

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA**

**“Recuperación selectiva de titanio (IV) por extracción en
fase sólida con un sorbente conteniendo ácido di-(2-
etilhexil) fosfórico (D2EHPA) como extractante”**

Tesis

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICO

PRESENTA

LEON GUILLERMO MENDOZA REYES

MÉXICO, D.F.

2007



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Jurado asignado:

Presidente	Q. Pedro Villanueva González
Vocal	Dra. Josefina de Gyves Marciniack
Secretario	Dr. Eduardo Rodríguez de San Miguel
1er. Suplente	Dra. Jacqueline Padilla Valdez
2º. Suplente	Dra. Martha Patricia García Camacho

El presente trabajo fue desarrollado en:
Laboratorio 113, División de Estudios de Posgrado, Facultad
de Química UNAM

Asesora: Dra Josefina de Gyves Marciniak

Sustentante: Leon Guillermo Mendoza Reyes

AGRADECIMIENTOS

Se agradece el apoyo financiero otorgado por la DGAPA, a través del proyecto PAPIIT IN106506

A la Dra Josefina de Gyves Marciniak por el apoyo docente, así como por el análisis y evaluación de esta tesis

Al Dr Eduardo Rodríguez de San Miguel por el seguimiento y las aportaciones efectuadas a este trabajo.

A la M en C. Margarita Portilla Bauza de la Unidad de Apoyo a la Investigación (USAI) de la Facultad de Química (UNAM) por la realización de los análisis térmicos.

A la Q. I. Cecilia Salcedo de la Unidad de Apoyo a la Investigación (USAI) de la Facultad de Química (UNAM) por la realización de los análisis por difracción de rayos X.

A la M. En C. María Teresa de Jesús Rodríguez Salazar por su asistencia durante los análisis por espectroscopia de absorción atómica con flama.

A mis papas por enseñarme que lo más importante en la vida es estar seguro de quien eres.

A mi herbanita porque en nuestras diferencias descubrí a ver las cosas de otra manera.

A la Dra Josefina, por confiar en mí, apoyarme y jalarme las orejas cuando era necesario.

A Lalo y Julio por sus consejos y ayuda; y a las chicas del laboratorio 113 por acompañarme y aguantarme durante la realización del proyecto.

A mis amigos de la Facultad de Química, Diana, Juan, Nat, Martha, Alma, y todos los que me enseñaron un poco de química y mucho del mundo.

A la vieja guardia, Jorge, Jaffar, Charlie, Gaute, etc. Porque con ellos aprendí a vivir.

A mis viejos amigos, David, Alfredo, Luis Alfonso, Terán, Julio. Porque con ellos descubrí las razones por las que hay que vivir.

A mis padrinos Hector y Silvia que me han querido como a un hijo, y a Alejandra y Marianita a quienes quiero como mis hermanitas.

A la Miss Conchita que despertó mi curiosidad por el mundo cuando era un niño.

A Angie, que ilumina mi vida de su forma tan especial.

A todos aquellos que ya no sé donde están, pero extraño tanto, que me enseñaron a seguir esa estrella luminosa que veo en el cielo sin importar que tan oscuro sea el camino.

*“Cualquiera puede hacer cosas más grandes, más complejas y más violentas.
Se requiere del toque de un genio – y mucho valor – para moverse en la dirección opuesta.”*

Albert Einstein

Parte de los resultados de este trabajo se presentaron en:

XLI Congreso Mexicano de Química: “Estudio de la extracción de titanio (IV) mediante un sorbente conteniendo ácido dietil-hexil fosfórico (D2EHPA) como extractante”, 24-28 de Septiembre 2006, México D.F.

XXI Congreso Nacional de Química Analítica: “Recuperación selectiva de titanio (IV) por extracción en fase sólida con un sorbente conteniendo ácido di-(2-etilhexil) fosfórico (D2EHPA)”, 5-7 Septiembre 2007, Monterrey Nuevo León.

Estas presentaciones y el presente trabajo se llevaron a cabo gracias al apoyo económico de la DGAPA, a través del proyecto PAPIIT IN106506

CONTENIDO

RESUMEN	10
INTRODUCCIÓN	12
I. OBJETIVOS E HIPÓTESIS	15
1.1 Objetivo general	16
1.2 Objetivos específicos	16
1.3 Hipótesis	16
2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS	17
2.1 Fuentes de titanio	18
2.1.1 Fuentes naturales	18
2.1.2 Fuentes secundarias	19
2.2 Procesos de obtención del titanio	19
2.2.1 Proceso por cloración	20
2.2.2 Proceso vía sulfatos	21
2.3 Química del titanio	21
2.3.1 Comportamiento en solución acuosa	21
2.3.1.1 Ti(II), [Ar] 3d ²	22
2.3.1.2 Ti(III), [Ar] 3d ¹	22
2.3.1.3 Ti(IV), [Ar] 3d ⁰	22
2.3.1.4 Complejos de Ti (III) y Ti (IV)	23
2.4 Extracción en fase sólida	24
2.4.1 Etapas del proceso de extracción en fase sólida	24
2.4.2 Variables que afectan la extracción en fase sólida	24
2.4.3 Extracción en fase sólida aplicada a la retención de metales. Mecanismos de retención.	25
2.4.3.1 Adsorción	25
2.4.3.2 Quelación	25
2.4.3.2 Par iónico	26
2.4.3.3 Intercambio iónico	26
2.5 Extractantes estudiados	26
2.5.1 Ácido di-(2-etilhexil) fosfórico (D2EHPA)	27
2.6 Proceso sol-gel	28
2.6.1 Pasos del proceso sol-gel.	28
2.6.1.1 Mezclado	28
2.6.1.2 Hidrólisis	29
2.6.1.3 Condensación	30
2.6.1.4 Vaciado	31
2.6.1.5 Gelación y envejecimiento	31
2.6.1.6 Secado	32
2.6.1.7 Deshidratación o estabilización química y densificación.	32
2.6.2 Aplicaciones del proceso sol-gel	33
2.7 Polisiloxanos	33
2.7.1 Estructura	33

2.7.2 Aplicaciones	34
2.7.3 Elucidación de estructuras de polisiloxanos	34
2.7.3.1 Espectroscopía infrarroja	34
2.7.3.2 Difracción de rayos X (DRX)	35
2.7.3.3 Análisis térmicos	35
2.7.3.4 Resonancia magnética nuclear de ^{29}Si y ^{31}P	35
3. DESARROLLO EXPERIMENTAL	36
3.1 Reactivos y equipo	37
3.2 Procedimiento de obtención de los materiales extractantes	38
3.3 Experimentos de sorción-desorción	38
3.3.1 Establecimiento del tiempo para alcanzar el equilibrio de reparto	38
3.3.2 Isotermas	39
3.4 Caracterización	40
3.4.1 Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier con accesorio de reflectancia total atenuada (FITR-ATR)	40
3.4.2 Difracción de rayos X (DRX)	40
3.4.3 Análisis térmicos	40
3.4.4 Resonancia magnética nuclear de sólidos (RMNS)	40
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	41
4.1 Cinéticas de sorción	42
4.2 Isotermas de sorción	43
4.3 Estudios de reextracción	45
4.4 Estudios de la influencia de cationes concomitantes en la recuperación de titanio (IV) por el material $\text{D2EHPA}_{10}^{-0.1}$	47
4.5 Prueba del método de recuperación de titanio con cenizas certificadas	49
4.6 Estudio de la reacción de extracción	50
4.6 Caracterización de los extractantes	53
4.6.1 Ácido di-(2-etilhexil) fosfórico (D2EHPA)	53
4.6.2 Caracterización de los extractantes	54
4.6.2.1 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR-ATR)	54
4.6.2.2 Difracción de rayos X	55
4.6.2.3 Resonancia magnética nuclear (RMN)	56
4.6.2.4 Análisis térmicos	58
5. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS	60
5.1 Conclusiones	61
5.2 Perspectivas	62

LISTA DE TABLAS

Tabla 1-1. Composición de ilmenita y rutilo provenientes de Australia.....	19
Tabla 1.2 Valores de constante de hidrólisis en función del sustituyente de la cadena.	30
Tabla 2-1 Reactivos empleados en la parte experimental	37
Tabla 2-2 Parámetros de medición de los elementos metálicos por absorción atómica.....	38
Tabla 2-3 Cantidad de extractante contenido en los materiales	38
Tabla 3-1. Concentración de la solución etanólica, para la preparación de los materiales D2EHPA y concentración de extractante en el material.	42
Tabla 3-2. Valores de: % extracción, cantidad del metal retenido en el material y constante de reparto, para la recuperación de aluminio, hierro, vanadio y titanio a partir de una solución monoelemental por el material D2EHPA ₁₀ ^{-0.1}	47
Tabla 3-3. Parámetros obtenidos para la extracción y reextracción de titanio, aluminio y hierro de una mezcla de los tres metales, a concentraciones iguales de 70mg/L cada uno, por el material D2EHPA ₁₀ ^{-0.1}	48
Tabla 3-4. Concentración de hierro, aluminio y titanio en la mezcla multielemental.....	48
Tabla 3-5. Composición de estándar de referencia de cenizas (IRM-019)	50
Tabla 3-5. Resultados de la recuperación de titanio	50
Tabla 3-7. Valores de concentración de extractante (D2EHPA = HR) y constante de extracción de los materiales D2EHPA a partir de una solución de 70 mg/L de Ti(IV)	52
Tabla 3-8 Asignación de los análisis de infrarrojo para el D2EHPA'	53
Tabla 3-9 Asignación de los análisis de infrarrojo para el material D2EHPA ₁₀ ^{-0.1}	54
Tabla 3-10. Pérdidas de masa (por ciento en peso) para el análisis TGA del material D2EHPA ₁₀ ^{-0.1}	58

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-1. Estructura del ácido di-(2-etilhexil) fosfórico (D2EHPA)	27
Figura 1-2 Mecanismo de hidrólisis en el proceso sol-gel	29
Figura 1-3 Estructuras básicas de polimerización	33
Figura 3-1. Sorción de Ti en función del tiempo en HCl 1 M de una solución 70 mg/L Ti, por el material sorbente: a)D2EHPA ₁₀ ^{-0.1} , b) D2EHPA ₁₀ ^{-0.4} , c) D2EHPA ₁₀ ^{-0.8} , d)BCO	43
Figura 3-2. Isoterma de sorción de Ti (0.15 – 6.25 mM) por el material sorbente D2EHPA ₁₀ ^{-0.1} en HCl 1M	43
Figura 3-3. Isoterma de sorción de Ti (1.5 mM) por el material sorbente D2EHPA ₁₀ ^{-0.1} en función de la concentración de HCl (0.5-3 M).....	44
Figura 3-4. Isoterma de sorción de Ti (1.5 mM) por el material sorbente D2EHPA ₁₀ ^{-0.1} en función de la concentración de Cl ⁻ (1.2 - 3 M).....	45
Figura 3-5. Eficiencia de la desorción de titanio del material D2EHPA ₁₀ ^{-0.1} en función del tiempo de agitación en medio H ₂ O ₂ 10% y H ₂ SO ₄ 1 M.....	45
Figura 3-6. Eficiencia de la desorción de titanio del material D2EHPA ₁₀ ^{-0.1} en función de la concentración de H ₂ O ₂ (10 - 30 %) en un medio H ₂ SO ₄ 1 M.	46
Figura 3-7. Eficiencia de la desorción de titanio del material D2EHPA ₁₀ ^{-0.1} en función de la concentración de HCl (0.5-1.5 M) y H ₂ SO ₄ (0.5–1.5M) en un medio H ₂ O ₂ 20%.	47
Figura 3-8. Comparativa de la eficiencia de la extracción (%E), reextracción (%R) y recuperación global (%Rec) para titanio (Ti), aluminio (Al) y hierro (Fe) de una mezcla multielemental por el material D2EHPA ₁₀ ^{-0.1} de una solución inicial HCl 1.2 M, la solución de reextracción fue H ₂ O ₂ 20% y H ₂ SO ₄ a) 1 M, b) 1.5 M.....	49
Figura 3-9. Efecto de la concentración de extractante sobre la remoción de Ti 1.6 mM en diversos materiales D2EHPA, en medio HCl 1.2M	52
Figura 3-10. Espectro de FTIR para el ácido di-(etilhexil) fosfórico.....	53
Figura 3-11. Espectro de FTIR para a) BCO, b) D2EHPA ₁₀ ^{-0.1} , c) D2EHPA ₁₀ ^{-0.4} , d) D2EHPA ₁₀ ^{-0.8}	55
Figura 3-14. Análisis de ²⁹ Si RMN para el material D2EHPA ₁₀ ^{-0.1}	57
Figura 3-15. Análisis de ³¹ P RMN para el material D2EHPA ₁₀ ^{-0.1}	58
Figura 3-16. Análisis de DSC para los materiales a) BCO, b) D2EHPA ₁₀ ^{-0.1} , c) D2EHPA ₁₀ ^{-0.4} , d) D2EHPA ₁₀ ^{-0.8}	59

RESUMEN

El titanio es un metal ampliamente utilizado en industrias de alta tecnología por su dureza y resistencia a la corrosión, que ha encontrado gran aplicación en las industrias aeroespacial y de aviación comercial entre otras. Es también, en su forma de TiO_2 , la base para la fabricación de colores y pinturas que se utilizan en la gran mayoría de los productos de uso común.

Debido a su uso tan diversificado, ha sido necesario desarrollar métodos eficientes de recuperación del titanio a partir de minerales de bajo grado y fuentes secundarias, tales como las cenizas producidas en centrales termoeléctricas que consumen carbón mineral. Aproximadamente el 70% de los residuos de carbón son “cenizas volátiles” (del inglés “fly ashes”) que contienen principalmente óxidos de aluminio y de silicio junto con óxidos de hierro, calcio, titanio, potasio y otros metales traza. Aunque la mayor cantidad de las cenizas es desechada en vertederos, las operaciones de reciclaje de alta tecnología incluyen la recuperación de metales a partir de los materiales compuestos que los contienen.

Las técnicas de extracción en fase sólida se han utilizado extensamente para la separación y preconcentración de analitos. El desarrollo de nuevos materiales generados por procesos sol-gel conteniendo extractantes selectivos en su matriz que se enlazan a un metal o un grupo de metales específicos es motivo de numerosos trabajos en la actualidad. Poseen una alta selectividad, buenas propiedades mecánicas y altas cinéticas de las reacciones de sorción y desorción, además de ser procesos ambientalmente amigables.

En el presente trabajo se preparó un nuevo material sol-gel utilizando ácido di-(2-etilhexil)fosfórico (D2EHPA) como extractante en un soporte polimérico de siloxanos, con la finalidad de aplicarlo como medio de extracción y separación de titanio (IV). Se estudiaron las cinéticas de sorción y desorción del metal, así como la influencia diversos parámetros como: tiempo de agitación, concentración de ácido clorhídrico, de titanio, de iones cloruro, de ácido sulfúrico, de peróxido de hidrógeno y de extractante dentro del material, sobre los equilibrios de extracción y reextracción con la finalidad de desarrollar una metodología para la recuperación de titanio.

La capacidad de sorción y desorción de los materiales sol-gel se estudió mediante experimentos de extracción en fase sólida en lote, con soluciones de titanio de concentración conocida en un medio de ácido clorhídrico. Estas soluciones se colocaron en contacto con los diversos materiales a temperatura ambiente y con agitación mecánica a diferentes tiempos, después de los cuales se separaron las fases y se cuantificó el contenido de titanio en el sobrenadante mediante espectroscopía de absorción atómica de flama. A continuación se colocó el material conteniendo el titanio en un medio ácido y en presencia de peróxido de hidrógeno a temperatura ambiente y se agitó mecánicamente a diferentes tiempos. Se separaron las fases y se cuantificó el contenido de titanio en el sobrenadante. La naturaleza de los medios de extracción y reextracción para la máxima recuperación de titanio se optimizó experimentalmente.

Se encontró que la concentración del metal y la concentración de ácido clorhídrico influyen sobre el proceso de retención del titanio en el material polisiloxano. La cantidad de metal retenido aumenta con la concentración del metal y disminuye con el aumento de la concentración de ácido clorhídrico debido a una coextracción de éste. La concentración de iones cloruro no afecta la cinética de extracción en modo alguno. En la recuperación el aumento de la concentración de ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno mejoran la cinética de recuperación. La relación entre D2EHPA y titanio se determinó como 2:1 (extractante : metal), considerando que el D2EHPA forma un dímero dentro del material.

Posteriormente se realizó un estudio en presencia de los cationes metálicos interferentes Fe (III), Al (III) y VO_2^+ y se evaluó la selectividad del material frente a los diversos cationes contaminantes. Finalmente se probó el método con una muestra de cenizas certificadas para comprobar su eficiencia.

Los materiales se caracterizaron por diversas técnicas analíticas: espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR), difracción de rayos X (DRX), análisis térmicos, resonancia magnética nuclear de silicio y fósforo (RMN ^{29}Si , ^{31}P)

De acuerdo con los estudios realizados, el material polisiloxano es amorfo, con un alto contenido de unidades Q^4 y Q^3 y es estable térmicamente debajo de los 220°C .

INTRODUCCIÓN

El titanio es un metal ampliamente utilizado en industrias de alta tecnología por su dureza y su resistencia a la corrosión que ha encontrado gran aplicación en las industrias aeroespacial y de aviación comercial entre otras. En la naturaleza se le encuentra principalmente como ilmenita (FeTiO_3 trigonal-romboédrico) y rutilo (TiO_2), siendo estas formas las utilizadas como una fuente de materia prima.

Debido a su uso tan diversificado, las fuentes primarias de titanio comienzan a agotarse y ha sido necesario desarrollar métodos eficientes de recuperación a partir de minerales de bajo grado y de fuentes secundarias, tales como las cenizas producidas en centrales termoeléctricas que consumen carbón mineral. Aproximadamente el 70% de los residuos de carbón son cenizas, y aunque la mayoría es desechada en vertederos, las operaciones de reciclaje de alta tecnología incluyen la recuperación del metal de materiales que lo contienen. Las cenizas son una mezcla compleja compuesta de óxidos de aluminio y de silicio junto con óxidos de hierro, calcio, titanio, potasio y otros metales traza

Desde el punto de vista hidrometalúrgico, la extracción por solventes es el método de separación de titanio más empleado. Otros métodos de separación reportados son el intercambio iónico y los procesos a partir de membranas líquidas. El estudio de membranas líquidas para la recuperación de metales se ha incrementado en los últimos años principalmente por las ventajas de altos porcentajes de transporte y menos consumo de reactivos orgánicos. Sin embargo, estas membranas frecuentemente son inestables por lo que el desarrollo de nuevos soportes orgánicos o híbridos orgánico-inorgánicos conteniendo extractantes selectivos en su matriz se presenta como una opción interesante debido a que dichos soportes tienen ventajas adicionales tales como buenas propiedades mecánicas, hinchamientos bajos o nulos, alta selectividad, cinéticas rápidas de adsorción-desorción y buena estabilidad.

