

CLASE 7. SEPARACIÓN DE CATIONES POR PRECIPITACIÓN SELECTIVA Y ENMASCARAMIENTO

1

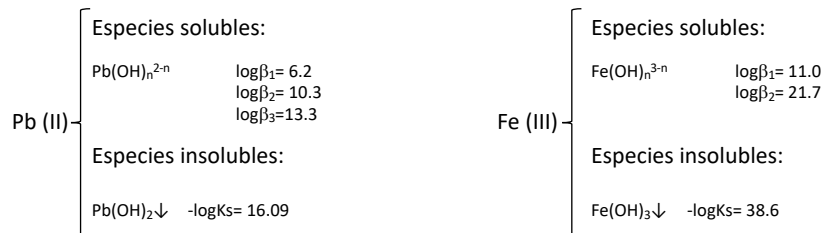
SEPARACIÓN DE CATIONES POR PRECIPITACIÓN SELECTIVA

Definición: A partir de una mezcla de cationes en solución, establecer las condiciones experimentales que permitan precipitar a uno de los cationes con la Selectividad requerida (% de recuperación), mientras el otro se mantiene soluble.

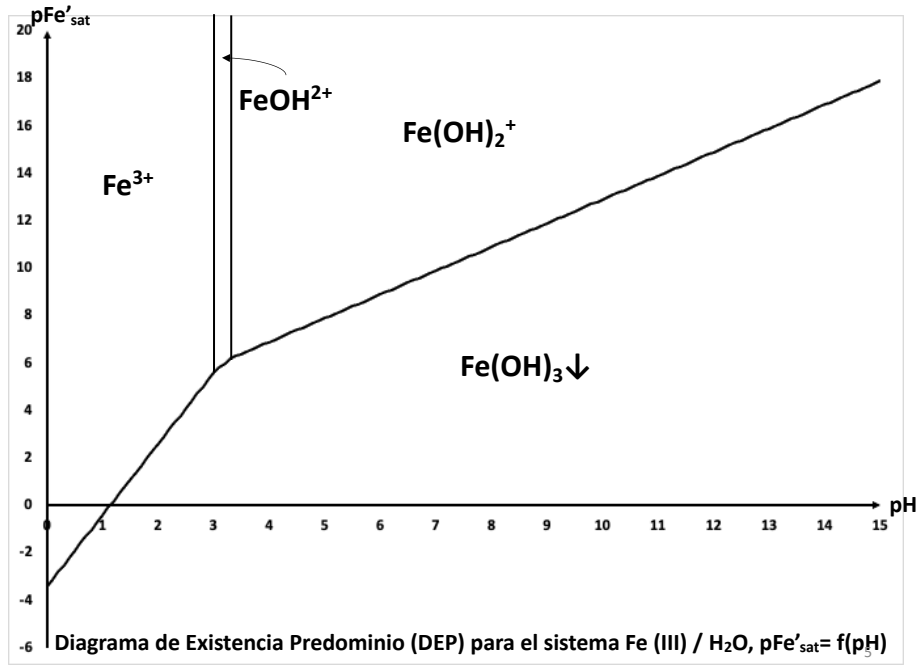
-Se requiere graficar los Diagrama de Existencia Predomino de ambos cationes, sobre la misma escala.

-Seleccionaremos los dos cationes a trabajar: Pb(II) y Fe(III).

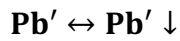
-Obtener los datos para la construcción de sus DEP.



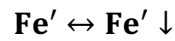
2



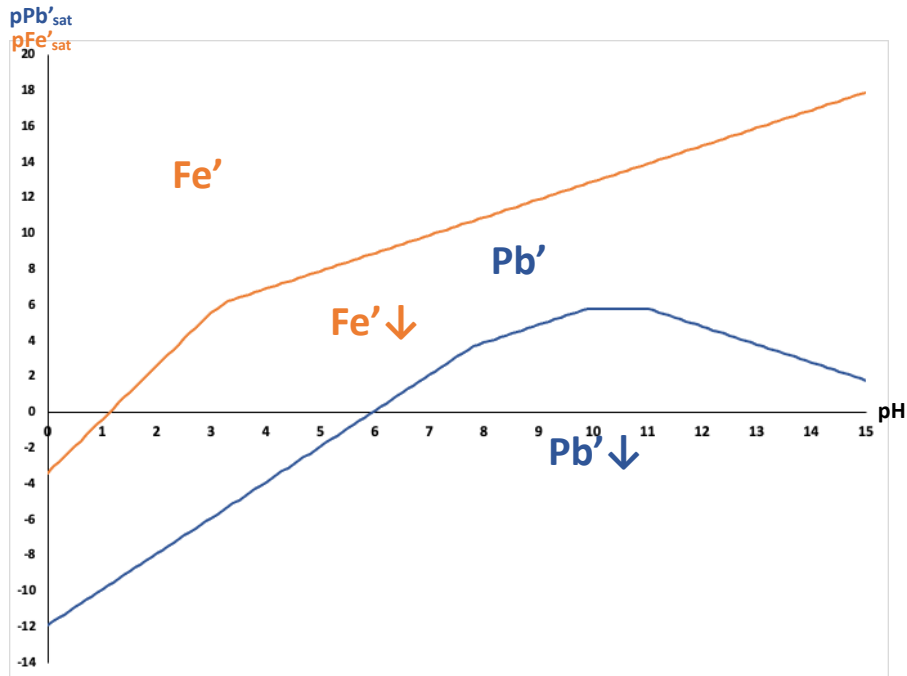
FUNCIONES DE LOS DEP PARA AMBOS CATIONES



