

USO DEL MÉTODO DE ESPECIES Y EQUILIBRIOS GENERALIZADOS PARA ABORDAR PROBLEMAS DE SEPARACIÓN POR EXTRACCIÓN LÍQUIDO-LÍQUIDO

Ma. Elena Páez-Hernández<sup>1</sup>, Alberto Rojas-Hernández<sup>2</sup>, Ma. Teresa Ramírez-Silva<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Laboratorio 2, Área Académica de Química, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Carr. Pachuca-Tulancingo Km. 4.5, C.P. 42184, Mineral de la Reforma, Hidalgo, México

<sup>2</sup> Departamento de Química, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Av. Ferrocarril San Rafael Atlixco 186, Leyes de Reforma 1era Sección, Alcaldía Iztapalapa, 09310, Ciudad de México, México

1. Introducción

El “método de especies y equilibrios generalizados” (MEEG) constituye una herramienta útil no sólo para la resolución de problemas analíticos [1] sino para la enseñanza del equilibrio químico en sistemas homogéneos y heterogéneos [2,3]. Entre estos últimos, está el estudio de los procesos de extracción con solvente y su empleo en la separación de especies químicas [4-6], particularmente mediante la “aproximación de equilibrios representativos” (AER).

Esta metodología forma parte del temario de asignaturas de química analítica a nivel licenciatura en algunas universidades mexicanas, donde los estudiantes pueden determinar progresivamente cuáles son las reacciones químicas que dan lugar a las volumetrías clásicas o a las involucradas en métodos gravimétricos y de separación, bajo ciertas condiciones químicas impuestas.

La practicidad del MEEG mediante AER, facilita la enseñanza y el aprendizaje del equilibrio químico, y aunque a la fecha existe material de apoyo para estos cursos, es importante contar con prontuarios como el que se propone en este documento de tal forma que esté al alcance de alumnos y docentes interesados en el estudio de los procesos de separación. Por tal motivo, en este trabajo se presenta la aplicación de la metodología en el estudio de los sistemas de extracción de uno, dos y tres componentes, considerando algunos ejemplos prácticos como la separación de cupferrón (N-nitroso-N-fenilhidroxilamina) y PAN (1-(2-pirilidazo)-2-naftol) entre agua y cloroformo; así como escandio y aluminio con tenoitrifluoroacetona como extractante entre agua y benceno.

2. Sistemas de un componente

El caso más sencillo de extracción es aquél en donde la forma química de las especies es la misma en los disolventes entre los cuales se reparte (sistemas de un componente, L):



La barra sobre la especie química en la ecuación 1 representa que la especie está en una fase final (comúnmente un disolvente orgánico, con volumen  $\bar{v}$ ) inmiscible con la fase inicial (generalmente agua, con volumen  $v$ ).

Si bien es cierto que el reparto de L se rige por su correspondiente constante de distribución  $K_D$ , ésta a su vez depende de variables como el tipo de disolvente, la fuerza iónica de la fase acuosa y/o la temperatura. Sin embargo, en condiciones donde estas variables son

constantes el reparto dependerá casi exclusivamente de la relación de volúmenes inicial y final.

Partiendo de la ley de acción de masas de la Ecuación 1 y considerando a  $\gamma$  como la relación de volúmenes de fase orgánica y acuosa ( $\bar{v}/v$ ), es posible obtener la siguiente ecuación [4]:

$$p\gamma = \log K_{D,L} + \log \frac{n_L}{n_{\bar{L}}} \tag{Ecuación 2}$$

Conforme a la ecuación 2, y no habiendo otras reacciones más que la de extracción simple de L, cuando la cantidad de moles de L ( $n$ ) es la misma en ambas fases, el logaritmo negativo del valor del cociente de volúmenes,  $p\gamma$  iguala el valor de  $\log K_{D,L}$ . Si, por el contrario, el valor de  $p\gamma$  aumenta, se favorece la extracción de L y una mayor cantidad de L estará presente en la fase orgánica cuando el proceso alcance el equilibrio. Lo anterior puede representarse gráficamente mediante un diagrama lineal de zonas de predominio (DLZP) (Figura 1a).

El DLZP en función de  $p\gamma$  es una herramienta útil al momento de planificar las condiciones de separación de especies cuyo reparto es simple. De esta forma, cuando se comparan los DLZP de dos especies como L y C que estando inicialmente en mezcla en una disolución acuosa pueden repartirse a un disolvente orgánico, es posible distinguir tres intervalos de  $p\gamma$  derivados de los respectivos  $\log K_D$  (Fig. 1b).