Las técnicas de extracción en fase sólida han sido utilizadas extensamente para la separación y preconcentración de analitos, y el desarrollo de nuevos materiales que incorporan ligantes que se enlazan a un metal o un grupo de metales específicos es motivo de numerosos trabajos en la actualidad. Así, por ejemplo, se están desarrollando sorbentes sol-gel dopados con diferentes extractantes, cuyas propiedades los hacen interesantes para emplearse en la separación de iones metálicos de diferentes matrices. Entre los reactivos más empleados para los métodos de separación se encuentran las aminas y los compuestos organofosforados.

En este trabajo se describe el desarrollo de un nuevo material obtenido por el proceso sol-gel, que contiene dentro de la matriz de polisiloxanos al ácido di-(2-etilhexil) fosfórico como extractate, para la recuperación selectiva de titanio de fuentes secundarias.

La presentación consta de un resumen, una introducción y 5 capítulos.

En el Capítulo 1 se resaltan los objetivos del trabajo así como la hipótesis experimental del mismo.

En el Capítulo 2 se presentan los fundamentos teóricos, haciendo especial énfasis en la extracción en fase sólida, las propiedades de los extractantes utilizados, el proceso sol-gel y

polisiloxanos, así como las técnicas que se emplearon para elucidar la estructura y algunas de las propiedades de los materiales sintetizados.

En el Capítulo 3, se presenta el desarrollo experimental del presente trabajo, se incluye la descripción de cada uno de los reactivos y equipos que se emplearon, así como la metodología empleada en los experimentos de sorción y desorción en lote.

En el Capítulo 4 se muestran los resultados y la discusión. Finalmente en el Capítulo 5 se establecen las conclusiones del trabajo así como las perspectivas a futuro para este.

I. OBJETIVOS E HIPÓTESIS

1.1 Objetivo general

Sintetizar y caracterizar nuevos materiales sorbentes para la separación selectiva de titanio de cenizas de termoeléctrica.

1.2 Objetivos específicos

- ✓ Preparar nuevos materiales sorbentes por la técnica sol-gel incorporando en su matriz un extractante orgánico selectivo al titanio.
- ✓ Evaluar el comportamiento de diversos extractantes comerciales (D2EHPA, DBBP, CYANEX 301)
- ✓ Estudiar la influencia de parámetros tales como: concentración del extractante en el sorbente, concentración y naturaleza de las matrices de extracción y reextracción, en medios cloruros y sulfuros, y las cinéticas de reacción en los procesos de sorción y desorción.
- ✓ Proponer modelos fisicoquímicos para explicar los fenómenos de sorción observados.
- ✓ Caracterizar los materiales mediante técnicas analíticas y correlacionar la estructura y las propiedades de sorción.
- ✓ Proponer una metodología para la determinación de titanio en muestras de cenizas.

1.3 Hipótesis

La obtención de materiales híbridos orgánicos-inorgánicos mediante la técnica de sol-gel conteniendo en la matriz un extractante selectivo permite mejorar los parámetros de eficiencia de los métodos de separación para titanio (rendimiento de la extracción, selectividad y rapidez de reacción) haciendo posible su aplicación en la recuperación de titanio a partir de cenizas de termoeléctrica, constituyendo además una alternativa tecnológica limpia.

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

El titanio ha llegado a ser conocido como el material de la era espacial debido a su elevada resistencia con respecto a su peso y su carácter inerte a muchos ambientes corrosivos¹. Su dureza es similar a la del acero, siendo 45% más ligero que éste y el doble de duro que el aluminio.

La producción del metal se inició en 1948 y se utilizó principalmente en la industria aeronáutica y en la aviación comercial. Gradualmente su uso se fue diversificando a la industria química y la producción de bienes de consumo, como productos resistentes a la corrosión, aplicación a la que se destina el 30% de la producción de titanio metálico. Otras aplicaciones son la producción de ánodos de sacrificio para evitar la corrosión de acero, aleaciones con niobio² y constituyente en equipos de plantas desalinizadoras. Su uso principal es como dióxido de titanio, TiO_2 , utilizado como carga en la industria de pinturas (cerca el 90% de la demanda de titanio a escala mundial), en la de recubrimientos plásticos y papel.

2.1 Fuentes de titanio

2.1.1 Fuentes naturales

El titanio tiene una abundancia en la corteza terrestre de 0.6%, cinco veces menor que el hierro y 100 veces mayor que el cobre. En la naturaleza se encuentra como titanio mineral en las formas de “Ilmenita”, $FeTiO_3$ (trigonal romboédrico), “Rutilo”, TiO_2 (tetragonal), “Anatasa”, TiO_2 (tetragonal), “Brokita”, TiO_2 (rómico), “Perovskita” $CaTiO_3$, “Esfeno” (Titanita), $CaTiSiO_5$ y “Gueikielita” $MgTiO_3$. De estos, la Ilmenita es la más común, aunque el rutilo es también una fuente importante de materia prima debido a su alto contenido de TiO_2 .

La Ilmenita se encuentra tanto en arenas aluviales como en depósitos de roca firme. Cuando el mineral se concentra, su color es negro y se encuentra mezclado con rutilo, esta es la arena negra que se encuentra a manera de bandas de sedimento en playas arenosas o en el cauce de los ríos. Estos depósitos constituyen una fuente alternativa de titanio. La densidad de este concentrado es de 4 a 5 g/cm^3

Las composiciones típicas de una ilmenita y de rutilo¹ provenientes de una fuente australiana son:

Tabla 1-1. Composición de ilmenita y rutilo provenientes de Australia¹

Constituyente	Ilmenita	Rutilo
TiO ₂	55.30%	96.40%
ZrO ₂	0.10%	0.30%
FeO	26.70%	-
Fe ₂ O ₃	15.40%	0.25%
P ₂ O ₅	0.04%	0.02%
SiO ₂	0.20%	0.65%
Cr ₂ O ₃	0.03%	0.15%
Al ₂ O ₃	0.38%	0.17%
V ₂ O ₅	0.08%	0.61%
MnO	1.64%	Trazas
CaO	0.17%	0.05%
MgO	0.29%	0.04%

2.1.2 Fuentes secundarias

Entre las fuentes secundarias más comunes para la obtención de titanio se encuentra el lodo rojo (o “red mud” en inglés) un desecho proveniente del proceso Bayer para la obtención de aluminio. La composición típica del lodo rojo es la siguiente: Fe₂O₃ 35.04%, Al₂O₃ 20.20%, SiO₂ 13.50%, Na₂O 9.40%, TiO₂ 4.00%, CaO 5.30%³.

En el sentido del procesamiento de desechos industriales el tratamiento de cenizas provenientes de carbón mineral ha cobrado un especial auge. Estas cenizas contienen de 1 a 2% de TiO₂. En Estados Unidos de Norteamérica, en el año 2002, se produjeron 57.1 millones de toneladas de esta ceniza⁴, lo cual constituye un problema de repercusiones ambientales inmediatas.

Las opciones para su utilización pueden clasificarse según el nivel tecnológico de su procesamiento.

- De baja tecnología, como rellenos de pavimentación, estabilización de residuos y modificación de suelos.
- De tecnología media, como materiales de mezcla y reforzamiento en la industria de construcción y formación de bloques de construcción.
- De alta tecnología, en la recuperación de metales y como relleno de materiales compuestos que contienen metales.

Debido a esto, el aprovechamiento de cenizas industriales es un punto de interés clave en el desarrollo de técnicas de separación alternativas para la obtención del metal.

2.2 Procesos de obtención del titanio

El contenido de TiO₂ en el mineral determina el proceso por el cual será tratado. Los minerales de alto grado como el rutilo, rutilo sintético y la escoria (del inglés “slag”), se

refinan a TiO₂ grado pigmento por la vía de cloración. Los minerales de bajo grado se procesan por la vía de los sulfatos.

El rutilo sintético se produce a partir de la reducción de la ilmenita con carbón mineral, separando el hierro y el manganeso por aeración y lixiviación, obteniéndose un producto con un 92% de pureza conteniendo residuos de óxido de hierro.

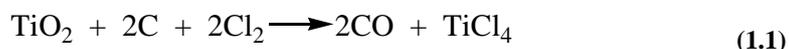
El proceso de cloración comercializado por Du Pont requiere de minerales de alto grado, con un contenido de titanio mayor al 70%, contenido de magnesio menor al 2% y de calcio menor al 0.2%. El proceso consume mucho menor cantidad de energía que el de sulfatos y produce una menor cantidad de desechos.

Algunas ilmenitas, particularmente las que contienen una baja porción de TiO₂, se funden para producir un componente ferroso llamado “hierro sucio” (del inglés “pig iron”) y escoria titanífera (slag), que puede llegar a contener hasta un 84% de TiO₂.

La tendencia a partir de 1997 se centra en el beneficio del mineral, el cual se logra por la reducción parcial de éste (50-60% de TiO₂) y posterior lixiviación con ácido sulfúrico o clorhídrico.

2.2.1 Proceso por cloración

En el proceso de cloración el mineral se clora en un reactor de lecho fluidizado en presencia de coque a 925-1010 °C. El mineral debe estar completamente seco para evitar la hidrólisis del tetracloruro de titanio.



El tetracloruro de titanio se separa de los demás cloruros –de los cuales entre los más volátiles se encuentran los de hierro, manganeso y cromo– por destilación doble. El oxiclорuro de vanadio, el cual presenta un punto de ebullición cercano al del titanio, se separa por la acción de aceite mineral, reducido a VOCl₂ con H₂S o complejoado con cobre.

Posteriormente, el TiCl₄ se hace reaccionar con oxígeno en una reacción exotérmica a 985°C, para dar TiO₂ y cloro, el cual es reciclado hacia el paso de cloración. La temperatura elevada asegura la formación exclusiva de cristales de rutilo.

Después de enfriar, la corriente gaseosa pasa a través de un separador que colecta las partículas de TiO₂, las cuales son tratadas para eliminar el cloro absorbido.

Finalmente se trata la superficie del producto con alúmina, sílica y/o zirconia, dependiendo de la aplicación.

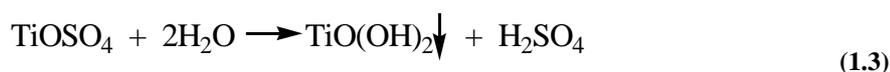
El titanio metálico se logra obtener por la reducción del tetracloruro. Los procesos más conocidos utilizan magnesio (Proceso Kroll) y sodio.

2.2.2 Proceso vía sulfatos

El proceso se basa en el tratamiento de la ilmenita con ácido sulfúrico a 150-180°C:



Se remueven los sólidos insolubles, se evapora el líquido al vacío y se enfría, el precipitado de sulfato ferroso se filtra y se concentra. El calentamiento a 90°C hidroliza el sulfato de titanilo a hidróxido de titanilo insoluble



Para asegurar que se formen cristales de rutilo se agregan cristales semilla, de otro modo se obtendría anatasa..

El precipitado se lava exhaustivamente con agua y ácido sulfúrico para remover los elementos que pudieran dar color al producto final y se calcina a 1000°C para obtener TiO₂

2.3 Química del titanio

El titanio es el primer elemento del bloque “d” de los elementos de transición. Tiene un peso atómico de 47.88 g/mol y su configuración electrónica es [Ar] 4s²3d².

Los compuestos de Ti (II) y Ti (III) se oxidan fácilmente al estado tetravalente por el aire, el agua y otros agentes oxidantes. Dado que la energía de ionización de los cuatro electrones de valencia es elevada, el ión Ti⁴⁺ no existe como especie libre, presentándose como compuestos covalentes de Ti (IV)⁵.

El titanio es capaz de formar compuestos de adición a través del orbital 3d, en los cuales el metal queda coordinado con átomos donadores del tipo oxígeno, azufre o cloro.

2.3.1 Comportamiento en solución acuosa

El titanio, como gran parte de los elementos del grupo IV B de la tabla periódica, posee dos electrones en la capa exterior ns y dos electrones en la capa (n-1)d. El estado de oxidación 4+ caracteriza a dicho grupo con la pérdida de los cuatro electrones de valencia. Solo el titanio exhibe otro grado de oxidación, 3+ en solución acuosa.⁶

Debido a su elevada carga, estos iones acuosos M⁴⁺ muestran una fuerte tendencia a hidrolizarse. Dicha reacción se incrementa notablemente en los iones más grandes Th⁴⁺ (r=1.0 Å) al Ti⁴⁺ (r=0.68 Å). Los cuatro iones se consideran como ácidos “duros”, los cuales forman complejos más estables con bases “duras” como F⁻, que con las “suaves” como los halógenos pesados y los ligandos donadores de azufre.

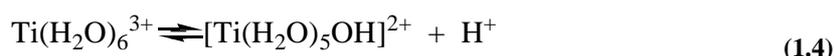
Como bases duras pueden mencionarse también grupos nitrogenados como las aminas, grupos que contienen oxígeno como agua, iones OH y O²⁻, alcoholes y alcóxidos; oxianiones como alquil-carboxilatos, CO₃⁻, NO₃⁻, PO₄³⁻, SO₄²⁻, ClO₄⁻, y los iones halogeno F⁻ y Cl⁻.⁷

2.3.1.1 Ti(II), [Ar] 3d²

El ión Ti²⁺ acuoso se dice estar presente en soluciones como TiO por espacios de tiempo cortos en soluciones heladas de HCl; proponiéndose que los complejos con Cl⁻ son un factor de estabilidad.⁸

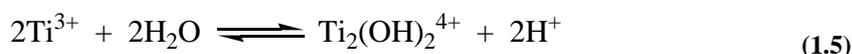
2.3.1.2 Ti(III), [Ar] 3d¹

El ión Ti³⁺ se produce rápidamente en medio ácido por la disolución del metal, por la adición de TiCl₃ o Ti₂O₃ al agua o por la reducción electrolítica de Ti (IV) Forma un complejo de color púrpura, Ti(H₂O)₆³⁺, en soluciones diluídas de H₂SO₄, HClO₄ y HCl. Este compuesto se hidroliza⁹ según la reacción:



Siendo el grado mínimo aparente de hidrólisis para [Ti³⁺] = 0.4 M, con un valor estimado de pK 2.2 ± 0.3 para una fuerza iónica I = 3 M.

En cuanto a la formación de una especie polinuclear se encuentra el siguiente equilibrio.



Con un valor de pK estimado⁸ en 3.6 ± 0.5 para fuerza iónica I=3M.

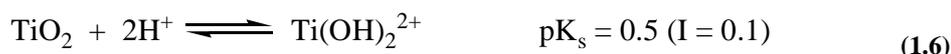
Los complejos del Ti³⁺ con Cl⁻ y SO₄²⁻ no son muy fuertes y se ha propuesto en medio Cl⁻ la existencia de [Ti(H₂O)₅Cl]²⁺ y el cis y trans-[Ti(H₂O)₄Cl₂]⁺. El ión hexaacuo permanece en la estructura del estado sólido para el compuesto TiCl₃*6H₂O.

2.3.1.3 Ti(IV), [Ar] 3d⁰

La hidrólisis del ión Ti⁴⁺ se ha investigado para los métodos de extracción líquido-líquido, de solubilidad y potenciométricos, logrando una hidrólisis completa en medio HClO₄ 1 M.

La precipitación de TiO₂ hidratado limita la presencia del ión arriba de pH= 1, a no ser que estén presentes iones como F⁻, SO₄²⁻ o Cl⁻.

Considerando la solubilidad del dióxido de titanio en función del pH, Baes y Mesmer¹⁰ estiman que a pH<2, la única especie en solución es el ión Ti(OH)₂²⁺ según el siguiente equilibrio:



Arriba de pH 4, la especie predominante sería $\text{Ti}(\text{OH})_4$ insoluble.

La hidrólisis fue reinvestigada⁸ en medio Cl^- 3M. Se encontró que el ión $\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+}$ predomina en un rango de acidez de $0.5 \text{ M} < [\text{H}^+] < 2.0 \text{ M}$ ($-0.3 < \text{pH} < 0.3$) para un rango de concentración de titanio (IV) de $1.5 \cdot 10^{-3}$ a 0.05 M .

En medio básico el dióxido de titanio está en equilibrio¹¹ con el ión HTiO_3^- según la reacción:



Existencia del ión TiO^{2+}

El ión titanilo, TiO^{2+} , se hidroliza en medio HClO_4 2 M para formar la especie $\text{TiO}(\text{OH})^+$ o bien partiendo del ión $\text{Ti}(\text{OH})^{3+}$ llegar a $\text{Ti}(\text{OH})_3^+$.

En ácido clorhídrico las especies predominantes que podrían estar en equilibrio serían entre otras, $\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+}$, $\text{TiCl}(\text{OH})^{2+}$ y TiCl_2^{2+} , además del supuesto TiO^{2+} . En medio sulfúrico podría hablarse de la formación de $\text{Ti}(\text{OH})_3\text{HSO}_4$ y $\text{Ti}(\text{OH})_2\text{HSO}_4^+$.

El grupo TiO^{2+} se observa en pocos complejos como los formados con la porfirina y la ftalocianina. Los compuestos supuestamente derivados del ión titanilo, como el $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, consisten en cadenas $-\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}-\text{O}-$, más que en unidades TiO^{2+} . La misma situación se presenta con los oxihaluros, como el TiOCl_2 y con los derivados como el $\text{TiO}(\text{ClO}_4)_2$ y $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$.

2.3.1.4 Complejos de Ti (III) y Ti (IV)

La recopilación de Kortly y Sucha¹² incluye complejos del Ti (III) con OH^- , Cl^- , EDTA y acetilacetona. Para el Ti (IV) complejos con OH^- , F^- , Cl^- y SCN^- , con compuestos carboxilados como los ácidos ascórbico, salicílico y EDTA, compuestos hidroxiaromáticos como el 1,2-dihidroxibenceno y con compuestos hidroxisulfónico-aromáticos como el Tiron (ácido 1,2-dihidroxibencial 3,5-disulfónico) y el ácido cromotrópico (ácido 1,8-dihidroxinaftil 3,6-disulfónico).

Cuando se agrega peróxido de hidrógeno a una solución que contiene compuestos de Ti (IV) se obtiene una solución amarillo intenso, la cual se toma como base para determinación colorimétrica del metal.¹³ El color probablemente resulta del complejo peroxo $[\text{Ti}(\text{O}_2)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_x]^+$. Es posible aislar de medios alcalinos sales cristalinas del tipo $\text{M}_2[(\text{O}_2)\text{Ti}(\text{SO}_4)_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, con $\text{M} = \text{Li}^+$, Na^+ , K^+ o NH_4^+ en presencia de sulfatos.

La adición en frío de potasa, sosa, amoniaco o carbamato a una sal de Ti (IV) forma un hidrogel voluminoso, muy absorbente, el ácido α -ortotitánico $\text{TiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Sin embargo, si

la adición es en caliente se obtiene un precipitado granuloso, poco absorbente, soluble en ácidos fuertes solamente en caliente: el ácido β -metatitánico $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ¹⁴

2.4 Extracción en fase sólida

La extracción en fase sólida (EFS) es una técnica de separación selectiva y de preconcentración de analitos a partir de muestras líquidas. Se fundamenta en la distribución de sustancias disueltas entre una fase sólida y una líquida^{15,16,17}. La fase líquida puede ser de cualquier tipo, regularmente acuosa, mientras que la fase sólida se compone de pequeñas partículas porosas. La extracción puede ser realizada en procesos en lote, en los cuales las fases se ponen en contacto por un tiempo determinado y luego se separan. Sin embargo, es mucho más común realizar el proceso en continuo, método que consiste en hacer pasar la fase líquida a través de una columna previamente empacada con la fase sólida.

