaussiana normalizada (representación de frecuencias relativas).

$$f^*(r) = \frac{(e^{-z^2/2})}{\sqrt{2\pi}\sqrt{npq}}; z = \frac{r - np}{\sqrt{npq}} \quad (70)$$

$$r \in \{0, 1, \dots, n\}$$

Para que el error cometido al realizar esta aproximación sea pequeño es necesario tener en cuenta que debe cumplirse alguna de las siguientes consideraciones empíricas:

*Condiciones para la validez de la aproximación gaussiana a la distribución binomial*

- si  $p = 0.5$  es válida para  $n \geq 8$
- si  $p \leq 0.5$  es válida para  $np > 5$  (71)
- si  $p > 0.5$  es válida cuando  $nq > 5$

Aunque la aproximación en la representación de frecuencias acumuladas de las distribuciones binomial y gaussiana involucra un factor de continuidad (que en este caso es igual a 0.5), en casos prácticos de RCN la consideración de este factor es despreciable.

Por otra parte, también es bien sabido que el área bajo la curva de la representación de frecuencias acumuladas de la distribución gaussiana normalizada es 1 en el intervalo  $-\infty < z < \infty$ , en tanto que es aproximadamente igual a 0.995 en el intervalo de  $-3 < z < 3$  y a 0.95 en el intervalo  $-2 < z < 2$ .

Es posible ver entonces que el 95% de la cantidad total de  $M^{(\tau)}$  en el aparato de Craig (considerando ambas fases) estará entre las cámaras:

$$\underline{r}_{\max} - 2\sqrt{npq} < \underline{r} < \underline{r}_{\max} + 2\sqrt{npq} \quad (72)$$

en tanto que el 99.5% estará comprendido entre las cámaras

$$\underline{r}_{\max} - 3\sqrt{npq} < \underline{r} < \underline{r}_{\max} + 3\sqrt{npq} \quad (73)$$

cuando la aproximación de la distribución gaussiana a la binomial es aplicable.

Esta conclusión es muy importante para poder comprender fácilmente la aplicación del RCN a las separaciones. Si se tienen dos especies (aun generalizadas, como  $M^{(\tau)}$  y  $N^{(\tau)}$ , por ejemplo) la separación es posible al 95% de selectividad si la intersección de los intervalos correspondientes para  $M^{(\tau)}$  y  $N^{(\tau)}$  son iguales al conjunto vacío, de acuerdo a la relación 72. Lo mismo es aplicable si se desea realizar la separación con selectividad del 99.5%, pero utilizando la relación 73.

Si la aproximación gaussiana de la distribución binomial no es aplicable, el principio de funcionamiento de la separación es el mismo, pero las relaciones 72 y 73 ya no son aplicables. Entonces tendría que recurrirse a una representación gráfica completa de las distribuciones binomiales de ambas especies para analizar la factibilidad de una separación por RCN. Esto sólo es posible con el auxilio de una computadora (por el cálculo de los números factoriales) o mediante la fórmula de Stirling (para  $\underline{r}$  mayores de 100).

### **2.2.3. Concepto de resolución y optimización del tamaño del aparato de Craig**

Como se puede deducir de lo que se ha presentado hasta ahora, el principio de separación del método de RCN es totalmente diferente al de los métodos de extracción en una etapa o de extracciones sucesivas. En éstos, la separación se fundamenta en la redistribución de las dos especies entre las fases (es decir, la emigración de los solutos que se efectúa con velocidades diferentes de acuerdo con su valor de cociente de distribución condicional): una debe quedar en la fase 1 y la otra en la fase 2 (en una o varias etapas).

En los métodos de reparto Craig la separación se basa en lograr que los anchos de las bases que muestran las distribuciones binomiales (que describen las fracciones totales de las especies, en ambas fases para cada cámara) casi no se sobrepongan. Este es el principio de funcionamiento de cualquier método de separación por migración diferencial (como la cromatografía y la extracción a contracorriente).

Así, se ha cambiado el problema de la redistribución de las especies entre las fases, para separar físicamente dichas fases; por el problema de coleccionar diferentes cantidades de tubos (o cámaras), en diferentes secciones del sistema de separación.

Los métodos de separación por migración diferencial, por lo tanto, tienen que cambiar la definición de la selectividad de la separación. Con esa finalidad se define entonces el concepto de resolución ( $R_s$ ), tal que:

$$R_s \equiv \frac{r_{M^{(\tau)}} - r_{N^{(\tau)}}}{i_z w_{M^{(\tau)}} + d_e w_{N^{(\tau)}}} \approx \frac{\mu_{M^{(\tau)}} - \mu_{N^{(\tau)}}}{2(\sigma_{M^{(\tau)}} + \sigma_{N^{(\tau)}})} \quad (74)$$

donde  $r_{M^{(\tau)}}$  y  $r_{N^{(\tau)}}$  representan los valores máximos del dominio de las distribuciones de  $M^{(\tau)}$  y  $N^{(\tau)}$ , respectivamente;  $i_z w_{M^{(\tau)}}$  y  $d_e w_{N^{(\tau)}}$ ; representan los anchos izquierdo y derecho en la "base" de las distribuciones de  $M^{(\tau)}$  y  $N^{(\tau)}$ , respectivamente. La aproximación mostrada en la ecuación 57 se utiliza comúnmente para distribuciones simétricas que tienden a la

distribución gaussiana bajo ciertas condiciones y cuando se desea una selectividad mínima del 95% ( $i_z w_{M(\tau)} = de w_{N(\tau)} = w_{M(\tau)}$  y  $w_{M(\tau)} \cong 4\sigma_{M(\tau)}$ ).

En este caso, también es conveniente utilizar la desigualdad empírica que se usa en cromatografía para  $R_s$ , tal que:

$$\text{si } R_s \geq 1.5 \Rightarrow S \geq 95\% \quad (75)$$

La implicación 75 puede intuirse si se emplea la ecuación 74 a distribuciones constituidas por triángulos isósceles, para los cuales  $R_s > 1$  implica que las bases no se tocan.

Ahora, para estudiar la optimización del número de tubos del aparato de Craig es necesario realizar las siguientes consideraciones. De acuerdo a la ecuación 74, deben hacerse menos repartos (con menor gasto de tiempo y reactivos) si y sólo si el valor del número total de cámaras del aparato de Craig ( $n$ ) es mínimo. Sustituyendo las ecuaciones 61 y 62 en las relaciones 74 y 75, para  $R = n$ , se tiene:

$$R_s \approx \frac{n(p_{M(\tau)} - p_{N(\tau)})}{2\sqrt{n}(\sqrt{p_{M(\tau)}q_{M(\tau)}} + \sqrt{p_{N(\tau)}q_{N(\tau)}})} = \frac{\sqrt{n}(p_{M(\tau)} - p_{N(\tau)})}{2(\sqrt{p_{M(\tau)}q_{M(\tau)}} + \sqrt{p_{N(\tau)}q_{N(\tau)}})} \geq 1.5 \quad (76)$$

Reordenando la relación 76 se tiene:

$$n \geq 9 \frac{(\sqrt{p_{M(\tau)}q_{M(\tau)}} + \sqrt{p_{N(\tau)}q_{N(\tau)}})^2}{(p_{M(\tau)} - p_{N(\tau)})^2} \quad (77)$$

La relación 77 demuestra que, teóricamente, siempre es posible la separación de dos especies por RCN si  $p_{M(\tau)} \neq q_{M(\tau)}$ . Esto se debe a que la distribución de cada especie se ensancha más lentamente (con  $n$ ) que lo que su máximo migra en el aparato de Craig. Sin embargo, valores muy grandes de  $n$  son impracticables experimentalmente.

Por otra parte, tomando la igualdad en la relación 77 se puede estimar un valor mínimo de  $n$  ( $n_{\text{mín}}$ ) para el RCN, que satisface la relación empírica 75, considerando la aproximación gaussiana a la distribución binomial.

Ahora bien, como los valores de  $p_{M(\tau)}$ ,  $q_{M(\tau)}$ ,  $p_{N(\tau)}$  y  $q_{N(\tau)}$  dependen de los correspondientes valores de  $r$ ,  $\log D_{M(\tau)}$  y  $\log D_{N(\tau)}$ , existe un conjunto de valores de  $n_{\text{mín}}$  que, a su vez, tiene un mínimo. Para encontrar el valor más pequeño del conjunto de las  $n_{\text{mín}}$  se sugiere el siguiente método:

1. Optimizar primero las condiciones químicas de la separación para un valor de  $r = 1$  y otro valor de  $p^*Ox'$  previamente seleccionado (utilizando para ello la metodología descrita en el capítulo 1 de este trabajo), a través de la construcción de los DZP en extracción para  $M(\tau)$  y  $N(\tau)$ . El valor de pH debe ser seleccionado de tal manera que los valores de  $p_{M(\tau)}$  y  $p_{N(\tau)}$  estén lo más alejados que sea posible.
2. Con esta selección de pH, calcular los valores de  $n_{\text{mín}}$  con la igualdad de la relación 77, para los valores de  $r = 2$ ,  $r = 1$  y  $r = 0.5$  (valores extremos aplicables en el RCN de acuerdo a la gran cantidad de repartos existentes, lo que minimiza los problemas de emulsificación y pérdidas de volumen).
3. Tomar las condiciones que arrojen el valor más pequeño de  $n_{\text{mín}}$  para realizar la separación.

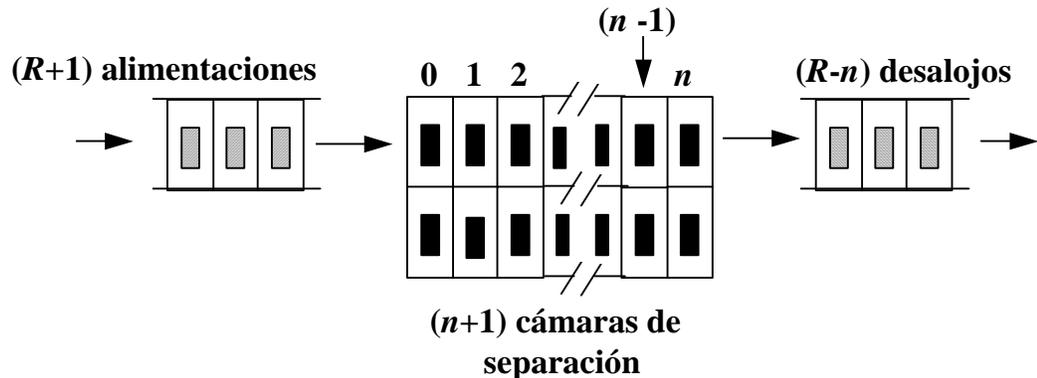
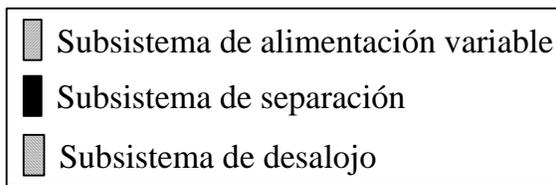
En todo caso, sólo debe optarse por el RCN si no se han encontrado condiciones adecuadas para separar la mezcla con los métodos de extracción en una etapa o por extracciones sucesivas, que generalmente implican menor tiempo y recursos materiales.

#### **2.2.4. Una posibilidad adicional: usar la fase 1 como la fase móvil.**

Aunque en la mayoría de los libros se habla del método de RCN, usando como fase móvil la fase 2 (lo que permite demostrar la ecuación 66), nada impide utilizar a la fase 1 como fase móvil y a la fase 2 como la fase estacionaria. Utilizar esta modalidad también lleva (¡por supuesto!) a distribuciones binomiales, con la diferencia de que sólo se deben permutar  $p$  y  $q$  en la ecuación 66. Sin embargo, la aplicación práctica no lleva a una mejora sobre la resolución de las distribuciones en el subsistema de separación, sólo se ve afectada la distribución de los componentes más hacia el principio o hacia al final del aparato de Craig.

### **2.3. Reparto Craig con desalojo (RCD).**

El reparto Craig con desalojo (withdrawal method) se da cuando los procesos de equilibración por etapas se continúan de manera que la fase que se está haciendo migrar por el aparato de Craig se transfiere fuera de la cascada, hacia un subsistema de desalojo. En este caso el método de separación involucra un número de etapas sucesivas ( $R$ ) mayor a  $(n+1)$ . En la figura 9 se muestra un esquema de este método.



$$\left[ \frac{(n+1)(n+2)}{2} + (R-n)(n+1) \right] \text{ repartos}$$

$$R > n \text{ y generalmente } R \gg n$$

Figura 9. Sistema de separación por reparto Craig con desalajo (RCD).

Como puede observarse en la figura 9, hay dos distribuciones de cada soluto en el sistema de separación del reparto Craig con desalajo: la del subsistema de separación y la del subsistema de desalajo. Así pues, surge inmediatamente la pregunta: ¿las dos distribuciones siguen la ley binomial o sólo alguna de ellas lo hace?. En el caso de que las dos distribuciones sean diferentes (¡como en realidad lo son!) restaría deducir las ecuaciones que las describen.

### 2.3.1. Ley de distribución en el RCD y separaciones.

De acuerdo a la ecuación 59 para una sustancia  $M$  por ejemplo, en la fase 1 de la cámara de separación  $\underline{r}$  después de realizar  $R$  alimentaciones, es

$${}_1B_{\underline{r}}^R = q \left[ B_{\underline{r}}^R \right] \quad (78)$$

y, para esa misma cámara  $\underline{r}$  y número de alimentaciones  $R$ , en la fase 2

$${}_2B_{\underline{r}}^R = p \left[ B_{\underline{r}}^R \right] \quad (79)$$

Las ecuaciones 78 y 79 son directamente proporcionales a la distribución binomial, aunque ellas en sí no lo son (porque la suma de estas fracciones, por separado, no es igual a 1).

Nótese que esta afirmación es válida tanto para el reparto Craig sin desalojo como para el reparto Craig con desalojo, ya que no se ha hecho ninguna restricción sobre los valores relativos a  $R$  o a  $n$ .

Dicho de otra forma

$$\text{si } R \geq n \Rightarrow B_{\underline{r}}^R = \frac{R!}{\underline{r}!(R-\underline{r})!} p^{\underline{r}} q^{(R-\underline{r})}; \forall \underline{r} \in \{0, 1, \dots, n\} \quad (80)$$

Lo que ocurre si  $R > n$  es que las cámaras de separación  $(n+1)$ ,  $(n+2)$ , ...,  $R$  no existen en el subsistema de separación (SS) definido en la figura 9, pero la distribución de las cámaras que sí existen (las cámaras de la 0 a la  $n$ ) sigue la ley binomial porque la fracción que queda en cada una de ellas no depende de las cámaras posteriores, sólo de las anteriores.