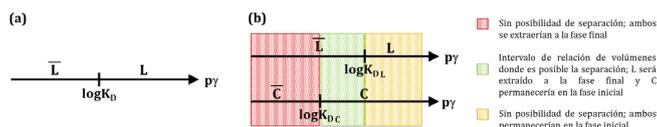


Figura 1. (a) Diagramas lineales de zonas de predominio en función de la relación de volúmenes,  $p\gamma$ , y (b) su uso para proponer condiciones de separación en sistemas de reparto simple.

De acuerdo con la Figura 1b, el intervalo “verde” ( $\log K_{D,C} < p\gamma < \log K_{D,L}$ ) es el único que permitiría una separación; por supuesto, siempre y cuando este valor sea viable desde el punto de vista práctico.

Es importante mencionar que, si bien los intervalos que se deducen de este análisis no permiten conocer de forma directa la pureza de las fases una vez que se lleva a cabo el reparto, sí es posible estimar condiciones en las que se tenga mayoritariamente a una especie u otra en cada fase, logrando así su separación.

3. Sistemas de dos componentes

El caso anterior considera que L y C no interaccionan químicamente con otras especies y que por ello experimentan un reparto simple; sin embargo, la mayoría

de los procesos de extracción dependen de factores como el pH.

Si se considera un sistema de dos componentes, L y H, en el que la extracción de una especie HL se ve afectada por el pH debido a que es un ácido débil, y donde la fase inicial es un disolvente anfótero en el que la especie puede disociarse, es posible definir el siguiente equilibrio generalizado de reparto condicional de acuerdo con [1]:

$$L' \rightleftharpoons \bar{L}' \quad (\text{Ecuación 3})$$

donde  $L'$  y  $\bar{L}'$  representan todas las formas químicas de L en función del pH que podrían estar presentes en las fases acuosa y orgánica. Si se considera que el equilibrio de la ecuación 3 está amortiguado en pH, entonces, dependiendo del valor de la(s) constante(s) de acidez del ácido débil que va a extraerse, éste puede representarse sustituyendo las especies generalizadas por las especies predominantes conforme al método de especies y equilibrios generalizados. En la Figura 2 se pueden observar los equilibrios representativos del equilibrio generalizado de la Ecuación 3 donde se ha supuesto que la única especie que puede extraerse a la fase orgánica es HL (especie neutra) y que se trata de un ácido monoprótico. Asimismo, es posible calcular los valores de los coeficientes de distribución (D) para cada equilibrio y condicionarlos en función del pH ( $D'$ ) para obtener un gráfico que se ha construido por intervalos.

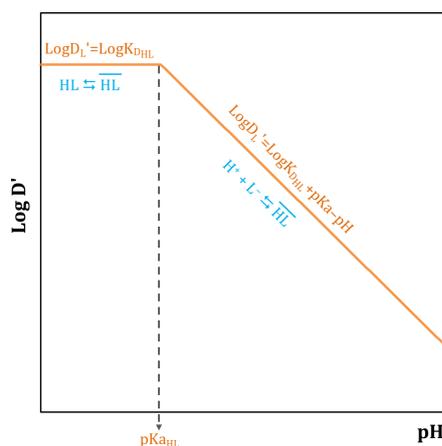


Figura 2. Logaritmo decimal del coeficiente de reparto condicional para un ácido monoprótico.

Para establecer el pH útil para la separación de especies cuya extracción se ve únicamente afectada por esta variable (además de las que se definieron para los sistemas de un componente), es posible auxiliarse con un gráfico que permita la comparación de los perfiles de  $\text{Log } D'$  vs pH (Fig. 3). Posteriormente pueden establecerse los valores de  $\text{Log } D'$  necesarios para alcanzar los porcentajes de extracción deseados. Así, para llevar a cabo la separación debe cumplirse que:

$$\%E_{\bar{L}'} \geq \%E_{\text{lím 1}} \quad (\text{Ecuación 4})$$

$$\%E_{\bar{C}'} \leq \%E_{\text{lím 2}} \quad (\text{Ecuación 5})$$

Sabiendo también que el porcentaje de extracción puede calcularse a través de la ecuación 6 [7]:

$$\%E_{\bar{L}'} = \left( \frac{\gamma D'_{\bar{L}}}{1 + \gamma D'_{\bar{L}}} \right) \times 100 \quad (\text{Ecuación 6})$$

es posible obtener la ecuación 7 al combinar las ecuaciones 4 y 6:

$$\left( \frac{\gamma D'_{\bar{L}}}{1 + \gamma D'_{\bar{L}}} \right) \times 100 \geq \%E_{\text{lím 1}} \quad (\text{Ecuación 7})$$