Desde hace un tiempo se ha venido incrementando el uso de la extracción en fase sólida para suplir a la extracción con solventes ya que ofrece una serie de ventajas sobre ésta tales como¹⁸: menor manipulación de la muestra que se traduce en mayor rapidez, se utilizan mínimas cantidades de la fase sólida que son fácilmente separables de la fase líquida y se tienen factores de concentración mucho mayores a los obtenidos por extracción líquido-líquido.

2.4.1 Etapas del proceso de extracción en fase sólida

La extracción en fase sólida en su forma más simple puede llevarse a cabo en cuatro pasos principales^{19,20}:

- a. Acondicionamiento: El material se acondiciona previamente a la introducción de la muestra, esto se hace impregnando el material con alguna sustancia, como por ejemplo ácidos o bases o simplemente un medio líquido. Se realiza con la finalidad de que haya un buen contacto superficial entre el analito y el material.
- b. Sorción o carga: La muestra conteniendo al analito a separar se pone en contacto con el material sorbente durante un tiempo determinado en el cual se procura que exista el mayor contacto entre la solución y el material. Se puede lograr esto por agitación mecánica o haciendo que pase la fase líquida a cierta velocidad a través de la fase sólida en el caso de columnas empacadas.
- c. Lavado. Una vez que la muestra ha pasado a través de la fase sólida, se coloca un pequeño volumen de líquido de lavado a fin de que todos los restos de muestra no extraída sean removidos. Generalmente se emplea agua con una pequeña cantidad de algún otro compuesto.
- d. Elución: Los analitos retenidos en el material sorbente son removidos por medio de una nueva fase líquida, o en algunos casos produciéndose una desorción por un flujo de gas o térmicamente.

2.4.2 Variables que afectan la extracción en fase sólida

Los factores más importantes que afectan la recuperación de un analito por extracción en fase sólida con un sorbente determinado son:

- Una fuerza de enlace adecuada entre el analito y el sorbente: Se requiere un balance de la fuerza de atracción entre el sorbente y el analito en cuestión, ya que si ésta es muy débil el analito no será extraído de la fase líquida y, por tanto, no habrá separación. Por otro lado, si ésta es demasiado fuerte puede ocurrir que el eluyente no sea capaz de desorber al analito de la fase sólida disminuyendo la utilidad de ésta para su recuperación.
- Selectividad hacia el analito problema: Es necesario que el sorbente presente una alta selectividad hacia el analito que deseamos recuperar, es decir, que extraiga de manera preferencial al analito de la fase acuosa y que eluya cuantitativamente el analito hacia la fase de recuperación.
- Propiedades estables de la fase sólida dentro de la matriz de sorción y desorción: Es necesario que el material sorbente no se descomponga dentro de la fase líquida de carga o de elución, haciendo que sea durable. Además se desea que un extractante sólido mantenga sus propiedades químicas estables en el tiempo y en el uso, haciendo posible su reutilización.

2.4.3 Extracción en fase sólida aplicada a la retención de metales. Mecanismos de retención.

Los diferentes mecanismos de retención y elución se deben principalmente a las fuerzas intermoleculares entre el analito y los sitios activos de la fase sólida¹. Los mecanismos de retención son:

2.4.3.1 Adsorción

En esta etapa, actúan principalmente fuerzas de Van del Waals o interacciones hidrofóbicas, dependiendo de la naturaleza del sorbente. Estas interacciones, al no ser muy fuertes, facilitan el desprendimiento del analito de la fase. Sin embargo, la mayor parte de las especies metálicas son iónicas o muy voluminosas y no son retenidas por sorbentes con este comportamiento.

2.4.3.2 Quelación

La quelación se produce por sorbentes que poseen grupos funcionales capaces de complejar un metal. Dichos grupos funcionales poseen alguno de los siguientes elementos: nitrógeno (presente en aminas, azidas, amidas y nitrilos), oxígeno (grupos carboxilo, hidroxilo, éter y otros) y azufre (tioles, tiocarbamatos y tioéteres).

La naturaleza del grupo funcional proporciona una idea acerca de la selectividad del ligante a ciertas especies metálicas. Esto está basado en la teoría de ácidos duros y blandos:

- a) **Ácidos duros:** Los cationes metálicos como Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ y metales de transición en estado de oxidación altos como Ti^{4+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} y Co^{3+} , presentan una preferencia por interacciones electrostáticas; actuando de manera muy similar a la de un protón ácido, mostrando una alta electropositividad, un radio iónico pequeño junto con una baja polarizabilidad²¹ y poseen afinidad hacia los ligantes duros.

- b) De frontera: Son cationes de carácter intermedio entre ácidos blandos y duros como Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} y Mn^{2+} , los cuales se pueden unir a ligantes tanto blandos como duros.
- c) Ácidos blandos: Son cationes metálicos voluminosos como es el caso del Cd^{2+} y Hg^{2+} , los cuales tienden a formar enlaces covalentes y son fácilmente polarizables. Poseen una fuerte afinidad hacia ligantes intermedios y blandos.

Los ligantes o bases se clasifican de acuerdo a su afinidad con los cationes, de esta forma las bases duras tienden a formar enlaces con ácidos duros y viceversa. A esto se le conoce como el “Principio de ácidos y bases duros y blandos”²² de Ralph Pearson .

Las bases se adicionan como agentes quelantes, los cuales se pueden incorporar a la fase sólida directamente (como nuevos sorbentes), enlazados químicamente a los sorbentes (sorbentes funcionalizados) o enlazados físicamente mediante impregnación de una solución que contenga al quelatante (sorbentes impregnados o cargados).

2.4.3.2 Par iónico

Cuando se emplea un sorbente no polar es posible adicionar un reactivo formador de pares iónicos en la muestra. Estos reactivos tienen una parte polar y una parte no polar, el ejemplo son algunas sales orgánicas. La fase no polar interacciona con la fase reversa no polar del sorbente, mientras que la porción polar forma un par iónico con las especies iónicas presentes en la matriz (siendo de interés las especies metálicas en solución).

2.4.3.3 Intercambio iónico

Los sorbentes empleados en técnicas de intercambio iónico poseen grupos funcionales iónicos fijos que se unen a un contraión que puede ser intercambiado por una especie electrónicamente similar. Estos grupos suelen unirse químicamente a polímeros diversos²³ y su cinética de sorción depende únicamente de la electronegatividad del analito problema.

2.5 Extractantes estudiados

En el presente trabajo se empleó el ácido di-(2-etilhexil) fosfórico (D2EHPA) como extractante incluido dentro de la matriz de siloxanos.

2.5.1 Ácido di-(2-etilhexil) fosfórico (D2EHPA)

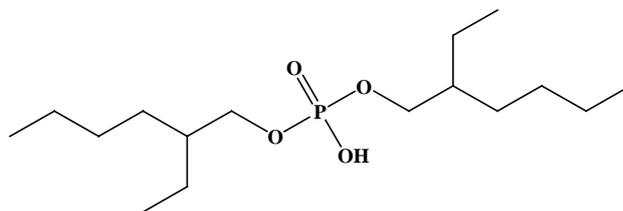


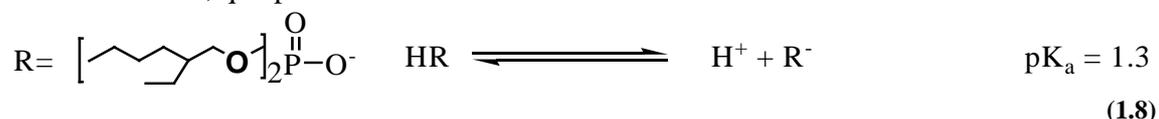
Figura 1-1. Estructura del ácido di-(2-etilhexil) fosfórico (D2EHPA)

El D2EHPA es un extractante ampliamente estudiado por su capacidad de quelación con diversos iones metálicos.²⁴ Por ello se ha utilizado en los procedimientos de recuperación de un importante número de elementos, como los alcalinotérreos Be, Ca y Sr, los metaloides Al, Ga, In, Sb, Bi y Se, así como elementos de transición y tierras raras.

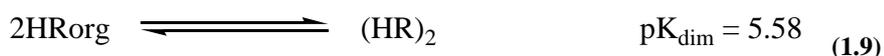
Su amplio espectro de extracción se debe a su capacidad de actuar como quelatante (debido a la presencia del par electrónico localizado en el oxígeno ligado al fósforo) y como extractante por intercambio iónico (intercambiando el protón ácido del OH enlazado al átomo central de fósforo).

El D2EHPA posee estabilidad química, baja solubilidad en agua y una capacidad extractante que permite una recuperación relativamente sencilla de los iones complejados.

Aunque la solubilidad del D2EHPA en agua es baja, posee un protón ácido en el grupo OH unido al fósforo, que puede disociarse



En medios orgánicos como hexano el D2EHPA tiene un equilibrio de dimerización:



En medios de acidez baja se produce un intercambio iónico del tipo:



En medios de acidez elevada se producen reacciones de solvatación como la siguiente:



Adicionalmente el D2EHPA es capaz de co-extraer ácidos moleculares del medio, como ejemplifica el siguiente equilibrio.



2.6 Proceso sol-gel

El proceso sol-gel consiste en la síntesis de una red inorgánica mediante una reacción en solución acuosa a baja temperatura dando como resultado una red amorfa²⁵.

Varios tipos de suspensiones de sólido en fluidos son utilizadas para la formación de redes poliméricas. Los coloides son suspensiones donde la fase dispersa es muy pequeña (menos de 1000 nm), lo cual produce que las fuerzas gravitacionales sobre ellas sean despreciables en comparación a las fuerzas de corto alcance como las de Van de Waals y de carga superficial. Un sol es una suspensión coloidal de partículas sólidas en un líquido, un aerosol es la suspensión de partículas sólidas en una fase gaseosa y una emulsión es la suspensión de un líquido en otro líquido. La naturaleza y estructura de los materiales formados dependerá de las características de estas soluciones.

El proceso de sol gel ofrece múltiples ventajas, como son:

- Una purificación simple de los precursores.
- Se obtiene una distribución homogénea en los precursores de la disolución.
- Se tiene un control químico de la reacción.
- Se pueden introducir otras moléculas en la solución, dando la posibilidad de formar materiales híbridos (orgánico-inorgánicos).
- Permite obtener materiales inorgánicos de alta densidad a temperaturas y presiones bajas.
- Permite la elaboración de materiales de composiciones nuevas.¹⁷

Cuando la fase dispersora disminuye en su proporción con la fase dispersa se produce un gel. Existen dos formas de formar un gel: la primera implica la desestabilización de un sol para fomentar su precipitación, ya sea que éste se encuentre puro o que contenga iones metálicos en solución acuosa; el segundo involucra la policondensación de compuestos organometálicos, los cuales son disueltos en alcoholes en presencia de una cantidad limitada de agua, dando lugar a la formación de alcogeles o acua geles²⁶.

2.6.1 Pasos del proceso sol-gel.

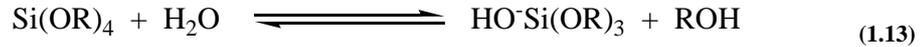
De manera general el proceso sol-gel consiste en la formación de un sol conteniendo un alcóxido, que por medio de hidrólisis y desestabilización forma un sólido de alta densidad²⁷. Los pasos que ocurren durante el proceso de formación son:

2.6.1.1 Mezclado

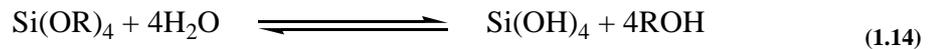
Esta etapa involucra simultáneamente los pasos de hidrólisis y condensación, los cuales comienzan a ocurrir desde que las fases están en contacto. El alcóxido que actúa como precursor se hidroliza al mezclarse con agua. La sílice hidratada comienza a condensarse formando enlaces Si-O-Si en numerosos sitios de la solución, formando una red cada vez mas grande. El tamaño de la red y el entrecruzamiento de los átomos de silicio dependen principalmente del pH de la solución y la relación molar entre agua y alcóxido²⁸.

2.6.1.2 Hidrólisis

Las primeras reacciones que se llevan a cabo al hidratar el alcóxido son las de sustitución de un grupo hidroxilo en el átomo metálico, como lo presenta la ecuación 1.13, donde R es un protón u otro ligante.



Dependiendo de la cantidad de agua o de catalizador presente, la hidrólisis puede llevarse a cabo parcial o totalmente, como se ejemplifica en la siguiente ecuación²⁹.



Se ha comprobado, por marcaje isotópico del oxígeno del agua, que la hidrólisis ocurre por el ataque nucleofílico del oxígeno del agua al átomo de silicio.



Algunas moléculas como tetraalcoxisilanos y diorganodialcoxisilanos se hidrolizan fácilmente, siendo preferidas como precursores de materiales sol-gel. Su hidrólisis se facilita en presencia de agentes homogeneizadores como alcoholes, dioxano, THF, acetona, etc, aunque también pueden producir la esterificación o la depolimerización.

Entre los catalizadores utilizados se encuentran los ácidos minerales, amoníaco, ácido acético, hidróxido de potasio, aminas, fluoruro de potasio, ácido fluorhídrico, alcóxidos de titanio, óxidos y alcóxidos de vanadio³⁰. Sin embargo el uso del ácido fluorhídrico es conveniente ya que el ión F⁻ tiene la capacidad de incrementar el número de coordinación del átomo de silicio y debido a la similitud de las propiedades catalíticas entre el F⁻ y el OH⁻ el mecanismo de acción debe ser parecido³¹.

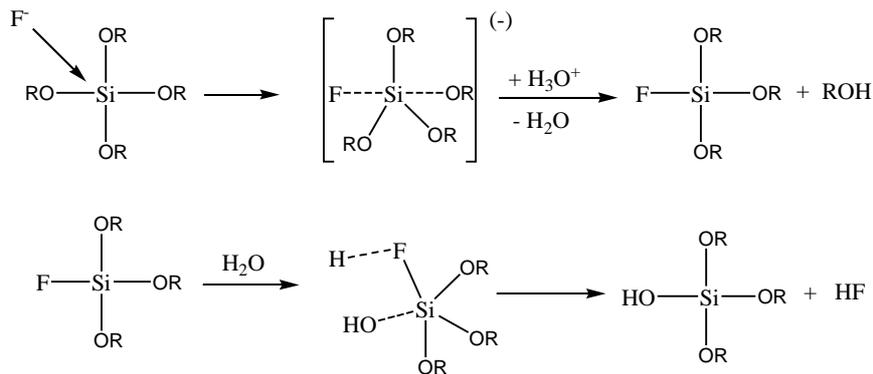


Figura 1-2 Mecanismo de hidrólisis en el proceso sol-gel

En condiciones ácidas este proceso es mas rápido que la condensación³² y se forman estructuras lineales y ramificadas, teniendo como estructura predominante a las Q³, donde

un átomo de silicio se encuentra unido a otros tres átomos de silicio mediante enlaces Si-O-Si.³³

Los factores estéricos también ejercen un efecto importante en la estabilidad hidrolítica de los organosiloxanos. En la tabla 1.2 se presenta el efecto de la cadena hidrocarbonada sobre la constante de hidrólisis.

Tabla 1.2 Valores de constante de hidrólisis en función del sustituyente de la cadena.

Sustituyente	K_{10}^2 (Lmol ⁻¹ s ⁻¹ [H ⁺] ⁻¹)
C ₂ H ₅	5.1
C ₃ H ₉	1.9
C ₆ H ₁₃	0.83
(CH ₃) ₂ CH(CH ₂) ₃ CH(CH ₃)CH ₂	0.30

Existen efectos inductivos de acuerdo a los grupos unidos al átomo de silicio y son evidentes cuando la sustitución de grupos alquil por grupos alcoxi incrementan la propiedad donadora del ligante, naturalmente la sustitución de estos grupos por hidroxilos debe aumentar la estabilidad de la especie.

La influencia de la relación estequiométrica H₂O/Si es un efecto importante en la hidrólisis de los precursores alcóxidos. Los valores apropiados varían entre 1 y 25, ocurriendo una promoción de la hidrólisis cuando se incrementa esta relación, mientras que un exceso de agua puede producir una depolimerización.

Los solventes tienen un efecto en este proceso debido principalmente a su polaridad y la disponibilidad de protones lábiles. Estos determinan la capacidad de solvatar especies más o menos polares y el grado de solvatación de los aniones y cationes, así como la capacidad del solvente de participar en las etapas de hidrólisis y de condensación. Como la hidrólisis es catalizada por especies ácidos o básicas, las moléculas que tengan enlaces hidrógeno e iones hidrógeno o hidróxido afectan la capacidad catalítica según la naturaleza del medio.²³

2.6.1.3 Condensación

Durante la hidrólisis puede ocurrir que el metal sólo se hidrolice parcialmente, produciéndose una especie Si(OR)_{4-n}(OH)_n, la cual se une con otra molécula parcialmente hidrolizada. Cada condensación liberará una molécula pequeña (alcohol o agua) de la manera mostrada en las siguientes ecuaciones.



Esta reacción puede repetirse construyendo moléculas que incrementan su tamaño mediante la polimerización correspondiente. Cuando un monómero puede formar más de dos enlaces, no existen límites a la dimensión que la molécula puede tomar. Si esta alcanza dimensiones

macroscópicas de manera que se extiende a través de toda la solución, la sustancia se denomina gel. Así, un gel es una sustancia que contiene un esqueleto sólido continuo envuelto en un medio líquido discontinuo²¹.

Al igual que en la etapa de hidrólisis, los catalizadores son utilizados frecuentemente en el proceso de condensación. De entre los catalizadores empleados se encuentran compuestos ácidos o básicos, aunque también se han llegado a utilizar alcóxidos de metales de transición. En los sistemas sol-gel las especies comúnmente utilizadas son los ácidos minerales, amoníaco, hidróxidos de metales alcalinos y aniones de fluoruro. La existencia de pequeñas cantidades de ácido fluorhídrico presentan un efecto catalítico positivo sobre la velocidad de polimerización, así como la disminución del pH. Se propuso que el mecanismo de condensación puede involucrar un intermediario bimolecular en el cual el fluor aumenta el grado de coordinación del átomo de silicio tal como lo hace el ión OH⁻.

Los efectos estéricos esperados para los tetraalcóxidos no se encuentran bien documentados, pero la velocidad de condensación de los triorganilsilanos decrece con el aumento de la cadena alquímica; o, cuando hay grupos aromáticos presentes, decrece con el aumento de éstos. Se espera de manera análoga que para los tetraalcóxidos se retarde la condensación con el aumento del tamaño de los sustituyentes.

Los solventes también tienen un efecto marcado en la condensación. Debido a la influencia de las propiedades ácido-base de los silanoles, es de esperar que los solventes polares próticos tengan un efecto en la catálisis ácida y los apróticos tengan un efecto inverso.

También es de esperar que un disolvente apolar promueva la despolimerización, la cual afecta la evolución estructural de los geles.