La ecuación 80 describe la distribución de cualquier soluto sólo en el subsistema de separación de un aparato Craig con desalojo, ya que en él lo que se desea es obtener los

solutos desalojándolos del subsistema de separación ( $R > n$ , figura 9). Pero para que la descripción esté completa se necesita dar la distribución del soluto que se ha ido desalojando del subsistema de separación.

Para deducir la distribución del soluto que se va desalojando considérese el procedimiento mostrado en la figura 10.

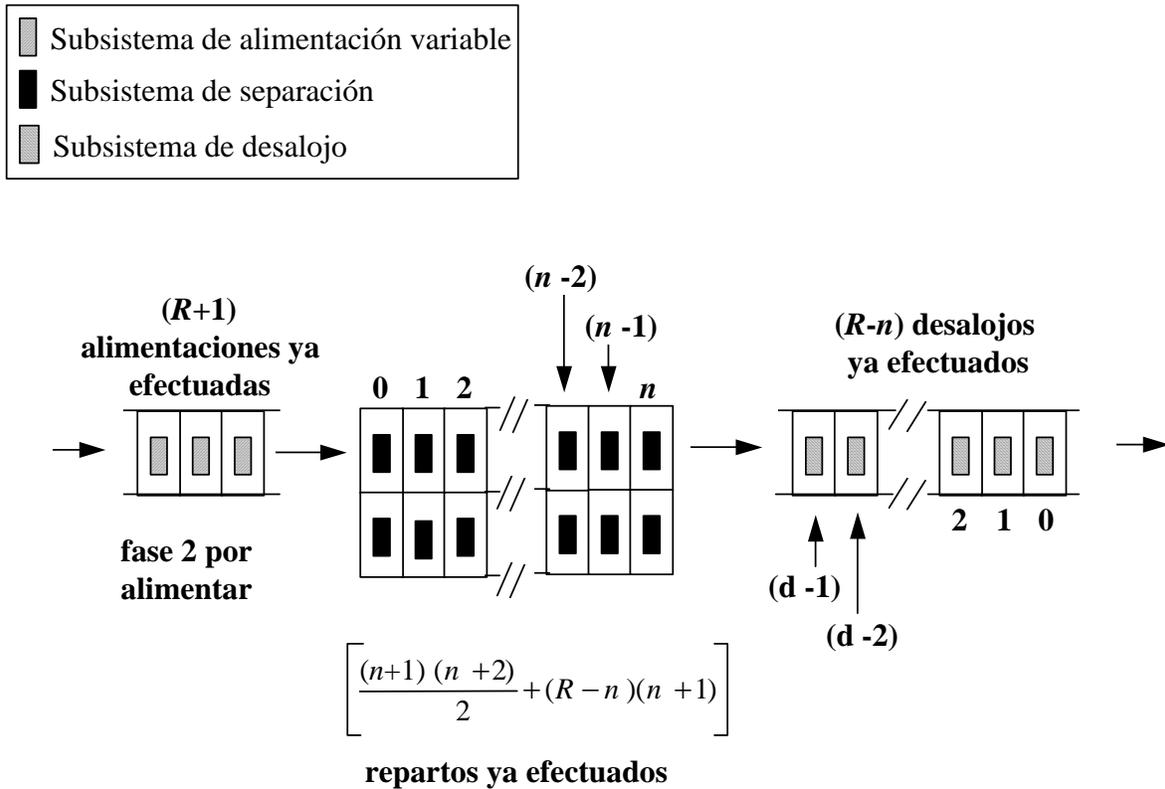


Fig. 10. Descripción del método de desalojo en el reparto Craig cuando ya se han alimentado (R+1) cantidades de fase 2 y se han desalojado (R-n) fracciones.

Hay que hacer notar que cuando  $R = n$  todavía no ha comenzado el desalojo de los solutos del subsistema de separación, pero en ese momento se han ocupado exactamente, con fase 2 que se ha visto sometida a diferentes repartos, las (n+1) cámaras de separación. Cuando  $R = (n+1)$  se desaloja la primera fracción, a la cual se le fija arbitrariamente el número cero (en la cuenta de las fracciones desalojadas). Debe entenderse que en esa primera fracción

desalojada hay una fracción de soluto igual a  ${}_2B_n^n$ , ya que esa fracción ya no se ve sometida a un proceso de reparto: simplemente se retira del subsistema de separación y se conserva sin cambio en su composición química.

Cuando  $R = (n+2)$  se desaloja la segunda fracción, a la cual se le asigna la etiqueta número 1. Por razones análogas a las expuestas anteriormente, la fracción del soluto en ese sistema debe ser igual a  ${}_2B_n^{(n+1)}$ .

En general, cuando se han desalojado  $d$  fracciones del subsistema de números del 0 al  $(d-1)$ - la fracción de soluto en la fracción  $(d-1)$  debe ser  ${}_2B_n^{(n+d-1)}$ .

Así, las distribuciones de las fracciones desalojadas ( $P_d^R$ ) es:

$$\text{si } R > n \Rightarrow P_d^R = {}_2B_r^R ; \text{ si } 0 \leq d = R - n \quad (81)$$

Combinando las ecuaciones 79 y 81 se tiene

$$P_d^R = {}_2B_N^R = p[B_N^R] = p \left| \frac{R!}{N!(R-N)!} p^N q^{(R-N)} \right| \quad (82)$$

y como  $R = (n+d)$   $R = (n-d)$ ;  $(R-n) = d$

$$P_d^R = \frac{R!}{d!(R-d)!} p^{(R-d+1)} q^d \quad (83)$$

La ecuación 83 es la ley de distribución del soluto en las fracciones del subsistema de desalojo en el RCD.

En la literatura se puede encontrar que, aunque está considerada como integrante de la familia de distribuciones del tipo binomial, no es una ley binomial común. La distribución de la ecuación 76 recibe el nombre de distribución binomial negativa, distribución de Pascal o distribución binomial con espera de tiempo, y tiene validez en el dominio  $0 < d < .$

Esto es, a la salida del aparato de Craig, cada alimentación (o desalojo) sólo añade un punto a la única distribución existente fuera del subsistema de alimentación.

También cabe señalar que, aunque puede parecer que la ecuación 82 debería igualar  $P_d^R$  con  ${}_2B_N^{(R-1)}$  esto no es así porque, de hecho, la fracción  ${}_2B_N^R$  pertenece a la distribución de fracciones desalojadas aún antes de ser desalojada, como se muestra en la figura 11.

Lo que hace que la distribución de Pascal (ecuación 83) sea diferente a la distribución binomial común (ecuación 66) es que en la distribución binomial normal tanto  $p$  como  $q$  van elevadas a exponentes variables ( $\underline{r}$  y  $(R - \underline{r})$ ) en tanto que en la de Pascal  $p$  va elevada a un exponente constante  $(n+1)$  y  $q$  al exponente variable  $d$ .

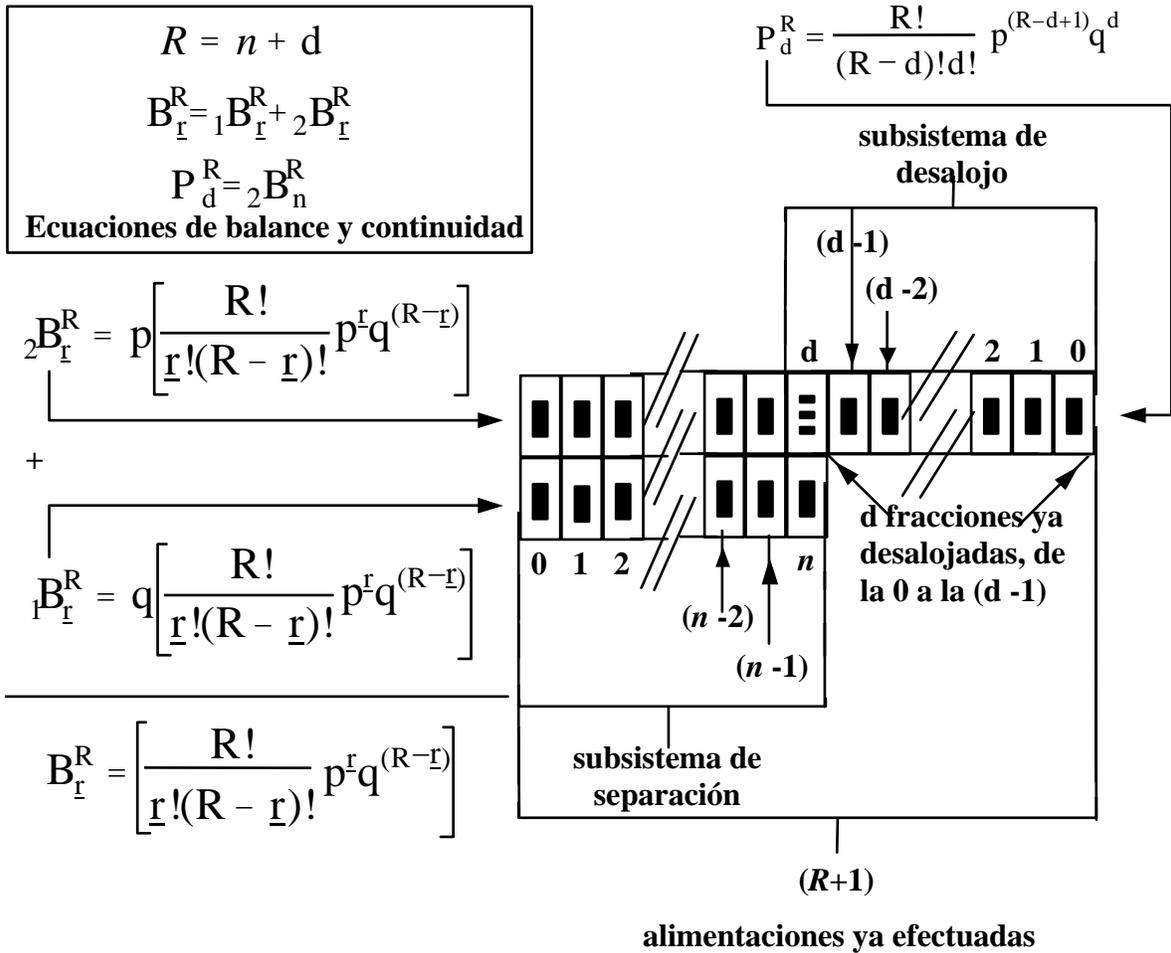


Fig. 11. Relaciones entre las diferentes distribuciones existentes en un sistema de separación de reparto Craig con desalojo cuando  $R > n$  ( $R = n+d$ ). En este diagrama se observa claramente que  $P_d^R = {}_2B_n^R$  (sistema marcado con el símbolo  $\equiv$  en el centro de la figura) por que la parte superior del tubo  $n$  del subsistema de separación es la fracción que se desalojará en la siguiente etapa ( $R + 1 = n+d+1$ ).

Se sabe que la distribución de Pascal tiene una media ( $\mu$ ) tal que

$$\mu_p = n \frac{q}{p} \tag{84}$$

y una desviación estándar ( $\sigma$ )

$$\sigma_p = \sqrt{\frac{nq}{p^2}} \quad (85)$$

### 2.3.2. Separaciones en el RCD y optimización del aparato de Craig.

Al igual que en el RCN, la separación de las sustancias en el RCD implica la separación de los anchos de las distribuciones en su base, a través de la relación 74. Aplicando las mismas aproximaciones que para la deducción de la relación 77, es posible demostrar, introduciendo las ecuaciones 84 y 85 en la relación 74, y reordenando la ecuación resulta que

$$n \geq 9 \left( \frac{\sqrt{\frac{q_M}{p_M^2}} + \sqrt{\frac{q_N}{p_N^2}}}{\frac{q_N}{p_N} - \frac{q_M}{p_M}} \right)^2 \quad (86)$$

Así, la optimización del aparato de Craig involucra los mismos pasos que los que se describieron para el RCN, pero utilizando la relación 86.

Sin embargo, cabe señalar que la distribución de Pascal es más sesgada que la binomial y que las condiciones para que pueda aproximarse por la distribución gaussiana son mucho más exigentes que las relaciones empíricas 71.

### 2.3.3. Utilizando la fase 1 como fase móvil.

También en este caso es posible obtener las distribuciones estadísticas cuando se emplea la fase 1 como fase móvil. Sin embargo, en este caso sí puede haber una mejoría sensible en las condiciones de operación en esta modalidad.

Considerando ambas modalidades del RCN, se pueden ampliar al doble los casos aplicables en la práctica para la separación de sustancias. Así, en general se puede decir que si  $(D_{M(\tau)}/D_{N(\tau)}) \geq 10$  es practicable la separación por RCN (y, en algunos casos, este límite puede ser aún menor). Sin embargo, cuando  $D_{M(\tau)} > 1.0$  y  $D_{N(\tau)} > 1.0$ , conviene usar la fase 2 como fase móvil; por el contrario, si  $D_{M(\tau)} < 1.0$  y  $D_{N(\tau)} < 1.0$ , conviene usar la fase 1 como fase móvil. La relación  $(D_{M(\tau)}/D_{N(\tau)})$  se conoce como factor de selectividad ( $\alpha$ ) en los métodos de separación por migración diferencial. En estos casos, la cantidad de cámaras en el aparato de Craig puede ser menor a la empleada en el RCN cuando se utiliza RCD. Es necesario aclarar que, aunque el tamaño del subsistema de separación es más pequeño, no necesariamente disminuye el número de etapas y repartos a considerar. La ventaja principal proviene del hecho que los componentes quedan separados, pero disueltos en una sola fase.

#### **2.4. Análogos cromatográficos de los repartos tipo Craig.**

Cada una de las separaciones de reparto simple relacionadas con el reparto Craig tienen sus correspondientes análogos en la cromatografía y en la extracción a contracorriente.

Esto es posible porque el estudio completo de los repartos tipo Craig permite modelar no sólo la distribución en el interior de una columna cromatográfica sino también la distribución a la salida de la misma. Esta discriminación entre las poblaciones -las del interior de la columna y la del eluyente a la salida de la misma- es esencial para lograr una buena conceptualización de los procesos que ocurren en la cromatografía de elución.

En la figura 12 se puede entender cuáles son los análogos cromatográficos de cada reparto tipo Craig. Los cuatro sistemas de separación mostrados en la figura 12, basados en las interacciones de reparto, pertenecen a una misma familia. Matemáticamente están relacionados con la familia de las distribuciones binomiales.