Rearreglando 7 resulta:

$$\text{Log } D'_{\bar{L}} \geq p\gamma + \log \left( \frac{\%E_{\text{lím 1}}/100}{1 - (\%E_{\text{lím 1}}/100)} \right) \quad (\text{Ecuación 8})$$

Y mediante la combinación de 5 y 6 y su posterior rearrreglo se tiene:

$$\text{Log } D'_{\bar{C}} \leq p\gamma + \log \left( \frac{\%E_{\text{lím 2}}/100}{1 - (\%E_{\text{lím 2}}/100)} \right) \quad (\text{Ecuación 9})$$

Al sustituir los porcentajes de extracción límite en las ecuaciones 8 y 9 se obtienen dos intervalos que al intersectarse proporcionan valores de pH en donde la separación puede efectuarse según los criterios que se establezcan y bajo una relación de volúmenes constante. Así, en la Figura 3a pueden observarse las trayectorias de  $\text{Log } D'$  para dos moléculas orgánicas monopróticas que pueden extraerse a una fase clorofórmica, partiendo de una fase acuosa. Estas trayectorias fueron obtenidas por medio del MEEG-AER.

Para su separación puede considerarse como condicionante que L se extraiga más del 97% ( $\%E_{\text{lím 1}}$ ) y que C no más del 10% ( $\%E_{\text{lím 2}}$ ); entonces los valores de  $\text{Log } D'_{\bar{L}}$  y  $\text{Log } D'_{\bar{C}}$  deberán ser mayor a 1.68 y menor a -1.82, respectivamente, cuando  $p\gamma$  es constante e igual a 0.18 ( $\bar{v}=15, v=10$ ). Estos límites se indican en la Figura 3a para el sistema de ejemplo (cupferrón y PAN), mientras que en la Figura 3b se observan los valores de pH obtenidos de los cruces de las trayectorias con los valores límite de  $\text{Log } D'$  para cada caso.

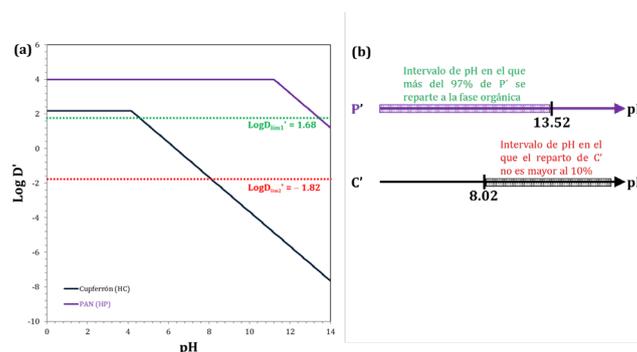


Figura 3. (a) Diagrama del coeficiente de reparto condicional contra pH para cupferrón (HC) (N-nitroso-N-fenilhidroxilamina) y PAN (HP) (1-(2-pirilidazo)-2-naftol) entre cloroforno y agua, construido mediante equilibrios representativos. Datos de [8]. (b) Valores de pH en los que se alcanzan los valores de  $\text{Log } D'$  límites para los porcentajes de extracción mínimo de 97% y máximo de 10% considerando un  $p\gamma$  de 0.18.

A partir del análisis de la Figura 3b puede establecerse que el conjunto intersección útil para realizar la separación de estas dos moléculas orgánicas (donde se cumplen ambas condiciones) es  $8.02 \leq \text{pH} \leq 13.52$ .

#### 4. Sistemas de tres componentes

La extracción líquido-líquido de iones metálicos con ayuda de un agente extractante supone contemplar más variables que en los casos anteriores. Así, suponiendo que el ion metálico se encuentra en un medio acuoso y se desea extraerlo a una fase orgánica inmiscible, deberá considerarse la posibilidad de que el ion metálico M, forme hidroxocomplejos en fase acuosa y de que el agente extractante L, inicialmente en la fase orgánica, puede sufrir de un proceso de reparto además de su

eventual protonación en la fase acuosa; esto sin olvidar las consideraciones establecidas para los sistemas de uno y dos componentes.

