



INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL

**ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERIA QUÍMICA
E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS**



SECIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

**“ CARACTERIZACIÓN DE ESPECIES PRESENTES EN
SOLUCIONES SULFATADAS DE HIERRO Y ZINC ”**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS CON
ESPECIALIDAD EN INGENIERIA METALURGICA**

P R E S E N T A :

ING. LETICIA PÉREZ NICOLÁS

ASESOR:

DRA. ELIA G. PALACIOS BEAS

MÉXICO, D.F.,

JUNIO 2005.



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
COORDINACIÓN GENERAL DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

CARTA DE CESIÓN DE DERECHOS

En la ciudad de México, D.F., el día 30 del mes de Junio del año 2005 el (la) que suscribe Leticia Pérez Nicolás, alumno (a) del Programa de Maestría en Ciencias con Especialidad en Ingeniería Metalúrgica con número de registro: BO21371, adscrito a la sección de Estudios de Posgrado e Investigación E.S.I.Q.I.E. manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de tesis bajo la dirección de la Dra. Elia Guadalupe Palacios Beas y ceden los derechos del trabajo titulado “Caracterización de Especies Presentes en Soluciones Sulfatadas de Hierro y Zinc” al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y del director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección: leponi@hotmail.com . Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

I.Q.I. Leticia Pérez Nicolás



CGPI-14

INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL
COORDINACION GENERAL DE POSGRADO E INVESTIGACION

ACTA DE REVISION DE TESIS

En la Ciudad de México, D. F. siendo las 12:00 horas del día 27 del mes de JUNIO 2005 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de Tesis designada Por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de la ESQIE para examinar la tesis de grado titulada:
"CARACTERIZACIÓN DE ESPECIES PRESENTES EN SOLUCIONES SULFATADAS DE HIERRO Y ZINC"

Presentada por el alumno:

PÉREZ
Apellido paterno

NICOLAS
materno

LETICIA
nombre(s)

Con registro: B

0	2	1	3	7	1
---	---	---	---	---	---

Aspirante al grado de:

MAESTRO EN CIENCIAS CON ESPECIALIDAD EN INGENIERIA METALURGICA

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **SU APROBACION DE LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISION REVISORA

Director de Tesis

DRA. ELIA GUADALUPE PALACIOS BEAS

DRA. ELSA MIRIAM ARCE ESTRADA

DR. ALBERTO ROJAS HERNÁNDEZ

DR. JOSÉ ANTONIO ROMERO SERRANO

DRA. LUCÍA TÉLLEZ JURADO

DR. JOSÉ FEDERICO CHÁVEZ ALCALA

ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERIA
QUIMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS
SECCION DE ESTUDIOS DE
POSGRADO E INVESTIGACION
EL PRESIDENTE DEL COLEGIO
DR. ROBERTO LIMAS BALLESTEROS

RLB*III

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo otorgado para la realización de esta tesis.

Al **Instituto Politécnico Nacional** y a la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas (**E.S.I.Q.I.E**) por brindarnos la oportunidad de realizar nuestros sueños y por el apoyo económico brindado

Al Departamento de Ingeniería Metalúrgica (**DIM**), la Academia de Metalurgia Extractiva y al **CEPROMIM**, por todo el apoyo prestado para la realización de este trabajo.

Al grupo de análisis de integridad de ductos (GAID) por el apoyo económico brindado.

Al Programa Integral de Formación de investigadores por el apoyo económico otorgado durante la realización de la tesis.

Enormemente a la **Dra. Elia G. Palacios Beas** por sus conocimientos, su confianza, su apoyo, su paciencia y su amistad durante estos años de realización de la tesis.

INDICE

	Agradecimientos	i
	Indice	ii
	Lista de tablas	iii
	Lista de figuras	iv
	Resumen	v
	Abctracs	vi
		9
I	INTRODUCCIÓN	10
II	ANTECEDENTES	12
	2.1 Extracción por solventes	12
	2.1.1 Reacción de intercambio iónico	13
	2.2 Técnicas electroquímicas	19
	2.2.1 Voltametría cíclica	20
	2.2.2 Ecuaciones que rigen la voltametría cíclica	24
	2.3 Espectroscopia ultravioleta	25
	2.3.1 Términos específicos en espectroscopia ultravioleta	29
	2.3.2 Transiciones electrónicas	29
	2.3.3 Preparación de las muestras	30
	2.3.4 Caracterización por espectroscopía UV-VIS	32
	2.3.4.1 Método de la relación molar	32
	2.3.4.2 Método de las variaciones continuas	33
	2.4 Programa SQUAD	33
	2.5 Diagrama de zonas de predominio y tipo Pourbaix	34
III	DESARROLLO EXPERIMENTAL	37
	3.1 Material y equipo	37
	3.2 Condiciones experimentales	38
	3.3 Caracterización por espectroscopía ultravioleta visible	41
	3.4 Caracterización por voltametría cíclica	41
IV	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	44
	4.1 Estudio termodinámico	44
	4.1.1 Diagrama de zonas de predominio	45
	4.1.1.1 Construcción de los diagramas de zona de predominio para el sistema Fe(III)-SO ₄ -H ₂ O	45
	4.1.1.2 Construcción de los diagramas de zona de predominio para el sistema Zn (II)-SO ₄ -H ₂ O	49
	4.2 Caracterización por espectroscopía ultravioleta	52
	4.3 Caracterización por Voltametría Cíclica	65
V	CONCLUSIONES	70
	REFERENCIAS	71

LISTA DE TABLAS

3.1	Reactivos utilizados	38
3.2	Condiciones experimentales para espectroscopía ultravioleta	38
3.3	Condiciones experimentales para voltametría cíclica	39
4.1	Equilibrios químicos utilizados para la construcción de DZP del sistema Fe (III) / SO ₄ / H ₂ O.	46
4.2	Equilibrios químicos utilizados en el estudio de solubilidad del sistema Fe (II) / SO ₄ / H ₂ O.	47
4.3	Equilibrios químicos utilizados para la construcción de DZP del sistema Zn (II) / SO ₄ / H ₂ O.	50

LISTA DE FIGURAS

2.1	Sistema de equilibrio en extracción por solventes	14
2.2	Señal de excitación típica de un voltamperograma cíclico	21
2.3	Respuesta voltamperométrica típica obtenida para la reducción de una especie iónica metálica Mz^+ y su correspondiente proceso de oxidación	24
2.4	Espectro Electromagnético	28
3.1	Diseño experimental	40
3.2	Equipo utilizado en espectrofotometría de UV-VIS	41
3.3	Electrodo de trabajo montado sobre teflón	42
3.4	Equipo utilizado en voltametría cíclica	42
4.1	Diagrama de zonas de predominio para especies solubles de Fe (III)	47
4.2	Diagrama de solubilidad de Fe(III)	48
4.3	Diagrama de solubilidad de Fe (II)	48
4.4	Diagrama tipo Pourbaix de hierro	49
4.5	Diagrama de zonas de predominio para especies solubles de Zn (II)	51
4.6	Diagrama de solubilidad de Zn (II)	51
4.7	Diagrama tipo Pourbaix de Zn (II)	52
4.8	Espectros de ultravioleta de $[Fe] = 2.35 \cdot 10^{-3} M$	54
4.9	Espectros de ultravioleta de $[Fe] = 1.468 \cdot 10^{-3} M$	54
4.10	Espectros de ultravioleta de $[Zn] = 0.02 M$	55
4.11	Espectros de ultravioleta de $[Zn] = 0.1 M$	55
4.12	Espectros de ultravioleta de $[Fe] = 2.35 \cdot 10^{-3} [Zn] = 0.1 M$	56
4.13	Espectros de ultravioleta de $[Fe] = 2.35 \cdot 10^{-3} [Zn] = 0.02 M$	57
4.14	Espectros de ultravioleta de $[Fe] = 1.468 \cdot 10^{-3} [Zn] = 0.1 M$	58
4.15	Espectros de ultravioleta de $[Fe] = 1.468 \cdot 10^{-3} [Zn] = 0.02 M$	59
4.16	Relación ligando metal a diferentes concentraciones de zinc	60
4.17	Comportamiento de la concentración de zinc $0.02 M$ manejo con ácido y con sulfato de potasio	61
4.18	Relaciones Molares a Fe $2.35 \cdot 10^{-3} M$ con sulfato y con ácido	62
4.19	Relación de pH a Fe $2.35 \cdot 10^{-3} M$ con sulfato y con ácido	62
4.20	Relaciones molares a Fe $1.468 \cdot 10^{-3} M$ con sulfato y con ácido	64
4.21	Relación de pH a Fe $1.468 \cdot 10^{-3} M$ con sulfato y con ácido	65
4.22	Voltamperograma típico de platino	66
4.23	Voltamperograma de ambas concentraciones de hierro $[Fe] = 1.468 \cdot 10^{-3} M$ y $[Fe] = 2.35 \cdot 10^{-3} M$	66
4.24	Voltamperograma para ambas concentraciones de zinc. $[Zn] = 0.1 M$ y $[Zn] = 0.02 M$	67
4.25	Voltamperograma de mezcla. $[Fe] = 2.35 \cdot 10^{-2} M$, $[Zn] = 0.1 M$	67
4.26	Voltamperograma de mezcla. $[Fe] = 2.35 \cdot 10^{-2} M$, $[Zn] = 0.02 M$	68
4.27	Voltamperograma para la mezcla 1. $[Fe] = 2.35 \cdot 10^{-3} [Zn] = 0.1 M$	68
4.28	Voltamperograma para la mezcla 2. $[Fe] = 2.35 \cdot 10^{-3} [Zn] = 0.02 M$	69
4.29	Voltamperograma para la mezcla 3. $[Fe] = 1.468 \cdot 10^{-3} [Zn] = 0.1 M$	69
4.30	Voltamperograma para la mezcla 4. $[Fe] = 1.468 \cdot 10^{-3} [Zn] = 0.02 M$	69

RESUMEN

La extracción y purificación de zinc es un proceso de gran importancia a nivel mundial. Este metal se utiliza principalmente en la industria de la galvanización y en la fabricación de óxidos de zinc y pilas secas. En México, se obtiene zinc electrolítico mediante un procesamiento que incluye etapas de tostación, lixiviación, purificación y electrólisis. La presencia de hierro en las soluciones de alimentación a las celdas electrolíticas constituye un problema enorme para la eficiencia de esta última etapa y por ende, para la economía global del proceso. La implementación de un proceso de extracción por solventes utilizando un ácido carboxílico para eliminar al hierro de las soluciones de zinc abriría la posibilidad de recuperar a este metal.

Se han propuesto varias alternativas hidrometalúrgicas para resolver el problema del hierro en la metalurgia extractiva no ferrosa; entre ellas, se encuentra la extracción por solventes. En estudios llevados a cabo con soluciones unimetálicas, se ha encontrado que el ácido nafténico no es buen agente extractante para zinc en un rango amplio de pH, mientras que los porcentajes de extracción de hierro son altos a esas mismas condiciones. Sin embargo, al analizar la extracción de ambos metales desde soluciones binarias, se encontró que a determinadas condiciones se da la coextracción de ambos metales, con eficiencias de extracción de zinc en algunos casos superiores a las correspondientes a hierro. Estudios de espectroscopía de infrarrojo de las soluciones carboxiladas metálicas provenientes de la extracción revelan la presencia de varias especies complejas, dependiendo de las condiciones de pH y concentración de las soluciones acuosas utilizadas. Por lo tanto el objetivo de este trabajo es la determinación de especies presentes en el sistema de extracción por solventes de zinc y hierro de soluciones sulfatadas utilizando ácido nafténico como agente extractante.

El estudio se llevo a cabo en tres etapas: el estudio termodinámico, la caracterización por espectroscopia ultravioleta y caracterización por voltametría cíclica. Variando la concentración inicial de hierro, la concentración inicial de zinc y el pH de las soluciones.

Los resultados de la especiación encontrados muestran la evidencia de una coexistencia de los iones férrico-ferroso en el intervalo de pHs menores a 3 por un lado, mientras que por espectroscopia ultravioleta se confirma la existencia de complejos (especies mixtas) debido al corrimiento que existe de las bandas, aplicando el método de las relaciones molares se tiene que la relación ligando/metal para hierro y zinc es 3 y 4 respectivamente. Con el estudio de voltametría cíclica se confirma que existe una especie mixta al mezclar los metales así como también se requiere un potencial muy alto a las condiciones de pH estudiado para que el ión férrico se mantenga en solución y no comience a coexistir el ión ferroso en solución, de lo anterior se confirma el por que el zinc no se extrae a las condiciones de extracción de hierro a pH entre 2.5 y 3.0, mientras que a pH bajos se explica la selectividad el extractante de llevarse ambos metales.

ABSTRACT

The zinc extraction and purification are a process of great importance at world-wide level. This metal is mainly used in the industry of the galvanization and the manufacture of zinc oxides and dry batteries. In Mexico, electrolytic zinc by means of a processing is obtained that includes stages of tostación, leaching, purification and electrolysis. The iron presence in the solutions of feeding to the electrolytic cells constitutes an enormous problem for the efficiency of this last stage and therefore, for the global economy of the process. The implementation of a process of extraction by reliable using a carboxílico acid to eliminate the iron of the zinc solutions would open the possibility of recovering to this metal. Several hidrometalúrgicas alternatives have seted out to solve the problem of the iron in nonferrous the extractive metallurgy; among them, is the extraction by reliable. In carried out studies with unimetálicas solutions, one has been that the naftenic acid is not good extractante agent for zinc in an ample rank of pH, whereas the percentage of iron extraction are high to those same conditions. Nevertheless, when analyzing the extraction of both metals from binary solutions, was that to certain conditions the coextraction of both metals occurs, with efficiencies of zinc extraction in some cases superior to the corresponding ones to iron. Studies of spectroscopy of infrared of the originating metallic carboxiladas solutions of the extraction reveal the presence of several complex species, depending on the conditions of pH and concentration of the used watery solutions. Therefore the objective of this work is the determination of present species in the system of extraction by reliable of zinc and iron of sulphated solutions using acid naftenic like extractante agent.

The study I am carried out in three stages: the thermodynamic study, the characterization by ultraviolet spectroscopy and characterization by cyclical voltametría. Varying the initial iron concentration, the initial zinc concentration and pH of the solutions. The found results of the especiación show to the evidence of an coexistence of ions ferric-ferrous in the interval of pHs smaller 3 on the one hand, whereas by ultraviolet espectroscopia the existence of complexes (species mixed) due to the landslide is confirmed that exists of the bands, applying the method of the relations molares has it ligando/metal relation for iron and zinc is 3 and 4 respectively. With the study of cyclical voltametría it is confirmed that a mixed species when mixing exists the metals as well as a very high potential to the conditions of pH is required studied so that the ferric ion stays in solution and it does not begin to coexist the ferrous ion in solution, of the previous thing it is confirmed so that the zinc is not extracted to the conditions of extracción of iron to pH between 2,5 and 3,0, whereas to pH low the selectivity is explained the extractante to take both metals

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

La extracción y purificación de zinc es un proceso de gran importancia a nivel mundial. Este metal se utiliza principalmente en la industria de la galvanización y en la fabricación de óxidos de zinc y pilas secas ⁽¹⁾. Casi en su totalidad, el zinc se obtiene del mineral denominado esfalerita, compuesto principalmente por sulfuro de zinc. En México, se obtiene zinc electrolítico mediante un procesamiento que incluye etapas de tostación, lixiviación, purificación y electrólisis. En el área de lixiviación se purga la mayor parte del hierro, mediante el método de precipitación de jarositas, de donde se obtiene un precipitado que contiene sulfatos amoniacales de hierro ⁽²⁾ que no son susceptibles de tratamiento posterior debido a su complejidad y la presencia de coprecipitados indeseables de arsénico y antimonio, por lo que deben ser almacenados, generando problemas ambientales. Aunado a esto, la presencia de hierro en las soluciones de alimentación a las celdas electrolíticas constituye un problema enorme para la eficiencia de esta última etapa y por ende, para la economía global del proceso.

Se han propuesto varias alternativas hidrometalúrgicas para resolver el problema del hierro en la metalurgia extractiva no ferrosa; entre ellas, se encuentra la extracción por solventes. En el caso de zinc, el ácido di(2-etilhexil) fosfórico (D2EHPA)⁽³⁾ ha dado resultados prometedores en cuanto a porcentaje de extracción a niveles de pH aceptables; sin embargo, el hierro (III) se extrae a niveles de pH muy similares^(4, 5, 6). Por otro lado, en estudios llevados a cabo con soluciones unimetálicas⁽⁷⁾, se ha encontrado que el ácido nafténico no es buen agente extractante para zinc en un rango amplio de pH, mientras que los porcentajes de extracción de hierro son altos a esas mismas condiciones. La implementación de un proceso de extracción por solventes utilizando un ácido carboxílico para eliminar al hierro de las soluciones de zinc abriría la posibilidad de recuperar a este metal, tomando en cuenta que el arsénico y el antimonio no son extraídos⁽⁶⁾. Sin embargo, al analizar la extracción de ambos metales desde soluciones binarias⁽⁸⁾, se encontró que a determinadas condiciones se da la coextracción de ambos metales, con eficiencias de extracción de zinc en algunos casos superiores a las correspondientes a hierro. Estudios de espectroscopía de infrarrojo de las soluciones carboxiladas metálicas provenientes de la extracción⁽⁹⁾ revelan la presencia de varias especies complejas, dependiendo de las condiciones de pH y concentración de las soluciones acuosas utilizadas. Entonces, la determinación de especies acuosas en el sistema de extracción por solventes de zinc y hierro de soluciones sulfatadas utilizando ácido nafténico como agente extractante, en conjunto con los resultados obtenidos de los procesos de extracción y el estudio de la fase orgánica ya mencionados, permitirá establecer el mecanismo de extracción de los metales así como determinar las condiciones adecuadas para su separación.

CAPÍTULO II

ANTECEDENTES

Un método que ha adquirido importancia en el procesamiento terminal de menas es el de extracción por solventes, debido al desarrollo de extractantes altamente selectivos, tales como los reactivos LIX y los ácidos alquifosfóricos, los cuales permiten separar y enriquecer metales. La aplicación de extracción por solventes para la eliminación de metales indeseables de los licores de lixiviación depende en gran medida de la selectividad del extractante por un metal en particular, así como de su capacidad de despojo.

2.1 EXTRACCIÓN POR SOLVENTES

La extracción por solventes o separación líquido-líquido se basa en la distribución de un componente en particular entre dos fases inmiscibles, una fase acuosa y una fase orgánica. Actualmente, la extracción por solventes es parte esencial en la recuperación de muchos metales a partir de licores de lixiviación, actuando normalmente como concentradora de iones metálicos y filtro químico para separar los iones metálicos de sus impurezas y

viceversa⁽¹⁰⁾. Así se trata toda una gama de metales comerciales, tales como zinc, hierro, níquel, cobalto, cobre, elementos de las tierras raras, uranio, metales situados al final de la tabla periódica y, recientemente, oro y plata.

Una extracción exitosa radica en la naturaleza de la fase orgánica, la cual, para un sistema en general, frecuentemente puede estar constituida por los siguientes elementos: el EXTRACTANTE, que es el compuesto que contiene al grupo funcional que es capaz de reaccionar químicamente con una especie en particular contenida en la fase acuosa, y el DILUYENTE, compuesto inerte en el cual es muy soluble el extractante, utilizado básicamente para disminuir la viscosidad de la fase orgánica y facilitar su manejo. En algunos casos, sin embargo, el diluyente puede afectar la calidad de la separación por efectos químicos o físicos involucrados ⁽¹¹⁾.

Los objetivos principales que se persiguen en la extracción por solventes son:

- 1.- Purificar soluciones que contengan metales considerados como impurezas.
- 2.- Concentrar iones contenidos en una sola solución hasta valores que hagan al proceso económicamente rentable.
- 3.- Convertir especies metálicas a formas más fáciles de recuperar.

La posibilidad de conseguir en cada uno de los casos el reparto adecuado está relacionada con diversos factores, entre los cuales se tiene una conveniente selección del solvente, así como las condiciones favorables de pH, aditivos en la fase orgánica, etc.⁽¹¹⁾

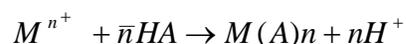
Los tipos de extractantes en sistemas de extracción líquido-líquido pueden ser clasificados en tres, dependiendo del tipo de enlace involucrado: SOLVATACIÓN, QUELANTES y de INTERCAMBIO IONICO ⁽¹²⁾. Los ácidos carboxílicos son intercambiadores catiónicos.

2.1.1 REACCIÓN DE INTERCAMBIO IONICO

Esta presenta la formación de uno o más enlaces entre el extractante y alguna especie acuosa, lo que da lugar a la formación de una sal. Este intercambio puede ser catiónico ó aniónico y, de acuerdo a las investigaciones de diversos

sistemas de extracción, se muestra que los extractantes intercambiadores catiónicos (ácidos carboxílicos y organofosforados) son una buena selección para la separación de metales.