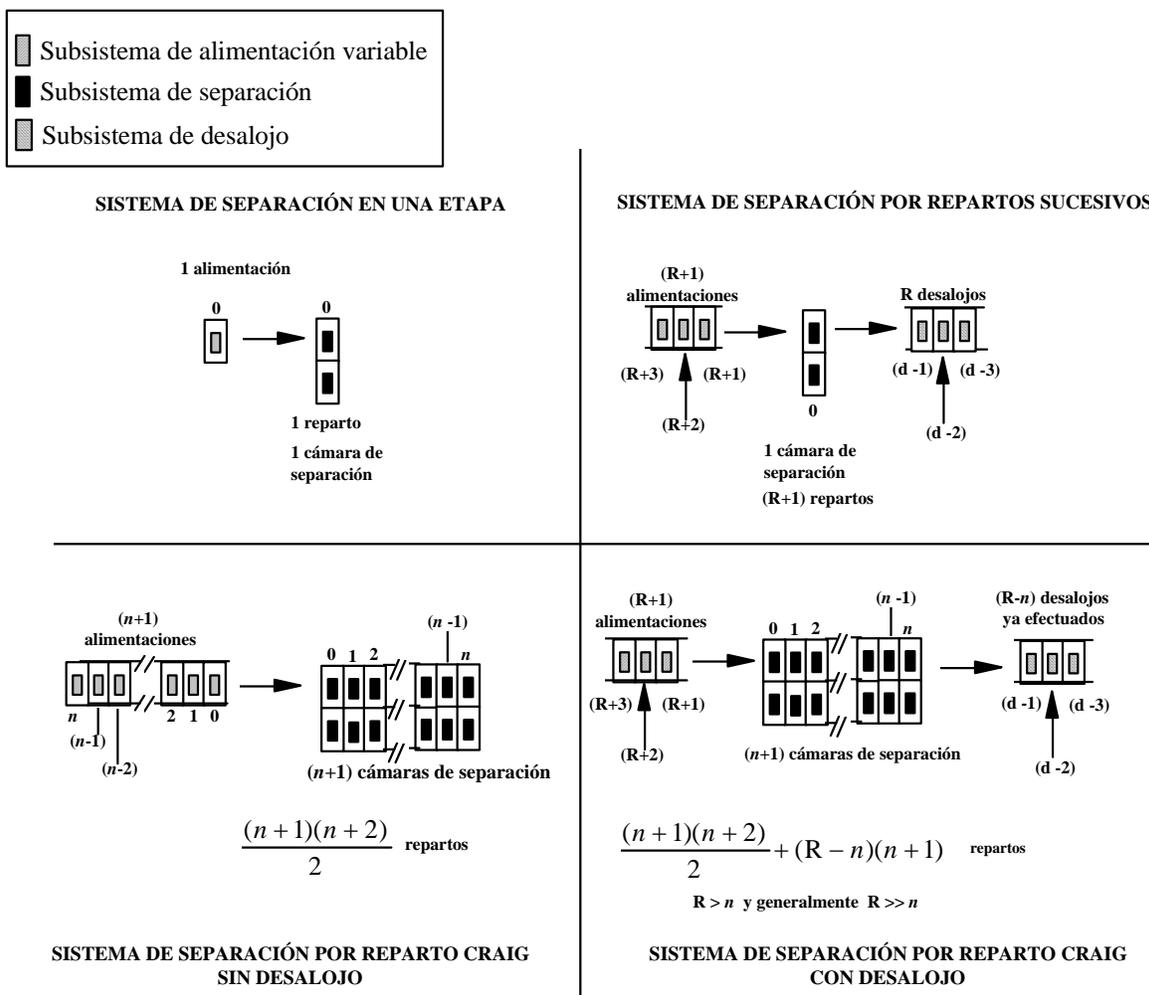


Figura 12. Sistemas de separación analizados comparativamente de acuerdo a los componentes del sistema de separación señalando sus diferencias y analogías.

Así, los repartos sucesivos son una modelación muy gruesa de lo que serían los sistemas de filtración con barreras químicamente activas o la reciente extracción con fase “sólida”; el reparto Craig normal da una modelación cruda de la cromatografía en papel y capa fina a frente fijo; el reparto Craig con desalajo -finalmente- permite entender e interpretar el comportamiento aproximado de la cromatografía en papel y capa fina a frente perdido y de la cromatografía en columna (utilizando la técnica de elución).

Es también interesante ver que los cuatro sistemas de separación comparados en la figura 12 son producto de la combinación de dos subsistemas de separación diferentes (de una o

varias cámaras) y del manejo de dos modalidades diferentes (desalojar o no desalojar el subsistema de separación por medio de un proceso de "elución").

### 2.4.1. Comparación de los métodos mediante sus ecuaciones.

Es claro que los métodos de reparto en una y varias etapas, con una sola cámara de separación, no presentan el efecto de migración diferencial. Es por ello que en esta comparación sólo se va a involucrar a los repartos de Craig, sin desalojo y con desalojo.

En los métodos de separación por migración diferencial aparece el concepto de distribución del soluto en los subsistemas de separación y de desalojo, siendo importantes en esas distribuciones la media y la desviación estándar para evaluar su eficiencia en una separación determinada.

Así, en la tabla 3 se hace la comparación de dichos parámetros para las distribuciones binomial normal y de Pascal.

Tabla 3. Comparación de la media y de la desviación estándar de las distribuciones binomial normal y de Pascal.

Distribución	Media	Desviación estándar
RCN y RCD "adentro" (Binomial)	$R_p$	$\sqrt{R_p q}$
RCD "afuera" (Pascal)	$n \frac{q}{p}$	$\sqrt{\frac{nq}{p^2}}$

Las medias de estas distribuciones corresponden con los máximos de las mismas. Es muy importante señalar el hecho de que tanto la distribución de Pascal como la binomial normal son sesgadas para valores relativamente pequeños de  $R$ , y valores pequeños o grandes de  $p$ .

Es notable entonces el hecho de que algunas de las ideas intuitivas más extendidas en el nivel licenciatura, en cuanto a la forma de los picos cromatográficos (considerados como gaussianos ¡y que generalmente se justifican por el abuso poco formal de la distribución binomial!) contradicen este resultado.

Otros aspectos que resultan de interés se dan al comparar los repartos tipo Craig con sus análogos a través de algunas ecuaciones muy conocidas que se recuerdan en la tabla 4.

Tabla 4. Ecuaciones comunes de la cromatografía a frente fijo y de la cromatografía a frente perdido o de elución para la evaluación de la eficiencia del sistema de separación.

Método	Número de platos teóricos	Resolución
Cromatografía a frente fijo	$N \equiv \left  \frac{d_r}{\sigma_d} \right ^2$	$R_s = \frac{\sqrt{N}}{4} \left  \frac{\alpha - 1}{\alpha} \right  \frac{(k_2')}{(1 + k_2')^{3/2}}$
Cromatografía a frente perdido o de elución	$N \equiv \left  \frac{v_r}{\sigma_v} \right ^2$	$R_s = \frac{\sqrt{N}}{4} \left  \frac{\alpha - 1}{\alpha} \right  \frac{(k_2')}{(1 + k_2')}$

N es el número de platos teóricos,  $\alpha$  es el factor de selectividad ( $\alpha = k_2'/k_1'$ ) y  $k_2'$  el factor de capacidad de la sustancia más retenida

Como generalmente se supone que los picos (o bandas) cromatográficos son gaussianos, los volúmenes (o distancias) de retención ( $v_r$  o  $d_r$ ) se identifican con las medias de la distribución;  $v$  y  $d$  son las desviaciones estándar de las distribuciones de concentración de los picos cromatográficos.

Ahora bien, para la distribución binomial

$$\left( \frac{\mu_B}{\sigma_B} \right)^2 = \left( \frac{np}{\sqrt{npq}} \right)^2 = \left( \sqrt{\frac{np}{q}} \right)^2 = \frac{np}{q} \neq n \quad (87)$$

en tanto que para la distribución de Pascal

$$\left(\frac{\mu_p}{\sigma_p}\right)^2 = \left(\frac{n[q/p]}{\sqrt{n[q/p^2]}}\right)^2 = (\sqrt{nq})^2 = nq \neq n \quad (88)$$

Esto demuestra que hay que tener mucho cuidado de extrapolar directamente y a la ligera conclusiones que se obtienen en los repartos tipo Craig a las ecuaciones cromatográficas. También demuestra el porqué el número de platos teóricos (N) no siempre es constante (como se esperaría intuitivamente) en los sistemas cromatográficos.

## CAPÍTULO 3

### 3. Problemas Resueltos.

Los problemas siguientes se enfocan básicamente a la extracción y separación de quelatos. Las fuentes de donde se tomaron los valores de las constantes son, para el caso de los hidroxocomplejos metálicos, Baes & Mesmer. En el caso de las constantes de extracción de los metales, la referencia puede ser Inczédy o Starý (en cada ejemplo se especifica su procedencia).

#### 3.1. Reparto de la oxina.

Se tienen 5 mL de una solución de oxina en cloroformo, en concentración molar inicial  $C_o$ ; la cual se pone en contacto con 10 mL de fase acuosa

- a) Construir el diagrama  $\log D'/\text{pH}$  para la oxina.
- b) Establecer el Diagrama de Zonas de Predominio para la oxina en el plano  $p(r)/\text{pH}$ .
- c) Determinar el intervalo de pH en el cual es posible extraer a la oxina con un porcentaje de extracción mayor o igual al 99%.

### 3.1.1. Datos.

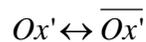
- Oxina (HOx):  $pK_{a1}=5$ ,  $pK_{a2}=9.7$ .

- $\log D_{HOx} = \log \frac{[HOx]}{[HOx]} = 2.7$

### 3.1.2. Resolución.

a) Con el objeto de construir el diagrama de  $\log D'/pH$  para la oxina es necesario primero establecer el equilibrio generalizado de reparto a primer orden para de esta forma determinar los equilibrios representativos del equilibrio generalizado.

El equilibrio generalizado de reparto será:

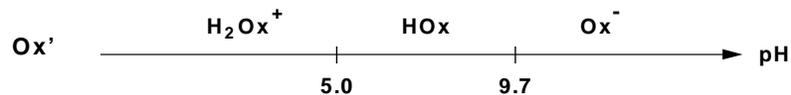


Definiendo las especies generalizadas

$$Ox' = H_2Ox^+ + HOx + Ox^- \quad \text{para la fase acuosa,}$$

$$\overline{Ox'} = \overline{HOx} \quad \text{para la fase orgánica.}$$

puede plantearse para la especie generalizada en la fase acuosa la siguiente escala



y para la fase orgánica

$$\overline{Ox'} \equiv \overline{HOx} \quad \text{en todo el intervalo de pH (en la fase acuosa)}$$

Una vez que se han definido las especies generalizadas es posible escribir los equilibrios representativos del equilibrio generalizado para cada intervalo de pH:

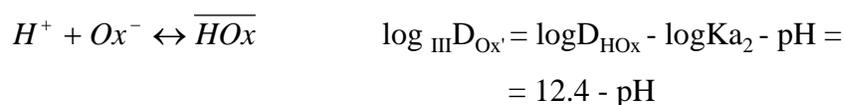
Si  $\text{pH} \leq 5.0$



Si  $5.0 \leq \text{pH} \leq 9.7$



Si  $9.7 \leq \text{pH}$



Las funciones anteriores describen de manera aproximada el reparto de la oxina. Obsérvese que son continuas en la frontera de predominio. Con estos valores de  $\log D_{Ox'}$  puede construirse el diagrama de  $\log D' = f(\text{pH})$ :

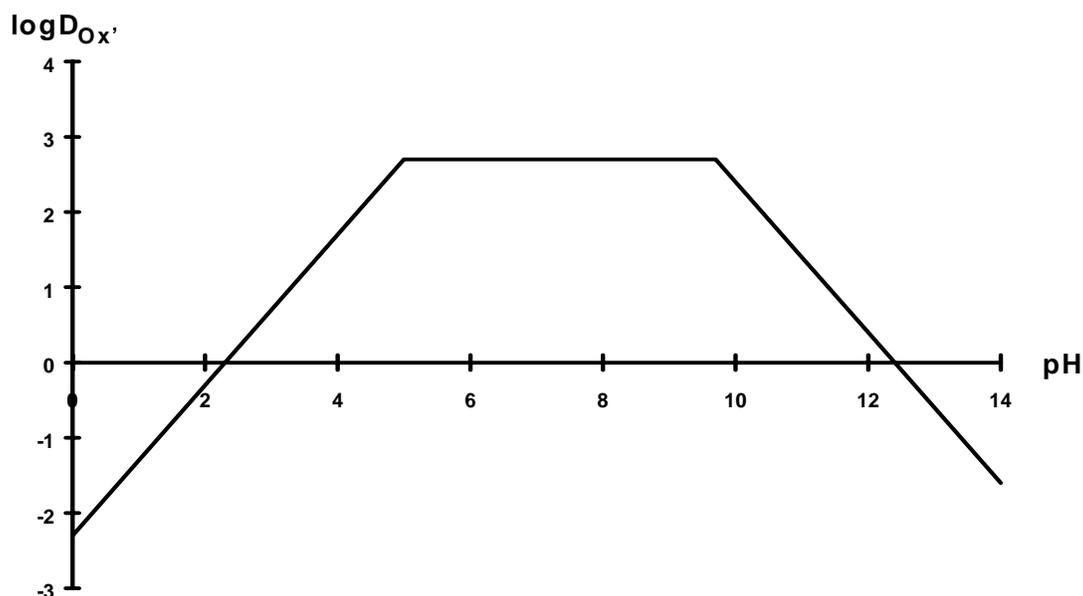


Figura 13. Diagrama de extracción para la oxina en el plano  $\log D_{Ox'}/\text{pH}$  (Datos tomados de Starý).

b) El DZP para la oxina se construye por el algoritmo descrito por la ecuación 11. Para la oxina se tiene que:

$$p(r) = \log D_{Ox'} + \log \frac{n_{Ox'}}{n_{Ox''}}$$

La trayectoria frontera del diagrama de zonas de predominio está definida cuando las cantidades de oxina en la fase acuosa y en la fase orgánica son iguales. Por ello, el DZP tendrá el mismo perfil que el diagrama anterior. Así, el DZP es:

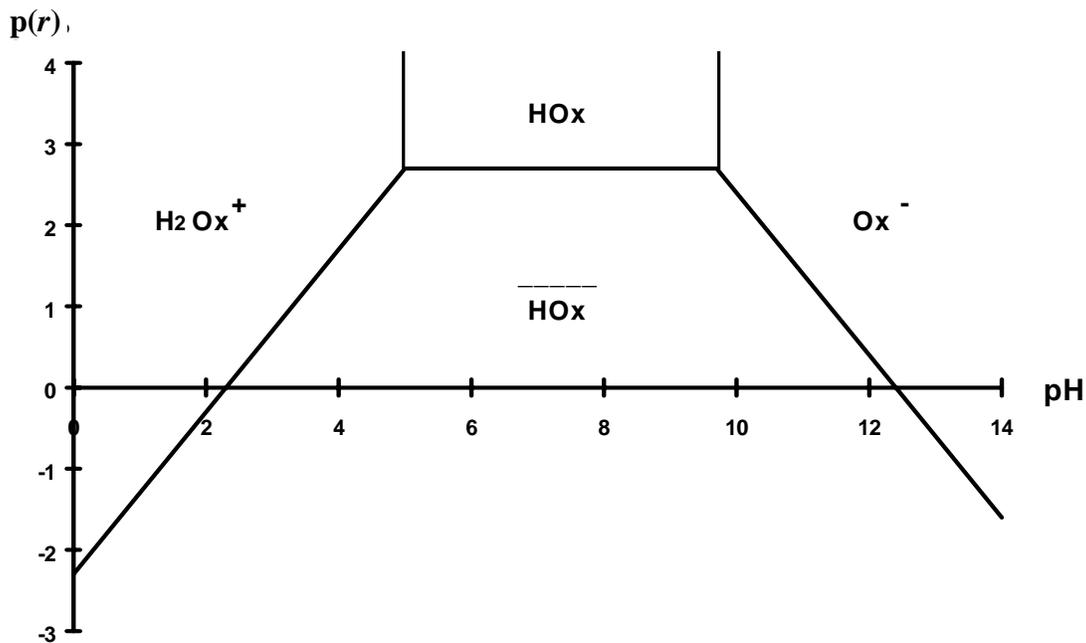


Figura 14. Diagrama de Zonas de Predominio para la oxina en el espacio  $p(r)$ /pH (Datos tomados de Starý).

c) Con el objeto de determinar el intervalo de pH en el cual es posible extraer a la oxina con una recuperación mayor o igual al 99% puede utilizarse la desigualdad 23:

$$\log D_{Ox'} \geq p(r) + \log\left(\frac{\% E_{lím1} / 100}{1 - (\% E_{lím1} / 100)}\right)$$

Si se sabe que  $\%E_{lím}=99\%$  y que  $p(r) = 0.3010$ , con ayuda de la desigualdad anterior puede verse que para lograr un porcentaje de extracción del 99% o más, es necesario que  $\log D_{Ox'}$  sea mayor o igual a 2.2966, lo cual se cumple a valores de pH mayores de 5.0 y menores de 9.7 (de acuerdo al diagrama  $\log D'/pH$ ). Si se despeja al pH de la función asociada al primer equilibrio generalizado (cuando  $pH \leq 5.0$ ) se tiene que

$$\log I D_{Ox'} = -2.3 + pH \geq 2.2966$$

$$pH \geq 2.2966 + 2.3$$

$$pH \geq 4.5966$$

y si se despeja al pH de la función asociada al último equilibrio generalizado (cuando  $9.7 \leq pH$ ) se tiene que

$$\log III D_{Ox'} = 12.4 - pH \geq 2.2966$$

$$pH \leq 12.4 - 2.2966$$

$$pH \leq 10.1034$$

De esta forma, se tiene que en el intervalo de pH de 4.6 a 10.1 el porcentaje de extracción de la oxina será mayor o igual al 99%, cuando  $p(r)=0.3010$ .

Lo anterior puede comprobarse con un diagrama de %E/pH que se construye con la ecuación 38. En él puede apreciarse el intervalo de pH en el cual se tiene la recuperación deseada.

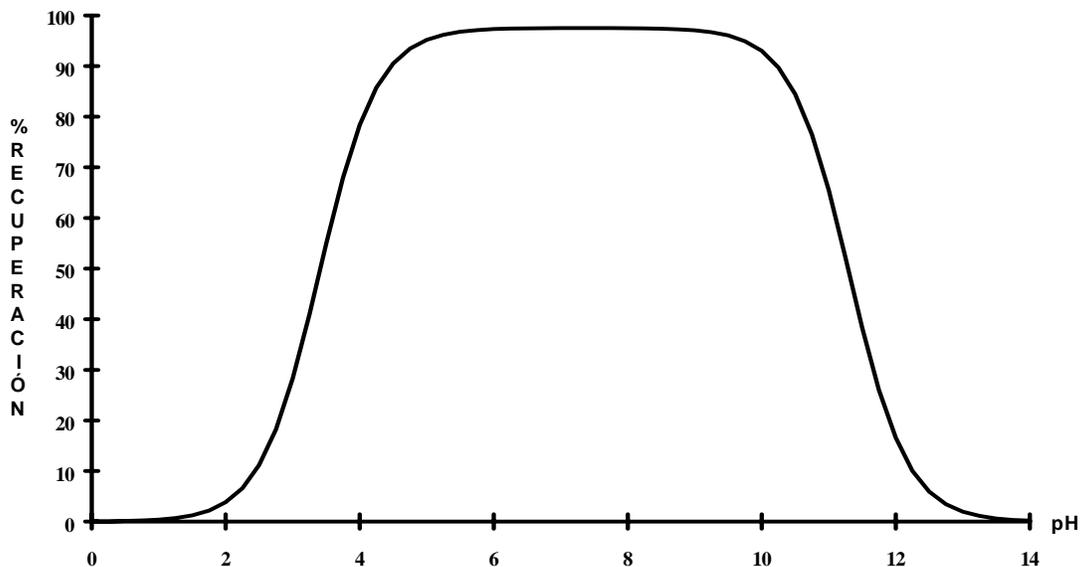


Figura 15. Diagrama de recuperación contra pH para la oxina a  $p(r)=0.3010$  (Datos tomados de Stary).

### 3.2. Reparto del cadmio(II) utilizando oxina como extractante.

Considérese 15 mL de una solución de cadmio  $10^{-4}$  M, la cual se pone en contacto con 10 mL de una solución clorofórmica de oxina  $10^{-1}$  M.

a)Elaborar el diagrama  $\log D''=f(\text{pH})$  para el cadmio, a  $p^*Ox' = 1.176$ .

i)Construir los diagramas de zonas de predominio para cadmio para la fase acuosa y para la fase orgánica en el plano  $pOx'=f(\text{pH})$

ii) Trazar el perfil  $pOx' = f(pH)$  para la oxina.

b) Determinar el intervalo de pH en el cual es posible extraer al cadmio con un porcentaje mayor o igual al 99.9%.

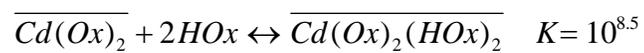
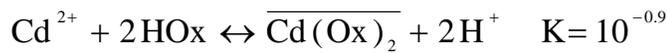
### 3.2.1. Datos.

- Oxina (HOx):  $pK_{a1} = 5$ ,  $pK_{a2} = 9.7$ .

- $\log D_{HOx} = \log \frac{[HOx]}{[HOx]} = 2.7$

$$\begin{aligned} Cd(OH)_n \quad \log^* \beta_1 &= 10.1 \\ &\log^* \beta_2 = 20.3 \\ &\log^* \beta_3 = 33.3 \\ &\log^* \beta_4 = 47.3 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} Cd(Ox)_n \quad \log \beta_1 &= 7.3 \\ &\log \beta_2 = 13.4 \\ &\log \beta_3 = 18.0 \end{aligned}$$



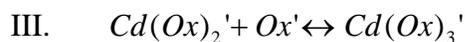
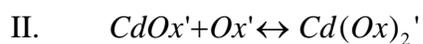
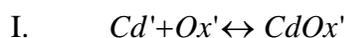
**Nota:** Los equilibrios asociados a los  $\log^* \beta$  están balanceados con agua y protones, de acuerdo a la nomenclatura IUPAC.

### 3.2.2. Resolución.

a) Para comenzar, debe comprobarse que el sistema se encuentra amortiguado en oxina. Si esto es cierto, y con el fin de trazar el diagrama  $\log D''/\text{pH}$  para el cadmio, es necesario construir antes los diagramas de zonas de predominio para cadmio en la fase acuosa y en la fase orgánica (Trejo-Córdova).

#### *DZP para la fase acuosa*

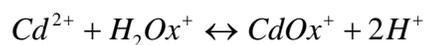
Los equilibrios generalizados con los que se construye el DZP en la fase acuosa son los sucesivos:



Los equilibrios representativos de los equilibrios generalizados a primer orden son:

I. Para el primer equilibrio generalizado  $Cd'+Ox' \leftrightarrow CdOx'$ :

Si  $\text{pH} \leq 5.0$



$$\log I K_{Cd} = 7.3 - 5.0 - 9.7 + 2\text{pH}$$

$$\text{pOx}' = -7.4 + 2\text{pH}$$

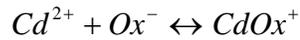
Si  $5.0 \leq \text{pH} \leq 9.7$



$$\log II K_{Cd} = 7.3 - 9.7 + \text{pH}$$

$$\text{pOx}' = -2.4 + \text{pH}$$

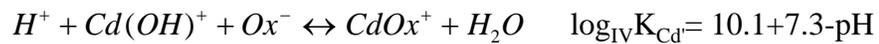
Si  $9.7 \leq \text{pH} \leq 10.1$



$$\log_{\text{III}} K_{\text{Cd}} = 7.3$$

$$\text{pOx}' = 7.3$$

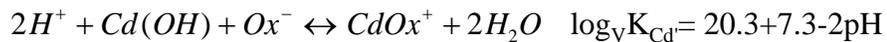
Si  $10.1 \leq \text{pH} \leq 10.2$



$$\log_{\text{IV}} K_{\text{Cd}} = 10.1 + 7.3 - \text{pH}$$

$$\text{pOx}' = 17.4 - \text{pH}$$

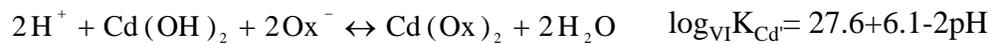
Si  $10.2 \leq \text{pH} \leq 10.75$



$$\log_{\text{V}} K_{\text{Cd}} = 20.3 + 7.3 - 2\text{pH}$$

$$\text{pOx}' = 27.6 - 2\text{pH}$$

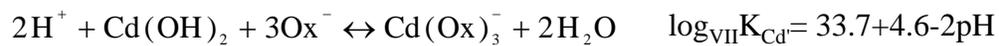
Si  $10.75 \leq \text{pH} \leq 12.25$



$$\log_{\text{VI}} K_{\text{Cd}} = 27.6 + 6.1 - 2\text{pH}$$

$$\text{pOx}' = 16.85 - \text{pH}$$

Si  $12.25 \leq \text{pH}$

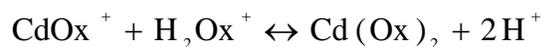


$$\log_{\text{VII}} K_{\text{Cd}} = 33.7 + 4.6 - 2\text{pH}$$

$$\text{pOx}' = 12.76 - 2/3\text{pH}$$

**II.** Segundo equilibrio generalizado  $\text{CdOx}' + \text{Ox}' \leftrightarrow \text{Cd}(\text{Ox})_2'$ :

Si  $\text{pH} \leq 5.0$



$$\log_{\text{I}} K_{\text{Cd}} = 6.1 - 5.0 - 9.7 + 2\text{pH}$$

$$\text{pOx}' = -8.6 + 2\text{pH}$$

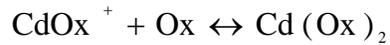
Si  $5.0 \leq \text{pH} \leq 9.7$



$$\log_{\text{II}} K_{\text{Cd}} = 6.1 - 9.7 + \text{pH}$$

$$\text{pOx}' = -3.6 + \text{pH}$$

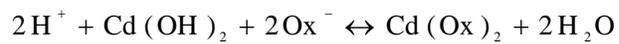
Si  $9.7 \leq \text{pH} \leq 10.75$



$$\log_{\text{III}} K_{\text{Cd}} = 6.1$$

$$\text{pOx}' = 6.1$$

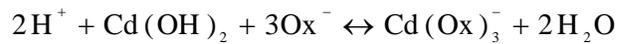
Si  $10.75 \leq \text{pH} \leq 12.25$



$$\log_{\text{IV}} K_{\text{Cd}} = 27.6 + 6.1 - 2\text{pH}$$

$$\text{pOx}' = 16.85 - \text{pH}$$

Si  $12.25 \leq \text{pH}$

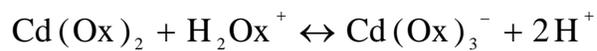


$$\log_{\text{V}} K_{\text{Cd}} = 33.7 + 4.6 - 2\text{pH}$$

$$\text{pOx}' = 12.76 - 2/3\text{pH}$$

**III.** Tercer equilibrio generalizado  $\text{Cd}(\text{Ox})_2' + \text{Ox}' \leftrightarrow \text{Cd}(\text{Ox})_3'$ :

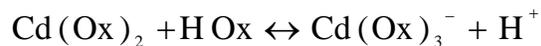
Si  $\text{pH} \leq 5.0$



$$\log_{\text{I}} K_{\text{Cd}} = 4.6 - 5.0 - 9.7 + 2\text{pH}$$

$$\text{pOx}' = -10.1 + 2\text{pH}$$

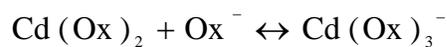
Si  $5.0 \leq \text{pH} \leq 9.7$



$$\log_{\text{II}} K_{\text{Cd}} = 4.6 - 9.7 + \text{pH}$$

$$\text{pOx}' = -5.1 + \text{pH}$$

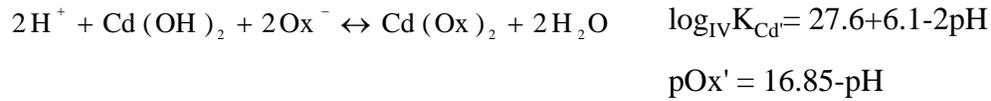
Si  $9.7 \leq \text{pH} \leq 10.75$



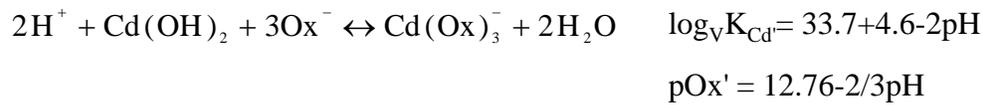
$$\log_{\text{III}} K_{\text{Cd}} = 4.6$$

$$\text{pOx}' = 4.6$$

Si  $10.75 \leq \text{pH} \leq 12.25$



Si  $12.25 \leq \text{pH}$



Con la información mostrada anteriormente para los equilibrios representativos y analizando la estabilidad intrínseca de los anfóteros, es posible construir el DZP para el Cadmio en el espacio  $\text{pOx}'/\text{pH}$ .