| Intervalo de pH | $pPb'_{sat} = \log Kp'$ |
|-------------------------|-------------------------|
| $pH \leq 7.8$ | |
| $7.8 \leq pH \leq 9.9$ | |
| $9.9 \leq pH \leq 11.0$ | |
| $pH \geq 11.0$ | |



| Intervalo de pH | $pFe'_{sat} = \log Kp'$ |
|------------------------|-------------------------|
| $pH \leq 3.0$ | |
| $3.0 \leq pH \leq 3.3$ | |
| $pH \geq 3.3$ | |



Diagramas de Existencia Predominio para los sistemas Fe (III) / H₂O y Pb(II) / H₂O⁷

SEPARACIÓN DE CATINES POR PRECIPITACIÓN SELECTIVA

-Elegir las concentraciones iniciales para cada catión en la mezcla:

$[Fe']_i = 0.001M$

$[Pb']_i = 0.001M$

-Elegir el catión que precipita y el catión que permanece en solución (Observar los DEP).

Permanece soluble _____ y precipita _____

-Establecer las condiciones para el catión que queda en solución:

$$[Pb']_i \leq [Pb']_{sat}$$

Para el catión que permanecerá en solución:

$$[\text{Pb}']_i \leq [\text{Pb}']_{\text{sat}}$$

-Aplicar -log

$$-\log [\text{Pb}']_i \geq -\log [\text{Pb}']_{\text{sat}}$$

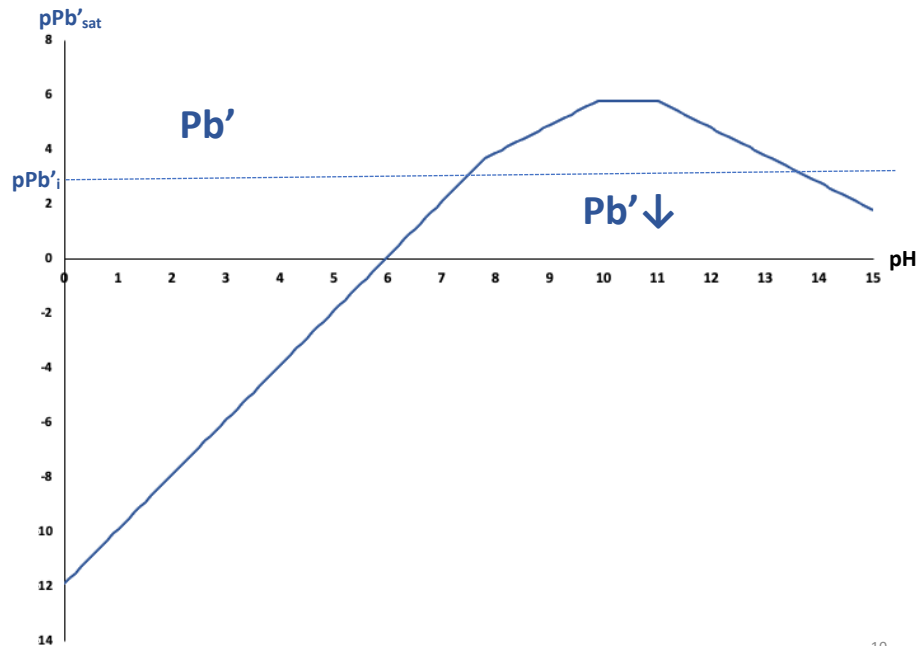
$$\text{pPb}'_i \geq \text{pPb}'_{\text{sat}} \rightarrow \text{Trayectoria de solubilidad}$$

-Para que Pb(II) no precipite, es necesario que el pPb'_i sea mayor que la trayectoria de saturación (pPb'_{sat}).

-Para este ejercicio, $\text{pPb}'_i =$

9

Catión que permanecerá en solución:

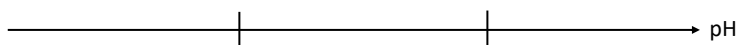


10

Catión que permanecerá en solución:

$$\begin{array}{ccc}
 \mathbf{pPb'_i} & \geq & \mathbf{pPb'_{sat}} \\
 \swarrow & & \swarrow \\
 3.0 \geq & & 3.0 \geq \\
 \geq & & \geq \\
 \geq & & \\
 \geq \text{ pH} & & \text{ pH} \geq
 \end{array}$$

-De tal forma que, para que el Pb(II) de concentración 0.001M no precipite, el pH debe mantenerse por debajo o igual a _____, o bien mayor o igual a _____.



11

PARA EL CATIÓN QUE PRECIPITA

$$\mathbf{[Fe']_i} > \mathbf{[Fe']_{sat}}$$

-¿Esta condición nos asegura una separación **selectiva**?