Las reacciones de intercambio catiónico se caracterizan por su dependencia con el pH, de acuerdo con la reacción estequiometrica:



Es importante remarcar que, tanto en la fase acuosa como en la fase orgánica, existen reacciones de complejación, por lo que la reacción anterior es una simplificación del proceso de extracción.

En la literatura se propone ⁽¹³⁾ que la ionización del extractante ocurre en la fase acuosa, como se muestra en la figura 1, donde se muestra la formación de complejos entre el metal y el extractante, descrita de la siguiente manera:

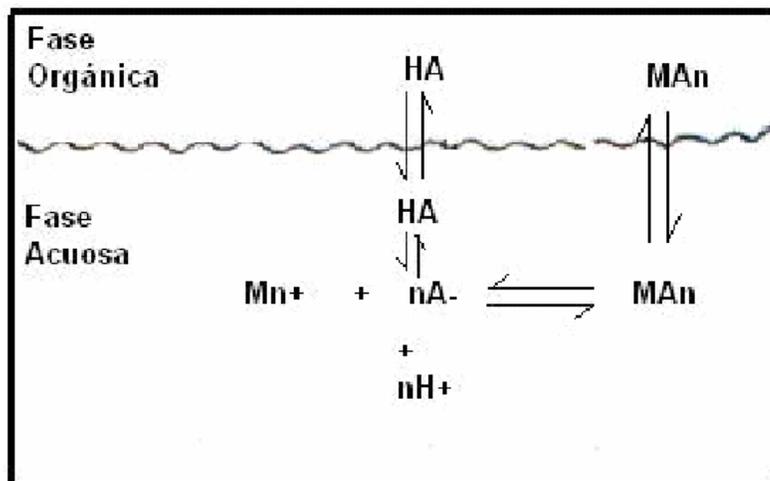
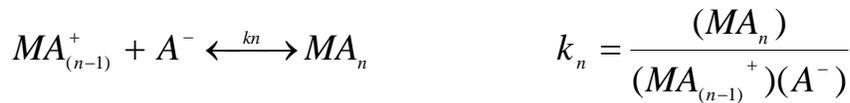
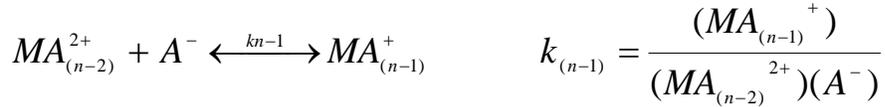
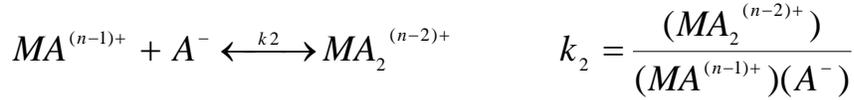
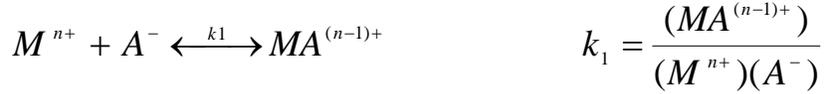


Fig. 2..1 Sistemas de equilibrio en extracción por solventes



La constante de formación, K_f , esta dada por:

$$K_f = K_1 K_2 \dots K_{n-1} K_n$$

Para la distribución del extractante entre dos fases se tiene:

$$K_{ex} = \left(\frac{(\overline{HA})}{(HA)} \right)$$

donde (\overline{HA}) representa a la fase orgánica, (HA) representa a la fase acuosa y ese valor dependerá esencialmente de la solubilidad del extractante en la fase acuosa. El valor de K_{ex} puede variar considerablemente dependiendo de la concentración de la sal, la temperatura y el pH de la fase acuosa.

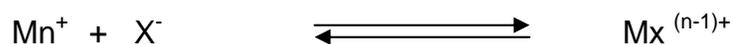
La otra condición de equilibrio mostrada en la figura 1 es para las especies metal-extractante entre la fase acuosa y la fase orgánica (K_{MA_n}).

$$K_{MA_n} = \left(\frac{(\overline{MA_n})}{(MA_n)} \right)$$

Otra reacción que se podría llevar a cabo pero no se muestra en la figura, es la complejación del metal en la fase acuosa⁽¹³⁾ mediante una hidrólisis ácida:



y complejando al componente aniónico en la fase acuosa:



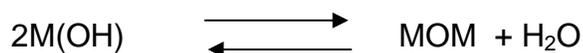
La extracción del metal por formación de compuestos extractables es muy dependiente del pH del sistema.

Las constantes de estabilidad del metal frecuentemente siguen la serie Irving – William, que para los iones metálicos divalentes es: $\text{Mn} < \text{Fe} < \text{Co} < \text{Ni} < \text{Cu} > \text{Zn}$, y que es extraordinariamente independiente del ligando complejoado ⁽¹³⁾. Este mismo orden se encuentra generalmente en la extracción del complejo del metal; así, no es sorprendente encontrar que el orden general de la extracción de un metal dado sigue el orden de la constante de ionización ácida del metal o la constante de hidrólisis (valores de pKa):



Donde $\text{pKa} = -\log K_{\text{hidrólisis}}$

La hidrólisis de los iones metálicos es de fundamental importancia en muchos procesos, incluyendo la extracción por solventes. La formación del complejo $\text{M}(\text{OH})^{(n-1)+}$ en la fase acuosa, invariablemente ocasiona un incremento en el pH:



La formación de compuestos hidroxipolinucleares eventualmente se adelanta a la precipitación. Los hidróxidos del metal presentan una ligera tendencia a reaccionar con un extractante metálico; así, mientras se incrementa el pH, se favorece la extracción de las especies metálicas: al alcanzarse un pH determinado por la hidrólisis, disminuye la cantidad del ión metálico disponible para complejación con el extractante y, por lo tanto, resulta en una disminución en la extracción del metal. Lo anterior lleva a la siguiente afirmación “Las mejores extracciones de metales se logran justamente por debajo de la hidrólisis”. ⁽¹³⁾

El orden de la constante de ionización para algunos metales (valores de pKa) es $Fe^{3+} < Cu^{2+} < Zn^{2+} \approx Co^{2+} < Fe^{2+} < Ni^{2+} \approx Mg^{2+}$, que es el orden general de la extracción de estos metales por la consideración de los extractantes. Otros factores pueden alterar este orden, especialmente para aquellos en que la diferencia entre los pKa correspondientes es pequeña, tales como la formación de complejos en fase acuosa.⁽¹³⁾

Por otro lado, de acuerdo a las ecuaciones:

$$E = \left(\frac{(K_f * K_{MA_n} * K_1^n)}{(K_{ex}^n)} \right) * \left(\frac{(HA)}{(H^+)} \right)^n$$

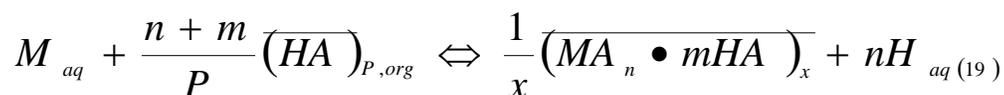
$$E = K_T * \left(\frac{(HA)}{(H^+)} \right)^n$$

Incrementando la concentración del extractante o disminuyendo la concentración del ión hidrógeno en la fase acuosa (i.e. disminuyendo pH), el resultado es un incremento en el coeficiente de extracción (E). Estos dos efectos no son independientes cuando la extracción implica aumentos en la concentración de ión hidrógeno en la fase acuosa, debido a que, como la extracción del metal se incrementa, la concentración del ion hidrógeno liberado se incrementa en la fase acuosa, resultando en una disminución en E. Este efecto se minimiza en los casos donde la concentración de ion metálico es baja, pero en los estudios de proceso de extracción donde las concentraciones del metal en la fase orgánica pueden exceder 20 kg m^{-3} , la disminución del pH en la fase acuosa será significativo⁽¹³⁾. Por lo anterior, el pH de la fase acuosa debe determinarse después de que la extracción haya alcanzado el equilibrio.

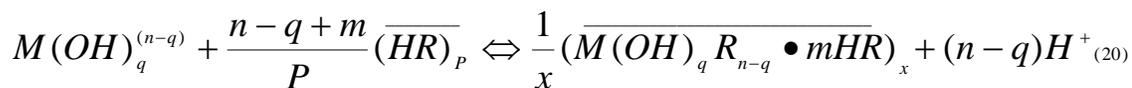
En la literatura se encuentran diferentes mecanismos propuestos de cómo se lleva a cabo la extracción por solventes, además del propuesto anteriormente, pero en ninguno consideran la complejación en la fase acuosa, la cual siempre queda sin estudiarse considerándose que tiene un comportamiento ideal como se muestra en la siguiente tabla:

MODELO

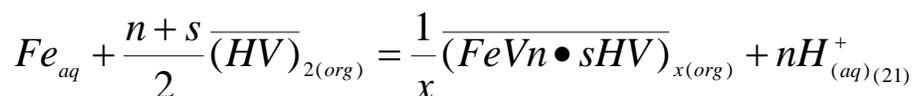
1



2



3



En los modelos 1 y 3, no se toma en cuenta la posible formación de especies complejas del metal; en estos modelos se propone la extracción simple de la especie metálica en la fase acuosa, mientras que para la orgánica si se toma en cuenta la formación de complejos. En el modelo 2 se considera la formación de un complejo de hidróxido con el metal en la fase acuosa, para la reacción de extracción por solventes, se puede decir que es de los pocos estudios que consideran la posibilidad de formación de complejos en la fase acuosa para la determinación del mecanismo de extracción. Es importante hacer notar que en ninguno de los anteriores modelos se toma en cuenta la posibilidad de formación de complejos sulfatados, ni la variación del estado de oxidación de la especie metálica con el pH de la solución.

Como ya se mencionó, la extracción con solventes ofrece una de las mejores opciones para la purificación y recuperación de metales disueltos en soluciones acuosas, ya que elimina algunos inconvenientes que presentan otras alternativas (precipitación: reductora y química), tales como la dificultad que implica el manejo de residuos, así como la contaminación por oclusión y pérdida de metales en los precipitados descargados.⁽¹¹⁾

En cuanto a la eliminación de hierro en el proceso electrolítico de zinc, se han realizado estudios sobre la extracción por solventes utilizando soluciones sulfatadas de hierro, zinc y sus mezclas, mediante un agente extractante

catiónico, ácido nafténico. Los resultados más relevantes se resumen a continuación.

Soluciones sulfatadas de hierro. Se obtiene alto porcentaje de extracción a pH de 2.5 – 3.5, mientras que se tienen extracciones bajas a pH entre 0.5 y 1.5. Estos resultados fueron obtenidos variando las siguientes condiciones: $[Fe]_0 = 0.1, 1.0, 10 \text{ g l}^{-1}$, relación O/A = 1/10, 1/5, 1/2, 1/1, 2/1, 5/1, 10/1, pH = 0.5, 1, 2.5, 3.5.⁽¹⁸⁾

Soluciones sulfatadas de zinc. Este estudio no presentó extracción del metal a ninguna condición de experimentación, siendo las condiciones de este: $[Zn]_0 = 10, 50 \text{ g l}^{-1}$, relación O/A = 1/10, 1/5, 1/2, 1/1, 2/1, 5/1, 10/1, en un intervalo de pH entre 0.5 y 3.⁽⁷⁾

Soluciones sulfatadas de Fe / Zn. Este estudio se realizó a las siguientes condiciones: $[HX] = 25, 33 \text{ \% vol}$, $[Fe]_0 = 0.1, 1.0, 10 \text{ g l}^{-1}$, $[Zn]_0 = 10, 50 \text{ g l}^{-1}$, relación O/A = 1/10, 1/5, 1/2, 1/1, 2/1, 5/1, 10/1, pH = 0.5, 1, natural (1.5 - 3.5), los valores seleccionados cubren un rango de relación Fe / Zn de 1 a 500. Los resultados obtenidos en este trabajo en cuanto a extracción de hierro es alta a pH entre 2.5 – 3.5 siendo la extracción de zinc baja; mientras que a pH entre 0.5 y 1 existe una coextracción moderada de ambos metales y en algunos casos la extracción de zinc es mayor a la extracción de hierro, esto se debe a la baja concentración de hierro y alta de zinc en las soluciones acuosas.⁽⁸⁾

De los resultados anteriores, puede verse que la presencia de hierro influye fuertemente para que el ácido extraiga al zinc a la fase orgánica, ya que en ausencia de hierro en la fase acuosa, este metal no es extraído a ninguna condición. En base a lo anterior, puede decirse que existe la formación de un complejo mixto en la fase acuosa o en la interfase acuoso-orgánico, lo que de alguna manera explicaría la extracción de zinc en presencia de hierro dependiendo del pH de las soluciones acuosas sobre la extracción de los metales.

Los resultados parciales del estudio por espectroscopía de infrarrojo para la fase orgánica revelan no solo la existencia de bandas de estiramiento

simétrico características del grupo carboxilato ligado a hierro (1590 cm^{-1}) y a zinc (1545 cm^{-1}), sino la presencia de una tercera banda a 1580 cm^{-1} , en los casos donde se reporta coextracción de los metales. ⁽⁹⁾ Esta banda puede deberse a la formación de un complejo carboxilado mixto de hierro y zinc, lo que explicaría la no extracción de zinc cuando no existe hierro en la solución acuosa.

Por lo anterior, un estudio de caracterización de las especies presentes en la fase acuosa es necesario, dado que permitirá establecer la determinación del mecanismo de extracción de los metales.

2.2 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS

Muchas especies químicas son capaces de unirse a iones metálicos para formar iones complejos, que pueden ser más estables que el ion solvatado. En estos casos las moléculas del solvente de la esfera de solvatación del ion van siendo sucesivamente sustituidas una después que otra por los ligandos, pudiendo quedar todas reemplazadas por estos últimos. Una vez alcanzado el estado estacionario, la disolución contiene muy pocos iones solvatados, pues la mayoría de los iones metálicos están en forma de iones complejos, a esto se le conoce como esfera de coordinación. ⁽¹⁴⁾

Los complejos así formados pueden llegar a la zona del electrodo, y si la especie metálica toma parte en una reacción electroquímica, lo hace bajo condiciones distintas a las del ión solvatado. Con ello, puede variar considerablemente el esquema cinético del proceso pues la nueva composición de la disolución afecta el potencial del electrodo, a la energía de activación del proceso y a su transporte en el electrolito. ⁽¹⁴⁾

La aplicación de los métodos electroquímicos para el estudio de los complejos metálicos permite, en muchos casos, establecer la estructura y estabilidad de estas especies, y también facilita la interpretación de sus mecanismos de reacción de intercambio de ligandos. ⁽¹⁵⁾

La voltametría cíclica (CV) es una técnica electroanalítica muy versátil para el estudio de las especies electroactivas. Es una técnica relativamente fácil además de que las mediciones obtenidas también lo son, dándole a la voltametría cíclica un extenso uso en los campos de la electroquímica, química orgánica y bioquímica.⁽¹⁵⁾

2.2.1 VOLTAMETRÍA CÍCLICA

La voltametría cíclica ha sido ampliamente desarrollada en los últimos años. Se han reportado análisis matemáticos precisos de las bases teóricas del método y se ha dado una interpretación cuantitativa de las variantes importantes de los procesos electroquímicos, incluyendo la aplicación de métodos numéricos al cálculo de curvas voltamperométricas para procesos químicos complejos⁽¹⁵⁾.

La voltametría cíclica es frecuentemente el primer experimento llevado a cabo en un estudio electroquímico de un compuesto, un material biológico, o en la superficie de un electrodo. La efectividad de la CV se caracteriza por su gran capacidad para la rápida observación del comportamiento redox de un componente en un rango de potencial establecido. El voltamperograma resultante es análogo a un espectro convencional en el que este transporta información como una función de un barrido de energía.⁽¹⁵⁾

Los experimentos voltamperométricos se llevan a cabo potenciodinámicamente. Estos consisten de un barrido cíclico del potencial de un electrodo (llamado electrodo de trabajo), el cual se sumerge a una solución sin agitar. El potencial de este electrodo de trabajo es controlado con respecto al electrodo de referencia (electrodo de calomel saturado, electrodo de plata / cloruro de plata, etc.). El potencial regulador que es aplicado a través de esos dos electrodos, puede ser considerado como una señal de excitación. La señal de excitación es un barrido de potencial lineal con una forma de onda triangular, como se muestra en la figura 2. La forma triangular indica un barrido del potencial del electrodo entre dos valores de potencial, llamados potenciales de inversión anódico y catódico, ($E_{+\lambda}$, $E_{-\lambda}$). En esta técnica se

realiza un barrido de potencial (rampa de potencial) desde un valor inicial, E_i , a un valor final, $E_{-\lambda}$, donde se invierte el sentido del barrido y se regresa linealmente a su valor inicial. ⁽¹⁵⁾

La señal de excitación de la Figura 2, representa un tipo de perturbación en la que el barrido de potencial se realiza en dirección anódica (barrido directo) y posteriormente se invierte en dirección catódica (barrido inverso). En esta figura se puede observar que el barrido inicia en el potencial E_i , realizándose inmediatamente el barrido lineal directo (a), hasta un potencial $E_{+\lambda}$ (potencial de inversión anódico), posteriormente se realiza un barrido de potencial inverso (b), hasta un potencial $E_{-\lambda}$ (potencial de inversión catódico), y cierra el ciclo al potencial, E_i . La línea punteada indica un segundo ciclo que ocurre en las mismas condiciones de potencial. En voltametría cíclica se puede aplicar un solo ciclo o pueden obtenerse ciclos múltiples y se puede variar también la velocidad de barrido y el intervalo de potencial, o cambiar la dirección del barrido. ⁽¹⁵⁾

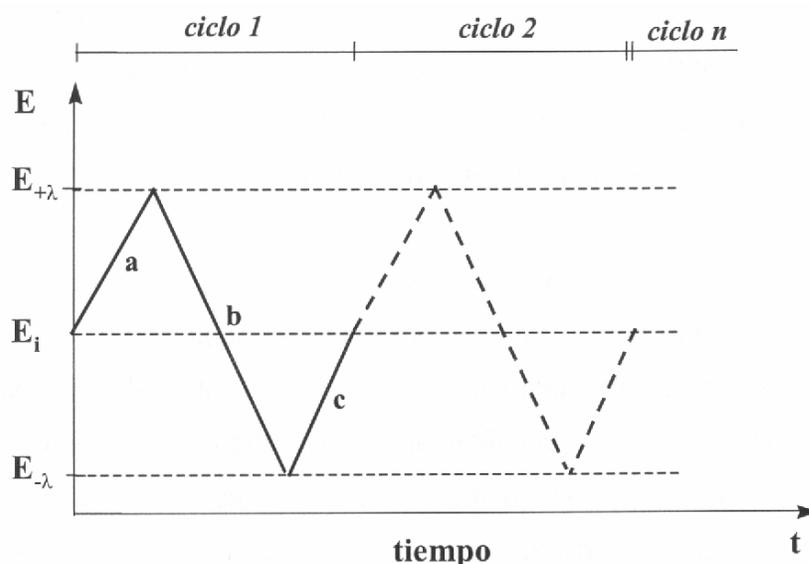


Fig. 2.2 Señal de excitación típica de un voltamperograma cíclico

La velocidad de variación del potencial con el tiempo: $v = dE/dt$ (Vs^{-1}) o velocidad de barrido es una de las variables más importantes en la voltametría

cíclica, por que permite observar la transición de un proceso reversible a un proceso irreversible.

Un voltamperograma cíclico se obtiene midiendo la corriente entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo durante el barrido de potencial. La corriente se considera como la señal de respuesta a la señal de excitación de potencial. Los voltamperogramas son una representación gráfica de la corriente (eje vertical) contra el potencial (eje horizontal). Debido a que el potencial varía linealmente con el tiempo, el eje horizontal puede ser también referido como el eje del tiempo.⁽¹⁵⁾

La voltametría cíclica es caracterizada por varios parámetros importantes: los potenciales de pico catódico (E_{pc}) y anódico (E_{pa}), las corrientes de pico catódicas (I_{pc}) y anódicas (I_{pa}), el potencial de medio pico catódico ($E_{p/2}$) y el potencial media onda ($E_{1/2}$). A la corriente correspondiente al potencial de pico catódico se le conoce como corriente de pico catódico (I_{pc}). Análogamente, a la corriente correspondiente al potencial de pico anódico se le conoce como corriente de pico anódico (I_{pa}). Estos valores son muy importantes, ya que determinándolos en función de la velocidad de barrido, pueden indicar el tipo de control del proceso de reducción. Con la integración de la áreas anódica y catódica se pueden determinar también las cargas anódicas (Q_a) y catódicas (Q_c), respectivamente. La relación (Q_a)/(Q_c) indica el grado de cuantitividad de los procesos de óxido-reducción.⁽¹⁵⁾

Una respuesta voltamperométrica típica se muestra en la figura 3, para una solución conteniendo una especie iónica metálica M^{2+} puede ser reducida a M^0 , sobre un sustrato diferente. La señal de excitación de potencial es similar al mostrado en la figura 2. El potencial inicial aplicado es de +0.7 V (I), realizando el barrido en dirección catódica hasta un potencial de inversión, $E_{-λ}$ = -0.1 (V), posteriormente este potencial se invierte, en dirección anódica hasta el potencial inicial de +0.7 V (I), quedando cerrado el ciclo de barrido de potencial. De esta manera, el eje vertical de la figura 2 es ahora el eje horizontal para la figura 3.