El mecanismo más aceptado para la reacción de condensación involucra el ataque de un silanol desprotonado sobre una especie de silicio neutra. Esta reacción prevalece sobre el punto isoeléctrico de la sílica y la acidez de un silanol depende de los sustituyentes del átomo de silicio²³.

2.6.1.4 Vaciado

Como el sol es un líquido de baja viscosidad puede ser colocado en un molde, en el cual se debe evitar la adhesión del gel.²⁰

2.6.1.5 Gelación y envejecimiento

Conforme se desarrolla la hidrólisis y la condensación del coloide, las especies se unen para formar redes tridimensionales. Las características físicas del gel dependen del número de partículas formando la red y el entrecruzamiento de éstas previo a la gelación. Durante este proceso aumenta la viscosidad del gel y se forma un sólido de la forma del molde que lo contiene²⁰.

Después de la gelación continúan ocurriendo una gran cantidad de cambios físicos. El encogimiento del gel y la expulsión del líquido contenido en los poros se conocen como

sinéresis, que es parte del envejecimiento³⁴. Durante este periodo continúa la policondensación con los medios presentes, incrementando el grosor del sólido y disminuyendo su porosidad. La fuerza del gel aumenta con su envejecimiento.

El potencial químico del gel disminuye por la reacción de condensación, la cual es exotérmica, y la reducción en el área interfacial sólido-líquido. Se ha demostrado que la velocidad de la contracción del gel se ve influenciada por la concentración de silicio en el gel y por la temperatura. Cuando existen solventes orgánicos en la matriz se pueden formar enlaces de hidrógeno con los silanoles lo cual inhibe la condensación y disminuye la sinéresis. Los factores que incrementan el envejecimiento, reducen el tiempo que se requiere para la gelación del sol, porque estos dos procesos son causados por las mismas reacciones. La tensión producida durante el envejecimiento es mayor a bajas temperaturas, debido a que la velocidad de contracción es más lenta, ya que la condensación aumenta su velocidad. A altas temperaturas el gel endurece más rápido y se previene su encogimiento, lo que implica que el encogimiento no es proporcional al grado de reacción.

2.6.1.6 Secado

En este proceso el líquido es removido de los poros de la red. El gel se rompe debido a la tensión producida al encogerse, disminuyendo la energía superficial del líquido a través de la formación de poros de tamaño monodisperso sin que el proceso pueda ser controlado.²⁰

Los pasos del secado inician con la red sólida continua del gel incorporada en la fase líquida. Cuando el disolvente comienza a evaporarse, el líquido tiende a ir a la superficie y se impone una presión compresiva en las paredes del sólido. La estructura del gel colapsa conforme el líquido se evapora, disminuyendo el tamaño de los poros, el gel se vuelve más duro debido a que la red sólida se empaca cada vez más y el proceso de envejecimiento ocurre simultáneamente.

La ruptura del material se presenta como una variación en el tamaño del poro porque la presión capilar es cada vez mayor en los poros pequeños, y esto produce que se fracture su pared para formar un poro más grande.³⁶

De acuerdo al modo de secado existen dos tipos de geles, los xerogeles y los aerogeles; los primeros son sometidos a condiciones ambientales para su formación, su consecuencia es que durante su secado ocurre un encogimiento importante, mientras que los aerogeles son sometidos a procesos extremos durante su secado, como la extracción con CO₂, debido a lo cual se evita el encogimiento producido por la pérdida de solvente.³⁵

2.6.1.7 Deshidratación o estabilización química y densificación.

La remoción de los silanoles superficiales de los poros resulta en la formación de sólidos ultra porosos químicamente estables²⁰

Cuando se calienta un gel poroso a temperaturas altas ocurre la densificación. En este proceso los poros son eliminados y la densidad llega a ser equivalente a la de la sílica

fundida o del cuarzo. Esta temperatura depende de las dimensiones de los poros en la estructura, la conectividad de los poros y el área superficial.

En general, los procesos de polimerización continúan después de la formación del gel dando lugar a la dureza de la red y a la sinéresis. Si la fase sólida es soluble en el medio de envejecimiento, el gel coarserá (la precipitación del sólido se da en las partes con mayor curvatura del envase que contiene el material), y estos proceso pueden hacer que el tiempo de secado sea muy largo.³⁶

2.6.2 Aplicaciones del proceso sol-gel

Existe un gran interés en los materiales sintetizados por el proceso sol-gel debido a la versatilidad de los materiales que pueden producirse. El futuro de esta tecnología depende de las posibilidades de hacer mejores materiales o productos novedosos.³⁷

Los materiales preparados por el proceso sol-gel se han utilizado en la recuperación de especies metálicas como mercurio^{38,39}, magnesio, zinc, cobalto, manganeso, calcio, cobre, níquel, plata y vanadio⁴⁰. En materiales biológicos se emplean para encapsular macromoléculas como proteínas y enzimas, se utilizan como sensores acoplados para la determinación de especies en muestras farmacéuticas⁴¹ o como sensores electroquímicos que son selectivos a ciertos iones y en el dopaje de diversos electrodos⁴². Compuestos con titanio son precursores de los materiales sol-gel y en general pueden utilizarse en extracción en fase sólida y en técnicas cromatográficas⁴³ y sus variantes⁴⁴, además de ser empleados como catalizadores en la degradación catalítica de diversos compuestos⁴⁵ ⁴⁶y como detectores de radiación en reactores nucleares y pruebas físicas de alta energía⁴⁷.

2.7 Polisiloxanos

2.7.1 Estructura

Los polisiloxanos son materiales a base de silicio, generalmente se sintetizan mediante la técnica de sol-gel, donde la catálisis ácida favorece la formación de estructuras lineales y ramificadas. Las unidades estructurales se forman por enlaces Si-O-Si o por enlaces Si-OH como se presentan en la figura 1-3⁴⁸.

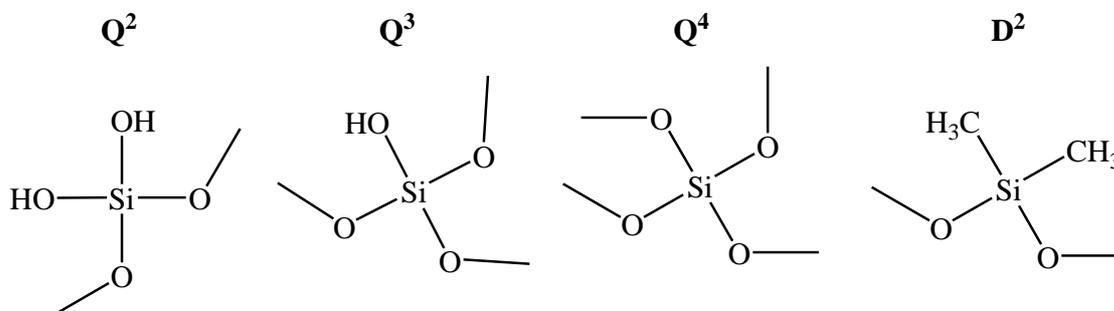


Figura 1-3 Estructuras básicas de polimerización

Los polisiloxanos son materiales versátiles con propiedades químicas, físicas y eléctricas interesantes. Su estructura ha sido modificada de diversas formas a manera de encontrar nuevas aplicaciones para estos materiales. La dimensión de la estructura macromolecular es clave en la generación de nuevas propiedades y se han encontrado formas de escalera y hoja, además de estructuras tridimensionales entrecruzadas, cúbicas y esféricas. La síntesis de estos compuestos está muy limitada por los precursores utilizados, por lo que es importante encontrar precursores que nos permitan tener un control en el proceso de formación.

Debido a esto, la investigación y el diseño de nuevos materiales con arquitectura propia que posean propiedades específicas es vital para el desarrollo de nuevas aplicaciones de estos materiales.⁴⁹

2.7.2 Aplicaciones

Se ha descubierto un gran número de aplicaciones para estos compuestos como materiales con potencial para recubrimientos⁵⁰, aditivos y cerámicos⁵¹.

Como recubrimientos se emplean en películas delgadas protectoras, dispositivos ópticos, electrónicos y membranas de separación o permeación de gas. En este ámbito es de gran importancia considerar las interacciones que se establecen entre el polisiloxano y las moléculas o sustrato que va a recubrir, interacciones que dependen de la estructura y el peso molecular de ambos, y se ha estudiado materiales formados de polialcoxisilanos y polisilsequioxanos que pueden actuar como recubrimientos⁵².

2.7.3 Elucidación de estructuras de polisiloxanos

La polimerización por el proceso sol-gel es un método efectivo para la síntesis de materiales amorfos⁵³ y los métodos para elucidar sus estructuras son principalmente espectroscópicos²¹.

2.7.3.1 Espectroscopía infrarroja

Esta técnica se basa en el estudio de las vibraciones de los enlaces entre los átomos de una molécula. Un espectro se obtiene al hacer incidir radiación infrarroja a través de una muestra para luego determinar la longitud de onda que es absorbida por la muestra, debido a que corresponde a la frecuencia de vibración de un enlace específico de la molécula.

La mayoría de los espectros obtenidos utilizan el método de la transformada de Fourier, que se basa en la medición de la interferencia entre dos haces de radiación para generar un interferograma⁵⁴.

Los análisis de infrarrojo son básicos para la elucidación correcta de estructuras diversas como esferas preparadas mediante la vía sol-gel^{55,56}. Pese a que el silicio pertenece a la misma familia que el carbono sus espectros no son similares debido a su electronegatividad.

2.7.3.2 Difracción de rayos X (DRX)

El proceso de difracción de rayos X consiste en la dispersión de los rayos por las nubes electrónicas que rodean a los átomos de un cristal, originando un patrón de difracción más o menos regular (dependiendo de lo regular de la estructura atómica del cristal). Este patrón de difracción depende de la interferencia constructiva y destructiva de la radiación dispersada por los átomos.

Generalmente los polímeros son semi-cristalinos con regiones cristalinas dispersas en el seno del material amorfo. El grado de cristalinidad generalmente varía de 0 – 95%.

2.7.3.3 Análisis térmicos

Por lo general los polímeros de silicio exhiben una buena estabilidad térmica, el inicio de la descomposición de éstos ocurre a temperaturas intermedias.

Los análisis termogravimétricos (TGA) involucran la medida de la pérdida de peso en función del aumento de la temperatura en el tiempo. Este método se utiliza para cuantificar los cambios de masa en un polímero, los cuales se asocian con procesos de transición y degradación. Los análisis de TGA son característicos, debido a que presentan diagramas de reacción únicos a temperaturas específicas.

2.7.3.4 Resonancia magnética nuclear de ^{29}Si y ^{31}P

La resonancia magnética nuclear estudia el comportamiento de los núcleos atómicos con spin diferente de cero bajo la influencia de un campo magnético externo. Cada núcleo se ve afectado por dicho campo, así como por los campos magnéticos creados en su entorno por núcleos cercanos y su distribución electrónica.

La resonancia magnética nuclear de ^{29}Si es un método de gran utilidad para la elucidación de estructuras de organosiloxanos. La información que se obtiene va desde la caracterización detallada de las diferentes unidades estructurales, hasta la determinación de los grados de condensación de las unidades estructurales. Las técnicas actuales permiten obtener información de muestras sólidas^{57,58}.

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 Reactivos y equipo

En la tabla 2-1 se enlistan los reactivos empleados en la parte experimental del presente trabajo.

Tabla 2-1 Reactivos empleados en la parte experimental

Reactivo	Marca	Pureza (%) o concentración
Ácido clorhídrico (HCl)	J. T. Baker	Concentrado 36.5-38%
Ácido di-(2-etilhexil) fosfórico (D2EHPA)	Aldrich	98%
Ácido fluorhídrico (HF)	Aldrich	48% A.C.S.
Ácido sulfúrico (H ₂ SO ₄)	Merck	A.C.S.
Agua desionizada	Agua de calidad ASTM II obtenida por medio de un desionizador Barnstead Thermolyne D4741	
Alcohol etílico (CH ₃ CH ₂ OH)	Aldrich	Grado espectroscópico
Aluminio	Aldrich / Estándar para absorción atómica	985 ppm
Cloruro de potasio (KCl)	J. T. Baker	Cristales 99.6%
Hierro	Aldrich / Estándar para absorción atómica	1000 ppm
Pentóxido de Vanadio (V ₂ O ₅)	J. T. Baker	99.80%
Peróxido de Hidrógeno (H ₂ O ₂)	Reproquifin	A.C.S.
Tetracloruro de titanio (TiCl ₄)	Aldrich	99.90%
Tetraetilortosilicato (TEOS)	Aldrich	98%

Los equipos usados para la realización de los experimentos fueron:

- Balanza analítica monoplano Mettler AE240.
- Molino de bolas Spex Mixer 800 con viales de politrifluoroetileno (PTFE).
- Agitador mecánico Burrel modelo 75.
- Espectrómetro de absorción atómica de flama Perkin-Elmer 3100. La flama empleada para las mediciones de Fe fue de aire-acetileno; la flama empleada para las mediciones de Ti, Al y V fue de óxido nitroso-acetileno.

Tabla 2-2 Parámetros de medición de los elementos metálicos por absorción atómica

Parámetro	Ti	Fe	Al	V
Longitud de onda (nm)	364.3	248.3	309.3	318.4
Apertura de Rendija (nm)	0.2	0.2	0.7	0.7
Verificación de sensibilidad (mg/L)	80.0	5.0	50.0	90.0

3.2 Procedimiento de obtención de los materiales extractantes

La síntesis de los materiales extractantes se realizó a partir del método de sol-gel. En un vaso de PTFE (teflón) se colocaron 20 mL de una mezcla TEOS/H₂O (1:1) junto con 0.025L de una solución etanólica del extractante empleado (variando su naturaleza y concentración molar para los diversos materiales), añadiendo posteriormente 50 µL de HF como catalizador de la reacción de polimerización del material. La mezcla se puso en agitación de ultrasonido por 30 minutos y se vertió en un recipiente plástico de 50 mL para dejarlo evaporar hasta peso constante. El material se trituró en un molino de bolas a tiempos variados y se tamizó a un tamaño de partícula entre 90-250 µm para su utilización. Además de los materiales conteniendo extractante se sintetizó un blanco de la misma manera pero sin contener extractante en la solución de etanol.

En la Tabla 2-3 se muestra la molaridad de la solución de Etanol que se ocupó para la síntesis de cada uno de los materiales.

Tabla 2-3 Cantidad de extractante contenido en los materiales

Material	Molaridad de la solución de etanol ($25 \times 10^{-3} \text{L}$)	mmol de Material	Ext/g
BCO	0.00	0.00	
D2EHPA ₁₀ ^{-0.1}	0.80	2.29	
D2EHPA ₁₀ ^{-0.4}	0.42	1.20	
D2EHPA ₁₀ ^{-0.8}	0.15	0.43	

*El material BCO no contiene extractante en su matriz.

3.3 Experimentos de sorción-desorción

3.3.1 Establecimiento del tiempo para alcanzar el equilibrio de reparto

Se llevaron a cabo diversos experimentos de cinética de sorción y desorción para conocer el comportamiento de los diversos materiales extractantes preparados y establecer el tiempo de equilibrio entre las soluciones acuosas de titanio y el material sorbente que se emplearía en experimentos posteriores.

Para la sorción se pesaron 0.05 g del material correspondiente y se pusieron en contacto con 10 mL de soluciones de concentración conocida del metal, o de los metales correspondientes disueltos en la matriz de extracción. La mezcla se agitó durante tiempos definidos entre 5-90 min, de acuerdo al experimento. Una vez suspendida la agitación se

permitió la separación de las fases y se determinó la cantidad del metal de estudio remanente en la solución mediante FAAS. Cada experimento se realizó por triplicado.

Para la desorción se utilizó la misma técnica que en el paso anterior con las siguientes variaciones. Una vez que el material extractante había sido utilizado para la fase de extracción del metal, se puso en contacto con 10 mL de un medio re-extractante y se agitó por tiempos determinados (5-90 minutos). Transcurrido ese tiempo se suspendió la agitación y se permitió sedimentar la fase sólida. Se determinó la cantidad del metal en solución y los experimentos se realizaron por triplicado.

La concentración de analito retenido por unidad de masa del sorbente fue calculada mediante la diferencia entre la concentración inicial de metal y la concentración de la solución después del proceso de sorción, tomando en cuenta el volumen de la solución y la masa del material usados en los experimentos.

El coeficiente de distribución (D) nos indica la relación entre la concentración del analito en la fase líquida y la concentración del analito en la fase sólida. Esta constante fue calculada con ayuda de la ecuación 1.18, la cual es una derivación de la ecuación para la distribución de un analito entre dos fases.

$$D = \left[\frac{C_i}{C_L} - 1 \right] \left[\frac{v}{m} \right] \quad (1.18)$$

Donde:

D... Coeficiente de distribución del analito.

C_i... Concentración del analito en la fase líquida a t=0

C_L... Concentración del analito en la fase líquida al equilibrio.

v... Volumen de la fase líquida (mL)

m... Masa de la fase sólida (g)

3.3.2 Isotermas

Una vez establecidos los tiempos requeridos para alcanzar el equilibrio de reparto de los procesos de sorción y desorción, se desarrollaron isotermas de reparto para obtener información y optimizar los métodos de sorción y desorción del titanio por el material extractante.

Los experimentos de isotermas consisten en colocar en agitación 0.05 g del material correspondiente con 10 mL de una solución de concentración conocida de titanio disuelto en una matriz de extracción. Los tiempos de contacto se determinaron de la manera descrita anteriormente. Al finalizar el tiempo se separan las fases y se cuantifica el metal en la solución remanente. Los experimentos se diseñaron para estudiar las influencias de la concentración de titanio en solución, la concentración de ácido clorhídrico y la concentración de extractante en el material sorbente, sobre la cinética de sorción y para determinar parámetros cinéticos.

Así mismo se realizaron pruebas para optimizar las condiciones de re-extracción del metal. Se siguió una metodología similar a la utilizada en los experimentos cinéticos de desorción y se estudió la influencia de la concentración de las especies presentes en el medio re-extractante.

La matriz de re-extracción se compuso de peróxido de hidrógeno en un medio ácido (clorhídrico o sulfúrico). Las concentraciones se variaron, estudiando su influencia hasta lograr la óptima desorción de titanio. Todos los experimentos se realizaron por triplicado.

3.4 Caracterización

3.4.1 Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier con accesorio de reflectancia total atenuada (FITR-ATR)

Los análisis de infrarrojo se llevaron a cabo en un espectrómetro Perkin Elmer (Spectrum GX). El accesorio de ATR de diamante cuenta con un sensor electrónico de presión (Dura Sampl IR II). Los análisis se realizaron en el intervalo de 500-4000 cm^{-1} . El software empleado para la adquisición de datos es el Spectrum QUANT v4.51.

3.4.2 Difracción de rayos X (DRX)

Los análisis de difracción de rayos X se llevaron a cabo en un difractómetro de polvos Siemens D5000 con la radiación Ka de Cu (30kV y 40 ma.). La velocidad de barrido es de 2° por minuto y a temperatura ambiente, utilizando un filtro de Ni.

3.4.3 Análisis térmicos

Los análisis termogravimétricos se llevaron a cabo en una termobalanza Mettler Toledo modelo 851 simultáneo a termogravimetría diferencial de barrido, en un intervalo de temperatura de 25-500°C, con una velocidad de calentamiento de 10°C/min y cápsulas de alúmina de volumen de 70 μ L. Los análisis se realizaron bajo atmósfera de oxígeno y los datos se analizaron con el software Star v6.1.