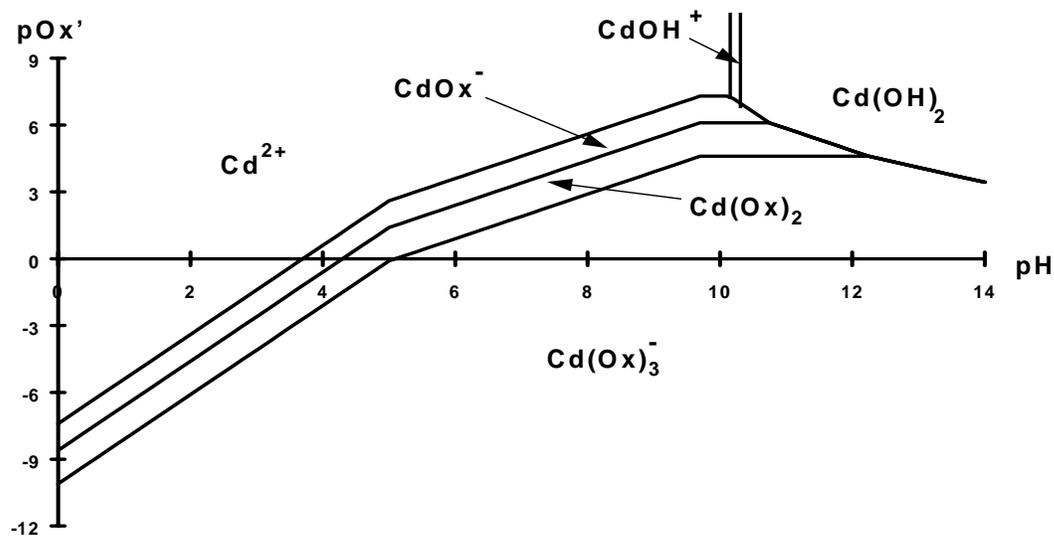


Figura 16. Diagrama de Zonas de Predominio para el cadmio en el plano  $\text{pOx}'/\text{pH}$  en la fase acuosa (Datos tomados de Stary).

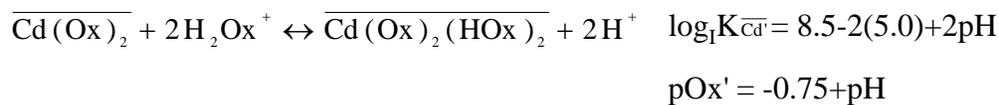
### *DZP para la fase orgánica*

El equilibrio generalizado con el que se construirá el DZP en la fase orgánica es:

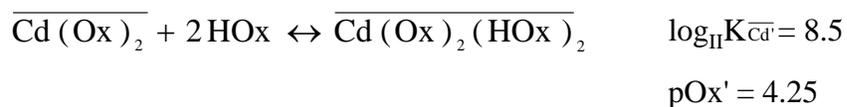


Los equilibrios representativos del equilibrio generalizado a primer orden son:

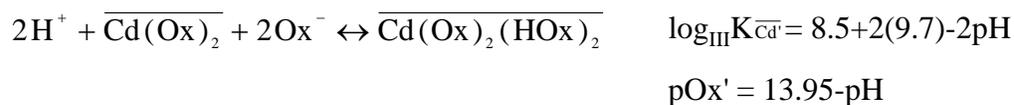
Si  $\text{pH} \leq 5.0$



Si  $5.0 \leq \text{pH} \leq 9.7$



Si  $\text{pH} \geq 9.7$



Estas funciones se grafican en el plano  $\text{pOx}'/\text{pH}$  para dar como resultado una gráfica como la que se muestra en la figura 17.

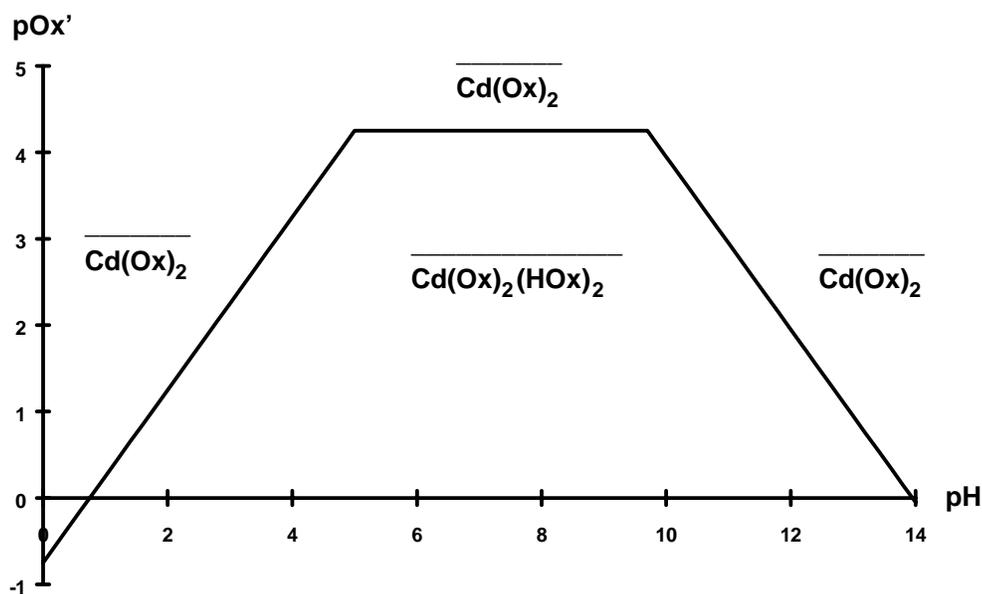


Figura 17. Diagrama de Zonas de Predominio para las especies de Cadmio-Oxina en la fase orgánica (Datos tomados de Starý).

#### Diagrama de extracción para el cadmio

Para construir el diagrama de extracción bajo doble amortiguamiento para el cadmio se tienen que hacer cortes en los DZP construidos anteriormente. La trayectoria con la que se hacen esos cortes estará descrita por la ecuación 48:

$$pOx' = -\log \frac{n_{Ox'}}{V} + \log(1 + rD_{Ox'})$$

Con esta ecuación es posible conocer la variación de la concentración de oxina en la fase acuosa con respecto al pH. Este perfil se superpone en los DZP de cadmio en la fase acuosa y en la fase orgánica. En la siguiente figura se muestra el perfil descrito por la ecuación 48 para la oxina a las condiciones establecidas en el problema.

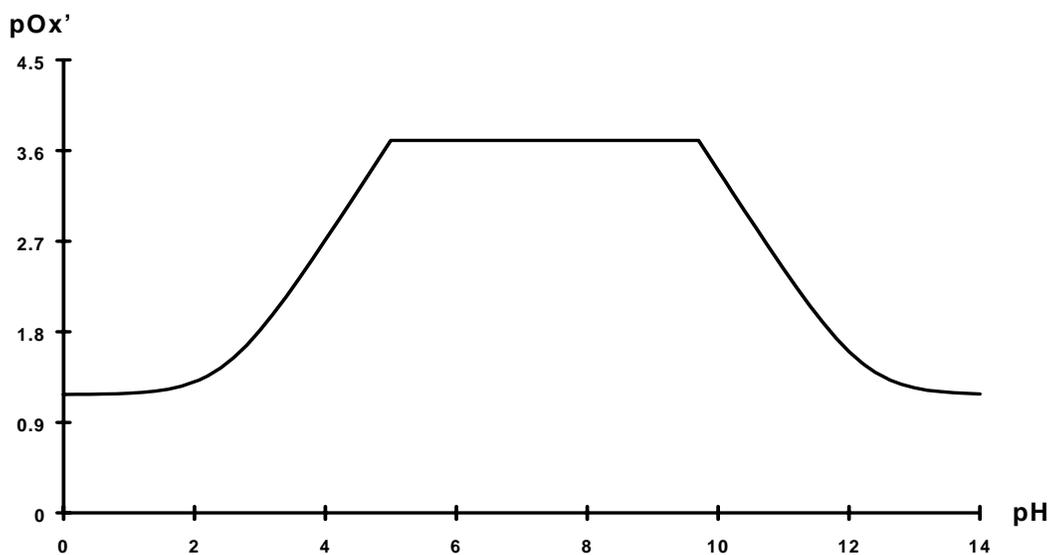
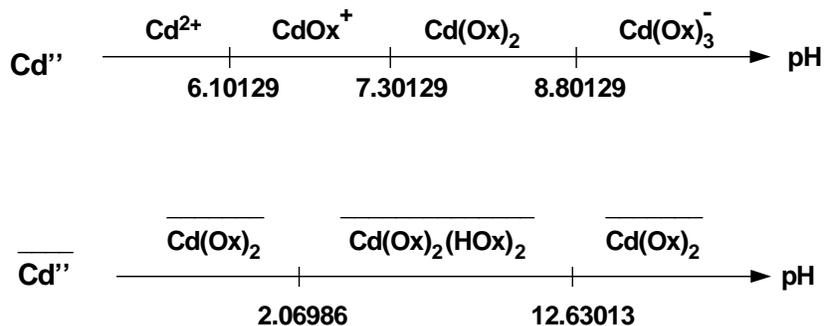


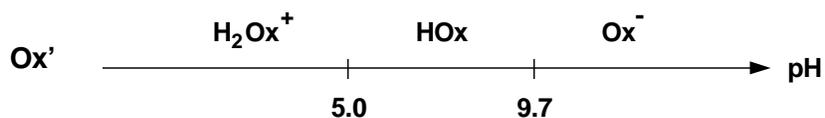
Figura 18. Diagrama de la variación de la concentración de Oxina en la fase acuosa, a  $p^*Ox' = 1.1760$  y  $r = 0.6667$  (Datos tomados de Starý)

Al superponer este perfil en los DZP y obtener los valores de las intersecciones de las trayectorias se obtienen las siguientes escalas:



Aunque tantas cifras decimales no poseen ningún significado físico, se emplean en esta forma para observar continuidad en las trayectorias que conforman el diagrama de zonas de predominio.

No se debe olvidar balancear con las especies representativas de oxina en cada intervalo de pH. Por ello también deben tomarse en cuenta el DZP de la oxina generalizada en la fase acuosa y el perfil de la misma que se muestra en la figura 18



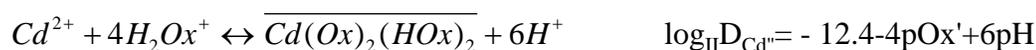
A partir de estas escalas pueden establecerse los equilibrios representativos del equilibrio generalizado de extracción a segundo orden:



Si  $pH \leq 2.0698$



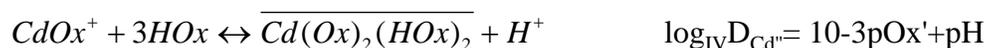
Si  $2.0698 \leq pH \leq 5.0$



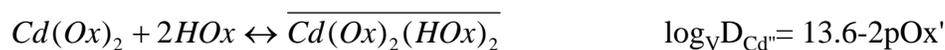
Si  $5.0 \leq pH \leq 6.10$



Si  $6.10 \leq pH \leq 7.30$



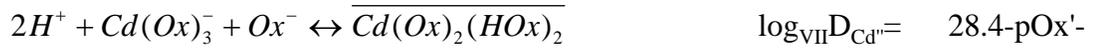
Si  $7.30 \leq pH \leq 8.80$



Si  $8.80 \leq \text{pH} \leq 9.7$



Si  $9.7 \leq \text{pH} \leq 12.6301$



2pH

Si  $12.6301 \leq \text{pH}$



El diagrama que resulta de graficar estas funciones se muestra en la figura 19.

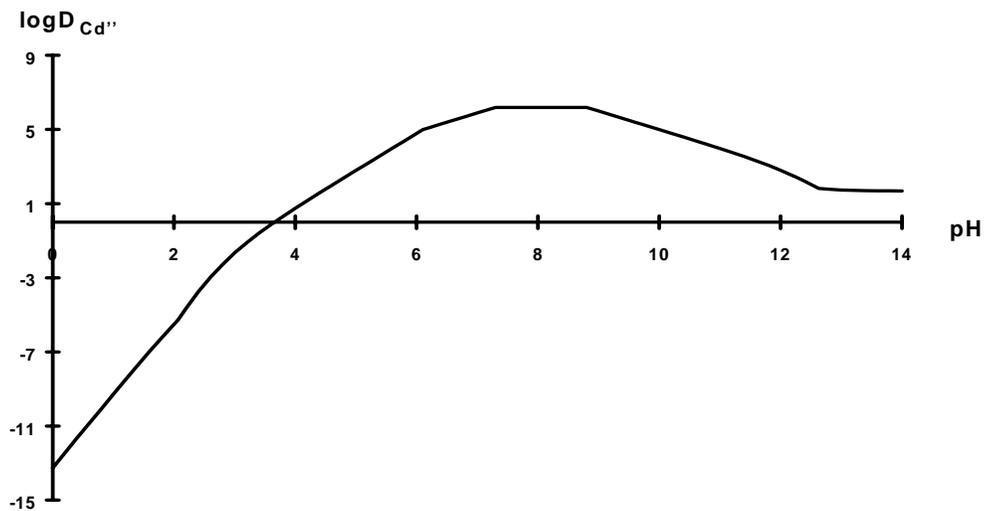


Figura 19. Diagrama de extracción para cadmio bajo condiciones de doble amortiguamiento, a  $p^*Ox' = 1.1760$  y  $r = 0.6667$  (Datos tomados de Starý)

b) El intervalo de pH en el cual es posible lograr la recuperación deseada puede establecerse a partir de un diagrama de %E/pH (figura 20). Según el diagrama, es posible extraer al cadmio con oxina con un porcentaje mayor o igual al 99.9% en el siguiente intervalo de pH

$$5.2 \leq pH \leq 11.5$$

aproximadamente, a las condiciones descritas en el problema.