Los procesos observados en valores de corriente negativa (corriente menor a cero), son conocidos como procesos de reducción o procesos catódicos y los observados en valores de corriente positivas (corriente mayor a cero) son conocidos como procesos de oxidación o procesos anódicos, de acuerdo al convenio Europeo.

La secuencia que esta curva tiene, es la siguiente:

Paso I al II: Se observa un intervalo de corriente nula, indicativo de que no se lleva a cabo ningún proceso de reducción.

Paso II al III: Se observa un incremento considerable en la magnitud de la corriente catódica, debido a la reducción de M^{Z+} a M^0 . En este intervalo se lleva a cabo el proceso de nucleación y crecimiento de la película metálica M^0 , sobre un sustrato de naturaleza diferente.

Posteriormente se forma un pico catódico, c_1 , (punto III) que es indicativo de que el proceso de reducción está limitado por difusión.

Paso III al IV: Se observa un decremento en la magnitud de la corriente catódica, debido a disminución del flujo de la especie electroactiva en la superficie del electrodo, este decremento en la corriente catódica es característico de que el proceso de reducción está limitado por la difusión de M^{Z+} .

Paso IV al V: el barrido de potencial se invierte en dirección anódica.

Paso IV al VI: se observa la formación de dos sobrepotencial de cruce entre las ramas anódica y catódica, esto es un comportamiento típico de una reacción de electrodo que involucra la nucleación y crecimiento de una película metálica sobre un sustrato de diferente naturaleza. El primer cruce corresponde al sobrepotencial de nucleación E_n , parámetro que permite clasificar las características del mecanismo de nucleación-crecimiento y el segundo cruce corresponde al sobrepotencial de cruce E_c , el cuál está asociado, en algunos casos en particular, con el potencial termodinámico del par M^{Z+}/M^0 .

Paso V al VII: Se incrementa la corriente anódica, hasta llegar a la formación del pico anódico a1, (VII). Durante el paso VI, se lleva a cabo el proceso de disolución del metal (M^0) depositado. Finalmente, se observa un decremento en la corriente anódica hasta que se alcanza una corriente cero o corriente nula, terminando el barrido de potencial al mismo valor al cual inició.

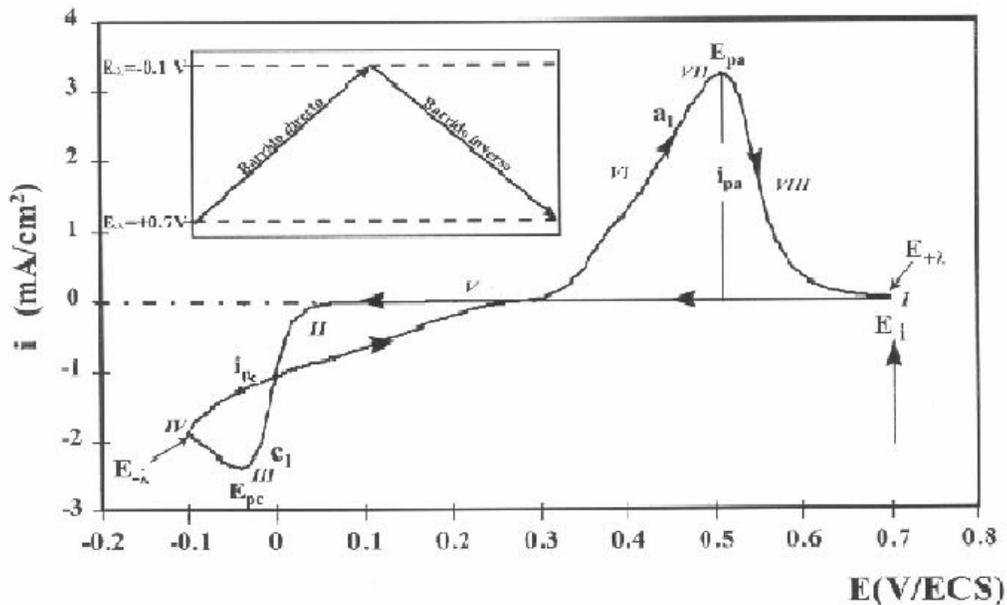


Figura 2.3 Respuesta voltamperométrica típica obtenida para la reducción de una especie iónica metálica M^{Z+} y su correspondiente proceso de oxidación

2.2.2 ECUACIONES QUE RIGEN A LA VOLTAMETRÍA CÍCLICA

PROCESO REVERSIBLE

Si la reacción de transferencia electrónica es rápida (reversible) y los reactivos y productos son solubles, entonces la densidad de corriente de pico viene dada por la Ley de Randles-Sevcik:

$$i_p = 2.72 \times 10^5 n^{2/3} A D^{1/2} c v^{1/2}$$

donde n es el número de cargas intercambiadas, a es el área del electrodo en cm^2 , D es el coeficiente de difusión expresado en $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$, c es la concentración de la disolución expresada en mol cm^{-3} , v es la velocidad de

variación del potencial, expresada en Vs^{-1} , i_p está expresado en ampers. Esta ecuación indica que i_p incrementa con $v^{1/2}$ y es directamente proporcional a la concentración.

Para un sistema rápido:

$$i_{pc} = i_{pa}$$
$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} \cong \frac{0.059}{n}$$

La separación de los potenciales de pico (ΔE_p) para una reacción electroquímica rápida está dada por esta ecuación. Mediante esta ecuación, es posible determinar también, el número de electrones transferidos (n) en la reacción de electrodo. ⁽¹⁵⁾

PROCESO IRREVERSIBLE

Si la reacción de transferencia es lenta (irreversible) la densidad de corriente de pico viene dada por:

$$i_p = 3.01 \times 10^5 n (\alpha n_a)^{1/2} AD^{1/2} cv^{1/2}$$

donde: n_a es el número de electrones en el paso determinante de la velocidad y α es el coeficiente de transferencia.

Conforme la reacción electroquímica es más lenta (irreversible) la separación entre los potenciales de pico es mayor.

Finalmente, la corriente para la reducción de una especie soluble, formando una especie insoluble, está dada por la siguiente ecuación: ⁽¹⁵⁾

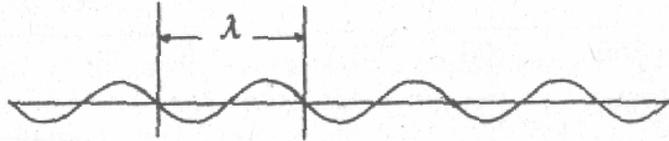
$$i_p = 367 n^{1/2} AD^{1/2} cv^{1/2}$$

2.3 ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA (UV)

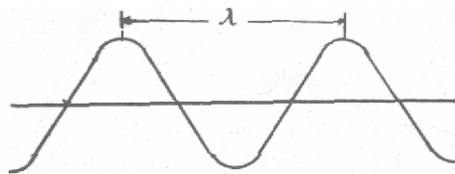
Energía Radiante

La energía radiante puede considerarse como campos eléctricos y magnéticos que oscilan perpendicularmente a la dirección del desplazamiento y puede

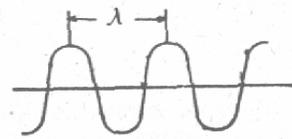
representarse como un tren de ondas que se desplazan en una línea recta a la velocidad de la luz. Aunque todas las energías radiantes se desplazan a la velocidad de la luz ($C = 3.0 \times 10^8$ m/s) difieren en su frecuencia y longitud de onda.



Longitud de onda (λ).- Es la distancia entre la cresta de una onda y la cresta de la onda más próxima, esta distancia puede ser larga o corta dependiendo del sistema.

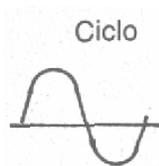


Longitud de onda larga.

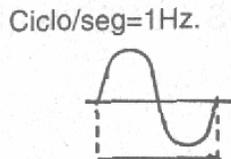


Longitud de onda corta.

Frecuencia (ν).- Es el número de ciclos por segundo (c.p.s.)

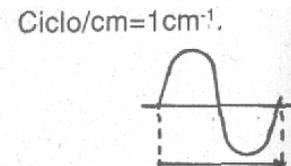


Ciclo



Ciclo/seg=1Hz.

Tiempo



Ciclo/cm=1cm⁻¹.

Distancia

Periodo (τ).- Es el tiempo requerido para un ciclo completo. Unidad seg ciclo⁻¹.

$$\tau = \frac{1}{\nu}$$

Número de onda ($\bar{\nu}$).- Es una característica de onda y es el número de ondas por cm.

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$$

la longitud de onda y la frecuencia se relacionan mediante la siguiente ecuación:

$$\lambda = \frac{c}{\nu}$$

c = Velocidad de la luz = 3×10^{10} cm / seg, o 0.3×10^8 m/s.

Radiación Electromagnética

Es la energía radiante transmitida a través del espacio en forma de ondas y se representa en el llamado espectro electromagnético que se muestra en la Figura 4.

Espectro Electromagnético

La radiación electromagnética se divide en varias regiones que son: Ondas de radio, microondas, infrarroja, visible, ultravioleta y rayos X. A cada una de estas regiones se encuentran asociadas: Las longitudes de onda, número de onda, frecuencias y energías correspondientes. Como se muestra en la figura 4.

RELACIÓN DE LA ENERGÍA CON LA LONGITUD DE ONDA Y LA FRECUENCIA

Por otra parte es necesario considerar que la radiación se transmite mediante cuantos o fotones y la energía que involucra queda representada por la siguiente ecuación:

$$E = h\nu = hc\bar{\nu} = \frac{hc}{\lambda}$$

Donde:

h = constante de Plank = $(6.63 \times 10^{-34}$ Js)

λ = longitud de onda

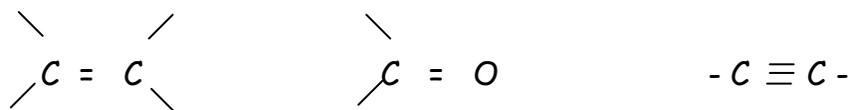
ν = frecuencia

$\bar{\nu}$ = número de onda

de la naturaleza de las moléculas. Sin embargo por lo regular la espectroscopía U.V. comprende la absorción de la energía que no es visible.

2.3.1 TÉRMINOS ESPECIFICOS EN ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA

Cromóforos.- Grupos no saturados causantes de la absorción ultravioleta (U.V) significa que "tiene color" aun cuando existen compuestos incoloros que producen espectros U.V. También se define como un grupo funcional aislado, no conjugado con ningún otro grupo. Por ejemplo:



Auxóchromos.- Son grupos que por sí solos no muestran una absorción selectiva sobre los 200 nm, pero asociados con un determinado cromóforo, causan un desplazamiento en la absorción para longitudes de onda mayores y un aumento en la intensidad del pico de absorción, como ejemplo de estos grupos se tienen: hidroxilos, amino, sulfhidrilos (y sus derivados) y algunos halógenos.

Desplazamiento Batocrómico.- Es el desplazamiento de la absorción a una mayor longitud de onda debido a un efecto de disolvente o sustitución en el cromóforo (un desplazamiento rojo).

Desplazamiento Hipsocrómico.- Es el desplazamiento de la absorción a una menor longitud de onda debido a un efecto de disolvente o sustitución (un desplazamiento azul).

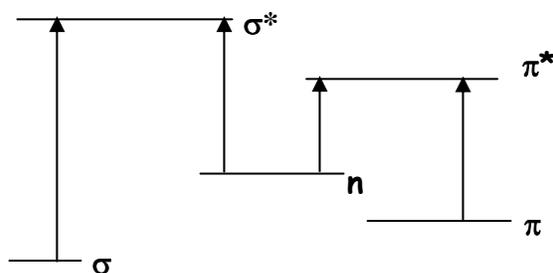
Efecto Hipercrómico.- Aumento en la intensidad de absorción.

Efecto Hipocrómico.- Disminución de la intensidad de absorción.

2.3.2 TRANSICIONES ELECTRÓNICAS

La absorción de luz ultravioleta (entre 200 y 400 nm) radiación de alta energía, produce en las moléculas transiciones electrónicas, las cuales requieren una energía de 70 a 300 Kcal-mol⁻¹ de la magnitud de las fuerzas de enlace, por lo tanto dichas transiciones involucran a los electrones de valencia, estos pasan

de su estado de enlace a otro excitado de antienlace, dichos estados son difíciles de describir, sobre todo cuando se trata de moléculas poliatómicas, sin embargo es factible de aplicar los conceptos de orbitales moleculares para explicar de una manera menos complicada las transiciones electrónicas, las cuales pueden representarse de una manera general de acuerdo al siguiente esquema: ⁽¹⁶⁾



Esquema de la energía de excitación electrónica.

σ π representan orbitales de enlace.

σ^* π^* representan orbitales de antienlace (desocupados en el estado fundamental o excitados).

n Orbitales de no enlace, se encuentran en los orbitales atómicos del oxígeno, azufre, nitrógeno y halógenos.

En general se puede decir que los compuestos con transiciones únicas de $\sigma \longrightarrow \pi^*$ absorben luz en la región cercana a 150 nm, los de transiciones $n \longrightarrow \sigma^*$ y $\pi \longrightarrow \pi^*$ (cromóforos sin conjugar) absorben cerca de 200 nm y aquellos con transiciones $n \longrightarrow \pi^*$ absorben en el U.V. de cuarzo de 200 a 400 nm. ⁽¹⁶⁾

2.3.3 PREPARACIÓN DE LA MUESTRA

Las pruebas de U.V. en los compuestos normalmente se efectúan en fase vapor o en solución y considerando estas dos posibilidades se cuenta con dos aditamentos y celdas especiales según sea el caso. Para las determinaciones en solución se considera lo siguiente:

CELIDAS.- Estas son de cuarzo porque dicho material no absorbe en U.V., varían en longitud de trayectoria desde 1 hasta 10 cm. Por lo general se usan celdas de cuarzo de 1 cm² las cuales requieren de 3 ml de solución.⁽¹⁶⁾

DISOLVENTE EMPLEADO.- Este debe tener las siguientes características: pureza específica para espectroscopía, ser transparentes a la radiación U.V. en la región donde se espera encontrar las señales del compuesto en estudio, ser inerte con respecto al soluto que se tenga como muestra problema.⁽¹⁶⁾

Los factores que intervienen en la cantidad de energía o luz absorbida por las muestras como son: estructura del compuesto en estudio, concentración de la muestra y longitud de la celda, se relacionan mediante la ecuación de Lambert-Beer:⁽¹⁶⁾

$$\text{Absorbancia} = \log \frac{I_0}{I} = Kcl$$

donde:

I_0 = Intensidad del haz de referencia

I = Intensidad del haz de la muestra

c = Concentración de la muestra

l = Longitud de la celda en cm

K = Coeficiente de absorción (constante de proporcionalidad)

El aparato de U.V. gráfica la absorbancia (A) como función de la longitud de onda máxima de la radiación incidente. Si se considera la concentración en molaridad y la longitud de la celda de 1 cm, el coeficiente de absorción K se denomina coeficiente de extinción molar y se presenta como ϵ ; si se sustituye en la ecuación de Lambert-Beer se tiene:

$$A = \epsilon cl \therefore \epsilon = \frac{A}{cl}$$

A se obtiene de la gráfica

c es la concentración molar de la muestra

L es la longitud de la celda en cm.

2.3.4 CARACTERIZACIÓN POR ESPECTROSCOPIA UV-VIS

La espectroscopia ultravioleta es un método instrumental que mide transiciones electrónicas de las moléculas en donde se encuentran involucrados pares de electrones no compartidos o electrones en los enlaces, es decir, que la absorción cambia a nivel molecular, por lo que esta técnica cubre normalmente la región de 200 a 400 nm. ($1\text{nm} = 10^{-9}\text{ m}$); es necesario tener en cuenta que las regiones UV y VIS en el espectro electromagnético son adyacentes entre si, por lo tanto, las absorciones pueden ocurrir en cualquiera de ambas regiones, dependiendo de la naturaleza de las moléculas. Los análisis cuantitativos de la absorbancia de bandas en los espectros que aparecen en estas regiones, también están basados en la Ley de Beer.

Debido a que la absorción de energía radiante se debe a diferentes fenómenos en las regiones IR y UV-VIS, esto es, por vibraciones de enlaces intermoleculares y por transiciones electrónicas en las especies absorbentes respectivamente, pueden llevarse a cabo determinaciones estructurales independientes analizando los espectros de las soluciones orgánicas obtenidos en cada uno de los métodos espectroscópicos mencionados. En este trabajo, se va llevar a cabo un análisis cuantitativo de la absorbancia de las bandas características de los complejos carboxilados en la región UV-VIS en base a los siguientes métodos.

2.3.4.1 Método de la Relación Molar

La fórmula de un complejo puede determinarse mediante el método de la proporción molar. Para que este método sea aplicable, es necesario que la especie compleja formada absorba a una longitud de onda a la cual no absorban ni L ni M, de acuerdo a la siguiente ecuación:



Método:

Se preparan soluciones en las cuales se adicionan diferentes cantidades de ligando (L), a una cantidad constante de metal (M), y se mide la absorbancia de la solución resultante, que corresponde al complejo Mx_n y se grafica la absorbancia contra la proporción molar $[L]/[M]$; la formula del complejo se calcula a partir de la proporción molar en la cual se nivela la absorbancia. Si el complejo es muy estable, la figura debe consistir en dos rectas cuya intersección corresponde a la relación molar $[L]/[M]$ del complejo; si este no es el caso, la relación molar para el complejo se encuentra extrapolando los tramos inicial y final de la curva.

2.3.4.2 Método de las Variaciones Continuas

En este método, se miden los valores de absorbancia de una serie de soluciones de diferente composición en la longitud de onda en la cual el complejo muestra su máxima absorción. La cantidad total de moles (M + X) en solución se mantiene constante, mientras que se varían las fracciones molares de los reactantes.

En este caso, el valor de absorbancia presentará un máximo correspondiente a la relación molar estequiométrica para la formación del complejo. De nuevo, la curvatura indicará el grado de disociación del complejo, por lo que en muchos casos es necesario hacer la extrapolación de los tramos inicial y final de la curva.

2.4 PROGRAMA SQUAD (STABILITY QUOTIENTS FROM ABSORBANCE DATA)

El programa SQUAD fue diseñado para calcular el mejor valor de las constantes de equilibrio de un modelo de equilibrio propuesto para emplear una aproximación no lineal de mínimos cuadrados.

El programa es completamente general en sus propósitos, tiene la capacidad de refinar las constantes de equilibrio para complejos de fórmula general

$M_m M'_1 H_j L_n L'_q$, donde $m, l, n, q \geq 0$ y si j es positivo (protones), negativo (iones hidróxido) o cero.

Por tanto, el mismo programa puede ser usado en el estudio de equilibrio ácido-base para ligandos que son ácidos débiles (o bases) $M_m L_n$; complejos de ligandos mezclados (o mezclas de metales); complejos protonados. SQUAD fue originalmente diseñado para procesar datos de absorbancia de soluciones acuosas. Actualmente permite analizar datos para varios tipos de solución debido a las modificaciones que se han realizado al programa. ⁽¹⁷⁾

2.5 DIAGRAMA DE ZONAS PREDOMINIO Y TIPO POURBAIX

La construcción de los diagramas se lleva a cabo por el **método de Especies y Equilibrios Generalizados** donde se toman: del método de Charlot, además de los algoritmos de construcción de los diagramas de zonas de predominio (DZP), las escalas de predicción de reacciones y el universo de equilibrios; del método de Ringbom se toma la definición principal de las especies y los equilibrios generalizados, y la de los coeficientes de complejación y de las constantes condicionales.

Para sistemas M-L-X con especies solubles mononucleares para M y amortiguamiento en pX.

Un sistema puede describirse por medio de los componentes M-L-X de manera tal que por medio de combinaciones químicas pueden formarse especies químicas del tipo LX_i y $ML_j X_k$; donde $i \in \{0, 1, \dots, l\}$, $j \in \{0, 1, \dots, n_k\}$, $k \in \{0, 1, \dots, n\}$. l y n representan el número de coordinación máximo que pueden tener L y M con sus respectivos ligantes. También hay que señalar que generalmente $n_k + k = n$, aunque esta restricción no es necesaria para el desarrollo que sigue a continuación.