3.4.4 Resonancia magnética nuclear de sólidos (RMNS)

Los estudios de resonancia magnética para ^{29}Si y ^{31}P se llevaron a cabo en un espectrómetro RMN Bruker ASX3000 de 300MHz, procesando los datos en el software Mest Re-C 2.3a 1996-2000. Las muestras fueron colocadas en un rotor de óxido de zirconio con un diámetro de 7mm. En todos los casos la velocidad del rotor fue de 5kHz y la temperatura de trabajo fue la temperatura ambiente. Las referencias fueron Q_8M_8 (trimetil éster del ácido silícico octamérico) para silicio y ácido fosfórico para fósforo.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La cantidad de extractante utilizado para la síntesis de los diferentes materiales sorbentes se muestra en la tabla 3-1. Se considera que todo el extractante empleado en la síntesis de los materiales permanece en estos después de su preparación.

Tabla 3-1. Concentración de la solución etanólica, para la preparación de los materiales D2EHPA y concentración de extractante en el material.

Material	Molaridad de la solución de etanol ($25 \times 10^{-3} \text{L}$)	mmol Material Ext/g
BCO	0.00	0.00
D2EHPA ₁₀ ^{-0.1}	0.80	2.29
D2EHPA ₁₀ ^{-0.4}	0.42	1.20
D2EHPA ₁₀ ^{-0.8}	0.15	0.43

4.1 Cinéticas de sorción

Se estudió la sorción del metal en el material D2EHPA₁₀^{-0.1} partiendo de una solución de titanio 1.46 mM, determinándose que el equilibrio se alcanza a los 30 minutos de contacto entre el material sorbente y la solución, con una cantidad máxima retenida de 220 mmoles de titanio/Kg material. Para el material D2EHPA₁₀^{-0.4} y D2EHPA₁₀^{-0.8} el equilibrio se alcanza también a los 30 minutos, en este caso, la cantidad máxima retenida del metal es de 210 y 205 mmoles de titanio/ Kg de material respectivamente. (Fig 3.1a, 3.1b y 3.1c)

Se preparó un material blanco únicamente con la matriz de polisiloxano y se puso en contacto bajo agitación con una solución de titanio 1.46 mM. Se encontró que para el material BCO a un tiempo de 30 minutos en agitación con la solución de metal la cantidad de titanio retenida era de 2.5 mmoles de titanio / Kg material (Fig 3.1d), lo cual representa el 1% de la cantidad de metal extraída por el material D2EHPA₁₀^{-0.1}, indicándonos que la extracción es realizada por el extractante D2EHPA contenido dentro del material y no por la matriz de polisiloxano.

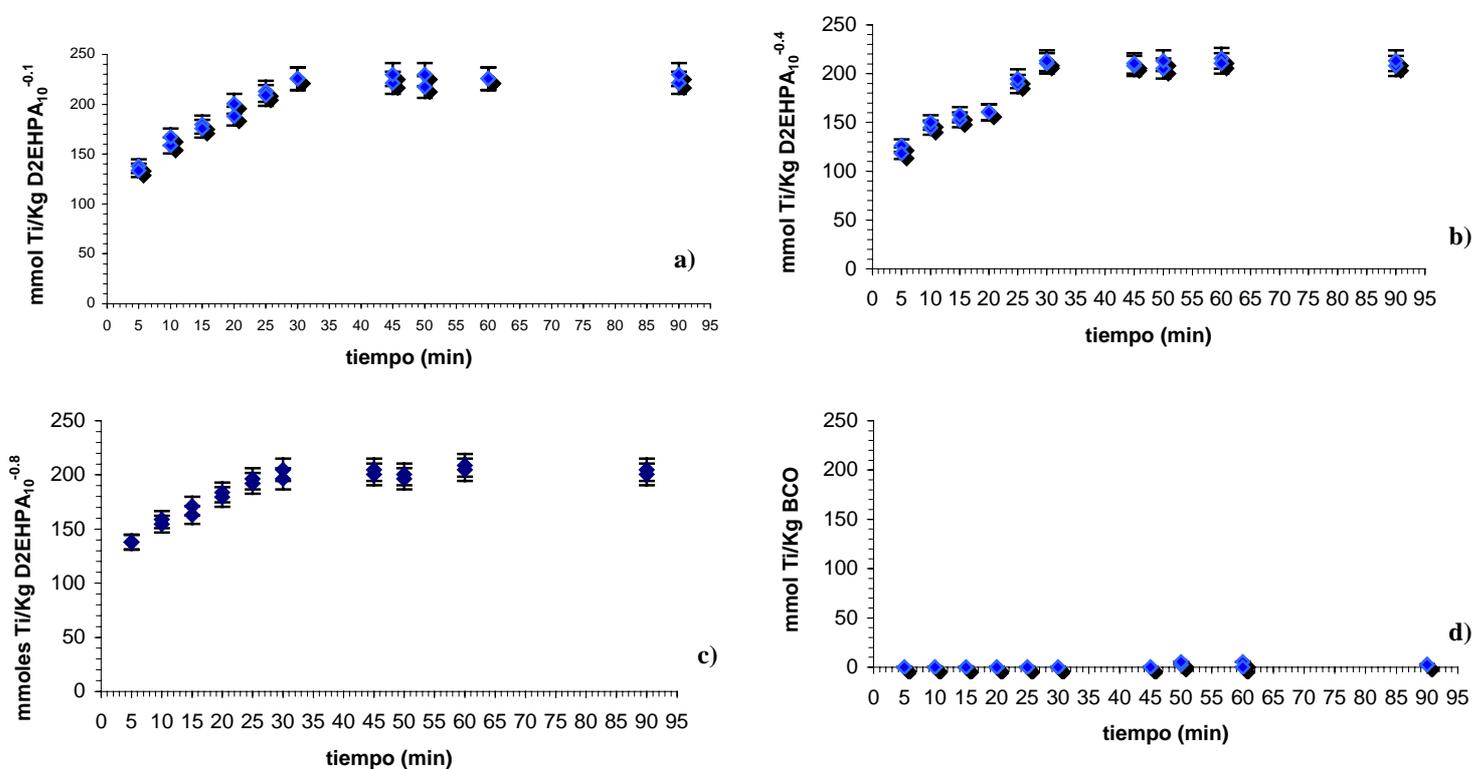


Figura 3-1. Sorción de Ti en función del tiempo en HCl 1 M de una solución 70 mg/L Ti, por el material sorbente: a) D2EHPA₁₀^{-0.1}, b) D2EHPA₁₀^{-0.4}, c) D2EHPA₁₀^{-0.8}, d) BCO.

4.2 Isotermas de sorción

La concentración de metal retenido por el sorbente en función de la concentración de titanio que permaneció en la fase acuosa, para el material D2EHPA₁₀^{-0.1} se muestra en la figura 3-2

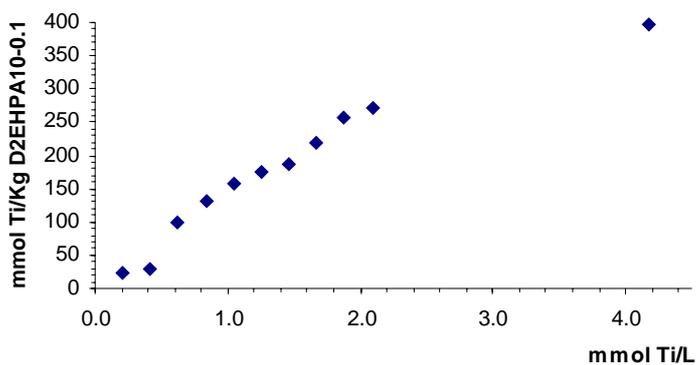


Figura 3-2. Isotherma de sorción de Ti (0.15 – 6.25 mM) por el material sorbente D2EHPA₁₀^{-0.1} en HCl 1M.

En la figura 3-2 se observa la existencia de dos mesetas, la primera antes de 1.5 mmol Ti/L y la segunda a partir de los 1.8 mmol Ti/L. Esto puede explicarse o bien por la formación de dos formas de complejo Ti:D2EHPA de estequiometrias 1:2 y 1:4 respectivamente⁷⁰, o bien por la saturación de dos capas dentro del material.

Al estudiar la variación de la concentración de ácido clorhídrico, se encontró que la concentración en el medio de extracción tiene influencia en el proceso de extracción, como lo muestra la figura 3-3

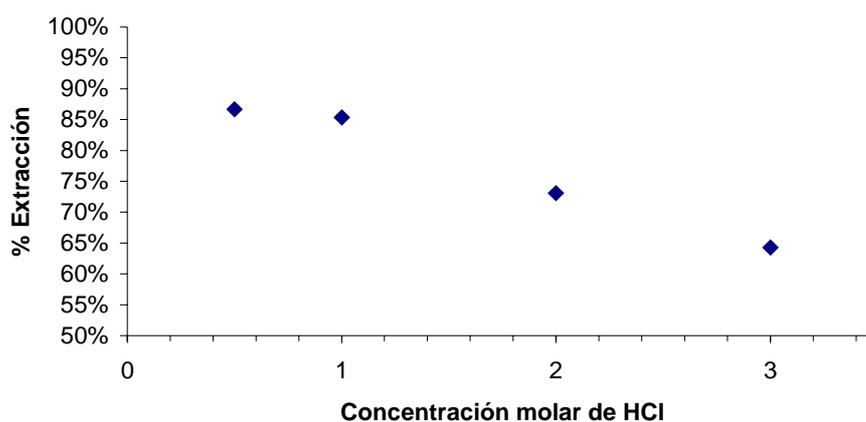


Figura 3-3. Isoterma de sorción de Ti (1.5 mM) por el material sorbente D2EHPA₁₀^{-0.1} en función de la concentración de HCl (0.5-3 M).

La disminución en la extracción del metal titanio se debe a la competencia entre éste y el ácido clorhídrico, el cual es coextraído por el D2EHPA en su forma molecular. A medida que la concentración de ácido clorhídrico aumenta, disminuye la cantidad de D2EHPA disponible para la extracción del metal.

Experimentos realizados en presencia de KCl (fig 3-4) permiten constatar que la extracción de titanio no depende de la concentración de Cl⁻ en la solución. Este efecto ha sido estudiado por Biswas y Begum⁵⁹.

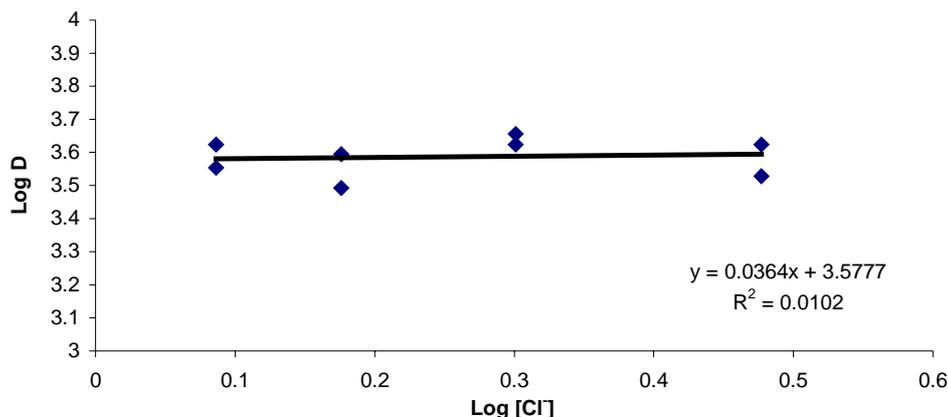


Figura 3-4. Isoterma de sorción de Ti (1.5 mM) por el material sorbente D2EHPA₁₀^{-0.1} en función de la concentración de Cl⁻ (1.2 - 3 M) .

Se observa que para el intervalo de 0.5 a 3 M de Cl⁻ no hay variación sobre el valor del logaritmo de D, por esto se determina que el ión Cl⁻ no participa en la reacción de extracción de titanio por el D2EHPA.

4.3 Estudios de reextracción

Los ensayos de reextracción se llevaron a cabo con el material D2EHPA₁₀^{-0.1} en presencia de peróxido de hidrógeno y ácido sulfúrico.

Se encontró que el tiempo de desorción máxima del metal contenido en el material se alcanza a los 60 minutos de contacto con la solución de reextracción, recuperando el 67% de la cantidad de titanio retenida por el material extractante.

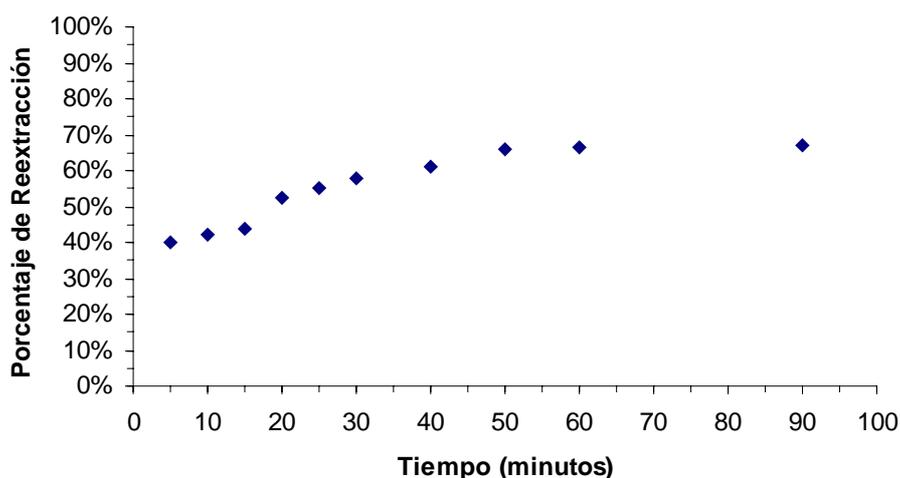


Figura 3-5. Eficiencia de la desorción de titanio del material D2EHPA₁₀^{-0.1} en función del tiempo de agitación en medio H₂O₂ 10% y H₂SO₄ 1 M.

Se observa que cuando se trabaja a concentraciones mayores de peróxido de hidrógeno, la reextracción es mayor, de acuerdo a la figura 3-6. Esto es debido a la formación del ión $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O}_2)_4]^{4+}$ de color amarillo; el cual, al ser soluble en agua y más estable que el complejo formado entre el D2EHPA y el titanio, es recuperado en la fase de reextracción. Trabajar a concentraciones de 30% de peróxido de hidrógeno en medios ácidos es difícil debido a la dismutación del peróxido en oxígeno y H_2O , debido a esto se prefirió trabajar a una concentración de 20% en los siguientes experimentos.

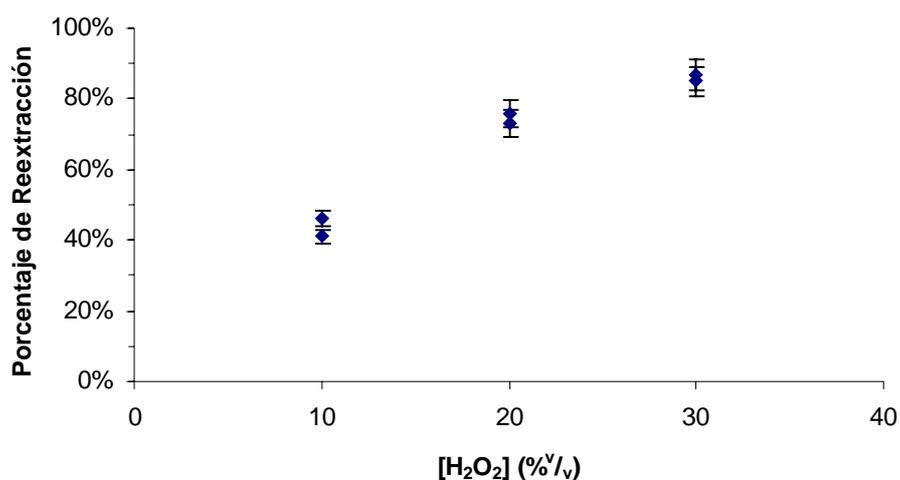


Figura 3-6. Eficiencia de la desorción de titanio del material $\text{D2EHPA}_{10}^{-0.1}$ en función de la concentración de H_2O_2 (10 - 30 %) en un medio H_2SO_4 1 M.

Los resultados de los experimentos realizados usando ácido sulfúrico o clorhídrico en presencia de peróxido de hidrógeno al 20% para la reextracción de titanio del material $\text{D2EHPA}_{10}^{-0.1}$ se muestran en la figura 3-7. Se observa que los mejores resultados se obtienen cuando se trabaja con un medio de ácido sulfúrico en concentración 1.5 M, obteniendo un mayor porcentaje de desorción (~90%) comparado con el obtenido en medio ácido clorhídrico (~70%).

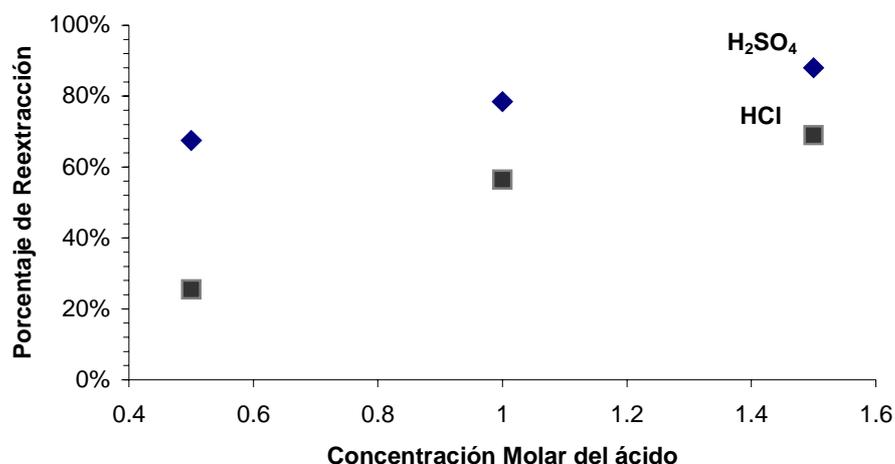


Figura 3-7. Eficiencia de la desorción de titanio del material D2EHPA₁₀^{-0.1} en función de la concentración de HCl (0.5-1.5 M) y H₂SO₄ (0.5–1.5M) en un medio H₂O₂ 20%.

4.4 Estudios de la influencia de cationes concomitantes en la recuperación de titanio (IV) por el material D2EHPA₁₀^{-0.1}

Los experimentos de las posibles interferencias por hierro (Fe³⁺), aluminio (Al³⁺) y vanadio (VO₂⁺) fueron realizados con el material D2EHPA₁₀^{-0.1}.

En la tabla 3-2 se presentan los valores de recuperación para estos cationes a partir de una solución monoelemental de 70 mg / L de cada uno de ellos después de 60 minutos de contacto con el material extractante.

Tabla 3-2. Valores de: % extracción, cantidad del metal retenido en el material y constante de reparto, para la recuperación de aluminio, hierro, vanadio y titanio a partir de una solución monoelemental por el material D2EHPA₁₀^{-0.1}.