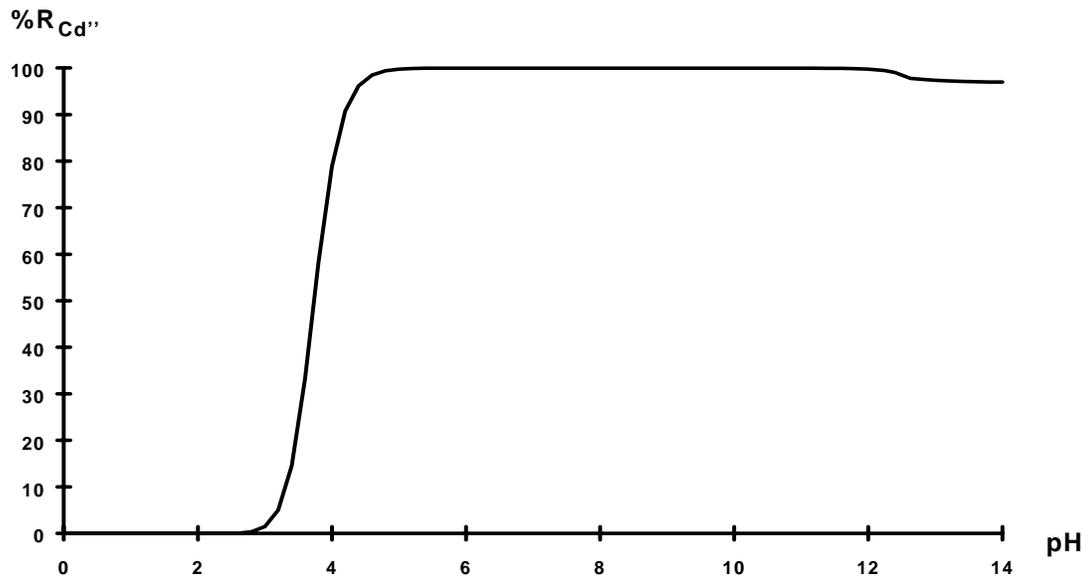


Figura 20. Diagrama de porcentaje de recuperación con respecto al pH para el Cadmio a  $p^*Ox'=1.1760$  y  $r'=0.6667$ .

Si se utiliza la desigualdad 40 para contestar esta pregunta

$$\log D_{Cd''} \geq p(r) + \log\left(\frac{\%E_{lim1} / 100}{1 - (\%E_{lim1} / 100)}\right)$$

y si en la desigualdad se sustituyen los valores de  $r$  y del  $\%E_{lim1}$  se tiene que

$$\log D_{Cd''} \geq 3.1756$$

para que el porcentaje de extracción sea mayor o igual al 99%.

A partir del diagrama de  $\log D''/\text{pH}$  puede determinarse el valor de pH en el cual el  $\log D''$  puede tomar esos valores (aproximadamente a partir de 5.0 y antes de 11.6). El establecer un valor exacto de pH a partir de las funciones con las que se construyó el diagrama  $\log D''/\text{pH}$  implica despejar dos incógnitas  $\text{pOx}'$  y pH, lo cual, además de ser más complicado es innecesario debido a que el intervalo de trabajo no es tan pequeño.

En este punto hay que hacer una aclaración. En el libro *Solvent extraction of metals quelats*, (Starý , Pergamon, Oxford, 1974) se muestra una curva del porcentaje de extracción de cadmio con oxina a valores diferentes de concentración de oxina y de relación de volúmenes, que difiere de la curva aquí presentada. La diferencia entre ambas se debe básicamente a la información de los valores de constantes de los que se dispone en la actualidad. El método que aquí se describe, tiene sus limitantes en cuanto a la información termodinámica de la que se dispone. Es importante mencionar, sin embargo, que bajo el mismo método se han podido predecir porcentajes de extracción de otros metales o intervalos de separación mismos que se han comprobado de forma experimental. Es por esto que sería importante efectuar revisiones de las constantes de equilibrio para el cadmio con oxina experimentalmente.

### **3.3. Separación de cadmio(II) y hierro(III) utilizando oxina como extractante.**

Considérense 15 mL de una mezcla de cadmio(II)  $10^{-4}\text{M}$  y hierro (III)  $10^{-4}\text{M}$ , la cual se pone en contacto con 10 mL de una solución clorofórmica de oxina  $10^{-1}\text{M}$ .

a) Determine el intervalo de pH en el cual es posible separar al cadmio del hierro con una pureza en ambas fases mayor o igual al 98.0%.

### 3.3.1. Datos.

- Oxina (HOx):  $pK_{a1}=5$ ,  $pK_{a2}=9.7$ .

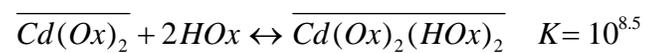
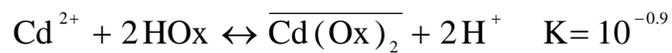
- $\log D_{HOx} = \log \frac{[HOx]}{[HOx]} = 2.7$

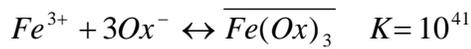
$$\begin{aligned} \text{Cd(OH)}_n & \log^* \beta_1 = 10.1 \\ & \log^* \beta_2 = 20.3 \\ & \log^* \beta_3 = 33.3 \\ & \log^* \beta_4 = 47.3 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Fe(OH)}_n & \log^* \beta_1 = 2.19 \\ & \log^* \beta_2 = 5.67 \\ & \log^* \beta_3 = 12 \\ & \log^* \beta_4 = 21.6 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Cd(Ox)}_n & \log \beta_1 = 7.3 \\ & \log \beta_2 = 13.4 \\ & \log \beta_3 = 18.0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Fe(Ox)}_n & \log \beta_1 = 13.7 \\ & \log \beta_2 = 26.3 \\ & \log \beta_3 = 36.9 \end{aligned}$$





**Nota:** Los equilibrios asociados a los  $\log^*\beta$  están balanceados con agua y protones.

### 3.3.2. Resolución.

a) De acuerdo a las condiciones del problema es fácil ver que los cationes metálicos se encuentran bajo condiciones de amortiguamiento en oxina y pH a un valor de  $p(r)$  fijo; es por ello que el reparto de ambos cationes a la fase clorofórmica puede estudiarse en la forma de reparto simple.

La separación de los dos metales implica que uno de ellos permanezca en la fase acuosa mientras que el otro se extraiga a la fase clorofórmica. De acuerdo al enunciado del problema, tiene que obtenerse una pureza en ambas fases después de la extracción del 99%. Si la recuperación está definida como

$$\%E_{M^{(r)}} = \frac{r D_{M^{(r)}}}{1 + r D_{M^{(r)}}} \times 100$$

puede deducirse que se necesita conocer los valores de  $D_{M^{(r)}}$  para de ahí saber el intervalo de pH en el cual se cumplen las condiciones límite.

Los porcentajes límite de recuperación serán en un caso 99 % y en otro 1%. (ecuaciones 24 y 26). Para el  $\%E_{\text{lím1}}$  se tiene que

$$\log D_{M^{(r)}} \geq p(r) + \log\left(\frac{\%E_{\text{lím1}} / 100}{1 - (\%E_{\text{lím1}} / 100)}\right)$$

$$\log D_{M^{(r)}} \geq 2.1717$$

y para el  $\%R_{\text{lím}2}$  se tiene

$$\log D_{N''} \leq p(r) + \log\left(\frac{\%E_{\text{lím}2} / 100}{1 - (\%E_{\text{lím}2} / 100)}\right)$$

$$\log D_{N''} \leq -1.8195$$

Del problema anterior se tiene la gráfica  $\log D_{\text{Cd}''}/\text{pH}$ . Si ésta se superpone a la gráfica  $\log D_{\text{Fe}''}/\text{pH}$  (que se construye de igual forma que la de cadmio) y se trazan los valores de  $\log D_{M''}$  y  $\log D_{N''}$  que se obtienen con los porcentajes de recuperación límite, es posible determinar que el intervalo de pH en el cual es posible la separación con esa pureza es  $1.8 \leq \text{pH} \leq 2.8$ , aproximadamente. La especie que se extraerá un 99% o más será el hierro, y la que permanecerá en la fase acuosa será el cadmio.

Una gráfica de porcentajes de extracción para ambos cationes también hubiera llevado a la misma conclusión. En este caso, se trazan sobre dicha gráfica los porcentajes de extracción límite y se analiza si existe algún intervalo de pH en el cual es posible efectuar la separación con la selectividad deseada.

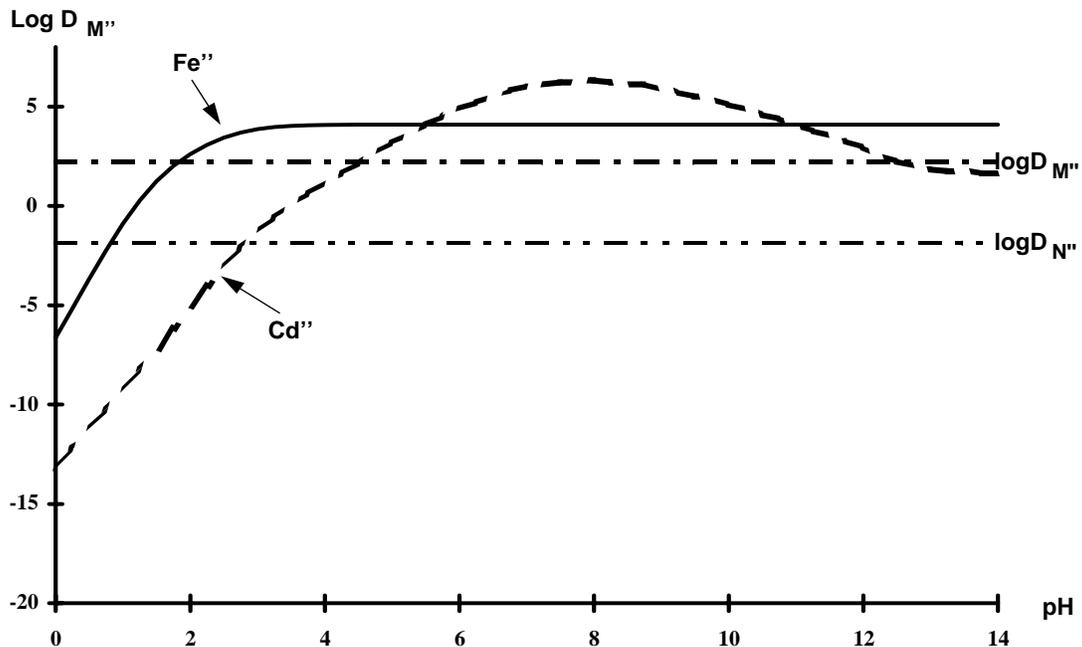


Figura 21. Diagrama de extracción para cadmio(II) (línea discontinua) y hierro (III) (línea continua). En el diagrama se muestran también los valores límite de  $\log D''$  necesarios para obtener una pureza en ambas fases del 99% (cuando un porcentaje de extracción límite está en 99% y el otro es del 1%) a  $p^*Ox' = 1.1760$  y  $r = 0.6667$  (Datos tomados de Stary).

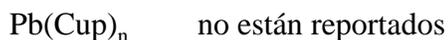
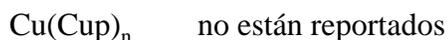
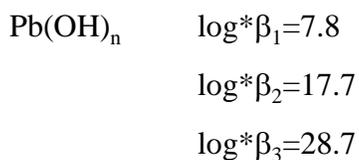
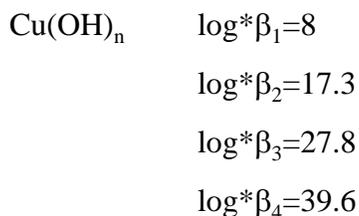
### 3.4 Separación de cobre y plomo en una sola etapa.

Considérense 10 mL de una mezcla de Plomo(II)  $2 \times 10^{-4}M$  y Cobre (II)  $10^{-4}M$ , la cual se pone en contacto con 10 mL de una solución clorofórmica de cupferrón 0.005 M.

a) Determine el intervalo de pH en el cual es posible separar al al cobre del plomo con una pureza en ambas fases mayor o igual al 99.5%.

#### 3.4.1. Datos.

- Cupferrón (HCup):  $pK_{a1} = 4.16$
- $\log D_{HCup} = \log \frac{[HCup]}{[HCup]} = 2.18$





**Nota:** Los equilibrios asociados a los  $\log^*\beta$  están balanceados con agua y protones.

### 3.4.2. Resolución.

a) Una vez comprobado que el sistema se encuentra bajo condiciones de amortiguamiento en cupferrón y pH a un valor de  $p(r)$  fijo; el reparto de ambos cationes a la fase clorofórmica puede estudiarse en la forma de reparto simple.

De acuerdo al enunciado del problema, tiene que obtenerse una pureza en ambas fases después de la extracción del 99.5%. Si la recuperación está definida como

$$\%E_{M^{(r)}} = \frac{r D_{M^{(r)}}}{1 + r D_{M^{(r)}}} \times 100$$

el conocer los intervalo de pH en el cual se cumplen las condiciones límite permitirá resolver el problema.

Ahora veremos el uso de la gráfica de %E/pH. Si en esa gráfica (figura 22)de se trazan los valores de los porcentajes de extracción límite, que serán en un caso 98.9% y en otro 0.25%.(ecuaciones 24 y 26), es posible determinar que los intervalos de pH en los cual es posible la separación con esa pureza es  $3.6 \leq \text{pH} \leq 5.4$  y  $3.6 \leq \text{pH} \leq 5.4$ , aproximadamente. La especie que se extraerá un 98.9% o más será el cobre, y la que permanecerá en la fase acuosa será el plomo.

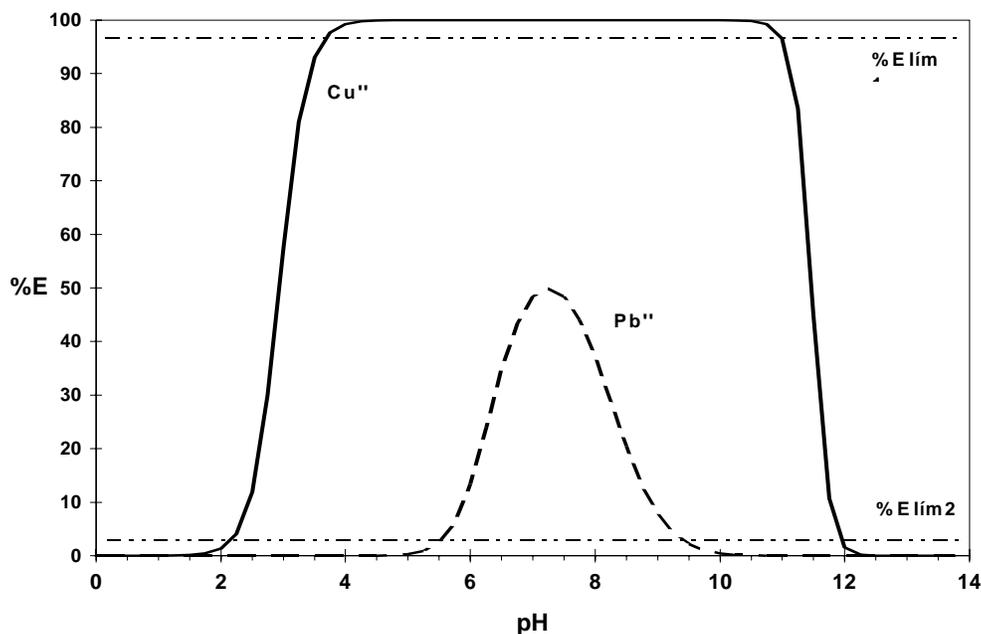


Figura 22. Gráfica del porcentaje de extracción contra pH para plomo y cobre, donde  $p^*Cup' = 2.3013$  y  $r = 1$ ,  $n^*_{Cu}/n^*_{Pb} = 0.5$  (Datos tomados de Inczedy).

### 3.5. Separación de plata(I) y lantano(III) en una sola etapa.

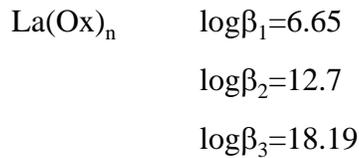
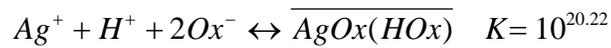
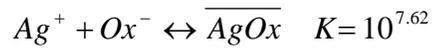
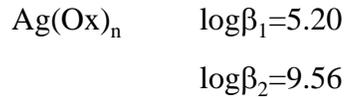
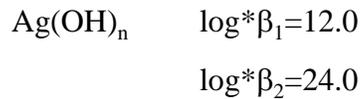
Considérense 10 mL de una mezcla de plata(I)  $10^{-4}M$  y lantano(III)  $10^{-4}M$ , que se ponen en contacto con 10 mL de una solución clorofórmica de oxina  $10^{-2}M$ .

a) Determinar el intervalo de pH en el cual es posible separar a la plata del lantano con una pureza en ambas fases mayor o igual al 99.5%.

#### 3.5.1. Datos.

- Oxina (HOx):  $pK_{a1} = 5$ ,  $pK_{a2} = 9.7$ .

- $\log D_{HOx} = \log \frac{[HOx]}{[HOx]} = 2.7$



Nota: Los equilibrios asociados a los  $\log^*\beta$  están balanceados con agua y protones.

### 3.5.2. Resolución.

a) Una vez que se ha comprobado que la oxina está en exceso con respecto a ambas cationes, tienen que elaborarse sus diagramas de  $\log D''=f(\text{pH})$ , a las condiciones del problema ( $r=1$ ,  $[\text{*Ox}']=0.01\text{M}$ ). Los porcentajes de extracción límites quedan establecidos uno a 99.5% y otro al 5%. La selectividad con estos porcentajes límite será del 99%.

De esta forma se tiene que el  $\log D_{M''}$  para el porcentaje de extracción límite 1 debe ser

$$\log D_{M''} \geq 2.2988$$

y para el porcentaje de recuperación límite 2

$$\log D_{N''} \leq -2.2988$$

Si trazamos estos valores de  $\log D''$  en el diagrama de extracción de ambos cationes, puede apreciarse que a las condiciones del problema no es posible separarlos con una selectividad del 99%, ya que tanto la plata como el lantano se extraen en una forma similar en estas condiciones.

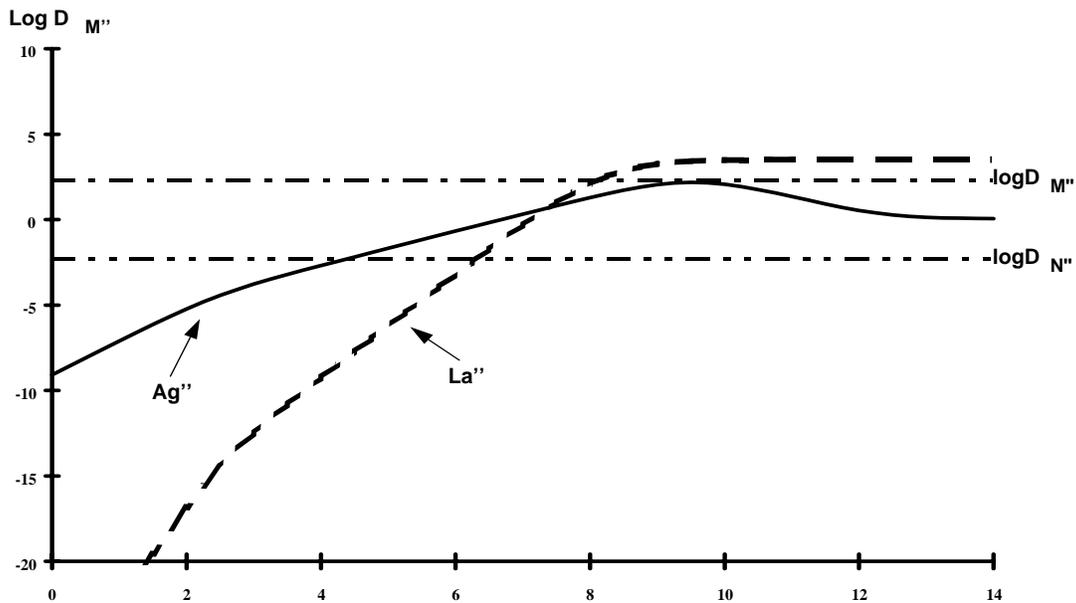


Figura 23. Diagrama de extracción para lantano y plata. En el diagrama se muestran también los valores límite de  $\log D''$  necesarios para obtener una pureza en ambas fases del 99% (cuando un porcentaje de extracción límite está en 99.5% y el otro es del 0.5%) a  $p^*Ox'=2.0$  y  $r=1.0$  (Datos tomados de Starý).

En problemas posteriores seguirá tratándose esta separación (entre La(III) y Ag(I)) con el fin de comparar los métodos de separación en varias etapas que se estudian en el capítulo 2 de este trabajo.

### **3.6. Separación de plata(I) y lantano(III) por extracciones sucesivas.**

Considérense 10 mL de una mezcla de plata(I)  $10^{-4}\text{M}$  y lantano(III)  $10^{-4}\text{M}$ , que se ponen en contacto con 10 mL de una solución clorofórmica de oxina  $10^{-2}\text{M}$ .

a) Determinar el intervalo de pH en el cual es posible separar a la plata del hierro (III) con una pureza en ambas fases después de la extracción mayor o igual al 99.5% por el método de extracciones sucesivas.

#### **3.6.1. Datos.**

Los del problema anterior.

#### **3.6.2. Resolución.**

a) Si se imponen los porcentajes límite del problema anterior es posible determinar, a partir de las desigualdades 57 y 58, el número de etapas para lograr una pureza en ambas fases mayor o igual al 99.5% y una selectividad del 99%. Claro que también será necesario conocer los valores logarítmicos de las constantes bicondicionales de extracción al pH que se elija.

Para la selección del pH de trabajo en extracciones sucesivas es necesario elaborar el diagrama de  $\log D''/\text{pH}$ . En él, puede elegirse un pH para el cual la diferencia entre los valores de los  $\log D''$  de los cationes sea lo más grande posible. Sin embargo, debe procurarse que el pH elegido no esté en una zona en donde ambos valores de  $\log D''$  sean

negativos. Aún así, podrían escogerse varios valores de pH y probar la separación con cada uno de ellos.

Una vez elegido el pH de trabajo, los valores de  $\log D''$  y el porcentaje de recuperación límite se sustituyen en las desigualdades mencionadas anteriormente. Pueden probarse dos posibilidades, cuando la fase móvil es la 2 y cuando la fase móvil es la 1.

Para el caso de la separación de lantano y plata que se está estudiando, en la figura 23 puede verse que antes del punto de cruce de las trayectorias de  $\log D''$  el método de extracciones sucesivas factible es utilizar como fase móvil al cloroformo (recuperándose entonces en él a la plata y tratando de mantener al lantano en la fase acuosa). Por el contrario, después de dicho punto de cruce debe utilizarse al solvente acuoso como fase móvil (recuperándose en ella a la plata y tratando de mantener al lantano en la fase clorofórmica).

Considerando que el pH se impone en el valor de 5.0 en la fase acuosa y como  $r = 1$  y  $p \cdot O_x' = 2.0$ :

$$\log D_{Ag''} = -1.674$$

$$\log D_{La''} = -6.208$$

Sustituyendo estos valores y los porcentajes de extracción límite en las desigualdades 64 y 65, se tiene que:

$$252.56 < 253 \leq n \leq 8085.00$$

donde  $n$  indica un total de  $n+1$  extracciones sucesivas.

Considerando ahora que el pH se impone en el valor de 12.5 en la fase acuosa y como  $r=1$  y  $p^*Ox'=2.0$ :

$$\log D_{Ag''} = 0.2731$$

$$\log D_{La''} = 3.5098$$

Sustituyendo estos valores y los de extracción límite en las desigualdades 64 y 65 se tiene que:

$$12.39 < 13 \leq n < 16 \leq 16.21$$

donde  $n$  indica un total de  $n+1$  extracciones sucesivas.

Aunque pudo encontrarse un intervalo en el cual es posible la recuperación con una pureza del 99.5% en ambos valores de pH, puede notarse que el número de extracciones necesarias a  $pH=5.0$  (usando la solución clorofórmica como fase móvil) es muy elevado y no podría lograrse experimentalmente por razones prácticas. Por otro lado, si el pH es impuesto a 12.5 (usando como fase móvil la solución acuosa), con catorce extracciones sucesivas es posible la separación con la selectividad deseada.

### **3.7. Separación de plata(I) y lantano(III) por Reparto Craig.**

Considérense 10 mL de una mezcla de plata(I)  $10^{-4}M$  y lantano(III)  $10^{-4}M$ , que se ponen en contacto con 10 mL de una solución clorofórmica de oxina  $10^{-2}M$ .

a)Explicar si es posible la separación de plata y lantano a las condiciones del problema y a  $pH=7.0$  en un Reparto Craig Normal (RCN) con 100 cámaras o tubos de separación, recuperando el 95% de ambos. Si es así determinar las cámaras (o tubos) del aparato de Craig en las cuales se tiene al lantano y/o a la plata.

b) Analizar ahora el caso de la separación por Reparto Craig con Desalojo (RCD). ¿Qué ventajas tiene esta técnica sobre RCN?

### 3.7.1. Datos.

Los del problema anterior.

### 3.7.2. Resolución.

a) El valor de pH que debe seleccionarse para utilizar el método de RCN, generalmente no coincide con el que permite trabajar en condiciones óptimas para el método de extracciones sucesivas. La optimización de las condiciones para el método de RCN se mostrarán en el siguiente problema. En este caso, se desea ilustrar la aplicación del método de RCN, cuando es imposible la separación con una sola extracción o con el método de extracciones sucesivas.

La figura 22 muestra que si el pH se impone en el valor de 7.0, los coeficientes de reparto son muy parecidos. Así, cuando  $\text{pH}=7.0$ ,  $r=1$  y  $p^*Ox'=2.0$ :

$$\log D_{Ag''} = 0.3240$$

$$\log D_{La''} = -0.3063$$

A partir de estos valores de coeficientes de reparto y de  $r$  pueden determinarse los valores de  $p$  (la recuperación por etapa) para cada catión. Con ellos y el número de total de cámaras del aparato de Craig se puede determinar la cámara (o el tubo) en la cual se tiene la concentración máxima de metal en cada caso. Así:

$$\underline{r}_{má} x_{M^{(r)}} \approx np_{M^{(r)}}$$

$$\underline{r}_{Ag^{+}} \approx np_{Ag^{+}} = (100)(0.6783) = 67.83 \approx 68$$

$$\underline{r}_{La^{+}} \approx np_{La^{+}} = (100)(0.3306) = 33.06 \approx 33$$

En los tubos 68 y 33 se tiene la concentración máxima de soluto para plata y lantano, respectivamente.

Para saber si la aproximación gaussiana es aplicable para describir las distribuciones de ambos cationes en el aparato de Craig, dadas las condiciones impuestas, es necesario verificar las desigualdades (71), así:

$$p_{Ag^{+}} = 0.6783 > 0.5; np_{Ag^{+}} = (100)(0.3217) = 32.17 > 5$$

$$p_{La^{+}} = 0.3306 < 0.5; np_{La^{+}} = (100)(0.3306) = 33.06 > 5$$

Como puede observarse, la aproximación gaussiana a la binomial es aplicable para ambos cationes en un aparato de Craig de 100 cámaras (contadas a partir de cero).

Si la distribución que describe el RCN puede aproximarse a una distribución gaussiana es fácil determinar, a partir del máximo de las distribuciones, el intervalo de las cámaras donde se tiene el 95% de cada catión. De esta forma, con la ecuación 69:

$$\sigma_{M^{(\tau)}} = \sqrt{np_{M^{(\tau)}}q_{M^{(\tau)}}}$$

se pueden determinar los valores de sigma para plata y lantano.

$$\sigma_{Ag^{+}} = \sqrt{(100)(0.6783)(0.3217)} = 4.67$$

$$\sigma_{La^{+}} = \sqrt{(100)(0.3306)(0.6694)} = 4.70$$

Entonces, entre -2s y 2s se encuentra el 95% de cada catión. Así, hay 95% de plata(I) en el intervalo

$$58 \leq \underline{r} \leq 78$$

hay 95% de lantano(III) en el intervalo

$$23 \leq \underline{r} \leq 43$$

Con todo lo anterior se puede concluir que la separación por RCN es posible a pH=7, con una recuperación del 95% para cada catión. Esto también puede comprobarse en la figura 24.

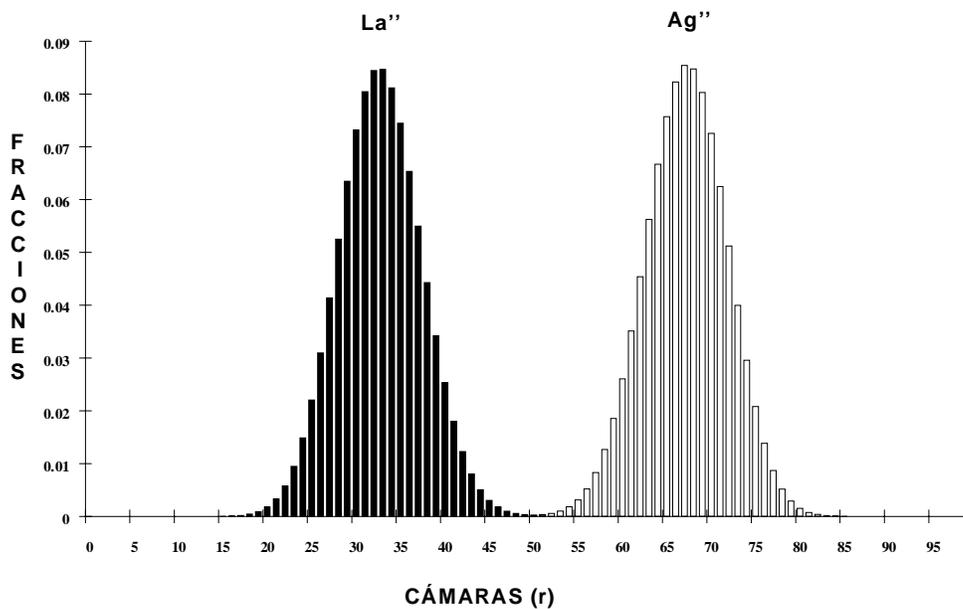


Figura 24. Distribuciones de plata y lantano en una aparato de Craig de 101 cámaras cuando pH=7.0,  $r=1.0$ ,  $p^*Ox'=2.0$ . Nótese la simetría de las distribuciones, lo que indica que la aproximación gaussiana de la distribución binomial es aplicable.

La figura 24 se construyó utilizando una hoja de cálculo en la aplicación Excel, versión 4.0, de *Microsoft*; calculando los números factoriales sin aproximación. El pensar construir esta figura sin el apoyo de una computadora implica demasiado trabajo (innecesario cuando la aproximación gaussiana es aplicable). Sólo se muestra por razones didácticas.

El número de repartos necesario para completar las 101 etapas de esta separación es de  $101(102)/2 = 5151$ . Obviamente esta cantidad de repartos es mucho mayor que el necesario para realizar la separación por extracciones sucesivas a pH = 5.0 (problema 4), aunque el

gasto de la fase clorofórmica se reduce a la mitad. Es así que este método de separación es más eficiente que el de extracciones sucesivas, aunque más complicado y más lento. El orden de prioridad de las opciones de separación mostradas para este sistema es: 1) Extracciones sucesivas a pH = 12.5 usando la solución acuosa como fase móvil. 2) Extracciones sucesivas a pH = 5.0 usando la solución clorofórmica como fase móvil. 3) RCN de 101 cámaras a pH = 7.0.

b) Se ha visto que con el RCD puede lograrse una mayor eficiencia en la separaciones que empleando RCN en un aparato con la misma cantidad de cámaras. Esto es debido a que al contar con un subsistema de desalojo en RCD se consigue que el número de repartos efectuados por cada proceso sea mayor, ¡dando entonces mejores resultados que el RCN con el mismo aparato de Craig! Por esta razón es muy probable que el número de cámaras requeridas para lograr la separación en RCN pueda disminuirse en RCD.

Si se analiza el caso de un aparato de Craig de 100 cámaras (contadas a partir de cero), en donde además existe un subsistema de desalojo, y se encuentra el máximo de la distribuciones de las fracciones desalojadas para el caso que aquí se estudia con la ecuación

$$d_{máx} = n \frac{q}{p}$$

entonces para lantano(III) y plata(I) se tiene

$$d_{Ag^{+}} = 100 \times \frac{0.3217}{0.6783} = 47.42$$

$$d_{La^{3+}} = 100 \times \frac{0.6694}{0.3306} = 202.48$$

El 95% del total inicial de ambos cationes se encuentra en el intervalo de  $-2\sigma$  a  $2\sigma$  con respecto a la media respectiva en el subsistema de desalojo. Con la ecuación

$$\sigma_P = \sqrt{\frac{Nq}{p^2}}$$

pueden determinarse las desviaciones estándar para las distribuciones del lantano(III) y de la plata(I) en el subsistema de desalojo.

$$\sigma_{Ag''} = \sqrt{\frac{(100)(0.3217)}{(0.6783)^2}} = 8.36$$

$$\sigma_{La''} = \sqrt{\frac{(100)(0.6694)}{(0.3306)^2}} = 24.74$$

De acuerdo a lo anterior se deduce que los intervalos de cámaras del subsistema de desalojo, en donde puede encontrarse el 95% de cada catión es

para la plata(I)

$$30 \leq d \leq 65$$

y para el lantano(III)

$$153 \leq d \leq 252$$

A partir de estos resultados puede concluirse que la separación puede llevarse a cabo no sólo con una selectividad del 95% sino que las cámaras en donde se encuentran los cationes están tan separadas que es muy probable que la recuperación ocurra con una selectividad mayor. Puede comprobarse que, para que la recuperación de lantano y plata tenga una selectividad del 99.5%, necesitan recolectarse las cámaras (del subsistema de desalojo), 22 a 72 para la plata(I) y 124 a 277 para el lantano(III). Nótese que la separación entre intervalos sigue siendo grande.

En las figuras 25a y 25b se muestra la distribución dentro y fuera del aparato Craig para los cationes plata(I) y lantano(III), respectivamente. En dicha figura se muestran las condiciones establecidas después de 200 desalojos. Nótese que se grafican las fracciones de

cada metal contra el número de cámara y contra las fracciones desalojadas según se vea la distribución dentro o fuera del aparato.

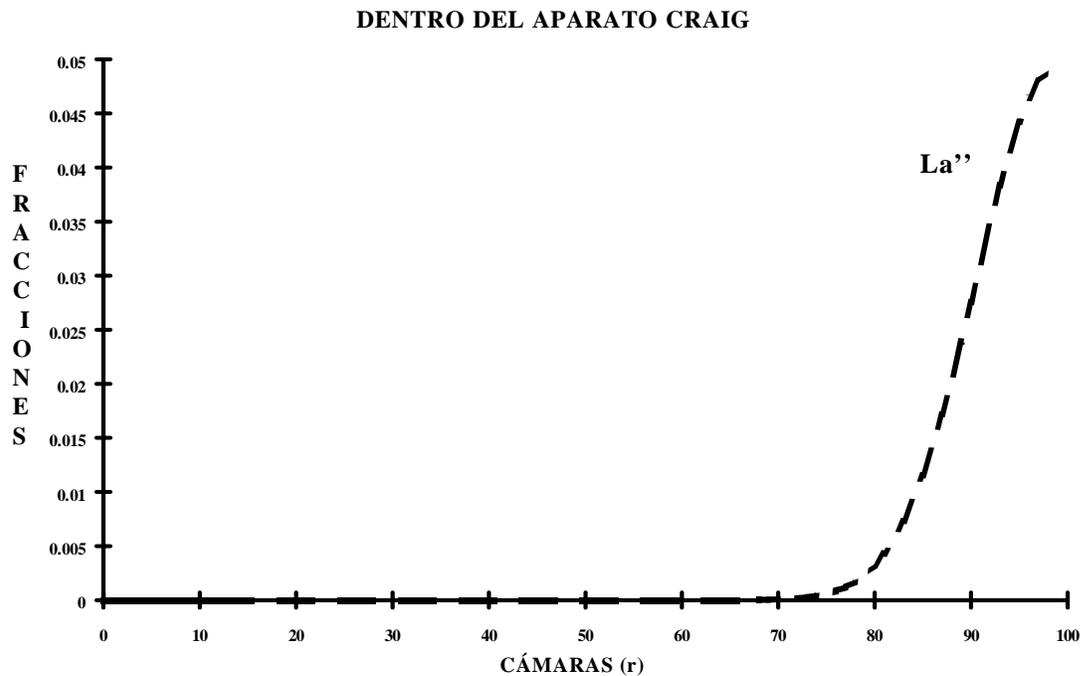


Figura 25a. Distribución de plata y lantano dentro del aparato Craig de 100 cámaras para  $R=100$  en RCD.

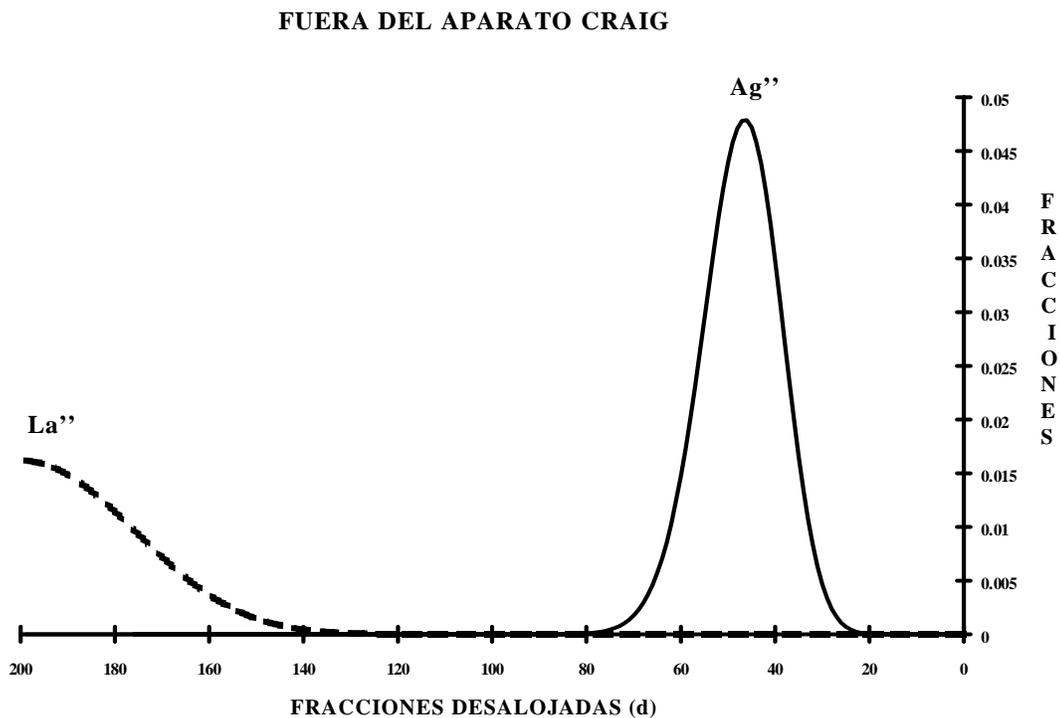


Figura 25b. Distribución de plata y lantano fuera del aparato Craig en RCD de 100 cámaras para R=300.

A partir de la figura 25 también puede conocerse el número de cámaras o fracciones desalojadas que contienen a cada catión metálico. Al respecto cabe hacer una aclaración. En la figura 25b se observa claramente que, aunque se ha desalojado completamente a la plata y la separación se ha llevado a cabo por completo, no se ha logrado desalojar al lantano después de 200 alimentaciones. Esto no es de ninguna manera un problema grave, ya que después de separar las cámaras que contienen a la plata pueden continuarse las alimentaciones en el aparato Craig con el fin de desalojar completamente al lantano.

Si es posible obtener selectividades del 99.5% en un aparato de Craig de 100 cámaras por RCD ¿será posible efectuar la separación por el mismo método pero empleando ahora un aparato mucho menor? Puede comprobarse que, si se contempla el caso de un aparato Craig de 50 cámaras, el intervalo de fracciones desalojadas donde se encuentra el 95% de cada catión es

para la plata(I)

$$11 \leq d \leq 36$$

y para lantano(III)

$$66 \leq d \leq 134.$$

En la figura 26 se muestra la distribución de la plata y el lantano en las fracciones desalojadas de un aparato Craig de 50 cámaras después de 300 alimentaciones.

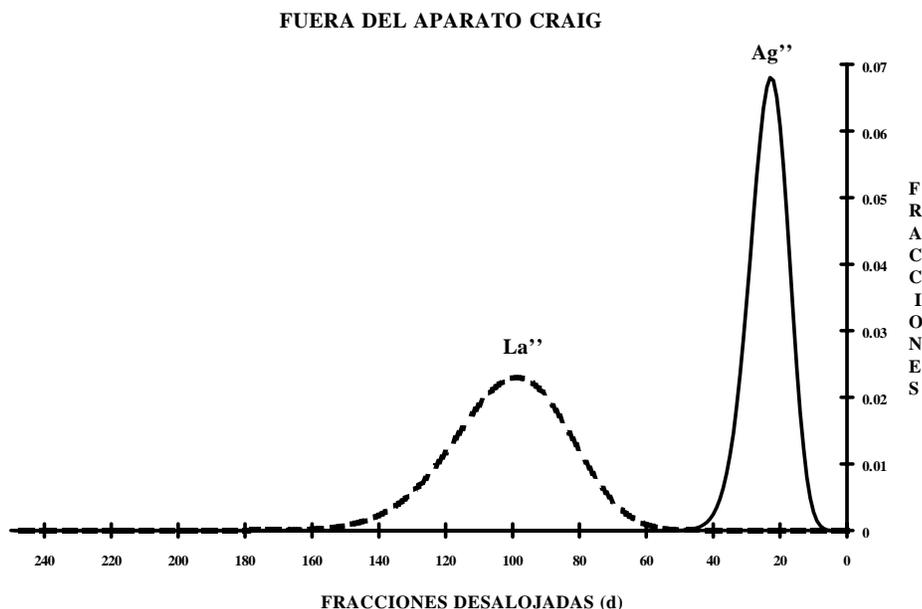


Figura 26. Distribución de plata y lantano en las fracciones desalojadas de un aparato Craig de 50 cámaras (RCD). La distribución dentro del aparato no se muestra debido a que después de 300 alimentaciones prácticamente toda la plata y todo el lantano se han desalojado.

De acuerdo a lo anterior se demuestra que si bien es cierto que existe un mayor gasto de fase móvil cuando se emplea el RCD, el método es más eficiente cuando se utiliza un aparato con las mismas dimensiones y se compara con RCN. También se ha visto que la separación por RCD puede ser factible en un aparato Craig con un menor número de cámaras logrando la selectividad que se obtiene al utilizar un aparato con el doble de cámaras pero por RCN.

## REFERENCIAS

Baes , C. and Mesmer. The hydrolysis of cations. (John Wiley & Sons, Florida 1986).

Fifield, E.W and D. Kealey. Principles and practice of analytical chemistry. 4 Ed. (Blackie Academic & Professional, London, 1995).

Harris C., D. Análisis químico cuantitativo. (Grupo Editorial Iberoamérica, México, 1992).

Inczédy, J. Analytical applications of complex equilibria. (John Wiley & Sons, New York, 1976).

IUPAC (Rice, N.M., et al) “Nomenclature for liquid-liquid distribution (Solvent extraction) (IUPAC Recommendations 1993)” *Pure & Applied Chemistry*, (1993) **65**, 11, pp 2373-2396.

Kreyszig, E. Introducción a la estadística matemática: Principios y métodos. (Limusa, México, 1976).

Ringbom, A. Formación de Complejos en Química Analítica. (Alhambra, Madrid, 1979).

Rojas-Hernández, A., M.T. Ramírez e I. González. *Ciencia* (1993) **44**, 201.

Smith, W. y R. Missen. Análisis de equilibrio en reacciones químicas (teoría y algoritmos). (Limusa. México, 1987).

Starý, J. Critical evaluation of equilibrium constants involving 8-hydroxyquinoline and its metals chelates. (Pergamond, Oxford, 1974).

Trejo-Córdova, G., A. Rojas-Hernández y M.T. Ramírez. Diagramas de zonas de predominio aplicados al análisis químico. (UAM-I, México, 1993).

Valcárcel, C. y A. Gómez. Técnicas analíticas de separación. (Reverté, Barcelona, 1978).