Si se supone que el sistema se amortigua en X (de manera que su valor de pX no varíe más de 0.1) y de acuerdo a Rojas y González (1986), pueden definirse entonces las especies generalizadas L' , M' , ML' , ..., ML_n de tal manera que:

$$[L'] \equiv [L] + [LX] + \dots + [LX_j] = [L](1 + K_{LX}^X [X] + \dots + K_{LX_j}^{IX} [X]^j) \equiv [L] \alpha_{L(X)} \quad (1)$$

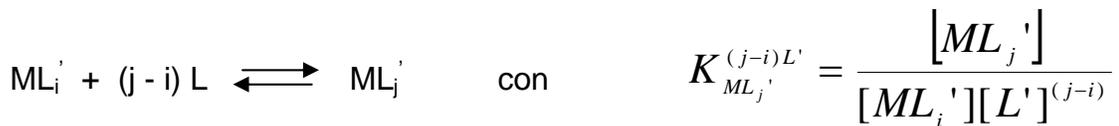
$$[ML'_j] \equiv [ML_j] + [ML_j X] + \dots + [ML_j X_{n_j}] = [ML_j](1 + K_{ML_j X}^X [X] + \dots + K_{ML_j X_{n_j}}^{IX} [X]^{n_j}) \equiv [ML_j] \alpha_{ML_j(X)}$$

donde $j \in \{0, 1, \dots, n\}$

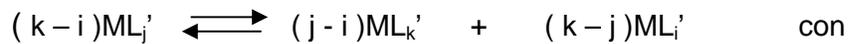
en donde $\alpha_{L(X)}$ y $\alpha_{ML_j(X)}$ son los *coeficientes de complejación* de L y de ML_j dependientes de X, respectivamente.

Cabe señalar que en la ecuación 1 se está utilizando la notación de Ringbom para las constantes de los equilibrios globales de formación. Los coeficientes de complejación definidos también en la ecuación 1 fueron propuestos también por Schwarzenbach (1957) y utilizados exhaustivamente por Ringbom (1963). También debe señalarse que la prima que aparece en las especies generalizadas recuerda que se mantiene implícita la escritura del componente amortiguado (en este caso X).

A diferencia de Ringbom, Rojas y González (1986) proponen que las especies generalizadas definidas en la ecuación 1 dan lugar no a un único equilibrio principal, sino a los **equilibrios de formación y dismutación** presentados en la ecuaciones 2 y 3.



donde $j \in \{1, 2, \dots, n\}$; $i \in \{0, 1, \dots, (j - i)\}$ (2)



$$K_{(j-i)ML'_k, (k-j)ML'_i}^{(k-i)ML'_j} = \frac{[ML'_k]^{(j-i)} [ML'_i]^{(k-j)}}{[ML'_j]^{(k-i)}} \quad (3)$$

donde $j \in \{1, 2, \dots, (n - 1)\}$; $i \in \{0, 1, \dots, (j - 1)\}$; $k \in \{(j + 1), (j + 2), \dots, n\}$

Introduciendo en las ecuaciones 2 y 3 las definiciones de los coeficientes de complejación dadas en el conjunto de ecuaciones 1, se puede demostrar que:

$$K_{ML_j'}^{(j-i)L'} = \frac{[ML_j']}{[ML_i'][L']^{(j-i)}} = K_{ML_j}^{(j-i)L} \frac{\alpha_{ML_j(X)}}{\alpha_{ML_i(X)}[\alpha_{L(X)}]^{(j-i)}}$$

y

$$K_{(j-i)ML_k',(k-j)ML_i'}^{(k-i)ML_j'} = \frac{[ML_k']^{(j-i)}[ML_i']^{(k-j)}}{[ML_j']^{(k-i)}} = K_{(j-i)ML_k,(k-j)ML_i}^{(k-i)ML_j} \frac{[\alpha_{ML_k(X)}]^{(j-i)}[\alpha_{ML_i(X)}]^{(k-j)}}{[\alpha_{ML_j(X)}]^{(k-i)}} \quad \mathbf{(4)}$$

CAPÍTULO III

DESARROLLO EXPERIMENTAL

La determinación de la metodología de este trabajo se desarrolla en dos partes: la caracterización por Espectroscopia Ultravioleta-Visible y la Voltametría cíclica.

3.1 MATERIAL Y EQUIPO

En el desarrollo de este trabajo se utilizó tanto cristalería grado A (material volumétrico) como estándar de laboratorio. Todas las pruebas se realizaron utilizando agua desionizada. Los reactivos utilizados se enlistan en la tabla 3.1, especificando marca y pureza.

Para la medición de soluciones se utilizaron pipetas automáticas Boeco de rango 0.1 a 1 y 0.5 a 5 cm³. La determinación de los pesos de las muestras se

realizó en una balanza analítica digital Scientech SA120 con una precisión de diezmilésimas después del punto decimal. En la medición del pH se ocupó un potenciómetro Meterlab PHM220, equipado con una parrilla de agitación magnética para el control de pH de las soluciones.

Tabla 3.1 Reactivos utilizados

REACTIVO	FÓRMULA	PUREZA (%)	MARCA
Sulfato férrico	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	73.4	J.T.Baker
Sulfato de Zinc	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	100	J.T.Baker
Sulfato de potasio	K_2SO_4	100	
Ácido Sulfúrico	H_2SO_4	95.98	Reasol
Hidróxido de sodio	NaOH	98	J.T.Baker
Soluciones amortiguadoras	pH 1, 4, 7, 10	Estándar	Radiometer Copenhagen

3.2 CONDICIONES EXPERIMENTALES

Las variables analizadas fueron concentración inicial de los metales en fase acuosa y pH.

Para espectroscopia ultravioleta se muestran en la tabla 3.2.

Tabla 3.2 Condiciones experimentales para espectroscopia ultravioleta

VARIABLE	NIVELES
$[\text{Fe}]_0$	$2.35 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $2.35 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $2.35 \cdot 10^{-4} \text{ M}$
$[\text{Zn}]_0$	0.02 M, 0.1 M
pH	0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5, natural

Es importante mencionar que en espectroscopia ultravioleta las pruebas preliminares con la concentración de $2.35 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ por ser una solución muy diluida no presenta las bandas características para hierro a una absorbancia

alta ni clara, por lo que no se utilizó esta concentración, en el caso de la concentración mayor ($2.35 \cdot 10^{-2}$ M) en ultravioleta no se alcanza a leer debido a que la concentración es muy alta y sale de rango de lectura, por lo que se diluyó la solución hasta obtener las mejores bandas para hierro a una concentración de $1.468 \cdot 10^{-3}$ M de hierro en solución. Debido a lo anterior las concentraciones de para hierro que se utilizaron en espectroscopia ultravioleta son: $2.35 \cdot 10^{-3}$ M y $1.468 \cdot 10^{-3}$ M.

Para la caracterización por voltametría cíclica se presentan las condiciones en la tabla 3.3.

Tabla 3.3 Condiciones experimentales para voltametría cíclica

VARIABLE	NIVELES
[Fe] ₀	$2.35 \cdot 10^{-3}$ M, $1.468 \cdot 10^{-3}$ M
[Zn] ₀	0.02 M, 0.1 M
pH	1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, natural

Para el caso de la voltametría cíclica debido a que en las soluciones diluidas se forman hombros no muy evidentes, se realizaron experimentos a una concentración más alta hierro ($2.35 \cdot 10^{-2}$ M), así como para las mezclas con ambos niveles de concentración de zinc.

Estos experimentos se realizaron para confirmar la formación de dichos hombros y así poder determinar si efectivamente se forma una especie hierro-zinc en solución.

Para la realización de cada una de las fases experimentales se toma en cuenta el diseño experimental de la figura 3.1, el cual muestra de forma sistemática la forma en que se llevo a cabo la experimentación de este trabajo.

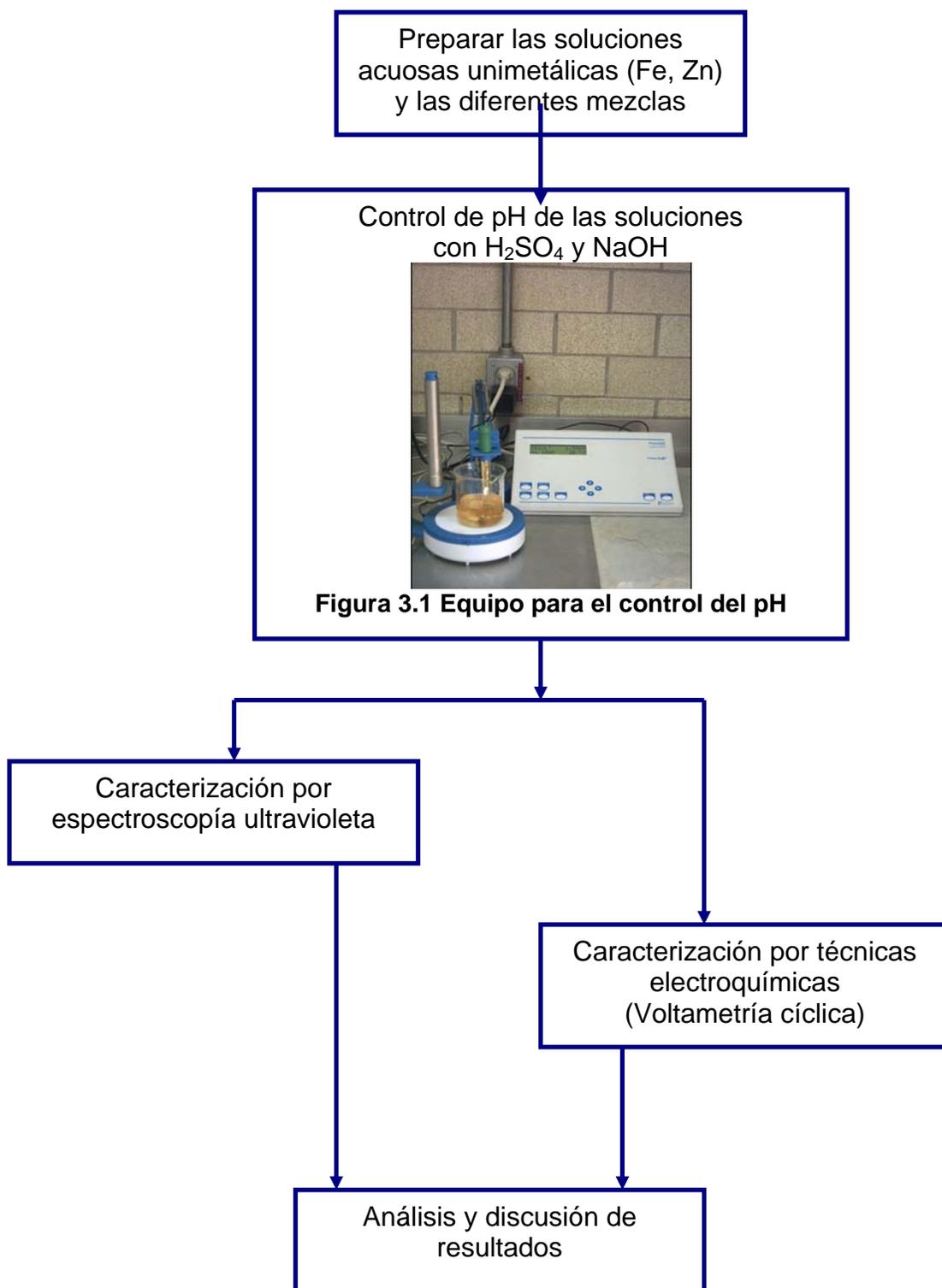


Figura 3.1 Diseño experimental

3.3 CARACTERIZACIÓN POR ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA VISIBLE

La caracterización por espectroscopia ultravioleta se realizo en un espectrofotómetro UV-500 Espectronic Unicam (figura 3.2) en celdas de cuarzo de 1 cm².



Figura 3.2 Equipo utilizado en espectrofotometría de UV-VIS

Una vez preparada las soluciones acuosas unimetálicas y las mezclas, se controlaba al pH requerido, para colocar la solución en las celdas de cuarzo, en una se colocaba el blanco que en este caso se utilizo agua mientras que en la otra se colocaba la muestra, una vez colocadas ambas celdas se corre la prueba y se colectan los datos para su análisis posterior. Para cambiar de solución se enjugaba la celda de muestra con agua lo necesario para eliminar la solución anterior.

3.4 CARACTERIZACIÓN POR VOLTAMETRÍA CÍCLICA

El electrodo de trabajo (barra de platino de 5mm) se monta sobre una barra de teflón como se muestra en la Figura 3.3. Posteriormente a la probeta se le realiza el desbaste de la superficie expuesta de platino con lijas de grado 200, 400, 600, 1000, 1500 y 2000 dándole un pulido final a espejo con alúmina de 0.3 μm (solo una vez se realizo este proceso).

Como se realiza un pretratamiento en las probetas no tiene caso pulir a espejo para pruebas posteriores (la respuesta no cambia si se pule a espejo), en las cuales solo se realiza el desbaste con lijas 1000, 1500 y 2000, para posteriormente ciclar la probeta 600 veces en una solución de H_2SO_4 0.5 M y así poder utilizarla en la soluciones problema.

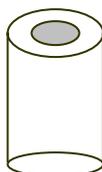


Figura 3.3 Electrodo de trabajo montado sobre teflón

La técnica de voltametría cíclica se realiza en una celda electroquímica con tres electrodos: electrodo de $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{O}$ /sulfato de potasio saturado (Electrodo de referencia), una barra de grafito (contraelectrodo), electrodo de platino (Electrodo de trabajo) como se muestra en la figura 3.4, donde la celda se conecta a un potencióstato/galvanostato para aplicar la técnica y recopilar los datos para análisis posterior como se muestra en la figura anterior.

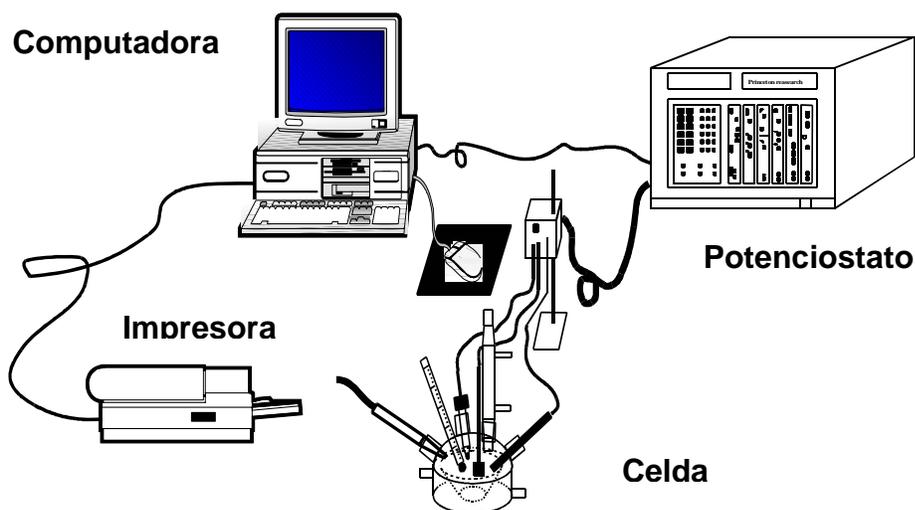


Figura 3.4 Equipo utilizado en Voltametría Cíclica

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El estudio del sistema es muy importante ya que con este se podrá tener la certeza de la especie que se esta pasando a la fase orgánica a cada una de las condiciones estudiadas.

4.1 ESTUDIO TERMODINÁMICO

El estudio del sistema Fe / Zn / SO₄ / H₂O, se inicia con la construcción de los diagramas de zonas de predominio, solubilidad y tipo pourbaix.

El conocimiento de estos diagramas es de suma importancia como estudio preliminar en la investigación de un sistema en solución, por que permite visualizar cuales son las especies químicas predominantes en está, cuando se cambian las condiciones experimentales (Gil Méndez 1997).

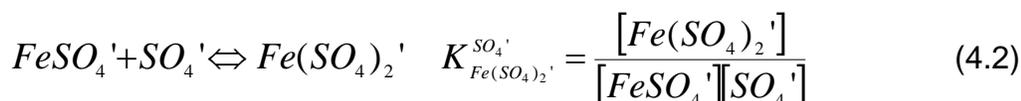
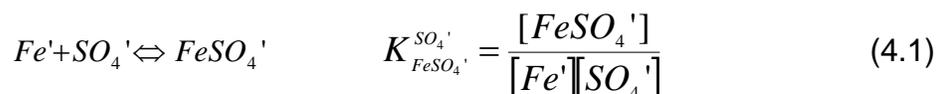
4.1.1 DIAGRAMA DE ZONAS DE PREDOMINIO

El predominio de las especies químicas susceptibles de formarse en disolución depende de varios factores, entre ellos el pH y la concentración del electrolito, por lo que, los complejos de Zn(II) y Fe(III) se determinaron por el método de Especies y Equilibrios Generalizados (descritos en el Capítulo II).

4.1.1.1 CONSTRUCCIÓN DE LOS DIAGRAMAS DE ZONA DE PREDOMINIO PARA EL SISTEMA Fe(III)-SO₄-H₂O

Los diagramas de zonas de predominio (DZP), permiten determinar la formación de todas las especies químicas, solubles e insolubles de un ión metálico en un estado de oxidación dado, que pueden predominar en un sistema. Los datos termodinámicos reportados en literatura son muy variados, por lo que se seleccionan los más aproximados a las condiciones que se van a trabajar ^(referencia), en la tabla 4.1 se presentan los datos de constantes de formación que se utilizaron para la construcción del diagrama para Fe (III) – SO₄.

Los equilibrios generalizados sucesivos obtenidos para el sistema son los siguientes:



Es importante mencionar que el desarrollo matemático se muestra en el apéndice 1.

El DZP de la figura 4.1 muestra las diferentes especies químicas de Fe (III)-SO₄, donde se puede ver la formación de diversas especies químicas solubles en función del pH y del logaritmo de la concentración del SO₄²⁻.

Se observa que a pH de 0 a 3 se tiene una zona compleja por la presencia de muchas especies que interaccionan entre sí (cabe señalar que esta zona es la de mayor importancia de este estudio ya que las concentraciones utilizadas y

la variación de pH están en este rango), mientras que a pH de 3 en adelante se presentan las diferentes especies de hidróxidos en el sistema.

Tabla 4.1 Equilibrios químicos utilizados para la construcción de DZP del sistema Fe (III) / SO₄ / H₂O.

Equilibrios	log K
$Fe^{3+} + SO_4^{2-} \Leftrightarrow FeSO_4^+$	2.23
$Fe^{3+} + HSO_4^- \Leftrightarrow FeHSO_4^{2+}$	0.78
$Fe^{3+} + SO_4^{2-} + HSO_4^- \Leftrightarrow FeH(SO_4)_2$	2.58
$Fe^{3+} + 2SO_4^{2-} \Leftrightarrow Fe(SO_4)_2^-$	0.30
$H^+ + SO_4^{2-} \Leftrightarrow HSO_4^-$	1.9
$Fe^{3+} + H_2O \Leftrightarrow Fe(OH)^{2+} + H^+$	2.2
$Fe^{3+} + 2H_2O \Leftrightarrow Fe(OH)_2^+ + 2H^+$	5.7
$Fe^{3+} + 3H_2O \Leftrightarrow Fe(OH)_3 + 3H^+$	12.0
$Fe^{3+} + 4H_2O \Leftrightarrow Fe(OH)_4^- + 4H^+$	21.6

La figura 4.2 muestra el comportamiento de solubilidad del Fe (III) en función de pH y logaritmo de la concentración de hierro, el diagrama presenta una gran zona donde el ión férrico se precipita mientras que cuando se encuentra en solución la zona es menor.

Sin embargo, para realizar un estudio más completo del sistema de hierro (III) es necesario considerar al hierro (II) que se presenta en algún momento en la solución acuosa. Por lo que los datos termodinámicos utilizados en la construcción del diagrama de solubilidad se presentan en la tabla 4.2.

El diagrama de solubilidad de Fe(II) se realizó en función de pH y la concentración como se muestra en la figura 4.3, se observa que la especie en solución posee un área mayor, además que la zona de la especie disuelta se recorre a pH más alto. Comenzando la zona de precipitación de la especie

ferrosa en la solución; donde dichos diagramas son la base para la construcción del diagrama tipo Pourbaix para sistema de hierro

Tabla 4.2 Equilibrios químicos utilizados en el estudio de solubilidad del sistema Fe (II) / SO₄ / H₂O.