El estudio de estos sistemas (tres componentes, M, L y H) bajo el MEEG-AER implica considerar un doble amortiguamiento (pH y pL') de tal forma que sea posible definir un equilibrio generalizado de reparto bicondicional (ecuación 10):

$$M'' \rightleftharpoons \overline{M''} \quad \text{(Ecuación 10)}$$

Sin embargo, el amortiguamiento en el agente extractante L no es "constante" si éste puede repartirse entre las fases. Así, si se define la cantidad global de L' (n\*L') como la cantidad de sustancia en ambas fases, en cualquier momento del proceso, como:

$$n_{*L'} = v[L'] + \bar{v}[\bar{L}'] \quad \text{(Ecuación 11)}$$

y si se define a la concentración global de L' como su masa global referida al volumen de fase inicial (generalmente acuosa):

$$[*L'] = \frac{n_{*L'}}{v} = [L'] + \gamma[\bar{L}'] \quad \text{(Ecuación 12)}$$

puede obtenerse la ecuación 13 que permite calcular el valor de la concentración de L' en la fase acuosa, que representa el valor en el que se amortigua el sistema:

$$pL' = -\log \frac{n_{*L'}}{v} + \log(1 + \gamma D') \quad \text{(Ecuación 13)}$$

En la ecuación 13 los valores de D' pueden calcularse con alguna de las ecuaciones de la Figura 2, dependiendo del pH impuesto. De esta forma es posible concluir que el doble amortiguamiento en estos sistemas implica pH, pγ y p\*L' constantes, independientemente que pL'=f(pH).

La elaboración de un gráfico del coeficiente de reparto condicional contra pH implica seguir la ruta indicada en la figura 4.

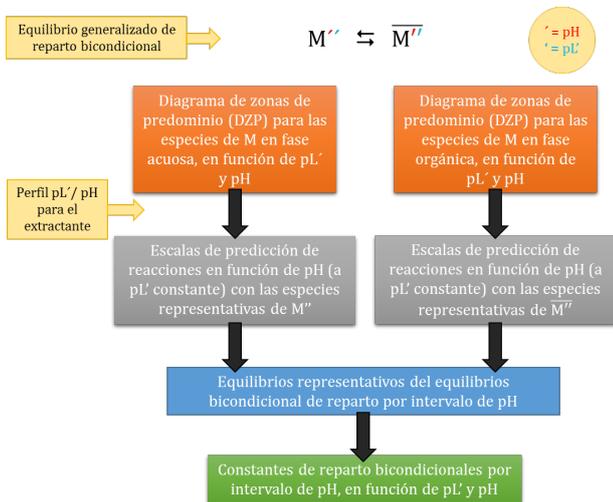


Figura 4. Pasos a seguir para la elaboración de un gráfico del logaritmo del coeficiente bicondicional de reparto para sistemas de tres componentes mediante el MEEG con la aproximación de equilibrios representativos.

Conforme a la Figura 4, primero se elaboran los diagramas de zonas de predominio DZP [9] para las especies acuosas y orgánicas del metal en las fases inicial y final (M'' y M'', respectivamente) ambas en el plano pL'/pH (Figura 5a y 5b). Posteriormente se obtienen los valores de logD' del extractante (Fig. 6a) y se traza su perfil pL'/pH (Fig. 6b), si es que se reparte entre las dos

fases por la influencia del pH (Ec. 13). Superponiendo el perfil en los DZP y calculando los valores en los que las trayectorias se intersectan (Fig. 7a), se determinan las especies predominantes en cada fase y en cada intervalo de pH (Fig. 7b). Estas especies serán las que conformen los equilibrios representativos de reparto de los cuales se deberá calcular el coeficiente de reparto condicional, considerando cuando sea necesario al pH y al pL' (Ec. 13).

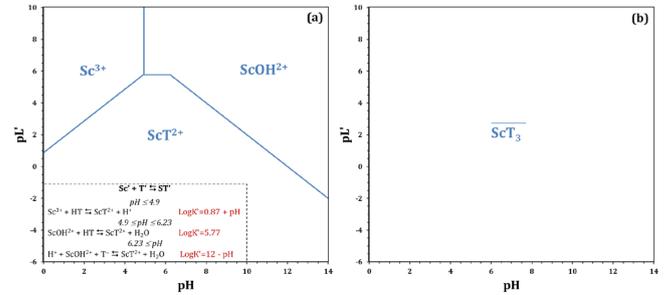


Figura 5. Diagramas de zonas de predominio bajo condiciones de doble amortiguamiento para las especies del sistema Sc(III)-Tenoio trifluoroacetona (T)-H, (a) en fase acuosa y (b) en benceno. Datos de [8].