Catión	% Extracción	mmoles metal / Kg material	Log D _{ext}
Al ³⁺	7%	34.59	1.17
Fe ³⁺	59%	148.02	2.46
VO ₂ ⁺	2%	5.23	0.55
Ti ^(IV)	85%	220	3.58

Cuando se realizó una extracción de una solución bielemental de titanio y uno de los mencionados cationes, se encontró que la retención de titanio en presencia de aluminio y vanadio no se ve alterada, recuperándose aproximadamente 222 mmoles titanio / Kg material D2EHPA₁₀^{-0.1}. En presencia de hierro en la solución de extracción, la concentración de titanio retenido disminuye a 190 mmoles de titanio / Kg material D2EHPA₁₀^{-0.1}, esto puede deberse a que el hierro es coextraído y compite con el titanio.

En la tabla 3-3, se muestran los resultados de la extracción y reextracción de cada metal para el caso de la mezcla multielemental Ti-Fe-Al en concentraciones iguales de 70 mg/L.

Tabla 3-3. Parámetros obtenidos para la extracción y reextracción de titanio, aluminio y hierro de una mezcla de los tres metales, a concentraciones iguales de 70mg/L cada uno, por el material D2EHPA₁₀^{-0.1}.

Metal	% Extracción	mmoles metal / Kg material	Log D _{ext}	% Reextracción	% Recuperación
Titanio	74%	249.58	2.78	72%	52%
Aluminio	1%	3.71	0.13	0%	0%
Hierro	60%	149.51	2.47	5%	2%

Se observó que la reextracción del titanio retenido por el material extractante disminuye de ~90% cuando se encuentra solo, a ~70% en presencia de hierro y aluminio. Este comportamiento se observa tanto en la mezcla multielemental Ti-Fe-Al, como en la mezcla bielemental Ti-Al, pero no en la mezcla bielemental Ti-Fe. Puesto que no existe sorción de aluminio en el material extractante D2EHPA₁₀^{-0.1} se podría proponer que al existir una cantidad de aluminio en la solución se altera la cinética de extracción del titanio por las interacciones electrostáticas a nivel de solución, o bien se tiene una interacción entre el aluminio y el material extractante a nivel de superficie.

Con la finalidad de obtener una mejor recuperación del titanio en presencia de aluminio se probó aumentar la concentración de H₂SO₄ en la solución de desorción, y se encontró que a una concentración 3 M del ácido se obtiene un 99.2% de recuperación del titanio contenido en el material sorbente.

Se procedió a probar el método de recuperación en una mezcla multielemental de Ti-Al-Fe en concentraciones similares a las reportadas en una ceniza muestra (Tabla 3-4)⁶⁰, variando la concentración de ácido sulfúrico en el medio de reextracción. Los resultados se muestran en la figura 3-8.

Tabla 3-4. Concentración de hierro, aluminio y titanio en la mezcla multielemental.

Metal	Concentración en solución (mg/L)	Relación Ti:M
Fe	300	1 : 4.2
Al	700	1 : 10
Ti	70	1 : 1

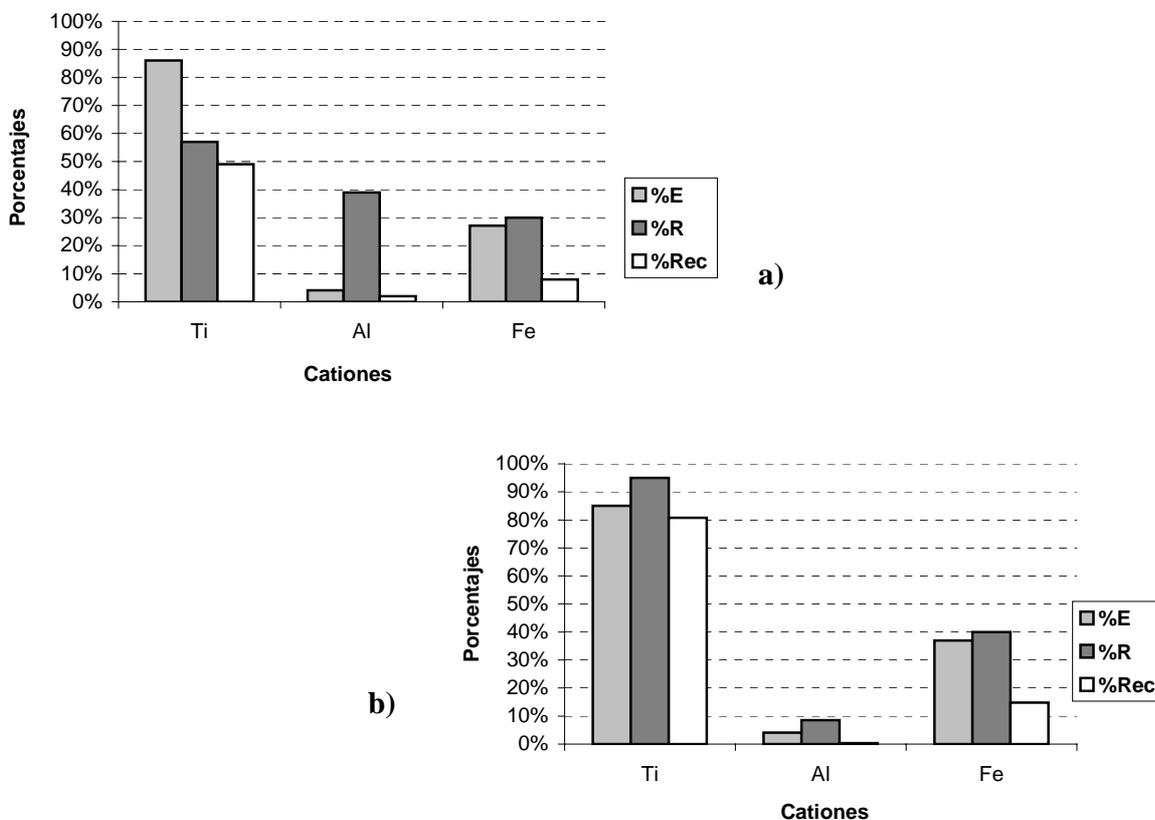


Figura 3-8. Comparativa de la eficiencia de la extracción (%E), reextracción (%R) y recuperación global (%Rec) para titanio (Ti), aluminio (Al) y hierro (Fe) de una mezcla multielemental por el material D2EHPA₁₀^{-0.1} de una solución inicial HCl 1.2 M. La solución de reextracción fue H₂O₂ 20% y H₂SO₄ a) 1 M, b) 1.5 M.

Se observa que al aumentar la concentración de ácido sulfúrico en el medio de reextracción, la reextracción del titanio del material D2EHPA aumenta considerablemente, llegando a una recuperación del 81% del titanio inicial. La recuperación del aluminio se ve afectada negativamente por el aumento del ácido en la fase de reextracción, y el hierro recuperado aumenta de un 8% a un 15%.

De estos resultados podemos establecer que el material D2EHPA₁₀^{-0.1}, es selectivo para el titanio frente a los cationes Al³⁺, Fe²⁺ y VO₂⁺ para las condiciones experimentales usadas.

4.5 Prueba del método de recuperación de titanio con cenizas certificadas⁶⁰

Para evaluar el alcance del método propuesto y su aplicación para la recuperación de titanio, se aplicó el método para la recuperación de titanio a partir un estándar de referencia de cenizas de un incinerador municipal de desechos⁶⁰, cuya composición se muestra en la tabla 3-5.

Tabla 3-5. Composición de estándar de referencia de cenizas (IRM-019)

Elemento	mg metal / Kg ceniza	Elemento	mg metal / Kg ceniza
Aluminio	32759	Magnesio	6310
Antimonio	223	Manganeso	480
Arsénico	77.2	Mercurio	2
Bario	3.52	Molibdeno	26
Berilio	2	Níquel	22.2
Boro	336	Plata	7.35
Cadmio	432	Plomo	4540
Calcio	51949	Potasio	49344
Cobalto	26	Selenio	4.11
Cobre	279	Sodio	50522
Cromo	55.2	Telurio	42
Estaño	410	Titanio	2870
Estroncio	173	Vanadio	28.9
Fósforo	No detectable	Zinc	22400
Hierro	12693		

Se realizó la digestión de 2.5 g de cenizas adoptando el método USEPA SW846 3050b. Después de la digestión se obtuvo un residuo insoluble que se separó por filtración, cuyo peso fue de 1.1074 g, así como una solución de color amarillo brillante que fue aforada a 100 mL para ser utilizada en la prueba.

La recuperación se realizó empleando el material D2EHPA₁₀^{-0.1} y los resultados se muestran en la tabla 3-5

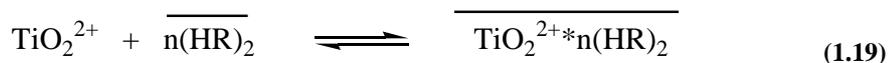
Tabla 3-5. Resultados de la recuperación de titanio

Muestra	% Extracción	% Reextracción	Certificado mg kg ⁻¹	Recuperado mg kg ⁻¹	% Recuperación
IRM-019	66.46%	64.13%	2870 ± 143.5	1231.9 ± 123.19	42.96 ± 4%

Se observa que la recuperación de titanio no es tan eficiente como en los experimentos anteriores, debido a la interferencia producida por los múltiples cationes que componen las cenizas, pero aún nos ofrece una buena recuperación.

4.6 Estudio de la reacción de extracción

Basándose en las ecuaciones 1.9 y 1.11, y considerando que para las condiciones experimentales trabajadas la única especie en solución es Ti(OH)₂²⁺ (Anexo 2), se propone el equilibrio de extracción de la ecuación 1.19



Donde $(HR)_2$ denota un dímero D2EHPA y la barra significa que la especie se encuentra en fase sólida.

La constante de extracción ($K\varepsilon$) para el equilibrio de la ecuación 1.19 está dada por la ecuación 1.20

$$K\varepsilon = \frac{\overline{[TiO_2^{2+} \cdot n(HR)_2]}}{[TiO_2^{2+}] [(HR)_2]^n} \quad (1.20)$$

El reparto de titanio entre la fase líquida y la fase sólida está dado por la expresión:

$$D = \frac{\overline{[Ti^{(IV)}]}}{[Ti^{(IV)}]_{ac}} \quad (1.21)$$

De acuerdo con las especies consideradas (Anexo 2), se tiene que el equilibrio de reparto es:

$$D = \frac{\overline{[TiO_2^{2+} \cdot n(HR)_2]}}{[TiO^{2+}]} \quad (1.22)$$

Sustituyendo la ecuación 1.20 en la 1.22 se tiene que:

$$K\varepsilon = D \frac{1}{[(HR)_2]^n} \quad (1.23)$$

Despejando

$$D = K\varepsilon \times [(HR)_2]^n \quad (1.24)$$

Aplicando logaritmo a ambos lados de la ecuación:

$$\text{Log}D = \text{Log}K\varepsilon + n\text{Log}[(HR)_2] \quad (1.25)$$

Si graficamos $\text{Log} D = f(\text{Log}[(HR)_2])$ se tiene una recta de la forma $y=mx+b$; donde m es la cantidad de moléculas diméricas de D2EHPA involucradas en la reacción de extracción y b el logaritmo de la constante de extracción.

La tabla 3-7 muestra el contenido de extractante en cada material determinado a partir de análisis termogravimétrico y los logaritmos de $(HR)_2$ y D , respectivamente.

Tabla 3-7. Valores de concentración de extractante (D2EHPA = HR) y constante de extracción de los materiales D2EHPA a partir de una solución de 70 mg/L de Ti(IV)

Material	Conc (HR) ₂	Log [(HR) ₂]	Log D
D2EHPA ₁₀ ^{-0.1}	8.4E-04	-3.07	3.58
D2EHPA ₁₀ ^{-0.4}	5.7E-04	-3.24	3.25
D2EHPA ₁₀ ^{-0.8}	2.5E-04	-3.60	2.50

La figura 3-9 muestra el efecto de la concentración de extractante sobre la extracción de titanio, se emplearon diversos materiales D2EHPA con diferente contenido del extractante, el cual fue determinado con ayuda de termogravimetría.

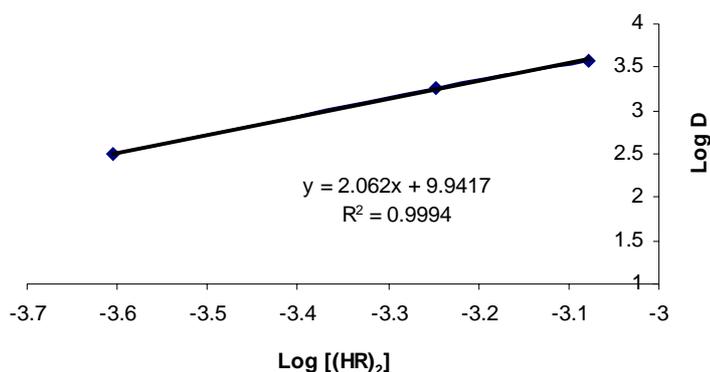


Figura 3-9. Efecto de la concentración de extractante sobre la remoción de Ti 1.6 mM en diversos materiales D2EHPA, en medio HCl 1.2M

De acuerdo con el valor obtenido de la pendiente ajustada de la recta, la relación estequiométrica en que participa el dímero del ácido di-(2-etilhexil) fosfórico y el titanio es 2:1.

La constante de extracción K_{ε} para el sistema en estudio es: $\text{Log} K_{\varepsilon} = 9.9417$, de acuerdo con la figura 3-9. Para el mismo sistema de estudio, pero en extracción por solventes (keroseno) se reporta $\text{Log} K_{\varepsilon} = 3.955^{61}$.

4.6 Caracterización de los extractantes

4.6.1 Ácido di-(2-etilhexil) fosfórico (D2EHPA)

La figura 3-10 muestra el espectro infrarrojo del D2EHPA. Se observan las señales características de este compuesto, que son descritas en la tabla 3-8. Las señales de mayor importancia para determinar la presencia de este compuesto son las: a) c) y d), debido a que son las señales que no esperamos encontrar en la matriz de polisiloxanos que forma nuestro material

Tabla 3-8 Asignación de los análisis de infrarrojo para el D2EHPA^{62,63}

Señal	cm ⁻¹	Descripción
a	3200-2800	Señales del enlace C-H en metilos y metilenos
b	1400	Señales que corresponden a las vibraciones de deformación del enlace C-H de metilenos
c	1225	Señal correspondiente a la vibración de elongación de P=O
d	1015	Señal correspondiente a la vibración de elongación de P-O
e	600-500	Señales correspondientes a la deformación del enlace P-O

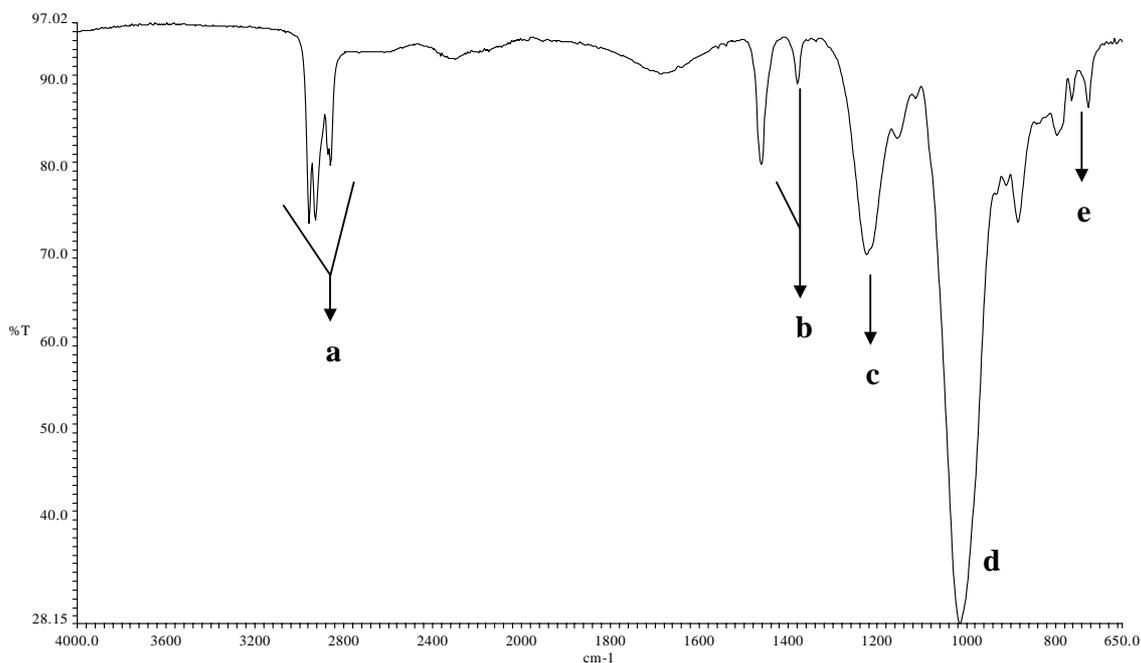


Figura 3-10. Espectro de FTIR para el ácido di-(etilhexil) fosfórico.

4.6.2 Caracterización de los extractantes

4.6.2.1 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR-ATR)

En la figura 3-11 se muestran los espectros de FTIR-ATR para los diversos materiales D2EHPA, así como el material Blanco, la asignación de señales se encuentra en la tabla 3-9.

Las bandas del material blanco aparecen en los espectros de los materiales sintetizados por vía sol-gel, señalando que estos materiales se constituyen de una matriz de polisiloxano que integra el extractante D2EHPA. La señal e es de utilidad en este caso, ya que nos permite reconocer estructuras lineales y cíclicas, de manera que las cadenas largas de polisiloxanos presentan dos bandas muy anchas en el mismo intervalo, mientras que los de cadena pequeña absorben cerca de 1050cm^{-1} y conforme aumenta el peso molecular, esta banda tiende a ensancharse.

En las figuras 3-11 b), c) y d) se observa que la banda antes mencionada se ensancha conforme la concentración de D2EHPA es mayor dentro del material. Esto es debido a las bandas d y f que indican la vibración del enlace P=O y P-O, las cuales se traslapan con la señal e, esta interferencia en la señal disminuye a medida que disminuye la cantidad de D2EHPA en el material.