-Esta condición solo asegura que en la solución existirá la presencia de Fe(III)'↓, pero no asegura la Selectividad (% de recuperación) requerida.

-Para asegurar el % Selectividad:

$$\mathbf{[Fe']_i} - \mathbf{[Fe']_i} \frac{\% \text{ Recuperación}}{100\%} \geq \mathbf{[Fe']_{sat}}$$

$$\mathbf{[Fe']_i} \left(\mathbf{1} - \frac{\% \text{ Recuperación}}{100\%} \right) \geq \mathbf{[Fe']_{sat}}$$

-Aplicando -log:

$$\mathbf{pFe'_i} - \underbrace{\log \left(\mathbf{1} - \frac{\% \text{ Recuperación}}{100\%} \right)}_{\Delta} \leq \mathbf{pFe'_{sat}}$$

$$\mathbf{pFe'_i} + \Delta \leq \mathbf{pFe'_{sat}}$$

12

PARA EL CATION QUE PRECIPITA

-Calcular el valor de Δ , dependiendo del % de Selectividad (% de recuperación).

| % Recuperación | D |
|----------------|---|
| 70 | |
| 80 | |
| 85 | |
| 90 | |
| 95 | |
| 97 | |
| 99 | |
| 99.5 | |
| 99.9 | |
| 99.99 | |
| 99.999 | |

$$\Delta = -\log\left(1 - \frac{\% \text{ Recuperación}}{100\%}\right)$$

$$pFe'_i + \Delta \leq pFe'_{sat}$$

-Para el catión que precipita, debemos hacer un corte en el DEP en el valor de $pFe'_i + \Delta$

-Considerar que el valor de Δ , dependerá de la Selectividad deseada para la separación de los cationes.

13

PARA EL CATION QUE PRECIPITA

-Suponiendo que se desea separar a los cationes con un % de Selectividad del 99%.

-99% de Selectividad implica un $\Delta = 1.0$

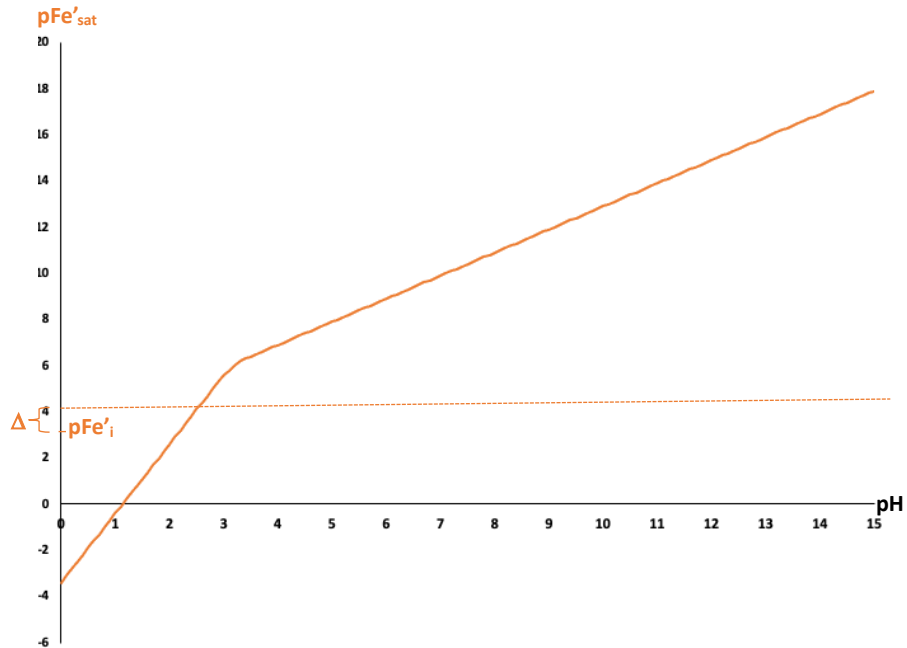
$$pFe'_i + \Delta \leq pFe'_{sat} \quad \rightarrow \text{Trayectoria de solubilidad}$$

-Sustituyendo los valores de pFe'_i y Δ , tenemos:

$$3.0 + 1.0 \leq pFe'_{sat}$$

$$\leq pFe'_{sat}$$

14



15

PARA EL CATION QUE PRECIPITA

-Suponiendo que se desea separar a los cationes con un % de Selectividad del 99%.

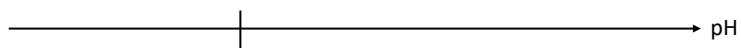
-99% de Selectividad implica un $\Delta = 1.0$

$$pFe'_i + \Delta \leq pFe'_{sat} \rightarrow \text{Trayectoria de solubilidad}$$

-Sustituyendo los valores de pFe'_i y Δ , tenemos:

$$\begin{aligned}
 3.0 + 1.0 &\leq pFe'_{sat} \\
 &\leq pFe'_{sat} \\
 &\leq \\
 &\leq \\
 &\leq \text{pH}
 \end{aligned}$$

-Para que el Fe(III) de concentración 0.001M precipite con un % selectividad del 99%, se requiere que el pH sea mayor o igual a _____.



16

CONDICIONES PARA LLEVAR A CABO LA SEPARACIÓN POR PRECIPITACIÓN SELECTIVA

Se deben cumplir las condiciones (intervalo de pH) para que Pb(II) no precipite, mientras que el Fe(III) precipita como mínimo en un 99%.

Para que Pb(II) no precipite:

$$pPb'_i \geq pPb'_{sat}$$

$$\geq pH$$

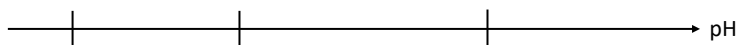
$$pH \geq$$

Para que Fe(III) precipite con %Selectividad :

$$pFe'_i + \Delta \leq pFe'_{sat}$$

$$\leq pH$$

La intersección de ambos conjuntos solución será el intervalo de pH válido para poder separar Pb(II) y Fe(III), con una selectividad de 99%.



Intervalo de separación

Será posible separar los cationes Fe(III) 0.001M y Pb(II) 0.001M, con una selectividad del 99%, en los siguientes intervalos de pH:

$$\leq pH \leq \quad \text{y} \quad pH \geq$$

17

EJERCICIO:

Se tienen una mezcla de Fe(III) 0.0001 M y Pb(II) 0.01M. Se desea separarlos con un % de Selectividad del 99.9%. Encontrar el (los) intervalo(s) de pH de separación.

RESOLUCIÓN:

- Elegir catión que permanecerá en la solución y catión que precipita. (Observando los DEP).

Permanece soluble _____ y precipita _____

- Para el catión que permanece en solución:

$$pPb'_i \geq pPb'_{sat} \quad [Pb']_i = 0.01 \text{ M} \quad \rightarrow \quad pPb'_i = 2.0$$

- Cortar el DEP en $pPb'_i = 2.0$

$$2.0 \geq$$

$$\geq pH$$

$$2.0 \geq$$

$$pH \geq$$

- Para el catión que precipita, aplicar la ecuación:

$$pFe'_i + \Delta \leq pFe'_{sat} \quad [Fe']_i = 0.0001 \text{ M} \quad \rightarrow \quad pFe'_i = 4.0$$

$$7.0 \leq pFe'_{sat} \quad \text{Si \% Selectividad es 99.9\%} \quad \rightarrow \quad \Delta = 3.0$$

18

EJERCICIO:

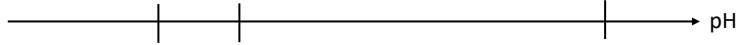
Para que Fe(III) precipite con 99.9% de selectividad:

$$7.0 \leq \leq \text{pH}$$

Para que el Pb(II) permanezca en solución:

$$\text{pPb}'_i \geq \text{pPb}'_{\text{sat}}$$

$$\geq \text{pH} \quad \text{pH} \geq$$



Será posible separar los cationes Fe(III) 0.0001M y Pb(II) 0.01M, con una selectividad del 99.9%, en los siguientes intervalos de pH:

$$\leq \text{pH} \leq \quad \text{y} \quad \text{pH} \geq$$

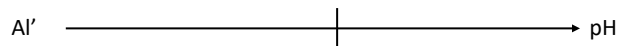
19

EJERCICIO: Se tiene una mezcla de los cationes Al(III) 0.001M y Pb(II) 0.1M en solución, y se desea separarlos por precipitación selectiva, con una Selectividad del 99.5%. Encontrar el(los) intervalo(s) de pH, donde sería posible lograr esa separación.

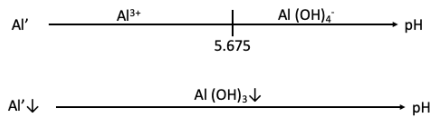
Datos:

| | | | | | | |
|---------|---|-------------------------------------|--|---|-------------------------------------|----------------------------|
| Pb (II) | { | Especies solubles: | | { | Especies solubles: | |
| | | Pb (OH) _n ²⁻ⁿ | logβ ₁ = 6.2 logβ ₂ = 10.3 logβ ₃ =13.3 | | Al (OH) _n ³⁻ⁿ | logβ ₄ = 33.3 |
| | | Especies insolubles: | | | Especies insolubles: | |
| | | Pb (OH) ₂ ↓ | -logK _s = 16.09 | | Al (OH) ₃ ↓ | -logK _s = 32.34 |

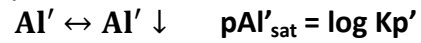
El DEP para las especies de Pb(II) ya lo tenemos, solo falta construir el DEP para las especies de Al(III), $\text{pAl}'_{\text{sat}} = f(\text{pH})$.



20

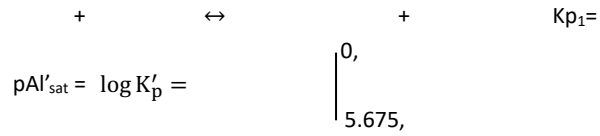


Equilibrio Generalizado:

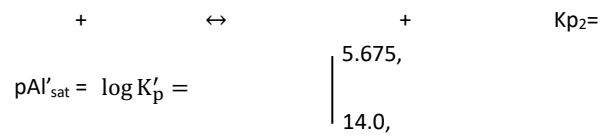


Equilibrios representativos:

Si $\text{pH} \leq 5.675$



$\text{pH} \geq 5.675$



21

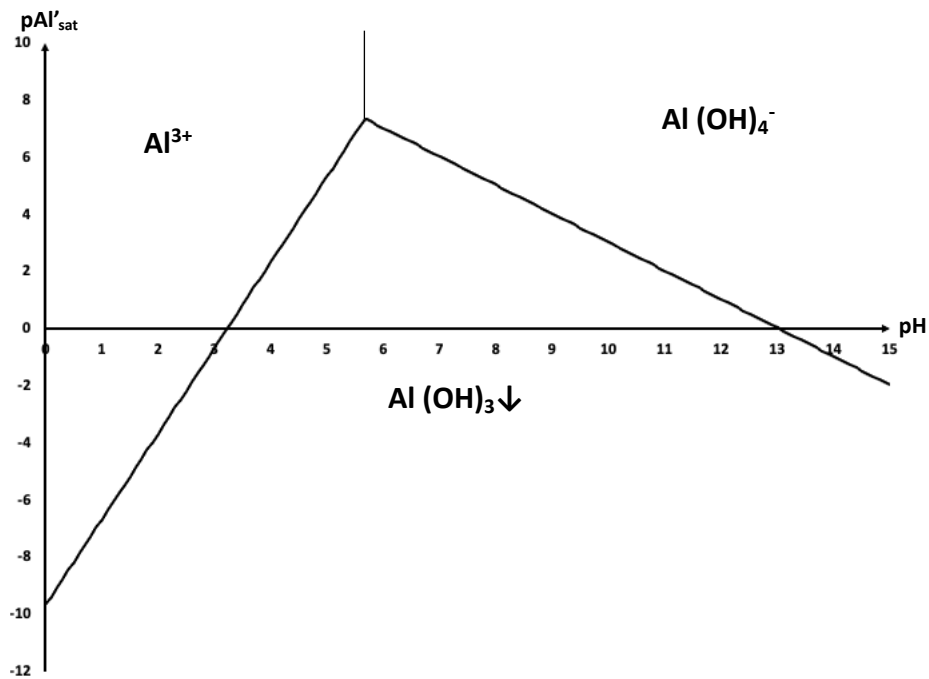
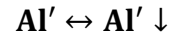
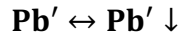


Diagrama de Existencia Predominio (DEP) para el sistema Al (III) / H₂O, $\text{pAl}'_{\text{sat}} = f(\text{pH})$

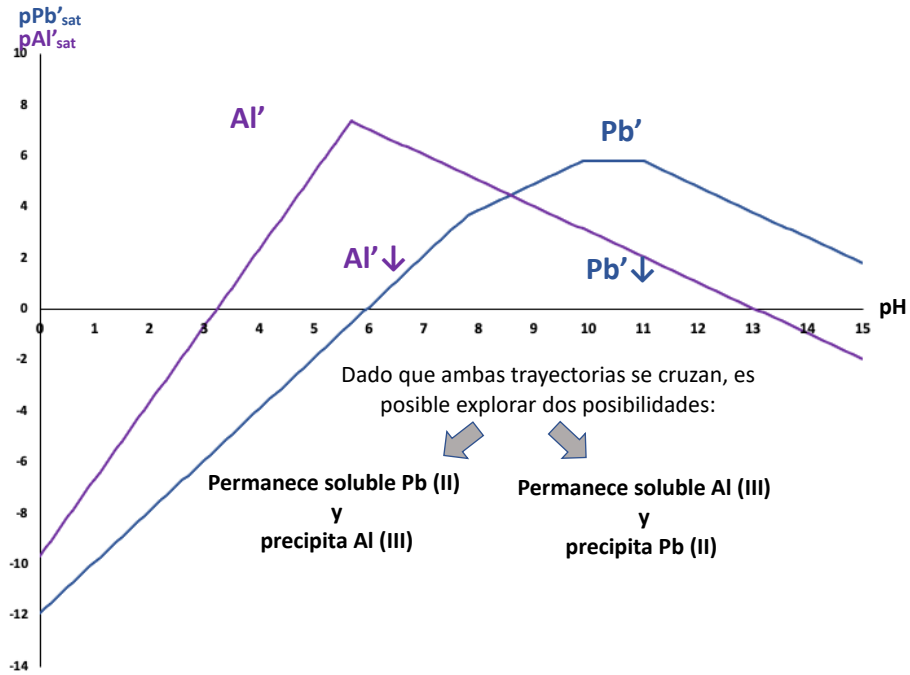
FUNCIONES DE LOS DEP PARA AMBOS CATIONES



| Intervalo de pH | $pPb'_{sat} = \log Kp'$ | Intervalo de pH | $pAl'_{sat} = \log Kp'$ |
|-------------------------|-------------------------|-----------------|-------------------------|
| $pH \leq 7.8$ | | $pH \leq 5.675$ | |
| $7.8 \leq pH \leq 9.9$ | | $pH \geq 5.675$ | |
| $9.9 \leq pH \leq 11.0$ | | | |
| $pH \geq 11.0$ | | | |

Graficar ambos diagramas juntos para comparar sus solubilidades.

23



Diagramas de Existencia Predominio (DEP) para los sistemas $Al(III) / H_2O$ y $Pb(II) / H_2O$

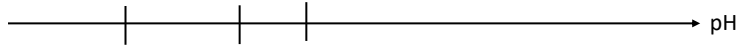
24

Permanece soluble Pb (II) y precipita Al (III)

Para que permanezca soluble Pb(II):

Para que Al(III) precipite al menos 99.5%:

$$\begin{array}{l}
 \mathbf{pPb'_i} \geq \mathbf{pPb'_{sat}} \\
 [Pb']_i = 0.1 \text{ M} \Rightarrow pPb'_i = 1.0 \\
 \geq pPb'_{sat} \\
 \geq \\
 \geq \text{pH} \\
 \mathbf{\geq pH}
 \end{array}
 \qquad
 \begin{array}{l}
 \mathbf{pAl'_i + \Delta} \leq \mathbf{pAl'_{sat}} \\
 [Al']_i = 0.001 \text{ M} \Rightarrow pAl'_i = 3.0 \quad \% \text{ Select. } 99.5\% \Rightarrow \Delta = 2.301 \\
 \leq pAl'_{sat} \\
 \leq pAl'_{sat} \\
 \leq \\
 \leq \text{pH} \\
 \mathbf{\leq pH}
 \end{array}$$



Será posible separar los cationes Al(III) 0.001M y Pb(II) 0.1M, con una selectividad del 99.5%, precipitando Al' ↓ y manteniendo al Pb' en solución, en el intervalo de pH:

$$\leq \text{pH} \leq$$

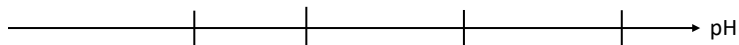
25

Permanece soluble Al (III) y precipita Pb (II)

Para que permanezca soluble Al (III):

Para que Pb(II) precipite al menos 99.5%:

$$\begin{array}{l}
 \mathbf{pAl'_i} \geq \mathbf{pAl'_{sat}} \\
 [Al']_i = 0.001 \text{ M} \Rightarrow pAl'_i = 3.0 \\
 \mathbf{3.0} \geq \mathbf{pAl'_{sat}} \\
 \geq \\
 \geq \text{pH} \\
 \mathbf{\geq pH}
 \end{array}
 \qquad
 \begin{array}{l}
 \mathbf{pPb'_i + \Delta} \leq \mathbf{pPb'_{sat}} \\
 [Pb']_i = 0.1 \text{ M} \Rightarrow pPb'_i = 1.0 \quad \% \text{ Select. } 99.5\% \Rightarrow \Delta = 2.301 \\
 \mathbf{1.0 + 2.301} \leq \mathbf{pPb'_{sat}} \\
 \mathbf{3.301} \leq \mathbf{pPb'_{sat}} \\
 \leq \\
 \leq \text{pH} \\
 \mathbf{\leq pH}
 \end{array}$$



Será posible separar los cationes Al(III) 0.001M y Pb(II) 0.1M, con una selectividad del 99.5%, precipitando Pb' ↓ y manteniendo al Al' en solución, en el intervalo de pH:

$$\leq \text{pH} \leq$$

26

**DEP BAJO DOBLE AMORTIGUAMIENTO
(EFECTO DE UN ENMASCARANTE)**

Efecto enmascarante: Adición al sistema de una especie que tiene la capacidad de formar complejos solubles estables con el catión, evitando de esta forma su precipitación.

Para el caso del Zn(II), un agente enmascarante es el NH₃, que forma complejos solubles con este catión, evitando así la precipitación del Zn(OH)₂↓ en medios alcalinos.

Para poder observar este efecto sobre la solubilidad de Zn(II), es necesario construir primero el Diagrama de Zonas de Predominio pNH₃' = f (pH) para las especies de Zn(II), para saber cómo se comportan las especies solubles de Zn(II) con la presencia de NH₃ en el sistema.

Datos para construir el DZP pNH₃' = f (pH) para las especies de Zn(II):

| | | | |
|------------------|---|--|---|
| $Zn(OH)_n^{2-n}$ | logβ ₁ = 4.4 logβ ₃ = 14.4 logβ ₄ = 15.5 | NH ₄ ⁺ pKa= 9.25 | Zn(NH ₃) _n ²⁺ logβ ₁ = 2.27 logβ ₂ = 4.61 logβ ₃ = 7.01 logβ ₄ = 9.06 |
|------------------|---|--|---|

29

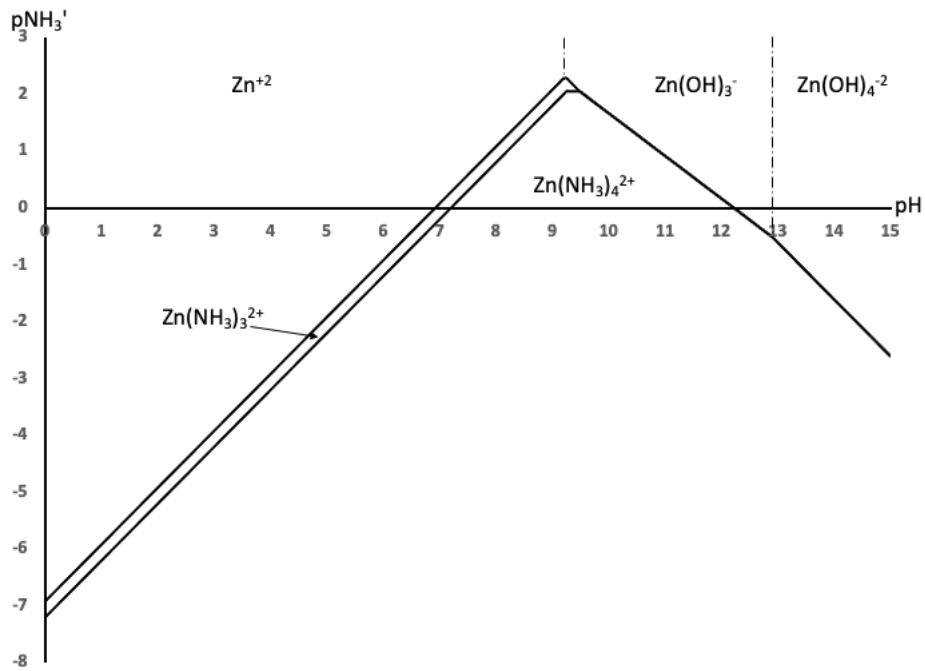


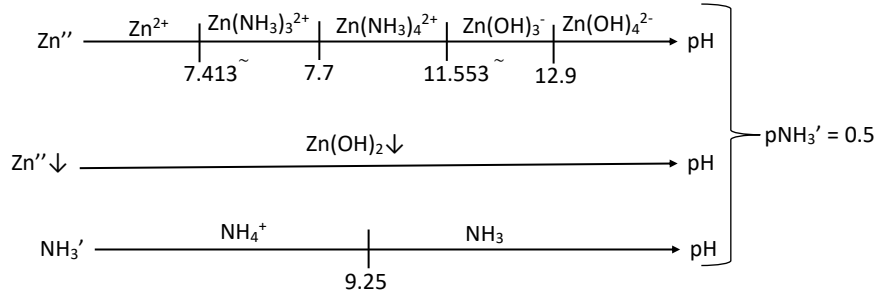
Diagrama de Zonas Predominio para las especies de Zn(II), pNH₃'=f(pH)

30

**DEP BAJO DOBLE AMORTIGUAMIENTO
(EFECTO DE UN ENMASCARANTE)**

Elegir una concentración de $[NH_3'] =$ constante, para imponer en el sistema. En este ejercicio, utilizaremos una concentración de $10^{-0.5}M$; o sea un $pNH_3' = 0.5$

A este $pNH_3' = 0.5$, cortar el DZP para obtener la escala de especies solubles de Zn''.

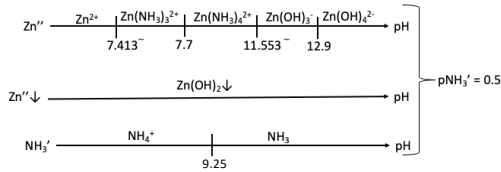


EQUILIBRIO GENERALIZADO DE PRECIPITACIÓN

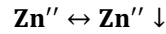


31

CONSTRUCCIÓN DEL DEP PARA EL SISTEMA Zn (II) / NH₃ / H₂O, a un pNH₃'=0.5



Equilibrio Generalizado:



$pZn''_{sat} = \log Kp''$

Equilibrios representativos:

Si $pH \leq$

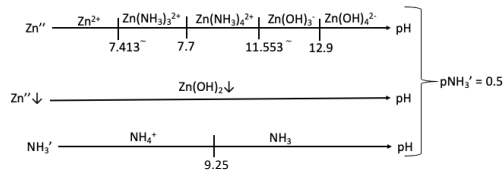
$$pZn''_{sat} = \log Kp'' = \begin{cases} 0, \\ 7.413 \sim, \end{cases} \quad Kp_1 =$$

Si $7.413 \leq pH \leq$

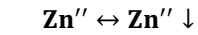
$$pZn''_{sat} = \log Kp'' = \begin{cases} 7.413 \sim, \\ 7.7, \end{cases} \quad Kp_2 =$$

32

CONSTRUCCIÓN DEL DEP PARA EL SISTEMA Zn (II) / NH₃ / H₂O, a un pNH₃'=0.5



Equilibrio Generalizado:



$$p\text{Zn}''_{\text{sat}} = \log K_p''$$

Equilibrios representativos:

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

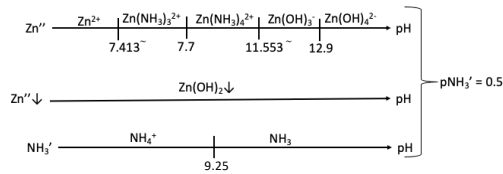


Si $\leq \text{pH} \leq$

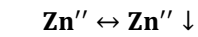


33

CONSTRUCCIÓN DEL DEP PARA EL SISTEMA Zn (II) / NH₃ / H₂O, a un pNH₃'=0.5



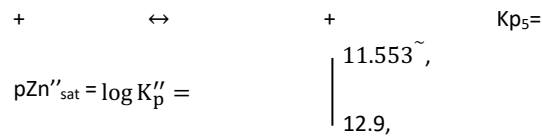
Equilibrio Generalizado:



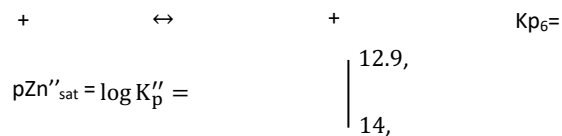
$$p\text{Zn}''_{\text{sat}} = \log K_p''$$

Equilibrios representativos:

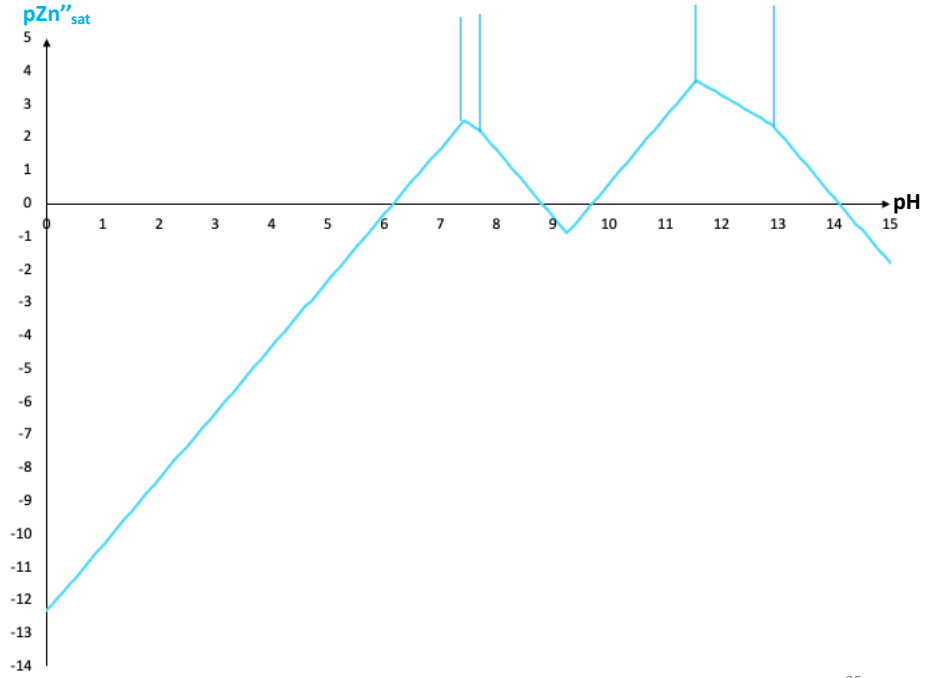
Si $\leq \text{pH} \leq$



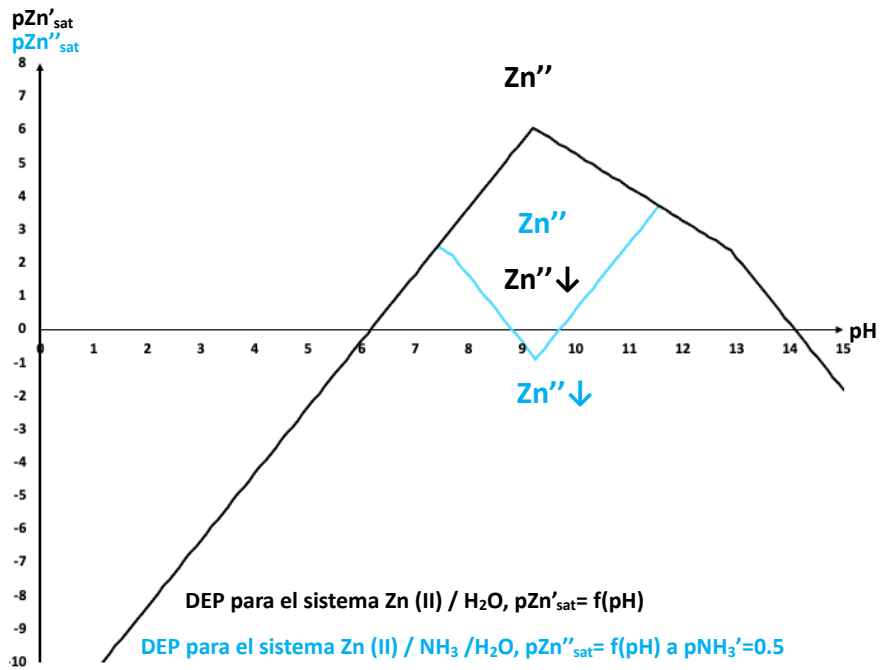
Si $\text{pH} \geq$



34



35



36