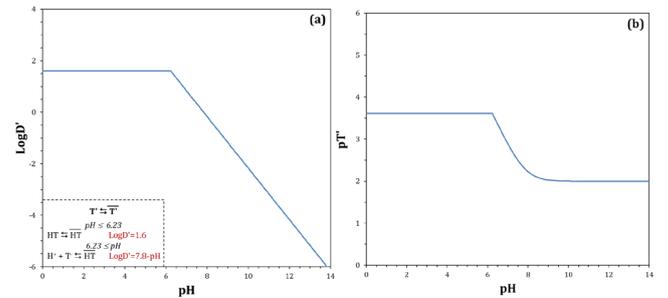


Figura 6. (a) Diagrama del coeficiente de reparto condicional contra pH para Tenoio trifluoroacetona (T) con benceno como fase orgánica. Datos de [8]. (b) Logaritmo negativo de la concentración del agente extractante T en fase acuosa en función del pH.

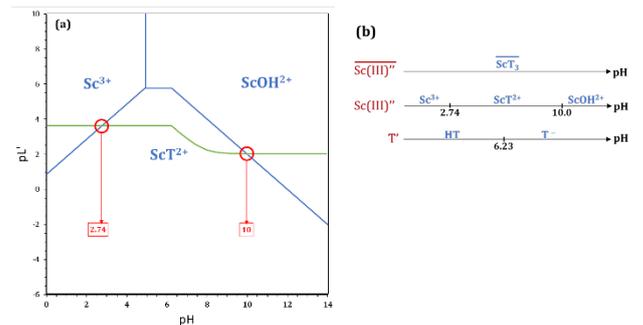


Figura 7. (a) Obtención de los valores límite de predominio de las especies en fase acuosa del sistema Sc(III)-Tenoio trifluoroacetona (T)-H, en función de la concentración en fase acuosa del extractante, pL'. (b) Diagramas lineales de zonas de predominio para las especies de escandio en fase orgánica y acuosa, así como para el extractante en fase acuosa.

En la Figura 8 se observa el diagrama que representa la variación de los logaritmos del coeficiente de reparto bicondicional para el reparto de escandio(III) de un medio acuoso a benceno, así como los equilibrios representativos de reparto.

El diagrama de la Figura 8 es de ayuda para establecer las condiciones de separación de dos iones metales como los que se presentan en la Figura 9 donde se presentan los valores de LogD'' para aluminio y escandio. De igual

forma se observan los valores límite del coeficiente de distribución bicondicional establecidos para que uno de los iones metálicos se reparta a la fase orgánica en un porcentaje mayor al 97%, mientras que el otro ion no lo haga más allá del 10%.

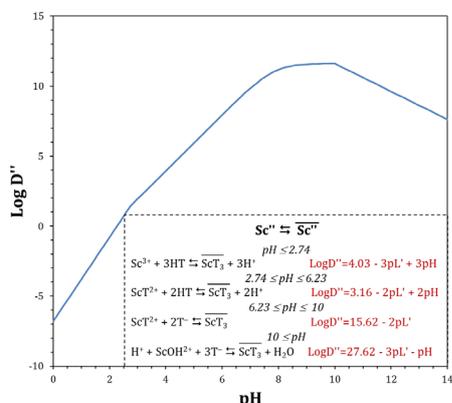


Figura 8. Trayectoria del coeficiente de reparto bicondicional para Sc(III) y los equilibrios representativos de reparto.  $p\gamma=1$ , Extractante=Tenoiltrifluoroacetona (T) ( $0.01 \text{ mol L}^{-1}$ ) en benceno. Datos de [8].

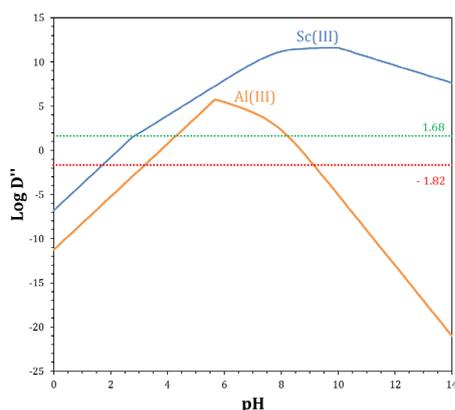


Figura 9. Trayectorias del coeficiente de reparto bicondicional para Sc(III) y Al(III).  $p\gamma=1$ , Agente extractante=Tenoiltrifluoroacetona (T) ( $0.01 \text{ mol L}^{-1}$ ) en benceno. Datos de [8].

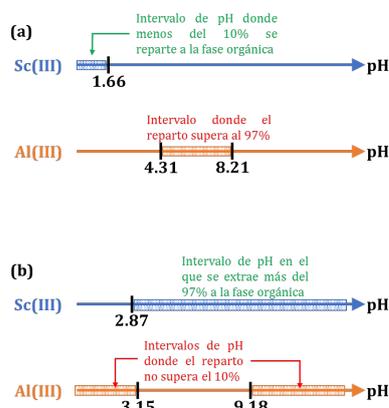


Figura 10. Valores de pH en los que se alcanzan los valores de  $\text{Log D}''$  límites para los porcentajes de extracción mínimo de 97% y máximo de 10% considerando un  $p\gamma=1$ . (a) Especie predominante en benceno: Al(III); (b) Especie predominante en benceno: Sc(III)

De la figura 9 se pueden obtener escalas de pH donde se indican los intervalos de pH en los que se alcanzan los valores límites de  $\text{Log D}''$ . Así, se pueden plantear dos

situaciones: una en donde el escandio es el que se reparte mayoritariamente a la fase orgánica (benceno) y otra donde es el aluminio.

Del análisis de la Figura 10, se aprecia que no hay una intersección de los intervalos de pH para el caso planteado que favorezca el reparto de aluminio por sobre el de escandio. Por el contrario, si para la separación se plantea que sea el aluminio el que permanezca mayoritariamente a la fase acuosa, hay dos posibles intervalos de pH donde puede lograrse:  $2.87 \leq \text{pH} \leq 3.15$  y  $9.18 \leq \text{pH}$ .

### Conclusiones

En este trabajo se ha demostrado que, mediante el uso del Métodos de Especies y Equilibrios Generalizados a través de la Aproximación de Equilibrios Representativos, es posible estudiar y predecir condiciones de separación de especies químicas en sistemas de hasta tres componentes de forma simple y didáctica sin la necesidad de planteamientos más abstractos y de mayor complejidad matemática. La metodología planteada, es un auxiliar valioso que favorece la introducción de alumnos de química en estos temas.

### Referencias

- Rojas Hernández, Alberto. (1995). "El método de especies y equilibrios generalizados para el estudio de sistemas químicos en equilibrio bajo condiciones de amortiguamiento: teoría y algoritmos de los diagramas de zonas de predominio". (Tesis de Doctorado). Universidad Autónoma Metropolitana, UAM. Recuperado de <http://148.206.53.231/tesiuami/UAM1867.pdf>
- Rojas-Hernández, A., Ramírez, M. T., Ibañez, J. G., González, I. (1991). Construction of Multicomponent Pourbaix Diagrams Using Generalized Species. *Journal of The Electrochemical Society*, 138(2), 365-371. doi:10.1149/1.2085590
- Rojas-Hernández, A., Ramírez, M. T., González, I. (1993). Equilibria among condensed phases and a multi-component solution using the concept of generalized species. *Analytica Chimica Acta*, 278(2), 321-333. doi:10.1016/0003-2670(93)85116-2
- Rojas-Hernández, A., Ramírez, M.T., González, I. (1996). Distribution of mononuclear chemical species in two-phase multicomponent systems using generalized species and equilibria. *Química Analítica*, 15 (Suppl 1), S4-S8.
- Páez-Hernández, M., Ramírez, M. T., Rojas-Hernández, A. (2000). Predominance zone diagrams and their application to solvent extraction techniques. *Talanta*, 51(1), 107-121. doi:10.1016/s0039-9140(99)00276-3
- Paez Hernández, María Elena. (1994). "Construcción de diagramas de zonas de predominio para sistemas de extracción líquido-líquido". (Tesis de Licenciatura). Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, UNAM. Recuperado de <https://repositorio.unam.mx/contenidos/3513118>
- Harris, D. C. (2012). *Análisis químico cuantitativo* (3a.ed.). Barcelona: Reverté.
- Inczédy, J. (1976). *Analytical Applications of Complex Equilibria*, Ellis Horwood, Chichester.
- Trejo, G.; Ramírez, M. T.; Rojas, A. (1993). *Los Diagramas de Zonas de Predominio aplicados al análisis químico*. UAM-Iztapalapa. México.