Tabla 3-9 Asignación de los análisis de infrarrojo para el material D2EHPA₁₀^{-0.1 62, 63}

Señal	cm ⁻¹	Descripción
a	3700-3200	Estiramiento del enlace SiO-H del silanol
b	2900-2800	Vibraciones de estiramiento simétrico y asimétrico del enlace C-H para metilos metilenos
c	1450-1350	Vibraciones de deformación simétrica del enlace C-H del metilo
d	1225	Vibración de elongación de P=O
e	1200-1000	Estiramiento Asimétrico de los enlaces Si-O-Si
f	1015	Vibración de elongación de P-O
g	940	Estiramiento del enlace Si-O
h	800	Estiramientos simétricos de los enlaces Si-O-Si y Si-O-C
i	600-650	Deformación del enlace P-O

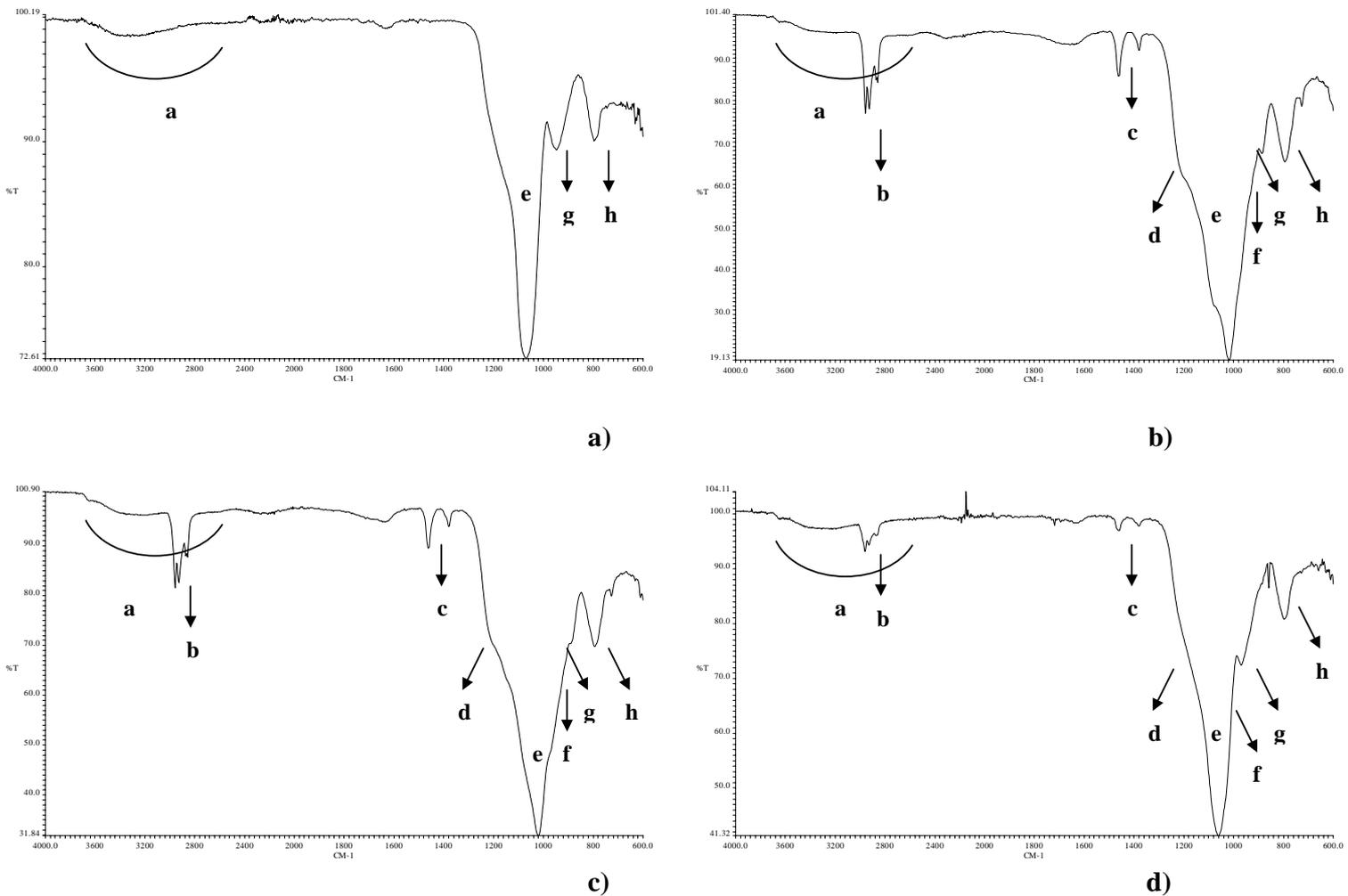


Figura 3-11. Espectro de FTIR para a) BCO, b) $D2EHPA_{10}^{-0.1}$, c) $D2EHPA_{10}^{-0.4}$, d) $D2EHPA_{10}^{-0.8}$.

4.6.2.2 Difracción de rayos X

Los patrones de DRX de los materiales Blanco y D2EHPA para el intervalo de ángulo normal y ángulo bajo se muestran en la figura 3-12. En las muestras se observa la presencia de un halo ancho a un valor de $2\theta = 23^\circ$, debido a la matriz amorfa de silicio y que es característico de estos materiales.

En los análisis de los materiales en ángulos bajos figura 3-13, no se observan señales, lo que indica que el material no presenta partes cristalinas.

De este análisis podemos concluir que los materiales poseen una estructura amorfa, sin grandes regiones cristalinas dentro de la matriz de sílice, lo cual es propio de los polisiloxanos.

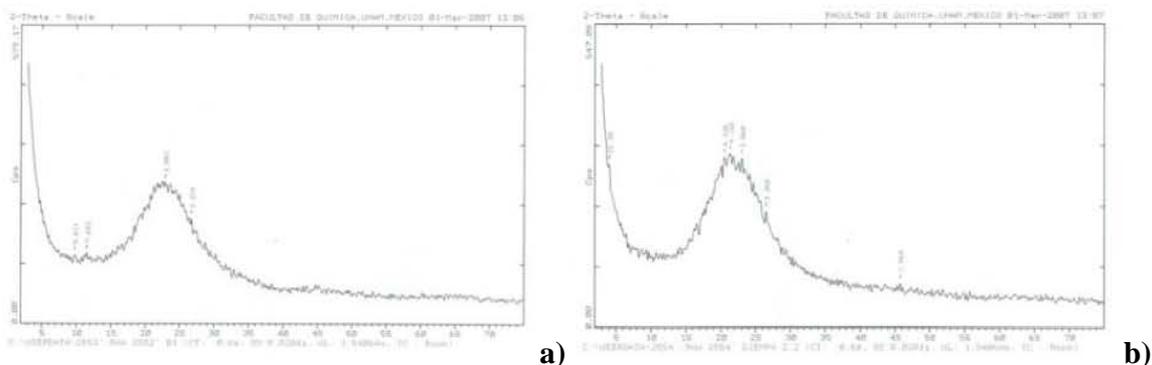


Figura 3-12. Patrón de difracción de rayos X en el intervalo de ángulo normal para los materiales a) BCO y b) D2EHPA_{10.0.1}.

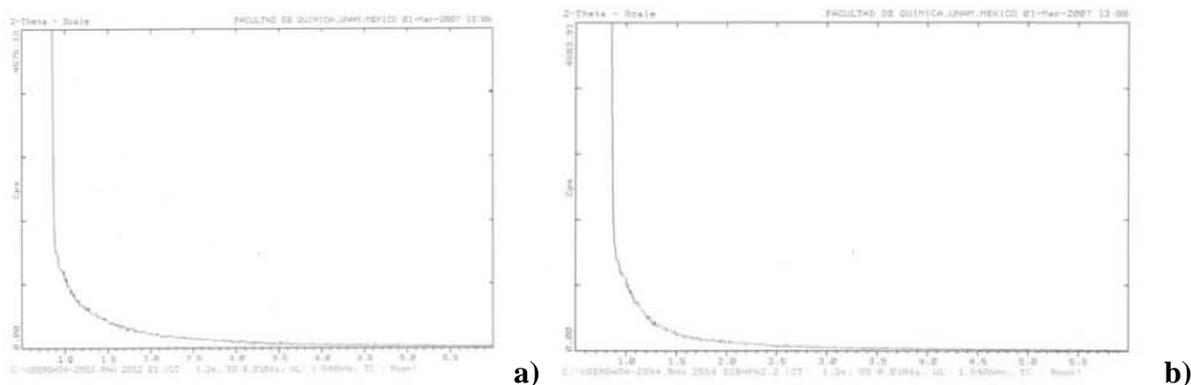


Figura 3-13. Patrón de difracción de rayos X en el intervalo de ángulo bajo para los materiales a) BCO y b) D2EHPA_{10.0.1}.

4.6.2.3 Resonancia magnética nuclear (RMN)

En las figuras 3-14 y 3-15 se muestran los espectros de RMN de sólidos para ²⁹Si y ³¹P, respectivamente, del material D2EHPA_{10.0.1}.

En la figura 3-14 se observan desplazamientos característicos para estructuras Qⁿ (n= 4 en 110 ppm, para n=3 en 100 ppm y n= 2 en 90 ppm). La abundancia de estas señales nos da una indicación de la estructura interna del polisiloxano, existiendo un mayor contenido de unidades Q⁴ y en segundo término Q³. La inexistencia de unidades Q², se debe a la catálisis ácida en la formación del material, la cual favorece la aparición de las unidades Q³ y Q⁴ para formar cadenas de mayor peso molecular.

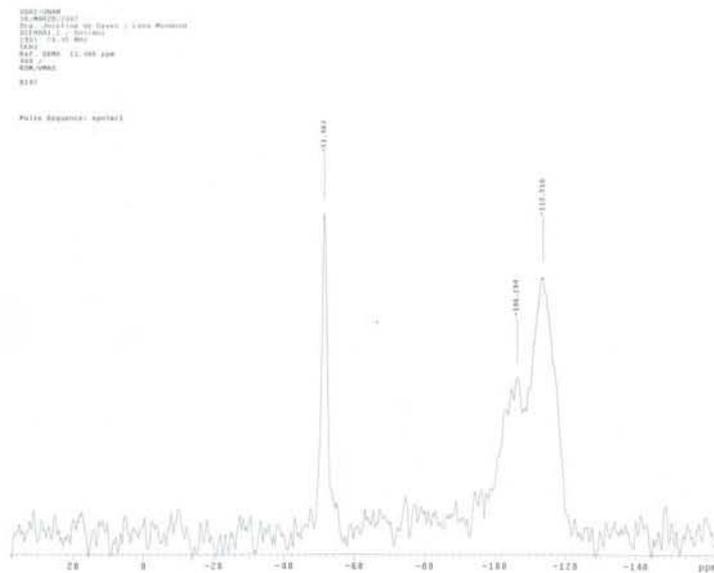


Figura 3-14. Análisis de ^{29}Si RMN para el material D2EHPA $_{10}^{-0.1}$

En la figura 3-15 se observa la aparición de dos señales para el ^{31}P , una a 2 ppm y otra a -2.6 ppm, las cuales se refieren al fósforo del D2EHPA, en enlace P-O-H y P-O-Si, respectivamente. La aparición de la señal en 2 ppm nos indica que existe D2EHPA dentro de la matriz de polisiloxano que no está enlazado directamente a la matriz de polisiloxano. Esto es debido a que el D2EHPA en medio orgánico forma dímeros, y de ese dímero sólo un fósforo está enlazado a la matriz de polisiloxano.

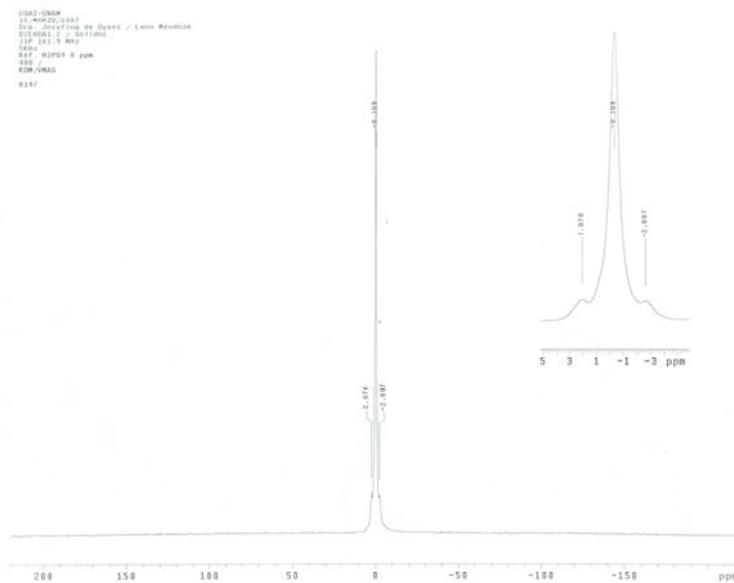


Figura 3-15. Análisis de ^{31}P RMN para el material $\text{D2EHPA}_{10}^{-0.1}$

4.6.2.4 Análisis térmicos

Los análisis termogravimétricos (TGA) de los materiales indican que éstos presentan pérdidas de peso de acuerdo a la tabla 3-10.

El material blanco presenta una pérdida entre $60\text{-}75^\circ$ que se atribuye a la evaporación de la mezcla azeotrópica de etanol y agua. Después de eso no ocurren pérdidas importantes en el material.

Tabla 3-10. Pérdidas de masa (por ciento en peso) para el análisis TGA del material $\text{D2EHPA}_{10}^{-0.1}$

Material	Intervalo de temperatura	
	60-75	220-236
Blanco	13.75%	
$\text{D2EHPA}_{10}^{-0.1}$		54.48
$\text{D2EHPA}_{10}^{-0.4}$		36.52
$\text{D2EHPA}_{10}^{-0.8}$		32.06

Los estudios de DCS (calorimetría diferencial de barrido) se muestran en la figura 3-16. Los materiales presentan un pico endotérmico a 220°C , que se atribuye a la evaporación del D2EHPA de la matriz de polisiloxano.

La estabilidad de los materiales polisiloxano depende de la temperatura a la cual el extractante desaparece, de este modo se tiene que para los materiales D2EHPA es de $\sim 220^\circ\text{C}$, tomando en cuenta el punto de evaporación del D2EHPA (218°C).

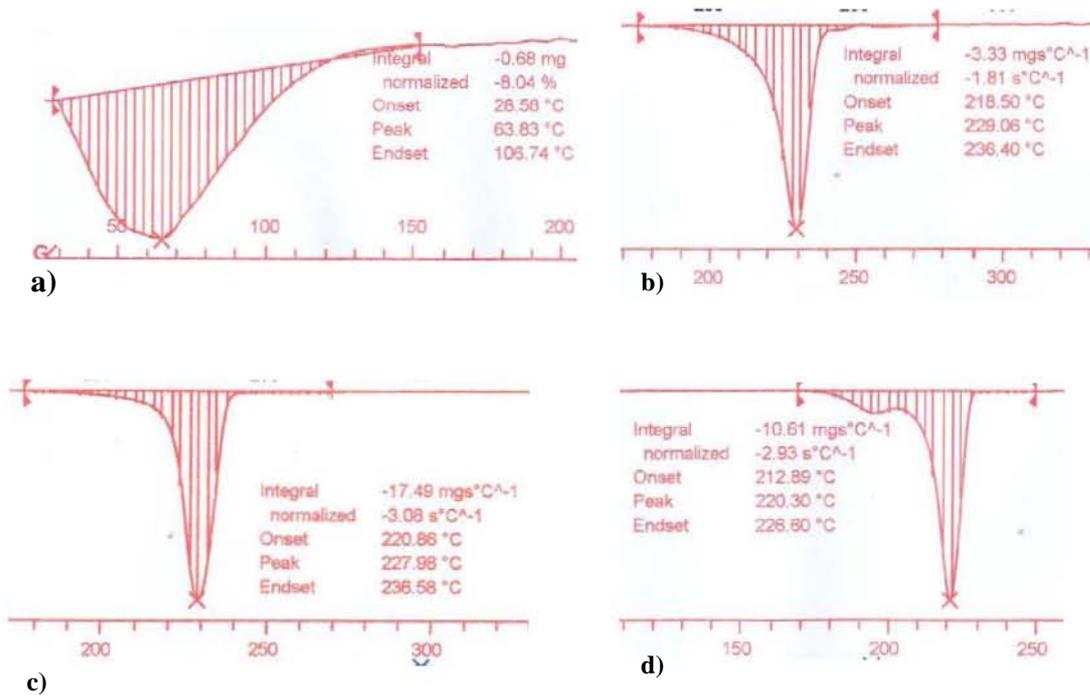


Figura 3-16. Análisis de DSC para los materiales a) BCO, b) D2EHPA₁₀^{-0.1}, c) D2EHPA₁₀^{-0.4}, d) D2EHPA₁₀^{-0.8}.

5. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

5.1 Conclusiones

5.1.1 Se sintetizaron diversos materiales mediante la técnica sol-gel que incluyen al extractante D2EHPA dentro de una matriz de polisiloxanos, y se probó que es debido a la presencia de este extractante que se produce la sorción del metal en el material. La cantidad retenida por el material D2EHPA₁₀^{-0.1} es de 220 mmolesTi/Kg, para el material D2EHPA₁₀^{-0.4} es de 210 mmolesTi/Kg y para el material D2EHPA10-0.8 es de 200 mmolesTi/Kg.

5.1.2 Se presenta un alto valor en la constante de extracción, mientras que la formación del complejo del titanio con peróxido de hidrógeno es mucho más fuerte que el producido por el D2EHPA, por lo que no se presentan dificultades al momento de se recuperación.

5.1.3 La cinética de sorción del metal se ve afectada por la concentración del metal en solución, así como por la concentración de ácido clorhídrico en el medio, ya que cuando ésta aumenta, disminuye la cantidad de titanio retenida por el material D2EHPA. La concentración del ión Cl⁻ no afecta a la retención del metal por los materiales.

5.1.4 La cinética de reextracción mejora al utilizar ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno como medio de reextracción. El aumento de cualquiera de estos reactivos aumenta el porcentaje de recuperación del titanio incluido dentro del material D2EHPA.

5.1.5 El método se presenta selectivo para titanio frente a los cationes Al³⁺, Fe³⁺ y VO₂⁺. De estos tres, el hierro es coextraído por el material D2EHPA, pero se desorbe poco en el medio de reextracción elegido, y el aluminio influye negativamente en la cinética de reextracción.

5.1.6 Se determinó una relación de extracción para el titanio con el D2EHPA dimerizado de 1 Ti^(IV): 2 (HR)₂, con un Log $K_{\epsilon} = 9.9417$.

5.1.7 Los materiales D2EHPA presentan estructuras amorfas y redes de Si-O-Si de alto peso molecular, donde predominan las unidades conformacionales Q⁴. Se determinó que son estables térmicamente a una temperatura inferior a los 220°C.

5.1.8 Los materiales D2EHPA presentan aplicaciones potenciales para la recuperación de titanio de fuentes secundarias, debido a que tienen una buena recuperación del metal y una selectividad frente a los cationes Al³⁺, Fe³⁺ y VO₂⁺.

5.2 Perspectivas

De acuerdo a los resultados obtenidos durante la realización de este trabajo se presentan las siguientes perspectivas:

Evaluar diversos parámetros cinéticos que mejoren la recuperación de titanio de matrices reales de trabajo (como las cenizas utilizadas), con vistas a una aplicación industrial.

Evaluar la estabilidad del material D2EHPA después de múltiples ciclos de uso.

Implementar el proceso de automatización en línea para la recuperación de titanio con el material D2EHPA y evaluar los factores que influyen en ella.

Anexo 1 Curvas de Calibración para titanio, aluminio, hierro y vanadio en medio HCl 1M

La siguiente figura representa la gráfica de la curva de calibración para titanio en medio HCl 1M con bola de impacto.