Equilibrios	1. Log *β
$Fe^{2+} + H_2O \Leftrightarrow Fe(OH)^+ + H^+$	-9.3
$Fe^{2+} + 2H_2O \Leftrightarrow Fe(OH)_2 + 2H^+$	-20.5
$Fe^{2+} + 3H_2O \Leftrightarrow Fe(OH)_3^- + 3H^+$	-29.4
$Fe(OH)_2 \downarrow \Leftrightarrow Fe^{2+} + 2OH^-$	Log K _{S20} = -15.2

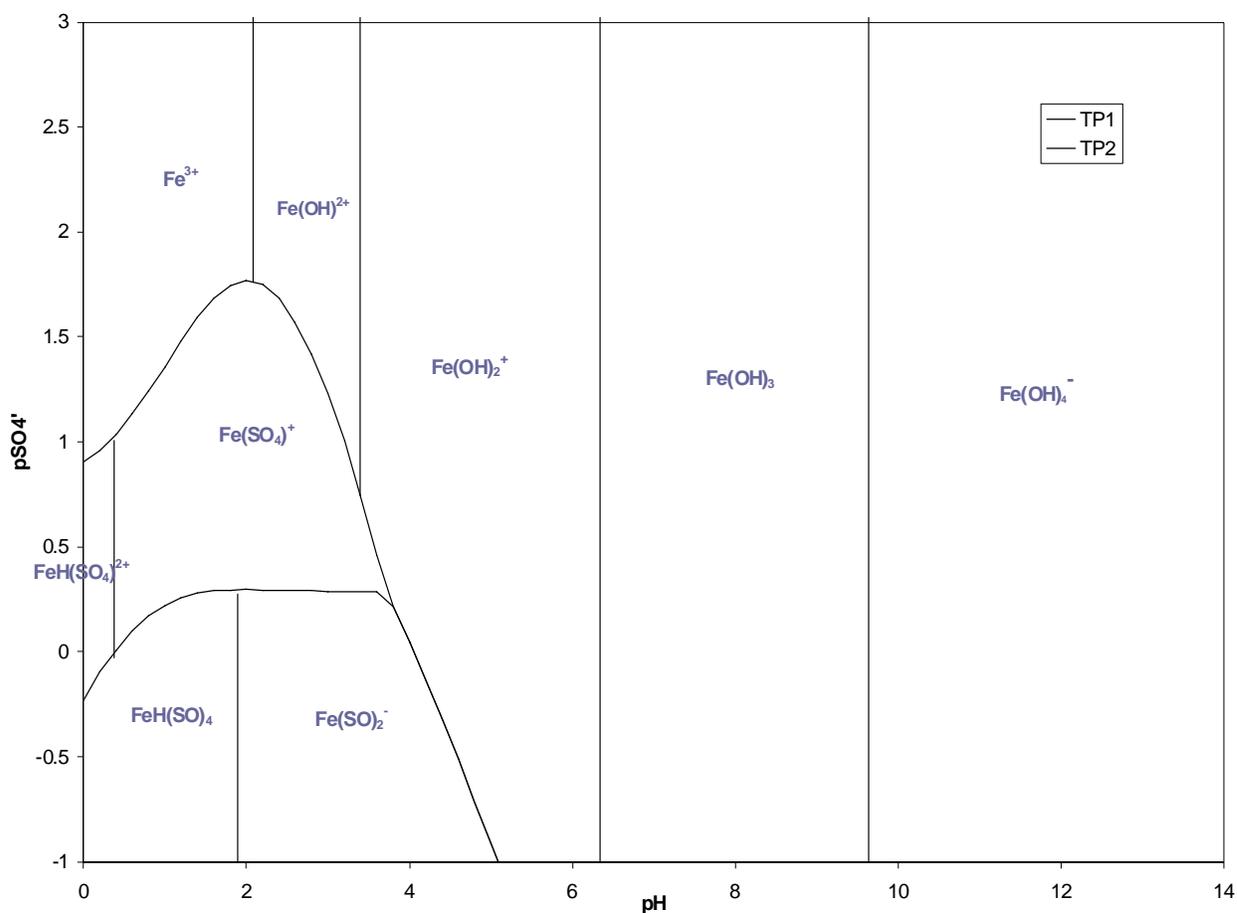


Figura 4.1 Diagrama de zonas de predominio para especies solubles de Fe (III).

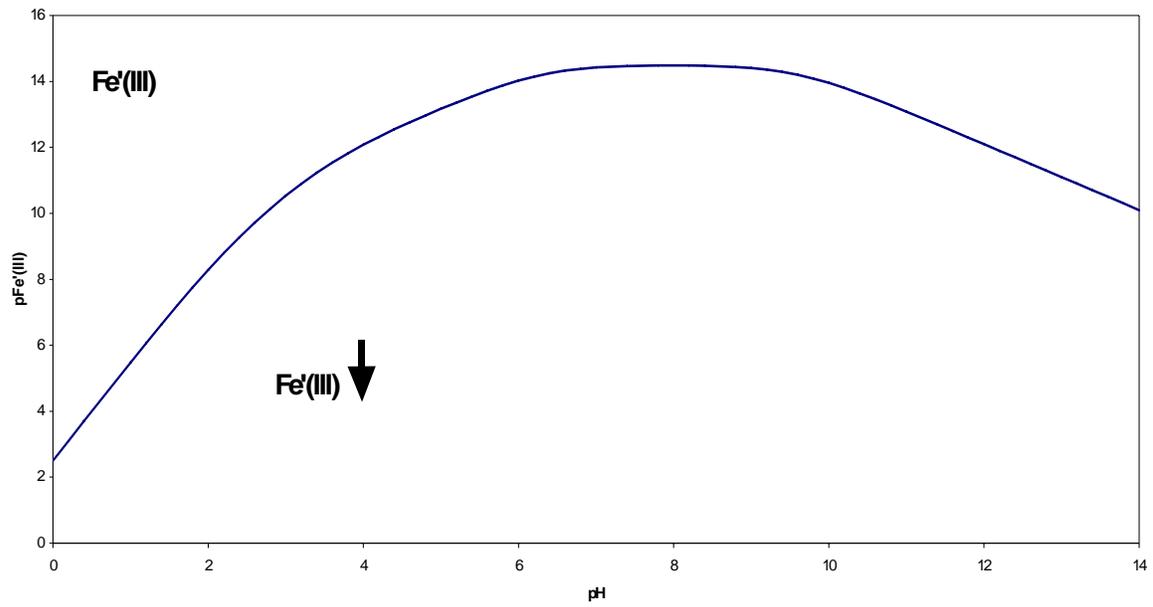


Figura 4.2 Diagrama de solubilidad de Fe(III)

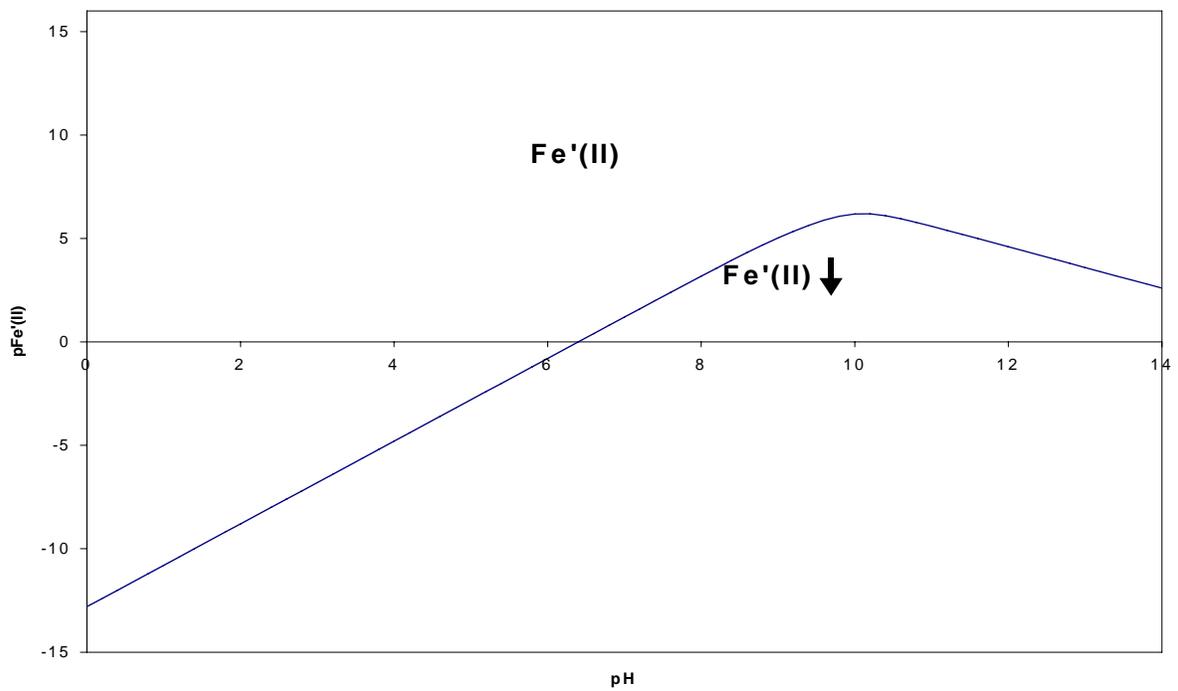


Figura 4.3 Diagrama de solubilidad de Fe (II)

El diagrama tipo Pourbaix (figura 4.4), es una representación en función del pH y del potencial, se tienen tres zonas que corresponden a cada una de las especies presentes: Fe^{2+} , Fe^{3+} , Fe^0 . A pH bajos se observa que dominan 2 especies (Fe^{2+} , Fe^0) mientras que a pH más altos se ve favorecida una sola especie (Fe^{3+}), este diagrama sirve para realizar una estimación de los potenciales de las especies presentes en solución.

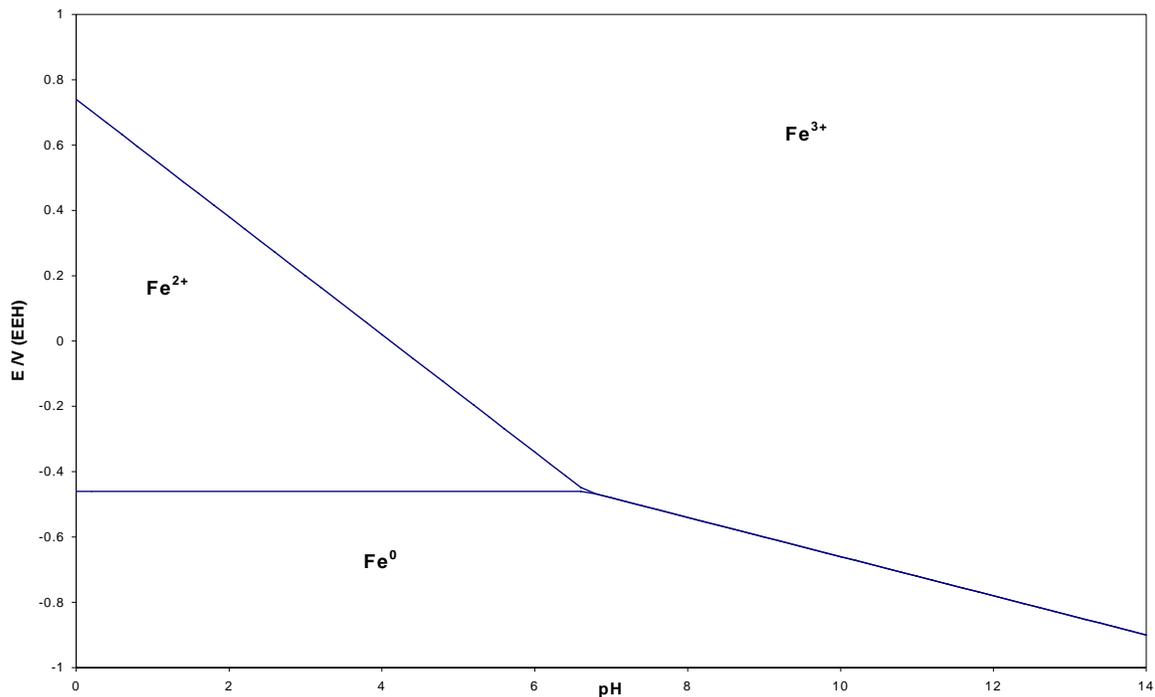


Figura 4.4 Diagrama tipo Pourbaix de hierro.

4.1.1.2 CONSTRUCCIÓN DE LOS DIAGRAMAS DE ZONA DE PREDOMINIO PARA EL SISTEMA Zn (II)- SO_4 - H_2O

En la tabla 5.3 se presentan los datos termodinámicos de las constantes de formación que se seleccionaron para la construcción de los diagramas de zinc, los cuales son los que más se aproximan a las condiciones de trabajo de la tesis ^(referencia).

Los equilibrios generalizados sucesivos en la construcción del diagrama de zonas de predominio son los siguientes (el desarrollo matemático se muestra en el apéndice 1):

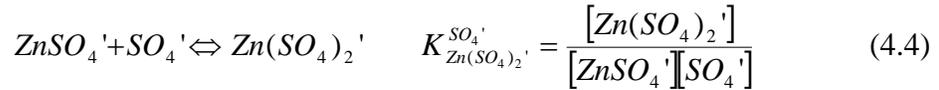
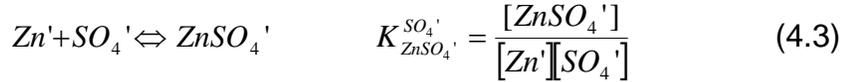


Tabla 4.3 Equilibrios químicos utilizados para la construcción de DZP del sistema Zn (II) / SO₄ / H₂O.

Equilibrios	log K
$Zn^{2+} + HSO_4^- \Leftrightarrow Zn(HSO_4)^+$	0.89
$Zn^{2+} + 2HSO_4^- \Leftrightarrow Zn(HSO_4)_2$	1.2
$Zn^{2+} + 3HSO_4^- \Leftrightarrow Zn(HSO_4)_3^-$	1.7
$Zn^{2+} + 4HSO_4^- \Leftrightarrow Zn(HSO_4)_3^{2-}$	1.7
$H^+ + SO_4^{2-} \Leftrightarrow HSO_4^-$	1.9
$Zn^{2+} + SO_4^{2-} \Leftrightarrow ZnSO_4$	2.38
$Zn^{2+} + H_2O \Leftrightarrow Zn(OH)^+ + H^+$	8.96
$Zn^{2+} + 2H_2O \Leftrightarrow Zn(OH)_2 + 2H^+$	16.9
$Zn^{2+} + 3H_2O \Leftrightarrow Zn(OH)_3^- + 3H^+$	28.4
$Zn^{2+} + 4H_2O \Leftrightarrow Zn(OH)_4^{2-} + 4H^+$	41.2

El diagrama de zonas de predominio de especies químicas de Zn (II) se presenta en la figura 4.5, en función de pH y logaritmo de la concentración del SO₄²⁻.

La figura 4.6 muestra el diagrama de solubilidad para el zinc (II) en función del pH y el log de la concentración de sulfato.

La figura 4.7 muestra el diagrama de tipo Pourbaix para el zinc (II) en función del pH y potencial.

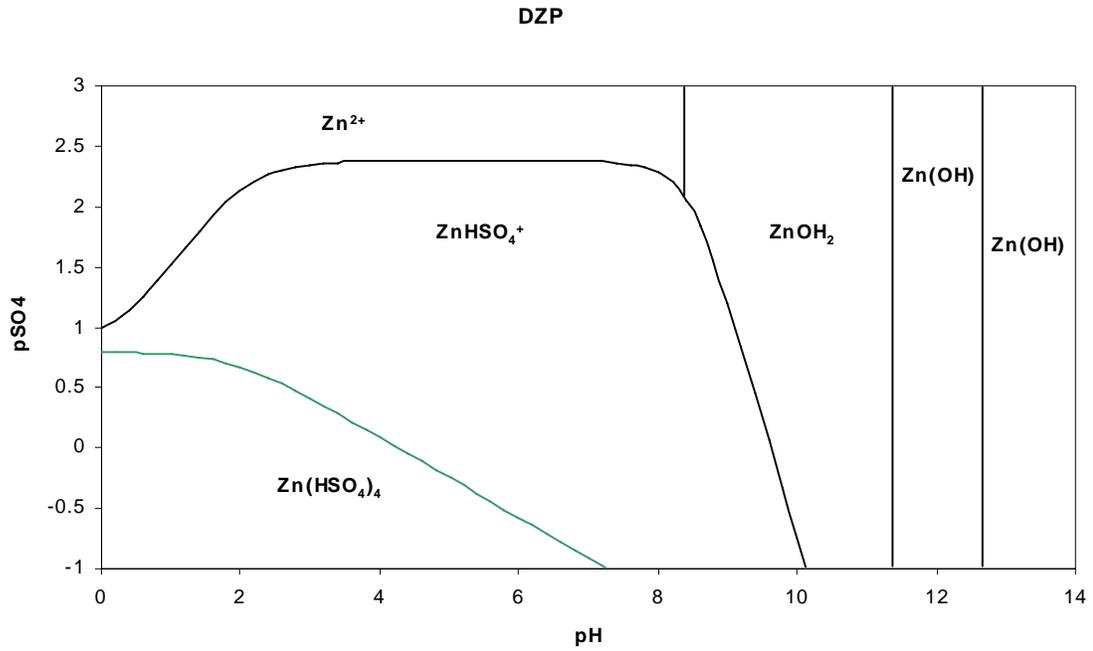


Figura 4.5 Diagrama de zonas de predominio para especies solubles de Zn (II)

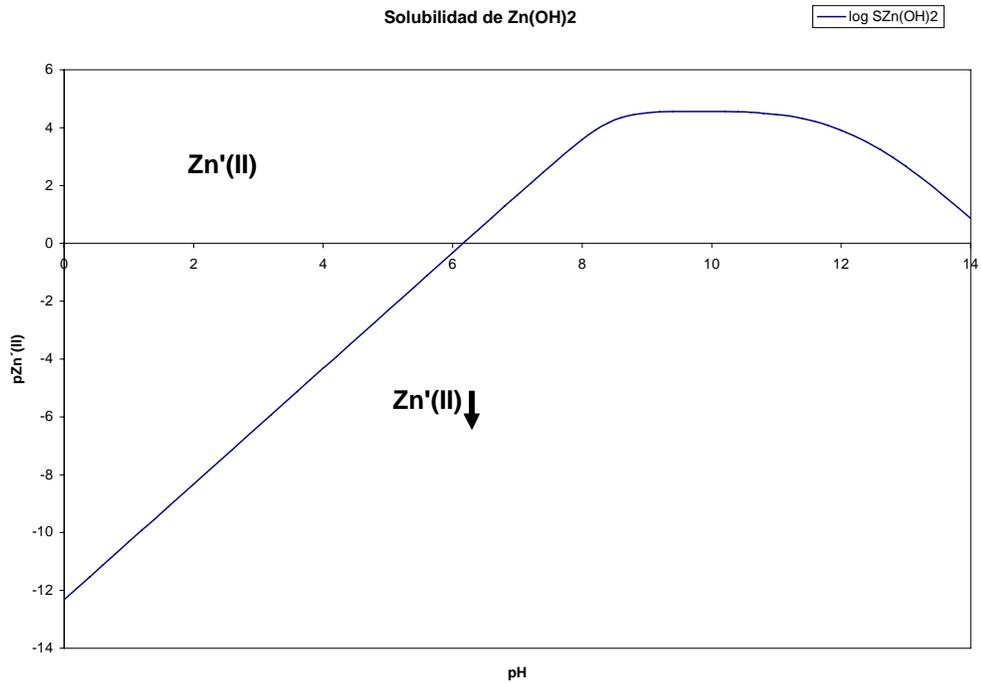


Figura 4.6 Diagrama de solubilidad de Zn (II)

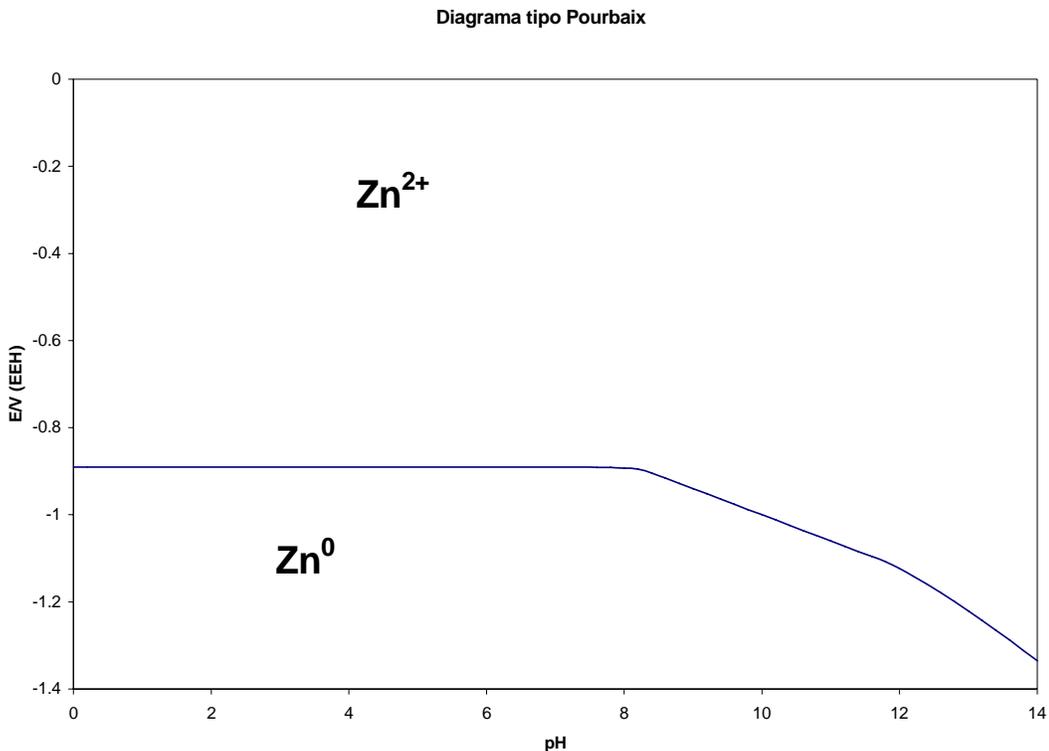


Figura 4.7 Diagrama tipo Pourbaix de Zn (II).

4.1 CARACTERIZACIÓN POR ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA

La caracterización por espectroscopia ultravioleta-visible permite la determinación de la esfera de coordinación de soluciones unimetalicas y mezclas de ambos metales, por lo que se llevo a cabo la espectroscopia ultravioleta de soluciones acuosas sulfatadas unimetalicas de hierro y zinc así como la mezcla de ambos metales, para observar las diferentes especies existentes, **determinando** la relación ligando / metal del complejo o complejos formados, que completará el estudio termodinámico de las especies.

En la figura 4.8 se tiene la respuesta del hierro en ultravioleta a una concentración de $2.35 \cdot 10^{-3}$ M, en función de longitud de onda y absorbancia. Se ve que se presentan dos picos (**anexar longitudes de onda de los picos**) característicos en todos los casos cuando se va variando el pH, las absorbancias mayores se encuentran a pH bajos (0.5 a 2.0) donde se comportan de la misma manera, se observa una disminución en absorbancia cuando se tiene un pH de 2.5 y 2.73 en donde este ultimo corresponde al pH

natural de la solución, se puede ver que el comportamiento entre pHs muy cercanos es muy similar, mientras que al aumentar el pH a 3 y 3.5 se observa que los picos característicos desaparecen debido a que al agrega sosa en el control de pH a las soluciones de hierro estas tiene una ligera precipitación por lo que en ultravioleta ya no son posibles de medir pero que en nuestro caso no afecta mucho puesto que nos interesan los pH entre 1 y 3 no afecta. En los pHs de 2.5 y 2.73 al variar muy poco el comportamiento de las curvas se espera que la especie presente no cambie, aunque hay que considerar que de acuerdo a los diagramas están en una zona donde se tienen diferentes especies interactuando. Pero por la presencia de dos picos nos indicaría que se tienen dos especies diferentes.

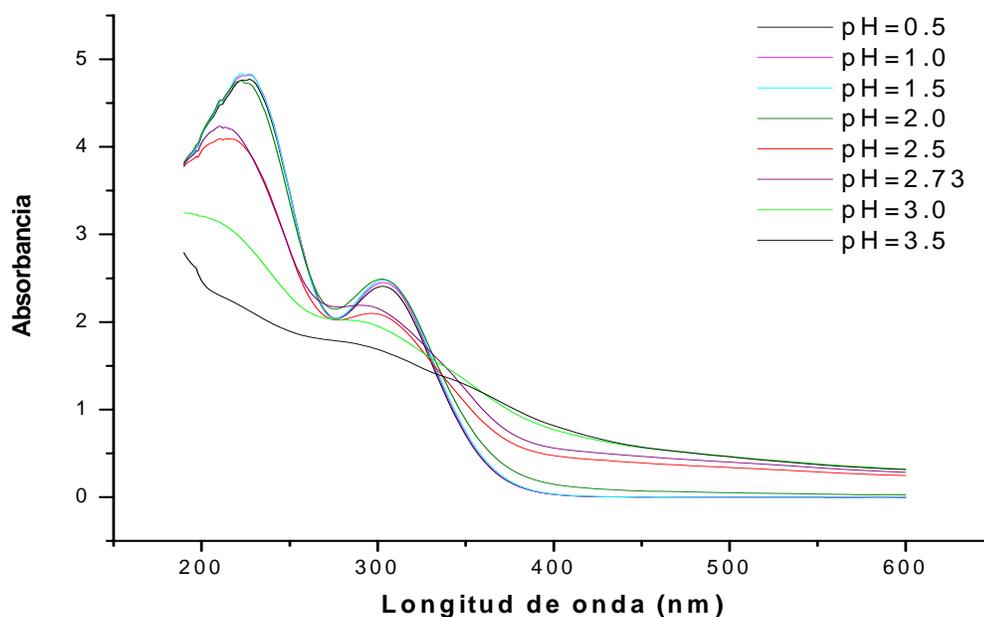


Figura 4.8 Espectros de ultravioleta de $[\text{Fe}] = 2.35 \times 10^{-3} \text{ M}$

Al bajar la concentración de hierro a $1.468 \times 10^{-3} \text{ M}$ y graficar en función de longitud de onda y absorbancia se observan los dos mismos picos a menor absorbancia que en la concentración más alta; tenemos que a pHs entre 0.5 y 2.0 no se tiene un incremento progresivo sino están saltándose unos a otros, sin que estos saltos sean muy grandes, al aumentar el pH a 2.5 y 2.84 se tiene que el comportamiento es muy similar hasta el primer pico (λ) mientras que en

el segundo pico se separan más favoreciéndose la de 2.84 de pH. Al aumentar el pH por deforman lo cual da indicios de que s tiene muy rodeado al metal por sulfatos o aguas.

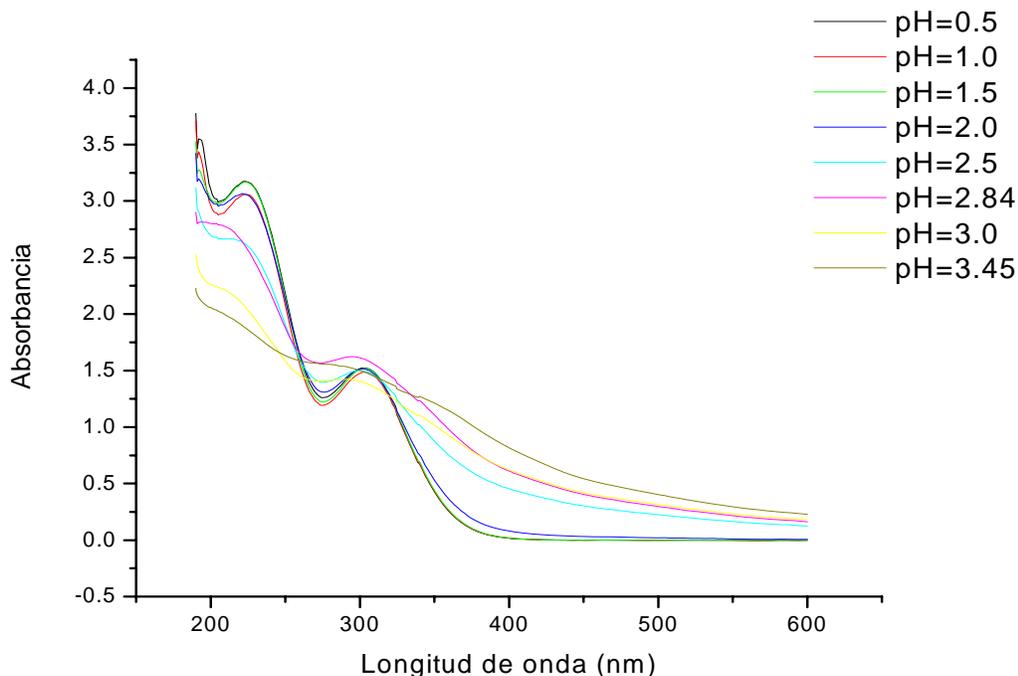


Figura 4.9 Espectros de ultravioleta de $[Fe] = 1.468 \cdot 10^{-3} M$

En la figura 4.10 se muestra el comportamiento zinc 0.02 M en función de la longitud de onda y la absorbancia, en el caso del zinc solo se presenta un pico al comienzo del barrido el cual se va incrementando o disminuyendo según el pH de la solución. En este caso para observar si la contribución en la formación del pico a 190 se debe solo al metal se realizaron pruebas con sulfato de potasio y de sodio obteniendo la misma respuesta de un solo pico pero con contribuciones de absorbancia mínimas, **por lo que se tiene que las contribuciones o los cambios en el comportamiento del metal se atribuyen a este y no a los sulfatos.** Al aumentar la concentración del zinc a 0.1 M como se muestra en la figura 4.11 en función de longitud de onda y absorbancia se tiene el mismo comportamiento solo que se incrementa la absorbancia solo un poco de 1.7 a 1.9 en los niveles más bajos de pH, mientras que al ir aumentando el pH se van pareciendo más en la absorbancia.

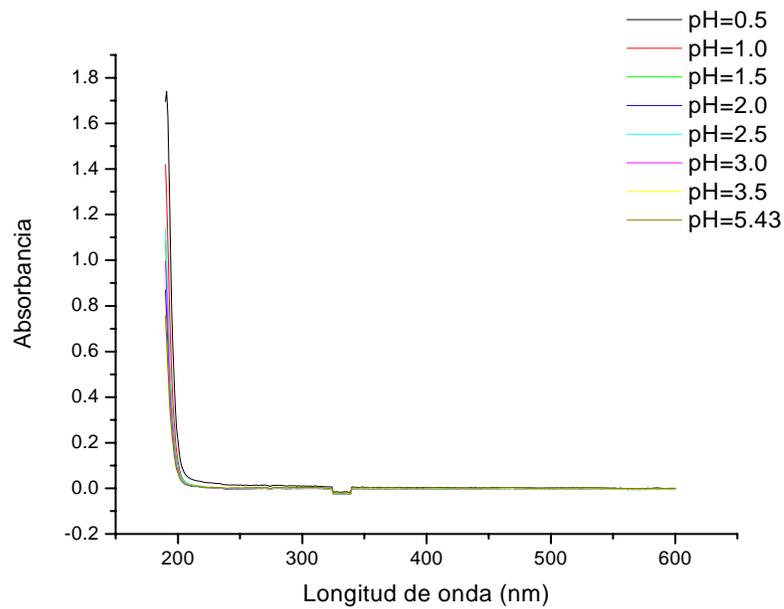


Figura 4.10 Espectros de ultravioleta de $[Zn] = 0.02 \text{ M}$

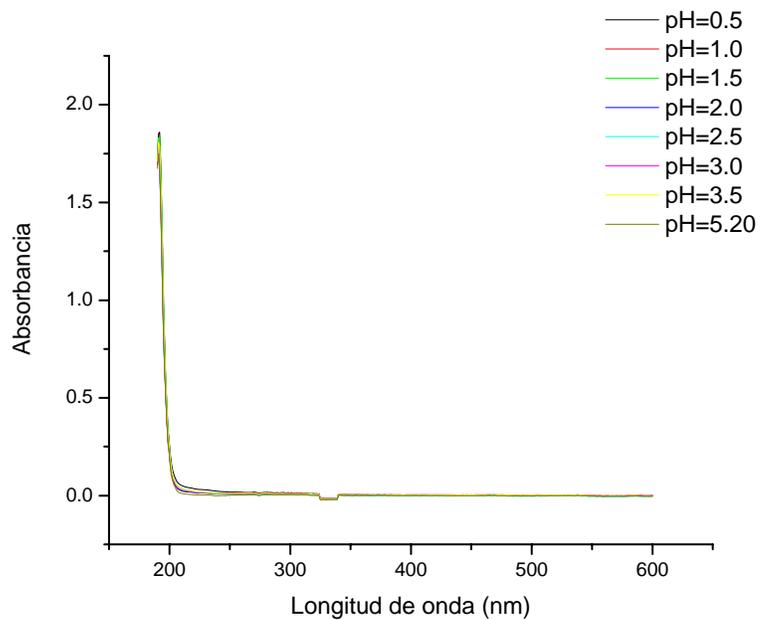


Figura 4.11 Espectros de ultravioleta de $[Zn] = 0.1 \text{ M}$

Para seguir con el estudio de las soluciones es necesario mezclar ambos metales y determinar las especies presentes en solución.

La figura 4.12 muestra la mezcla de $[Fe]=2.35 \cdot 10^{-3}$ M y $[Zn]=0.1$ M en función de la longitud de onda y la absorbancia. El comportamiento de las curvas se debe a la variación del pH el cual se está variando, puede verse que se muestran dos bandas en este caso uno a 207 y otro a 307. Entre un pH de 0.5 y 1.5 se observa un incremento de absorbancia en la primera banda a medida que se aumenta el pH mientras que en la segunda banda no existe cambio, al pasar a pH de 2 a 2.5 se observa una disminución en la absorbancia de ambas bandas, se esperaría que al seguir aumentando el pH siguiera disminuyendo el valor de la absorbancia sin embargo el pH de 3.07 presenta las dos bandas bien formadas mientras que la de pH = 3.0 no presenta los picos tan bien formados, es decir, que existe una diferencia marcada entre ambas curvas; lo cual nos indica que a concentraciones mayores el sistema no se comporta idealmente. A pH mayores a 3.5 la curva se deforma totalmente debido a la precipitación en solución que existe al agregarle sosa.

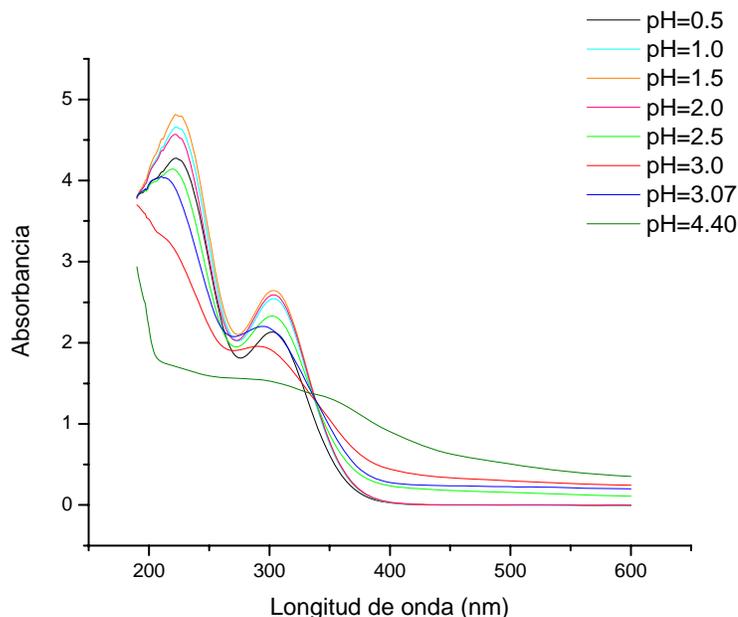


Figura 4.12 Espectros de ultravioleta de $[Fe] = 2.35 \cdot 10^{-3}$ $[Zn] = 0.1$ M

La figura 4.13 presenta los espectros obtenidos al disminuir la concentración de zinc a 0.02 M. Se presenta en función de la longitud de onda y la absorbancia se tiene que a pH entre 0.5 y 2.0 se observa un orden progresivo

al ir aumentando el pH ya que la absorbancia va creciendo en ambas bandas, al aumentar el pH a 2.5 o más se tiene una disminución en la absorbancia, se tiene que entre un pH de 2.94 y 3.0 no hay mucha diferencia en cuanto a valor numérico sin embargo en el comportamiento de las curvas es muy notorio un cambio lo cual indica un comportamiento no ideal de la solución o lo que indica que se estaría en una interfase de especies. Se observa una deformación de las bandas al aumentar el pH a más de 3 debido a la precipitación en solución del hierro.

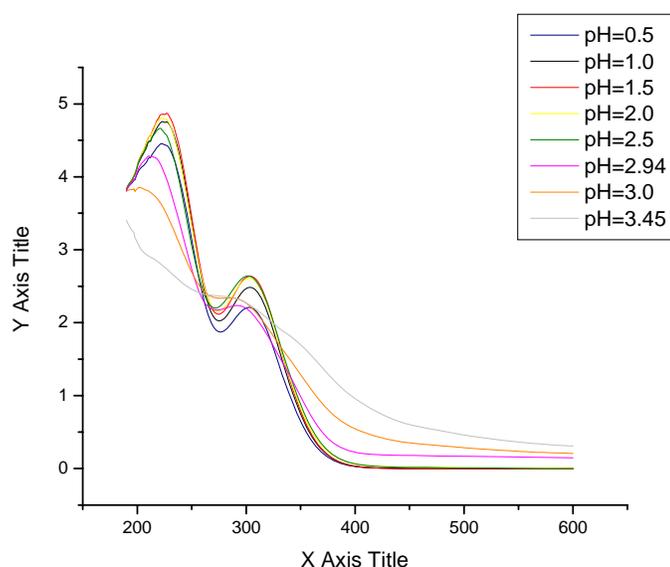


Figura 4.13 Espectros de ultravioleta de $[Fe] = 2.35 \cdot 10^{-3}$ $[Zn] = 0.02$ M

La figura 4.14 nos presenta la mezcla de metales y se puede ver que tienen tres picos a bandas diferentes, se tienen las bandas que aparecen en el hierro solo con un corrimiento de ellas hacia la derecha. En función de pH se tiene que en el intervalo de 0.5 a 2.0 se mantiene un incremento en absorbancia y que al aumentar el pH a 2.5 en adelante existe una disminución y deformación en las bandas debido a la precipitación de la solución. Se observa que en el caso de estas concentraciones la diferencia de pHs de 3.0 a 3.21 es mucho mayor en cuanto a valor numérico pero los espectros son casi iguales lo cual indicaría que el comportamiento del sistema a estas concentraciones es más ideal.

La figura 4.15 presenta el mismo comportamiento en los niveles de pH más bajo (0.5-2.0), existiendo un decremento en absorbancia al subir el pH a 2.5, y si se sigue aumentando el pH se encuentra que a pH de 3.0 y 3.21 los espectros son casi iguales lo cual indica la idealidad del sistema, también se observa que al aumentar el pH desaparecen los picos (principalmente el primer pico).

De lo anterior se puede concluir que se tiene al menos dos especies presentes en soluciones unimetálicas en el caso del hierro mientras que para el zinc solo aparece una banda lo que indica una especie. Se tiene que al realizar las mezclas a concentraciones mayores se tiene las mismas bandas para hierro pero corridas un poco a la derecha.

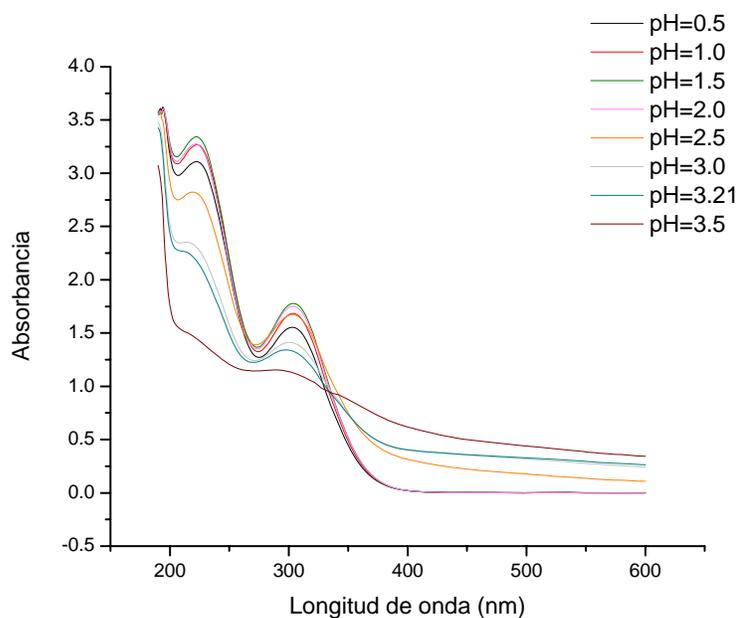


Figura 4.14 Espectros de ultravioleta de $[Fe] = 1.468 \cdot 10^{-3}$ $[Zn] = 0.1$ M

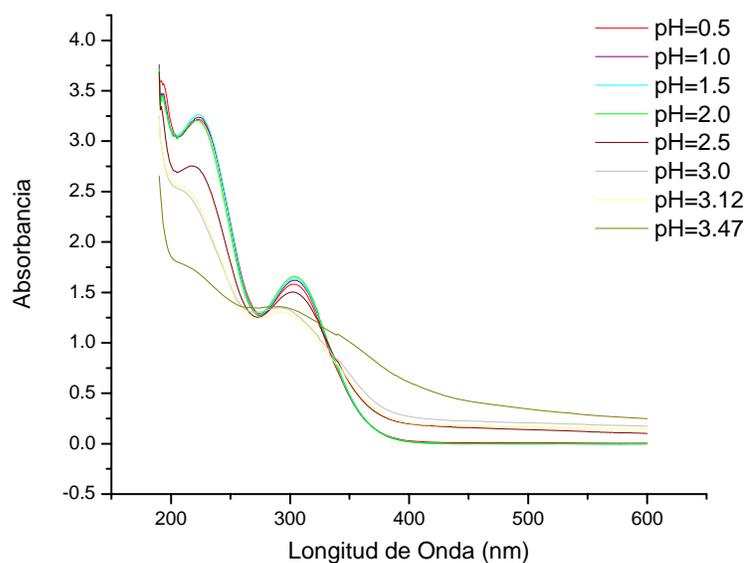


Figura 4.15 Espectros de ultravioleta de $[Fe] = 1.468 \cdot 10^{-3}$ $[Zn] = 0.02$ M

Para determinar la especie presente del sistema se aplica el método de Relaciones Molares (descrito en el capítulo II) el cual determina la relación ligando / metal del sistema, mediante el cual se puede obtener la esfera de coordinación de los metales para así asegurar la especie que se tiene presente a cada condición de pH. Este método se realizó para hierro y zinc obteniéndose los siguientes resultados.

Se realizó un barrido a tres diferentes concentraciones de zinc 0.02, 0.1 y 0.2 M para observar las tendencias de las curvas en función de la relación ligando/metal (**L/M**) y la absorbancia, como se muestra en la figura 4.16. La curva para la concentración de 0.2 M de zinc se observa que a medida que empieza a incrementarse el valor de la relación L/M la absorbancia disminuye aunque esta disminución no es muy notoria y podría considerarse que es una recta; en el caso de la concentración de 0.1 M el comportamiento es de una recta al aumentar la relación L/M **por lo que no tiene caso aumentar la relación L/M para realizar un estudio completo** de estas concentraciones; para la concentración de 0.02 M se observa que a medida que la relación L/M aumenta la absorbancia también obteniendo una curva, por lo que se decide

estudiar esta concentración de zinc a relaciones ligando/metal mayores para obtener una curva completa y aplicar el método para tener la relación (L/M).

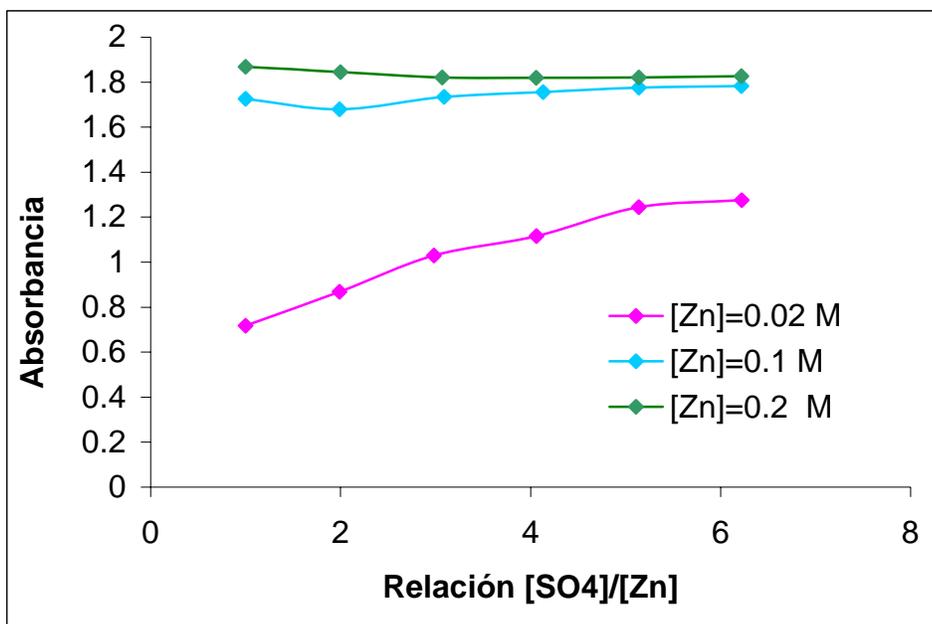


Figura 4.16 Relación ligando metal a diferentes concentraciones de zinc

La obtención de la curva completa de zinc 0.02 M se realizó con ácido sulfúrico notando que el cambio de pH es muy agresivo, en la figura 4.17 se observan varias fluctuaciones en la curva obtenida a medida que se incrementa la relación L/M; y no se sabía si estas se podían atribuir a la existencia de varios complejos o al cambio tan agresivo del pH debido al ácido. Por lo que se realizó nuevamente la curva con una sal que no reaccionara con el sistema y que no absorbiera en el ultravioleta, se utilizó sulfato de potasio no existiendo un cambio significativo en el pH de solución, observando que a medida que se aumentaba la relación ligando/metal la absorbancia se iba incrementando hasta llegar a ser casi constante a un valor de absorbancia aproximadamente de dos como se muestra en la figura 4.17.

A la curva obtenida con sulfato de potasio se le aplicó el método de las relaciones molares obteniendo una relación $L/M = 3$, lo que indica que se tienen 3 iones de SO_4^- por uno de metal (Zn^{2+}).

En el caso del hierro se realizó la determinación de la relación ligando/metal para dos concentraciones $2.35 \cdot 10^{-3}$ M y $1.468 \cdot 10^{-3}$ M respectivamente.

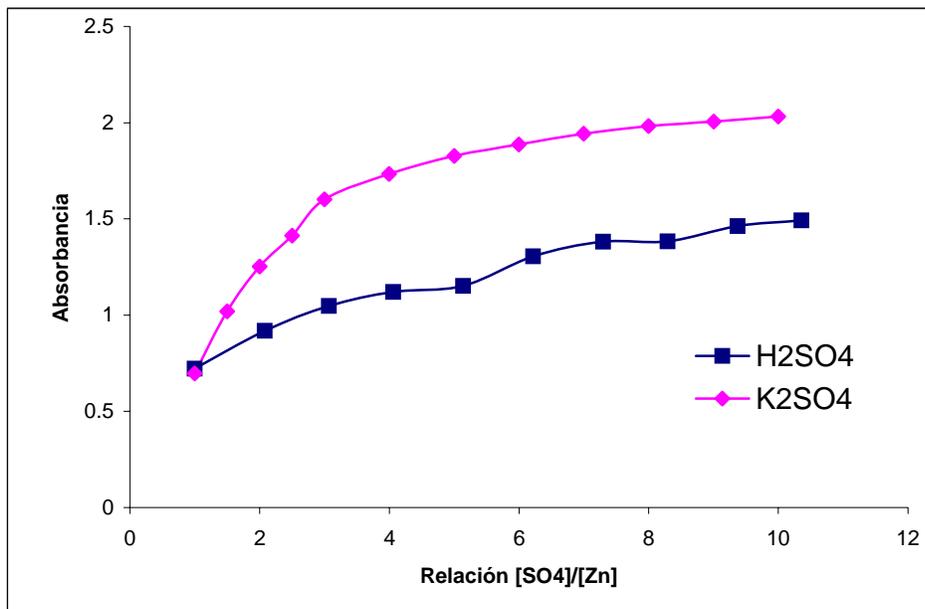


Figura 4.17 Comportamiento de la concentración de zinc 0.02 M manejo con ácido y con sulfato de potasio

A una concentración de $2.35 \cdot 10^{-3}$ M se obtuvieron curvas con ácido sulfúrico y con sulfato de potasio como se muestra en la figura 4.18 observándose que con ácido en el caso del hierro el cambio de pH nos es tan grande como con el zinc, y da una curva a la cual se le puede realizar el método de las relaciones molares, sin embargo con el sulfato de potasio se obtiene una aproximación a una recta por lo que no se le puede realizar el método de las relaciones molares, este comportamiento es solo para la primer banda. Para la segunda banda se aprecia que existen fluctuaciones mínimas al utilizar sulfato de potasio las cuales si aproximáramos a una recta no se tendría ninguna dificultad. También se ve que en cuanto a valor de absorbancia no cambian mucho en la segunda banda y mientras en algunas zonas la curva con ácido esta arriba la del sulfato de potasio esta abajo y viceversa lo cual puede indicar un cambio de especie o que se forma alguna otra especie no estable en solución y por esto son las fluctuaciones.

La influencia antes mencionada se presenta en la figura 4.19 la cual en el caso del ácido se observa como disminuye la absorbancia cuando la relación ligando/metal aumenta, sin embargo en el caso donde se utiliza sulfato de potasio se mantiene casi constante el pH al aumentar la relación ligando/metal.

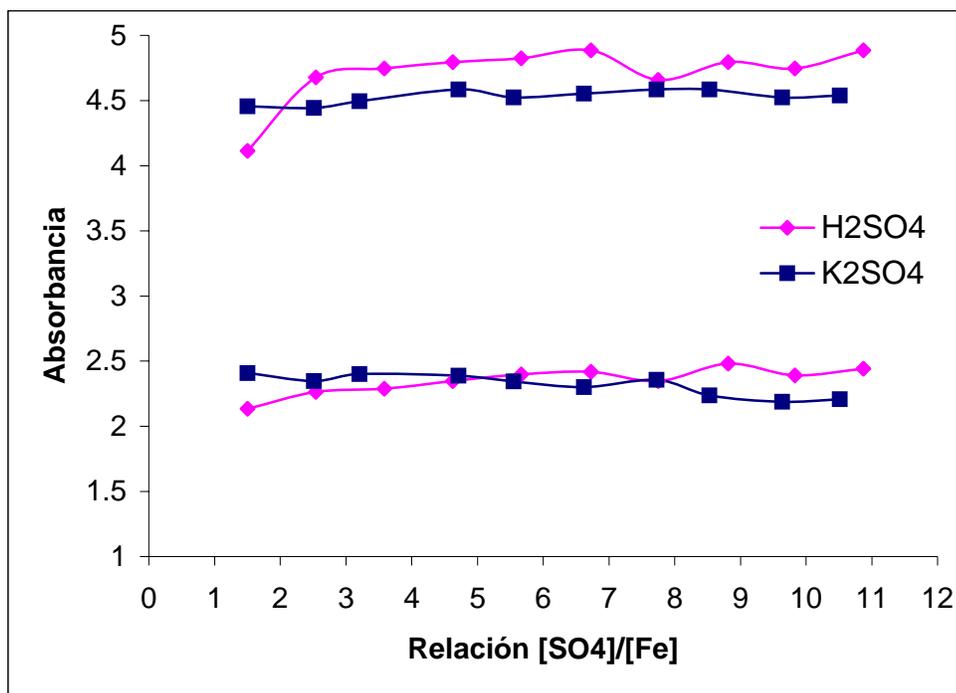


Figura 4.18 Fe $2.35 \cdot 10^{-3}$ M con sulfato y con ácido

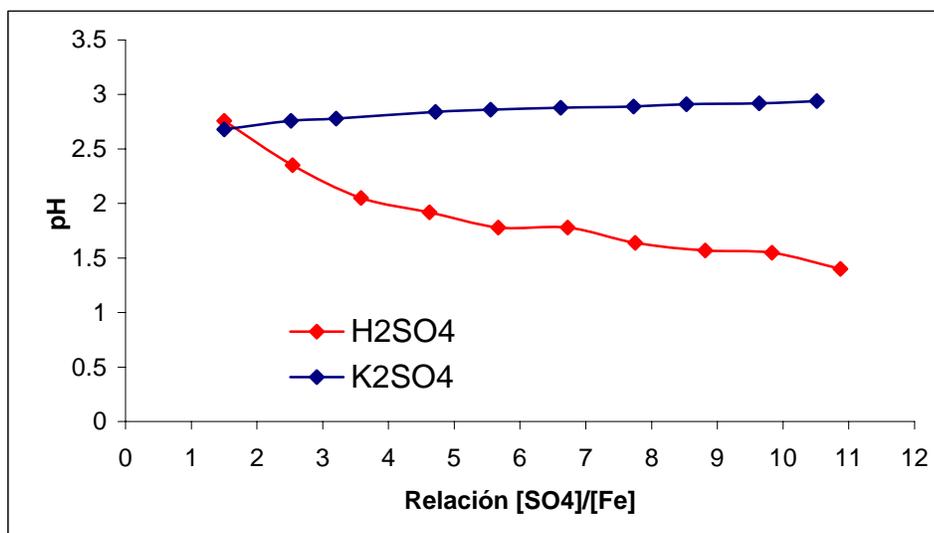


Figura 4.19 Fe $2.35 \cdot 10^{-3}$ M con sulfato y con ácido

En la figura 4.20 se muestra el estudio de relaciones molares a una concentración de $1.468 \cdot 10^{-3}$ M la gráfica muestra las curvas obtenidas con ácido y con sulfato en función de la relación ligando metal y la absorbancia. Se presentan tres curvas para ácido y sulfato respectivamente por que corresponden a las tres diferentes bandas obtenidas en el espectro donde comienza en 190, donde se forma el primer pico a 229 y donde se forma el segundo pico a 307. Se observa que las dos primeras bandas al ser graficadas tienen el mismo comportamiento mientras que en la tercera no se observa un comportamiento similar a las anteriores presentando casi una línea recta. Por lo que las curvas obtenidas con ácido presentan el comportamiento adecuado para realizar el método de las relaciones molares obteniendo una relación $L/M=2.5$.

En la figura 4.20 también se muestran las curvas obtenidas con sulfato de potasio a bandas en 190, 219 y 303 respectivamente indicando que existe un corrimiento a la izquierda con respecto a las obtenidas con el ácido. Se puede ver que no sigue una tendencia estable ya que existen zonas en donde fluctúan los valores de absorbancia, también se ve que existe una mayor separación entre la 1er banda y la segunda lo que no es muy notorio en las curvas del ácido, en el caso de la segunda banda se observa que queda por debajo de la del ácido teniendo valores de absorbancia menores, se ve que en las relaciones ligando / metal menores de 1.5 hasta 4.5 se tiene un decremento en el valor de la absorbancia mientras que a partir de 5.5 hasta 10.5 se mantiene una línea recta lo que indica que no existe mucho cambio en absorbancia y por consiguiente en especie.

La influencia del pH se presenta en la figura 4.21 en función de la relación ligando / metal y el pH, se observa que para las curvas con ácido el pH a medida que se aumenta la relación ligando / metal disminuye, mientras que las obtenidas con el sulfato de potasio se mantienen sin una gran variación en el pH por lo que mantiene una línea recta a medida que la relación L/M aumenta.

Es importante mencionar que en el estudio de hierro el trabajar con ácido sulfúrico para aumentar la cantidad de sulfatos presentes en la solución no provoca un cambio marcado en el pH de la solución por lo que el pH es una variable muy importante en este estudio. Al trabajar con sulfato de potasio el pH se mantiene casi igual por lo que no se obtiene el mismo comportamiento como con hierro.

De aquí que se compruebe nuevamente que mientras el pH sea más bajo las especies presentes son más debido a que en el diagrama se encuentran en la zona más compleja y al trabajar con sulfato de potasio los pHs son más alto lo cual nos acerca de menos especies alejándose de la zona compleja y por otro lado se va acercando a los diferentes hidróxidos de hierro.

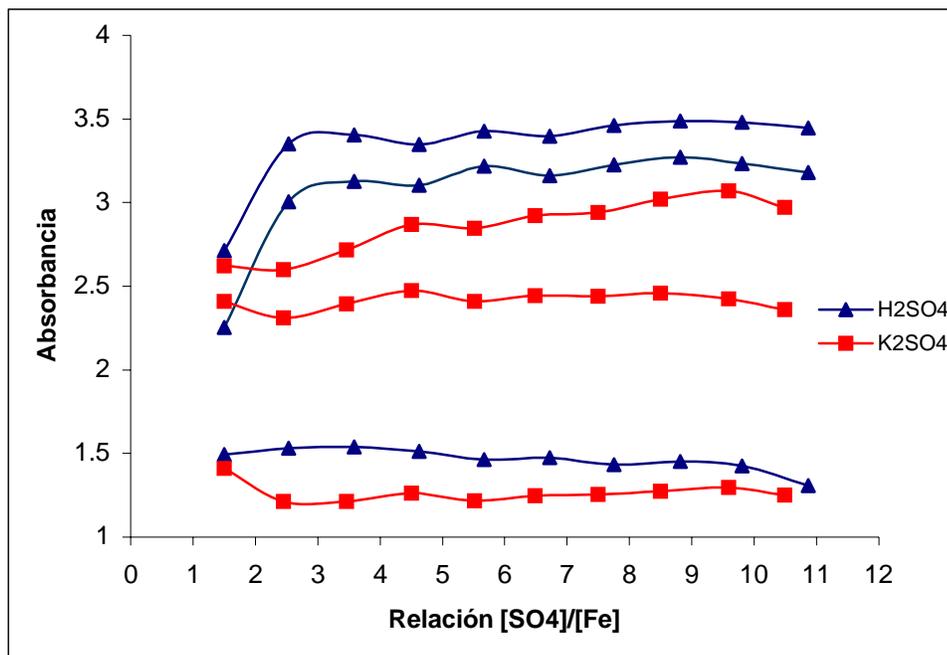


Figura 4.20 Fe $1.468 \cdot 10^{-3}$ M con sulfato y con ácido

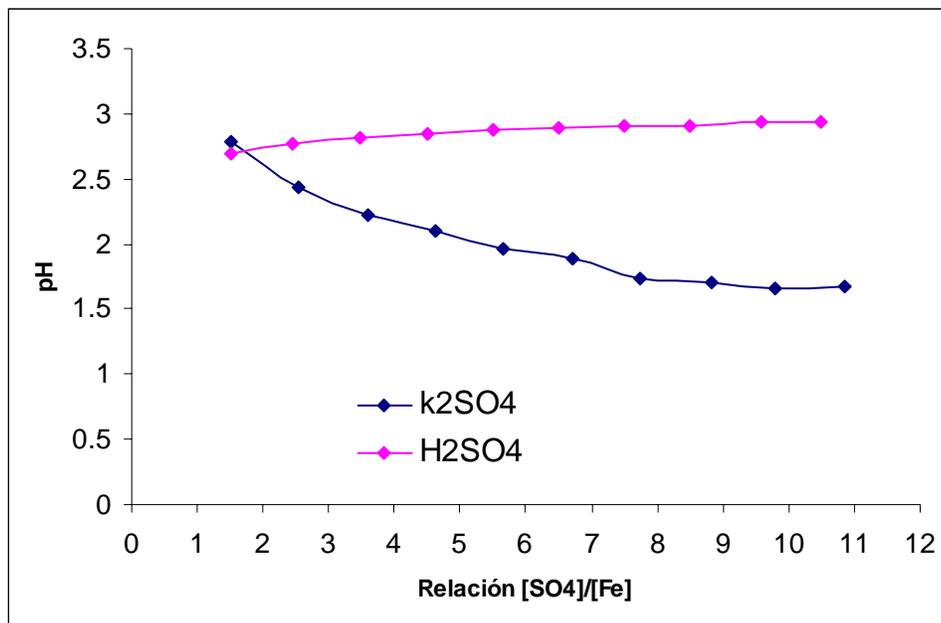


Figura 4.21 Fe 1.468*10-3 M con sulfato y con ácido

4.3 CARACTERIZACIÓN POR VOLTAMETRÍA CÍCLICA

El estudio por voltametría cíclica de las soluciones unimetalicas y las mezclas es una caracterización con la cual se completa los estudios anteriores para así determinar con mayor evidencia las especies presentes.

Para realizar este estudio al electrodo de trabajo (platino) se le realiza un pretratamiento, este consiste en sumergirlo en una solución de H₂SO₄ 0.5 M ciclándolo 600 veces para obtener la respuesta típica del platino como se muestra en la figura 4.22. El voltamperograma presentado muestra tres picos del lado catódico y dos del lado anódico. El número de los ciclos fue determinado hasta que se obtuvo una formación clara de los picos de reducción y oxidación ya que estos indican que la superficie del platino se encuentra activada y que es homogénea para poder atribuir cualquier cambio a las variables.

Para poder comenzar con el trabajo de las soluciones de estudio se realizaron pruebas de reproducibilidad con el ácido sulfúrico, para observar si el E a circuito abierto es el mismo cada vez que se pule la probeta, esto es importante debido a que los cambios deben ser tribuidos a las variables.

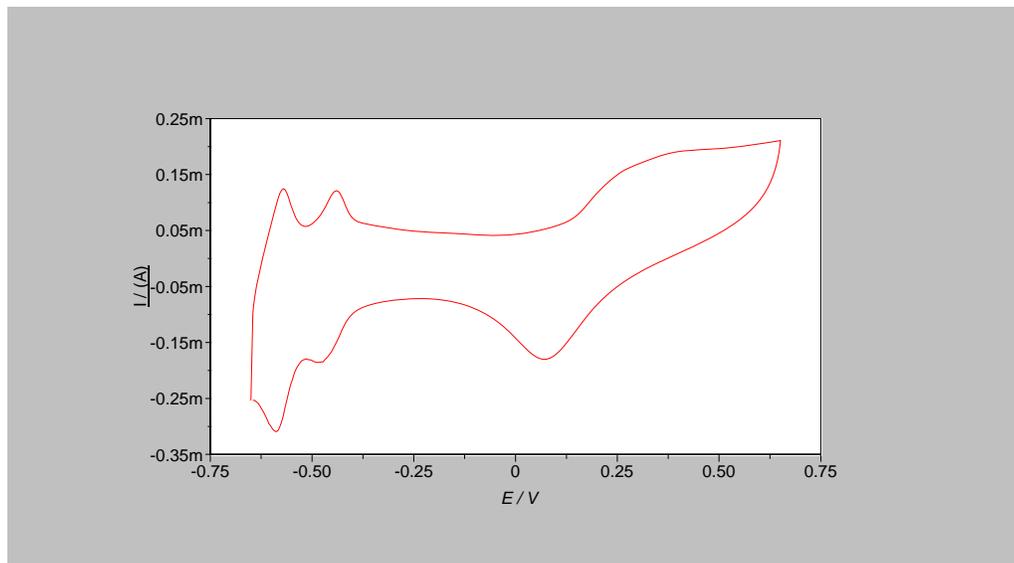
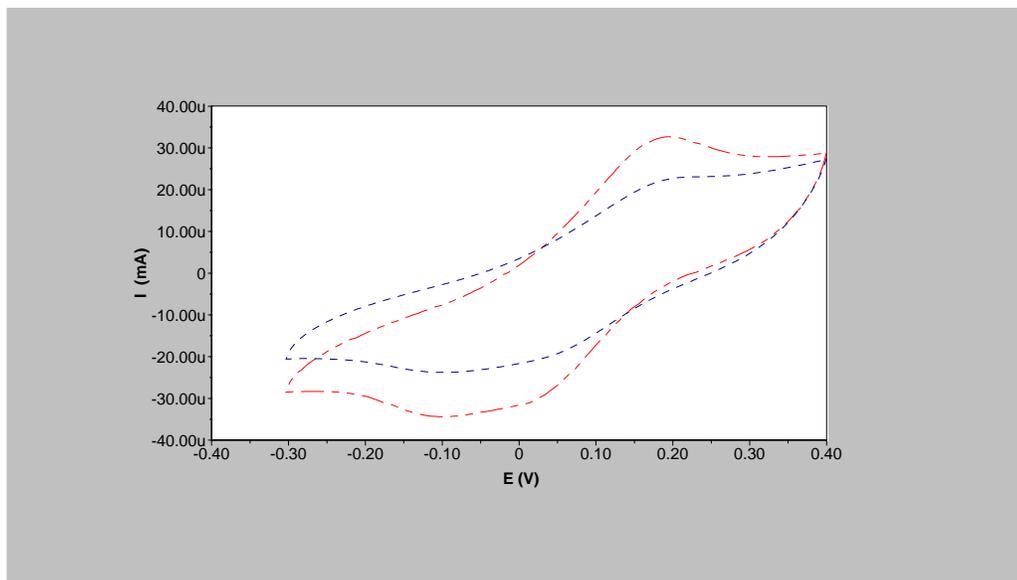
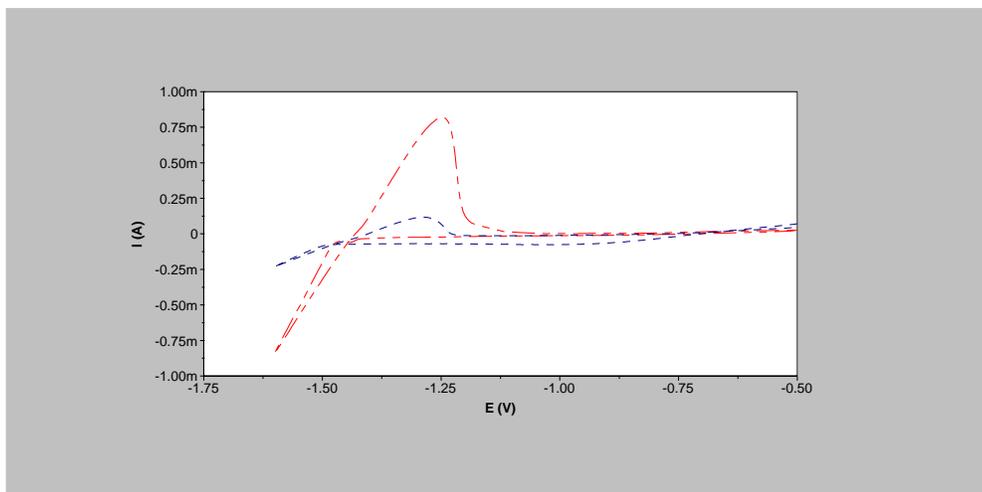


Figura 4.22 Voltamperograma típico de platino



**Figura 4.23 Voltamperograma para ambas concentraciones de hierro.
 $[Fe] = 1.468 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ y $[Fe] = 2.35 \cdot 10^{-3} \text{ M}$**



**Figura 4.24 Voltamperograma para ambas concentraciones de zinc
[Zn] = 0.1 M y [Zn] = 0.02 M**

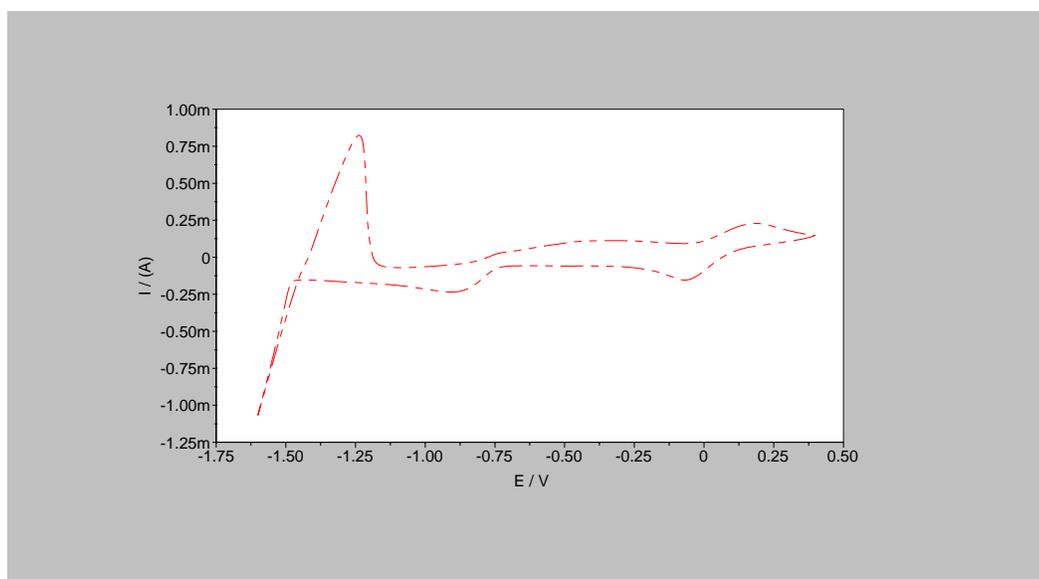


Figura 4.25 Voltamperograma de mezcla. $[Fe] = 2.35 \times 10^{-2}$ M, $[Zn] = 0.1$ M

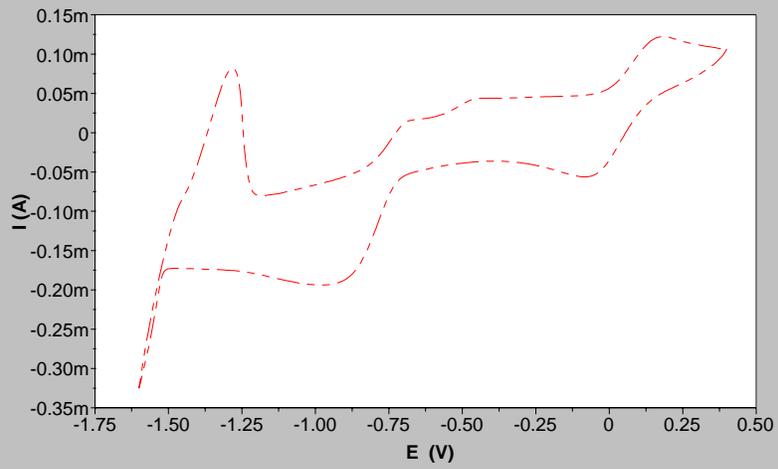


Figura 4.26 Voltamperograma de mezcla. $[Fe]=2.35 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $[Zn]=0.02 \text{ M}$

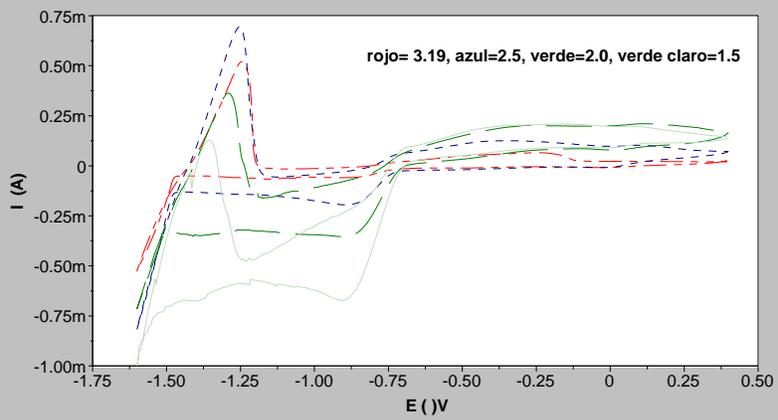


Figura 4.27 Voltamperograma para la mezcla 1.

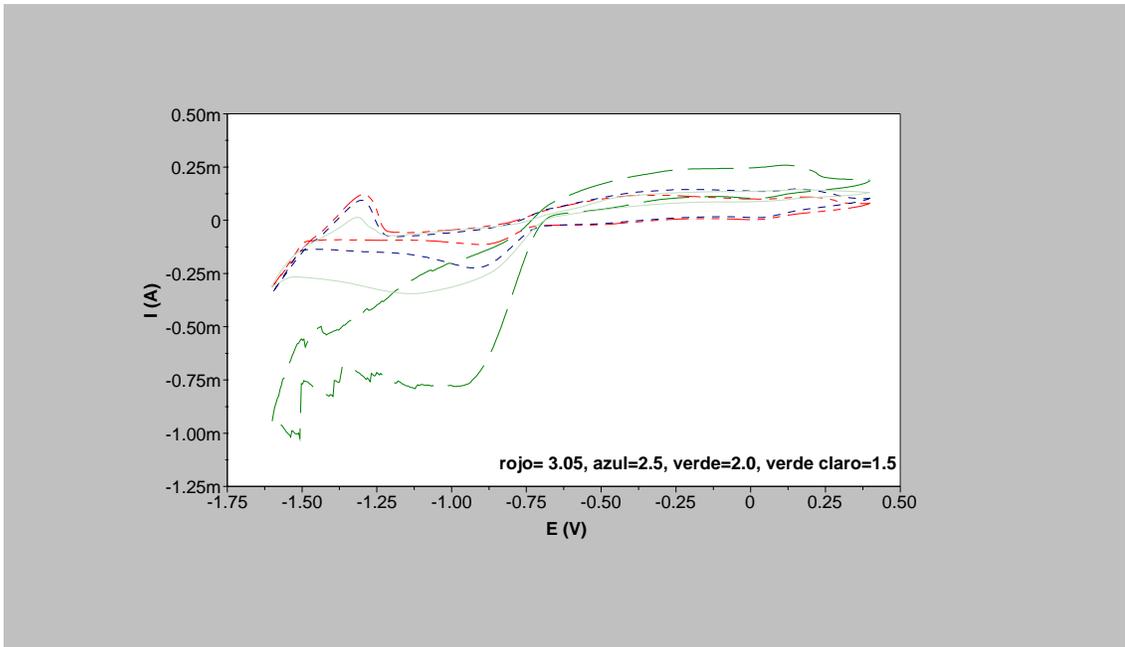


Figura 4.28 Voltamperograma para la mezcla 2

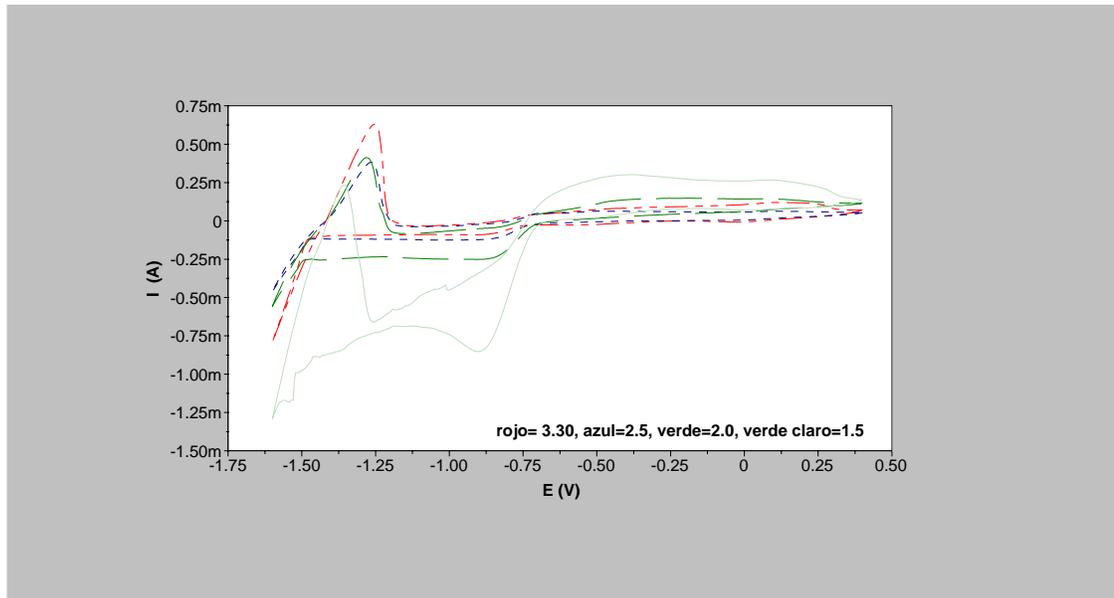


Figura 4.29 Voltamperograma para la mezcla 3

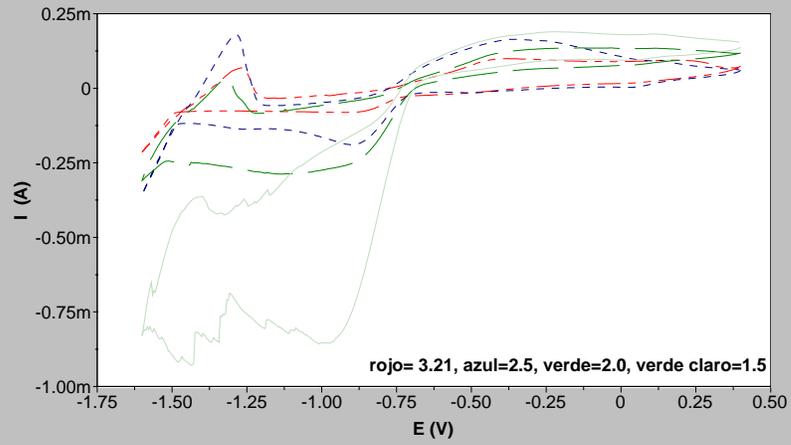


Figura 4.30 Voltamperograma para la mezcla 4

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES

En este estudio de especies en soluciones acuosas unimetalicas y mezclas de hierro y zinc, después de analizar los resultados obtenidos se concluye lo siguiente:

- El estudio termodinámico nos muestra que existe una coexistencia de ión férrico/ ferroso ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$) en un intervalo de pH de 0.5 a 2.5, mientras que a pH mayores a 3 comienzan a presentarse los diferentes hidróxidos de hierro.
- Para el zinc se observa que existe menor complejidad en el intervalo de pH de 2.0 a 3.0, además de tener más ión Zn^{2+} libre o solvatado a pH bajos favoreciendo en algunos casos su extracción con ácido nafténico.
- El potencial requerido para que el ión Fe^{3+} permanezca en solución es muy alto, lo cual confirma la coexistencia con el ión Fe^{2+} , por lo que se puede decir que en las extracciones posiblemente se este extrayendo poco ión férrico y mucho ión ferroso.
- El estudio por espectroscopia ultravioleta revela un corrimiento de bandas al pasar de soluciones unimetalicas a mezclas lo cual es indicativo de la existencia de especies mixtas a ciertas condiciones. Por
- Por el método de las relaciones molares de obtuvo que la relación ligando/metal para hierro y zinc son de 3 y 4 respectivamente.
- La voltametría cíclica revela la presencia de un hombro en las mezclas que no corresponde a hierro ni a zinc, lo que indica que probablemente se deba a un complejo de hierro y zinc.
- En general los tres estudios nos dan indicios de por que el zinc no se extrae y permite que se explique la selectividad del extractante hacia la extracción de zinc a pH bajos.

REFERENCIAS

1. Trípico de Industrias Peñoles acerca de la Planta Electrolítica de Zn. 1998.
2. Rice N.M. y Smith M.R., **Recovery of Zinc, Cadmium and Mercury (II) from Chloride and Sulphate Media by Solvent Extraction**, J. Appl. Chem. Biotechnol., **25** (1975), pp 379-420.
3. Gupta C.K. y Mukherjee T.K., **Hydrometallurgy in Extraction Processes**, II CRC Press, Boston, USA. 1990
4. Demopoulos G.P. y Gefvert, D.L., **Iron (III) removal from base-metal electrolyte solutions by solvent extraction**, Hydrom., **12** (1984), pp 299-315.
5. Ritcey, G.M. y Ashbrook, A.W., **Solvent Extraction Principles and Applications to Process Metallurgy Part I**. Elsevier, New York 1984.
6. Van der Zeeuw A.J., **Purification of zinc calcine leach solutions by exchange extraction with the zinc salt of “versatic” acid**, Hydrom., **2** (1976-1977), pp 275-284.
7. S. Méndez Hernández, Tesis de Licenciatura en I.Q.I, E.S.I.Q.I.E. - I.P.N (en proceso).
8. Pérez N. L. y Zepeda M. Y., **Extracción por Solventes de Fe (III) Y Zn en el sistema $[Fe_2(SO_4)_3 - ZnSO_4]_{AQ} / [Ácido Nafténico / Keroseno]_{ORG}$** , Tesis de Licenciatura en I.Q.I, E.S.I.Q.I.E. - I.P.N México, 2002.
9. Juárez López Guillermo, **Caracterización de Complejos Carboxilados de hierro y zinc por espectroscopía**, Tesis de Maestro en Ciencias con Especialidad en Ingeniería Metalúrgica, E.S.I.Q.I.E. - I.P.N (sin publicar)
10. Rangel Salinas Elias, **Estudio Termodinámico del Sistema Cu(II), Fe(II), Fe(III)-H₂O Solvente a 25°C**, Tesis de Maestro en Ciencias con Especialidad en Ingeniería Metalúrgica, E.S.I.Q.I.E. - I.P.N México, 2001.
11. Hernández Cruz Leticia E., **Extracción de algunos metales de transición mediante transporte facilitado**, Tesis de Doctor en Ciencias con especialidad en Metalurgia y Ciencia de los materiales E.S.I.Q.I.E.- I.P.N. México 1998.
12. Twidwell L.G. y Miller, J.D., **Unit Processes in Extractive Metallurgy**, National Science Foundation, 1989, pp. 439-441.
13. Ritcey G.M. y Ashbrook A.W., **Solvent Extraction Principles and Applications to Process Metallurgy Part I**. Elsevier, New York, 1979.
14. Costa J.M., **Fundamentos de electroquímica. Cinética electroquímica y sus aplicaciones**, Alambra, España, 1981.

-
15. García Maldonado Isaura, ***Efecto del pH y de la esfera de coordinación en el proceso de reducción del Pd(II), mediante un estudio de voltamperometría cíclica***, Tesis de Licenciatura en Ingeniería Metalúrgica, E.S.I.Q.I.E-IPN, México 1999.
 16. Hernández L. H y colaboradores, ***Curso Experimental de Química III***, Primera Edición, Instituto Politécnico Nacional.
 17. Leggett J. David, ***SQUAQ (STABILITY QUOTIENTS FROM ABSORBANCE DATA)***
 18. Datos sin publicar del estudio de extracción por solventes de soluciones sulfatadas de hierro.
 19. A.J, Van der Zeeuw, Hydrometallurgy, 4(1979), pag. 27-37.
 20. D. Pouillon & F.M. Doyle, Hydrometallurgy, 19(1988), pag. 269-388.
 21. M. I. Stefanakis and A. J. Monhemius, Hydrometallurgy, 15(1985), pag.113-139.
 22. A. Rojas Hernández, M. T. Ramírez, I. González, ***Predominante-Zone Diagrams in Solution Chemistry***, Analytica Chimica Acta 1995, Vol.72 No.12.
 23. Gil Méndez Adrián Francisco, ***¿Son los parámetros electrocinéticos, constantes con la composición química? Influencia de la especiación química en los parámetros electrocinéticos del sistema Fe(III)/Fe(II) en H₂SO₄***, Tesis de Doctor en Ciencias UAM-Iztapalapa, México 1997.
 24. Raylene Dyson, Marcel Maeder, Yorck-Michael Neuhold, Graeme Puxty, ***Analices of three-way data from equilibrium and kinetic investigations***, Analytica Chimica Acta 490 (2003) pp. 99-108.
 25. A. Rojas-Hernández, Tesis doctoral, UAM-I, 1995
 26. A. Rojas and I. Gonzalez, Anal. Chim. Acta, 187 (1986)
 27. F.C. Anson., Anal.chem., 33 (1961) 939
 28. D. H. Angell y T. Dickinson, J. Electronal. Chem., 35 (1972)55
 29. E. Högfeltd stability Constants of Metal-Ion Complexes, Part A., Inorganic Ligands IUPAC Chemical Data Series No. 21 Pergamon Press, New York
 30. R. M. Smith and A. E. Martell, Critical Stability Constants. Vol 4. Plenum Press, New York, 1979.