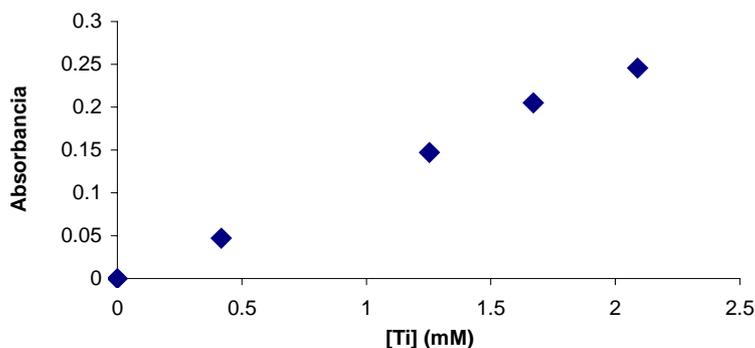


Figura A.1 Curva de calibración cuantitativa de titanio (IV)

Datos de la curva de calibración para el método trabajado

1. Ecuación $Abs=0.1197[Ti]-1.1 \times 10^{-3}$, con $R=0.9987$

La siguiente figura representa la gráfica de la curva de calibración para aluminio en medio HCl 1M con bola de impacto.

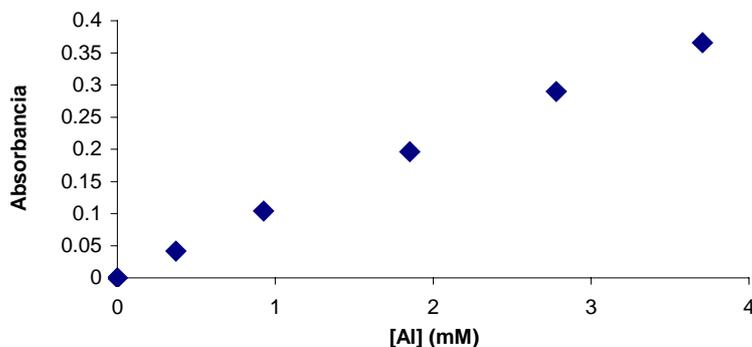


Figura A.2 Curva de calibración cuantitativa de aluminio (III)

Datos de la curva de calibración para el método trabajado

1. Ecuación $Abs=0.993[Al]-6.6 \times 10^{-3}$, con $R=0.9977$

La siguiente figura representa la gráfica de la curva de calibración para hierro en medio HCl 1M con bola de impacto.

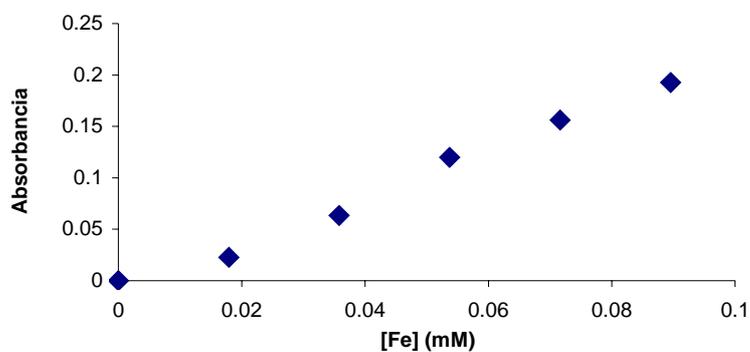


Figura A.3 Curva de calibración cuantitativa de hierro (III)

Datos de la curva de calibración para el método trabajado

1. Ecuación $Abs=2.2659[Fe]-9 \times 10^{-3}$, con $R=0.9897$

La siguiente figura representa la gráfica de la curva de calibración para vanadio en medio HCl 1M con bola de impacto.

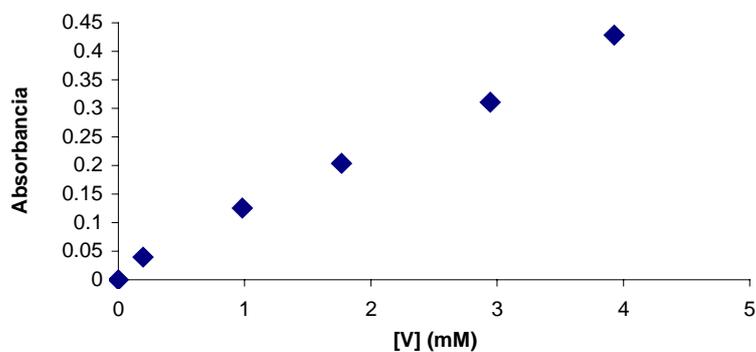


Figura A.4 Curva de calibración cuantitativa de vanadio (V)

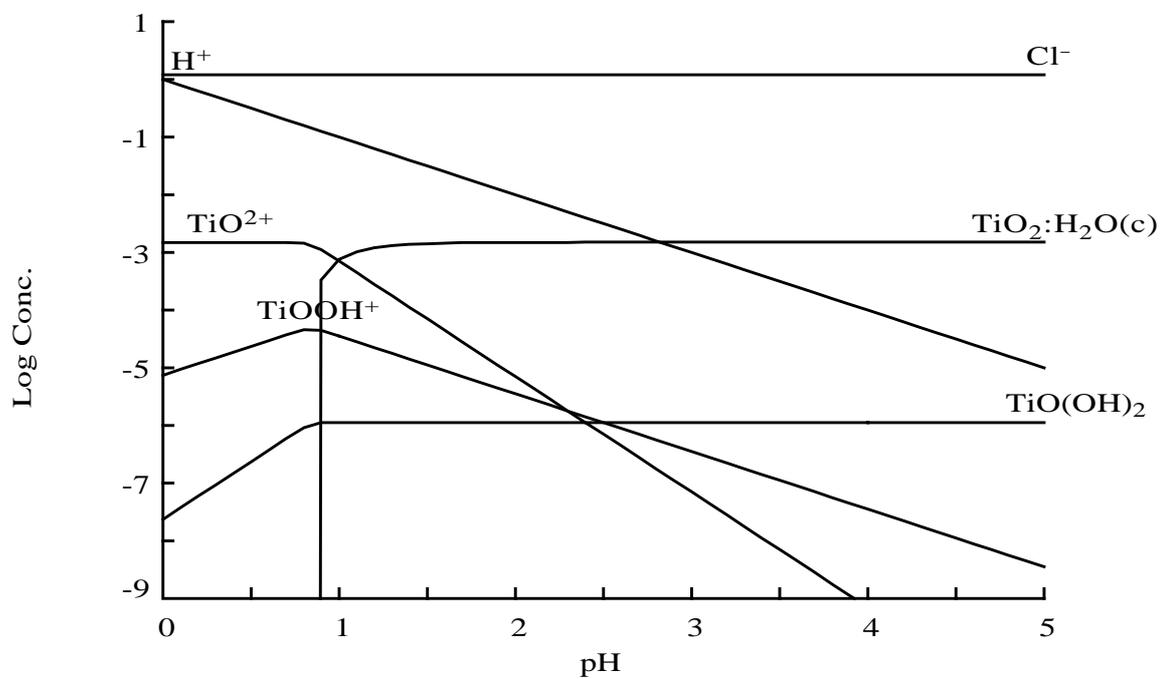
Datos de la curva de calibración para el método trabajado

1. Ecuación $Abs=0.1049[V]+1.3 \times 10^{-2}$, con $R=0.9965$

Anexo 2. Diagrama de distribución de especies para el sistema estudiado⁶⁴

$$[\text{TiO}^{2+}]_{\text{TOT}} = 1.50 \text{ mM}$$

$$[\text{Cl}^-]_{\text{TOT}} = 1.20 \text{ M}$$



-
- ¹ Encyclopedia of Chemistry technology. 4th ed. Kirk-Othmer, Vol 24. John Wiley & Sons, New York (1997).
- ² Del WWW. http://www.metakem.com/news/html/2000_11_01.htm (29 Agosto 2007, 17:45 hrs)
- ³ Del WWW. <http://ceramicindustry.com> (29 Agosto 2007, 17:55 hrs)
- ⁴ Del WWW. <http://www.rmajko.com/flyash.html> (29 Agosto 2007, 17:57 hrs)
- ⁵ Química Inorgánica Avanzada. F.A. Cotton y G.W. Wilkinson, 4^a ed. Limusa-Noriega Eds. México (1997)
- ⁶ The hydrolysis of Cations, Ch. F. Baes & R.E. Mesmer, John Wiley & Sons New York (1976).
- ⁷ Inorganic Chemistry, Principles of structure and reactivity, 4th ed., J.E. Huheey, E.A. Keiter and R.L. Keiter, Harper Collins, New York. (1993).
- ⁸ The Chemistry of Aqua Ions. Synthesis, structure and reactivity. D.T. Richens, John Wiley and Sons, Chichester (1997)
- ⁹ The Chemistry of Titanium and Vanadium. An introduction to the chemistry of early transition elements. R.J.H. Clark, Elsevier Pu. Co. Amsterdam (1968)
- ¹⁰ Ch. F. Baes, R.E. Mesmer, The hydrolysis of cations. John Wiley and Sons, New York (1976).
- ¹¹ Atlas d'équilibres électrochimiques. M. Pourbaix, Gauthier-Villars & Cie., Paris (1963)
- ¹² S. Kortly and L. Sucha. Handbook of chemical equilibria in analytical chemistry. Ellis Horwood Ltd. New York (1985)
- ¹³ Colorimetric Determinations of Elements. Principles and methods. G. Charlot, Elsevier Pub. Co., Amsterdam (1964)
- ¹⁴ Nouveau Traité de Chimie Minérale, P. Pascal, Tome IX, Masson et Cie. Ed, Paris (1963)
- ¹⁵ C.W. Huck, G.K. Bonn, Recent Developments in polymer-based sorbents for solid phase extraction, J. Chromatogr. A, 2000, 885, 51-72
- ¹⁶ James S. Fritz, Philip J. Dumont and Luther W. Schmidt. Methods and materials for solid phase extraction. Journal of Chromatography A. 1995, 133-140
- ¹⁷ Helmut Günzler and Alex Williams. Handbook of analytical Techniques. Vol 1. ed. Wiley VCH Alemania (2001) 99-100
- ¹⁸ Fritz JS. Encyclopedia of analytical chemistry, Vol 2. 136-141, 604-608
- ¹⁹ C.F. Poole, A. D. Gunatilleka, R. Sethuraman. Contributions of theory to method development in solid-phase extraction, J. Chromatogr. A., 2000, 885, 17-39.
- ²⁰ V. Camel, Solid phase extraction of trace elements, Spectrochimica Acta B, 2003, 58, 1177-1233.
- ²¹ R. G. Pearson. Journal of Chemical Education. 1968, 48. 581
- ²² James Huheey. Química Inorgánica. Principios de Estructura y reactividad. Ed. Harla, 2^a ed. México D.F. (1982)
- ²³ Valérie Camel. Solid phase extraction of trace elements. Spectrochemical Acta. B. 2003, 58, 1177-1233
- ²⁴ Solvent extraction Chemistry. Fundamentals and applications. T. Sekine & Y. Hasegawa, Marcel Dekker Inc. New York (1977)
- ²⁵ H. Schmidt. Chemistry of material preparation by the sol-gel process. Journal of Non-Crystalline solids, 1988, 100, 51-64
- ²⁶ Peter F. James. The gel to glass transition: chemical and microstructural evolution. Journal of Non-Crystalline Solids. 1998, 100, 93-114
- ²⁷ C. J. Brinker, G. W. Scherer, Sol-Gel Science: The physics and chemistry of Sol-Gel processing, Academic Press, New York, 1990
- ²⁸ Larry L. Hench and Jon K. West. The sol-gel process. Chemical Reviews. 1990, 90, 33-72
- ²⁹ C. Jeffrey Brinker and George W. Scherer. Sol-gel science. The physics and chemistry of Sol-gel processing. Ed. Academic Press. EUA (1990)
- ³⁰ E. J. A. Pope, J. D. Mackenzie, Sol-gel processing of silica: II. The role of the catalyst, J. Non-Crystalline Solids, 1986, 87, 185-198.
- ³¹ C. J. Brinker. Hydrolysis and condensation of silicates: effects on structure. Journal of Non-crystalline Solids. 1998, 100, 31-50
- ³² Stéphane Constantin and Ruth Freitag. Preparation of stationary phases for open-tubular capillary electrochromatography using sol-gel method. Journal of Chromatography A. 2000, 887, 253-263
- ³³ Abe Yoshimoto and Gunji Takahiro. Oligo – and polysiloxanes. Prog. Polym. Sci. 29 (2004) 149-182
- ³⁴ George W. Scherer. Aging and drying of Gels. Journal of Non-Crystalline Solids. 1998, 100, 77-92.
- ³⁵ Douglas A. Loy and Kenneth J. Shea, Bridged Polysilsesquioxanes, Prog. Polym. Sci. 29 (2004) 149-182
- ³⁶ M.B. Mooiman and J. D. Miller. The chemistry of gold solvent extraction from alkaline cyanide solutions by solvating extractants. Hydrometallurgy 27 (1), 1991, 29-46.

-
- ³⁷ C. Sanchez, J. Livage, M. Henry and F. Babonneau. Chemical Modifications of alcoxide precursors. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1988, 100, 65-76
- ³⁸ Hee-Jung Im, Craig E. Barnes, Sheng Dai and Ziling Xue, Z. Functionalized sol-gels for mercury (II) separation: a comparison of mesoporous materials prepared with and without surfactant templates. *Microporous and Mesoporous materials*. 2004, 70, 57-62.
- ³⁹ Mercader-Trejo, E. Rodríguez de San Miguel and J. De Gyves. CVAAS determination of naturally occurring levels of mercury in sediments after on-line preconcentration with sol-gel sorbent doped with CYANEX 301. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2005, 20, 1212-1217.
- ⁴⁰ Bahruddin Saad, Ching Ching Chong, Abdussalam Salhin Mohamad Ali, Md Fazlul Bari, Ismail Ab Rahman, Norita Mohamad and Muhammad Idris Saleh. Selective removal of heavy metal ions using sol-gel immobilized and SPE-coated thiocrown ethers. *Analytica chimica Acta*. 2005 IN PRESS.
- ⁴¹ Paula C. A. Jerónimo, Alberto N. Araújo, M. Conceicao, B. S. M. Montenegro, Dalibor Satinsky and Petr Solich. Colorimetric bismuth determination in pharmaceuticals using a xylenol orange sol-gel sensor coupled to a multicommutated flow system. *Analytica Chimica Acta*. 2004, 504, 235-241
- ⁴² J. A. Rodríguez Gutierrez, M. D. Petit Domínguez, and J. M. Pinilla Macías. Development of ionoselective electrochemical sensors by using the sol-gel process. *Analytica Chimica Acta*, 2004, 524, 339-346.
- ⁴³ Sandra V. M. De Moraes, Joana B. Passos, Patricia Schossler, Elina B. Caramao, Celso C. Moro, Tania M. H. Costa and Edilson V. Benvenuti. Silica-titania sol-gel hybrid materials: synthesis characterization and potential application in solid phase extraction. *Talanta*. 2003, 59, 1039-1044.
- ⁴⁴ Stephane Constantin and Ruth Freitag. Preparation of stationary phases for open-tubular capillary electrochromatography using the sol-gel method. *Journal of Chromatography A*. 2000, 887, 253-263.
- ⁴⁵ R. S. Sonawane and M. K. Dongare. Sol-gel synthesis of Au/TiO₂ thin films for photocatalytic degradation of phenol in sunlight. *Journal of Molecular Catalysis A. Chemical* 2006, 243, 68-76
- ⁴⁶ R. Ophir and Y. Shivo, Cr bound catalytically active sol-gel siloxane polymers. *Journal of Molecular Catalysis A. Chemical* 1999, 140, 259-265
- ⁴⁷ A. venkateswara Rae, G. M. Pajonk, GM, S. D. Bhagat and Philippe Barboux. Comparative studies on the surface chemical modification of silica aerogels based on various organosilane compounds of the type R_nSiX_{4-n}. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2004, 350, 216-223.
- ⁴⁸ J. Brus and J. Dybal, Solid state NMR study of structure, size and dynamics of domains in hybrid siloxane networks. *Polymer*, 2000, 41, 5269-5782.
- ⁴⁹ R. Bischoff and S. E. Cray. Polysiloxanes in macromolecular architecture. *Progress in polymer science*. 1999, 24, 185-219.
- ⁵⁰ Wolfgang E. G. Hansai, Selma Hansai, Matthias Pözlzer, Andreas Komherr, Gerhard Zifferer and Gerhard E. Nauer. Investigation of polysiloxane coatings as corrosion inhibitors of zinc surfaces. *Surface and Coating Technology*. 2005.
- ⁵¹ A.K. Jain, V.K. Gupta, L. P. Singh and U. Khurana, Novel PVC-based sensors selective for vanadyl ions. *Talanta* 46 (6), 1998, 1453-1460
- ⁵² Abe Y., Misono T., Preparation of polysiloxanes from salicylic acid. III. Preparation and properties of polysilicic acid butyl esters. *J Polym Chem Ed*. 1983, 21, 41-53.
- ⁵³ H. Singh, R.V. Viljayalakshmi, S.L. Mishra and C.K. Gupta, Studies on uranium extraction from phosphoric acid using di-nonyl phenyl phosphoric acid-based synergistic mixtures. *Hydrometallurgy* 59 (1), 2001, 69-76
- ⁵⁴ Stuart B. *Polymer Analysis* Ed. John Wiley & Sons. Australia 2003.
- ⁵⁵ Basudeb Karmakar, Goutam De and Dibyendu Ganguli. Dense silica microspheres from organic and inorganic acid hydrolysis of TEOS. *Journal of Non-Crystalline solids*. 2000, 272, 119-126.
- ⁵⁶ Sharad D. Bhagat and A. Venkateswara Rao. Surface chemical modification of TEOS based silica aerogels synthesized by two step (acid-base) sol-gel process. *Applied Surface Science*. 2005, IN PRESS
- ⁵⁷ G. Engelhardt, H. Jankce, E. Lippmaa and A. Samposon. Structure investigations of solid organosilicon polymers by high resolution solid state ²⁹Si NMR. *Journal of Organometallic Chemistry*. 1981, 210, 295-301.
- ⁵⁸ Andreas Voigt. Ramaswamy Murugavel, Uwe Ritter and Hebert W. Roesky Infrared and ²⁹Si NMR spectroscopic investigations on metallasiloxanes derived from organosilanetriols. *Journal of Organometallic Chemistry*. 1996, 521, 279-286.
- ⁵⁹ B. K. Biswas, D. A. Begum. Solvent Extraction of tetravalent titanium from chloride solution by di-2-ethylhexyl phosphoric acid in kerosene. *Hydrometallurgy* 49 (1998) 263-274.

⁶⁰ Natural matrix certified reference material. ASH NO. 3 (IRM-019, Lote Y019a) Producido por Resource Technology Corporation, Laramy, WY.

⁶¹ R. K. Biswas^{*}D. A. Begum, Solvent extraction of tetravalent titanium from chloride solution by di-2-ethylhexyl phosphoric acid in kerosene, *Hydrometallurgy*. 1998, 49, 263-274

⁶² George Socrates. *Infrared and Ra man Characteristic Group Frequencies*. Ed. Wiley. 3a ed. Inglaterra 2001.

⁶³ Brian Smith. *Infrared Spectral Interpretation, A Systematic Approach*. CRC Press LLC. United States of America 1999

⁶⁴ Puigdomenech I. Programa MEDUSA (Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms).