



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
INGENIERÍA QUÍMICA – PROCESOS

LÍQUIDOS IÓNICOS PARA LA MINERÍA URBANA

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRA EN INGENIERÍA

PRESENTA:
I.Q. CLAUDIA CASTILLO RAMÍREZ

TUTOR
CAMIEL HERMAN CORNELIS JANSSEN
FACULTAD DE QUÍMICA

CIUDAD DE MÉXICO, NOVIEMBRE 2022



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: Dr. Miquel Gimeno Seco
Secretario: Dr. Alberto Rosas Aburto
1^{er}. Vocal: Dr. Camiel Herman Cornelis Janssen
2^{do}. Vocal: Dr. Martín Rivera Toledo
3^{er}. Vocal: Dra. Ana Elisa Silva Martínez

Lugar donde se realizó la tesis: Laboratorio 213, edificio E, conjunto de la Facultad de Química.

TUTOR DE TESIS:

CAMIEL HERMAN CORNELIS JANSSEN

FIRMA



A la Universidad Nacional Autónoma de México, a la Facultad de Química y al Posgrado de Ingeniería por la formación académica brindada.

A mi tutor, el Dr. Camiel Herman Cornelis Janssen por su asesoría y apoyo durante la elaboración de este trabajo de tesis.

A los miembros del H. Jurado, Dr. Miquel Gimeno Seco, Dr. Alberto Rosas Aburto, Dr. Camiel Herman Cornelis Janssen, Dr. Martín Rivera Toledo y Dra. Ana Elisa Silva Martínez, por sus comentarios y observaciones en la revisión de este trabajo.

Al M. en C. Javier Tadeo León del Laboratorio de Espectroscopia Atómica LANGEM del Instituto de Geología de la UNAM, por los análisis de muestras selectas mediante ICP-OES.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT, México) por la beca recibida para realizar mis estudios de maestría (CVU 1085409).

Al programa de Apoyo a la Investigación y el Posgrado (PAIP 5000-9175) de la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México por el apoyo financiero.

Al programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT IA105721) de la Dirección General de Asuntos del Personal Académico por el apoyo financiero.



RESUMEN	1
1. MINERÍA URBANA	5
1.1 FUENTES DE SUMINISTRO	7
1.1.1 RESIDUOS DE APARATOS ELÉCTRICOS Y ELECTRÓNICOS.	7
1.2 IMPORTANCIA DE LA MINERÍA URBANA	10
1.2.1 ÁMBITO ECONÓMICO	10
1.2.2 ÁMBITO SOCIAL Y POLÍTICO	12
1.2.3 ÁMBITO AMBIENTAL.....	15
1.3 CONSIDERACIONES DEL PROCESO DE RECUPERACIÓN MEDIANTE LA MINERÍA URBANA	15
2. NUEVOS DISOLVENTES PARA LA MINERÍA URBANA	17
2.1 APLICACIÓN DE LA MINERÍA URBANA	17
2.2 METALES DE IMPORTANCIA TECNOLÓGICA.....	19
2.2.1 PRODUCCIÓN MINERA DE ELEMENTOS METÁLICOS RAROS.....	22
2.3 PROCESO DE RECUPERACIÓN DE METALES	27
2.4 LÍQUIDOS IÓNICOS.....	30
2.4.1 HISTORIA DE LOS LÍQUIDOS IÓNICOS.....	32
2.4.2 TIPOS DE LÍQUIDOS IÓNICOS	33
2.4.3 APLICACIÓN DE LOS LÍQUIDOS IÓNICOS	35
2.4.4 POTENCIAL DE LOS LÍQUIDOS IÓNICOS EN LA EXTRACCIÓN DE ELEMENTOS RAROS.....	36
3. PROCESO DE EXTRACCIÓN DE ELEMENTOS RAROS	38
3.1 EXTRACCIÓN LÍQUIDO-LÍQUIDO.....	38
3.2 RECUPERACIÓN DE LOS METALES DE LA FASE DEL LÍQUIDO IÓNICO.....	39
3.3 MECANISMOS DE EXTRACCIÓN	41
3.3.1 FACTORES QUE INFLUYEN EN LA ELECCIÓN DEL MECANISMO	45
3.3.1.1 IONES COMPONENTES DEL LÍQUIDO IÓNICO	45
3.3.1.2 pH DEL SISTEMA	46
3.3.1.3 PRINCIPIO Van't Hoff - Le Châtelier	46

3.4 SISTEMA DE RECICLAJE	48
4. OBJETIVOS E HIPÓTESIS	53
5. MARCO METODOLÓGICO	54
5.1 REACTIVOS	54
5.2 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	54
6. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	61
6.1 SÍNTESIS DE LÍQUIDOS IÓNICOS.....	61
6.2 EXTRACCIÓN INDIVIDUAL DE ELEMENTOS RAROS.....	61
6.3 EXTRACCIÓN Y RE-EXTRACCIÓN DE MEZCLA DE ELEMENTOS RAROS	67
6.4 MÚLTIPLES CICLOS DE RECICLAJE	70
6.5 EXTRACCIÓN DE MEZCLA CON VARIACIÓN EN LA CANTIDAD DE LÍQUIDO IÓNICO	78
6.6 CONSIDERACIONES GENERALES.....	80
7. CONCLUSIONES	82
8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	84



Figura 1: Fuentes de suministro de la minería urbana.....	5
Figura 2: Obtención de recursos materiales de distintas fuentes.....	6
Figura 3: Datos globales de la composición y disposición de los RAEEs.....	8
Figura 4: Bases de la economía circular.....	13
Figura 5: Metales empleados en la elaboración de AEEs.....	20
Figura 6: Clasificación y reciclaje de metales de importancia tecnológica.....	21
Figura 7: Reservas y producción mundial de tierras raras en 2021.....	24
Figura 8: Producción mundial de indio en 2021.....	25
Figura 9: Proceso de reciclaje con minería urbana.....	28
Figura 10: Estructura de cationes y aniones empleados en la síntesis de líquidos iónicos.....	31
Figura 11: Desarrollo de líquidos iónicos a través del tiempo.....	32
Figura 12: Líquido iónico aprótico cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio.....	33
Figura 13: Líquido iónico de tarea específica 8-etano-sulfonaminoquinolina.....	34
Figura 14: Líquidos iónicos próticos.....	35
Figura 15: Proceso de extracción de metales.....	39
Figura 16: Proceso de re-extracción de metales.....	40
Figura 17: Ácidos empleados como agentes re-extractantes.....	40
Figura 18: Mecanismos de extracción de metales con líquidos iónicos.....	43
Figura 19: Cationes de trialquilaminas.....	49
Figura 20: Aniones de ácidos carboxílicos.....	50
Figura 21: Estructuras iónicas de los líquidos iónicos pseudo-próticos.....	51
Figura 22: Metodología experimental.....	55
Figura 23: Líquidos iónicos sintetizados.....	61
Figura 24: Extracción individual de elementos raros con octanoato de trihexilamonio.....	62
Figura 25: Extracción individual de elementos raros con miristato de trioctilamonio.....	63
Figura 26: Extracción individual de elementos raros con benzoato de trioctilamonio.....	64
Figura 27: Extracción individual de elementos raros con ciclohexanoato de trioctilamonio.....	65
Figura 28: Extracción de mezcla con miristato de trioctilamonio.....	67
Figura 29: Extracción de mezcla de elementos raros con diferentes líquidos iónicos.....	68
Figura 30: Recuperación de los elementos de la mezcla con EDTA·2Na a 100 mM.....	69
Figura 31: Recuperación de los elementos de la mezcla con EDTA·2Na a 200 mM.....	69
Figura 32: Múltiple ciclo de reciclaje con recuperación del octanoato de trihexilamonio.....	71
Figura 33: Múltiple ciclo de reciclaje sin recuperación con octanoato de trihexilamonio.....	73
Figura 34: Múltiple ciclo de reciclaje con recuperación del benzoato de trioctilamonio.....	74
Figura 35: Múltiple ciclo de reciclaje sin recuperación con benzoato de trioctilamonio.....	75
Figura 36: Múltiple ciclo de reciclaje con recuperación del ciclohexanoato de trioctilamonio.....	76
Figura 37: Múltiple ciclo de reciclaje sin recuperación con ciclohexanoato de trioctilamonio.....	77
Figura 38: Extracción de mezcla con diferentes cantidades de octanoato de trihexilamonio.....	79
Figura 39: Extracción de mezcla con diferentes cantidades de benzoato de trioctilamonio.....	79



Tabla 1: Distribución de metales en RAEEs.....	8
Tabla 2: Generación mundial de RAEEs.....	9
Tabla 3: Estadísticas de reciclaje de metales contenidos en RAEEs a nivel global.....	10
Tabla 4: Distribución de metales en minería urbana y tradicional.....	11
Tabla 5: Estudios sobre minería urbana realizados a nivel mundial.....	17
Tabla 6: Métodos de separación y extracción de elementos raros utilizados en la industria....	29
Tabla 7: Aplicación de líquidos iónicos en la minería urbana de RAEEs.....	36
Tabla 8: Aplicación del principio Van't Hoff - Le Châtelier.....	47
Ecuación 1: Mecanismo electroneutral.....	42
Ecuación 2: Mecanismo de intercambio catiónico.....	42
Ecuación 3: Mecanismo de intercambio aniónico.....	42
Ecuación 4: Mecanismo de intercambio catiónico por protones.....	44
Ecuación 5: Mecanismo de intercambio aniónico por protones.....	44
Ecuación 6: Desplazamiento del equilibrio químico.....	48
Ecuación 7: Cambio de unidades de la concentración final de los metales raros.....	59
Ecuación 8: Porcentaje de extracción de los metales raros.....	59
Ecuación 9: Porcentaje de re-extracción de los metales raros.....	59
Ecuación 10: Porcentaje de extracción de los metales en los múltiples ciclos.....	60
Ecuación 11: Porcentaje de re-extracción de los metales en los múltiples ciclos.....	60



UNIDADES

Unidad	Símbolo
partes por millón	ppm
partes por billón	ppb
millones de toneladas	Mt
kilotoneladas	kt
kilogramos	kg
gramos	g
miligramos	mg
microgramos	μg
litros	L
mililitros	mL
millones de dólares	MDD
milimolar	mM
revoluciones por minuto	rpm
minutos	min



La generación a nivel mundial de Residuos de Aparatos Eléctricos y Electrónicos (RAEEs) superó las 53 millones de toneladas en 2019 y se estima que solo el 20% de estos residuos fueron recolectados y reciclados. Los residuos restantes se confinaron a tiraderos no oficiales, convirtiéndose en fuentes potenciales de contaminación por su riesgo a la salud humana y al medio ambiente.

Se han impulsado estrategias como la minería urbana, la cual recupera a los metales de valor económico y tecnológico que se encuentran dentro de los RAEEs (por ejemplo, las tierras raras), con el propósito de disminuir la cantidad de residuos y al mismo tiempo para contrarrestar los efectos negativos de la minería tradicional. En la minería urbana se realizan procesos de separación química y purificación para extraer a estos metales, donde se emplean disolventes volátiles o disolventes ácidos/básicos que pueden ser reemplazados por los líquidos iónicos, los cuales poseen características favorables como una baja volatilidad, no flamabilidad y una menor toxicidad.

Este trabajo de investigación se enfocó en la extracción de metales de alto valor tecnológico relevantes para la minería urbana, a través del diseño y uso de líquidos iónicos pseudo-próticos. Además, se determinó la factibilidad de la aplicación de los líquidos iónicos en este tipo de procesos, mediante el estudio de diversos parámetros importantes.

Se sintetizaron cuatro líquidos iónicos que contienen en su estructura a cationes trialquilamina y aniones basados en ácidos carboxílicos alifáticos y cíclicos provenientes de fuentes naturales: ciclohexanoato de trioctilamonio, benzoato de trioctilamonio, miristato de trioctilamonio y octanoato de trihexilamonio.

Los elementos raros utilizados en las extracciones líquido-líquido fueron itrio, indio, neodimio y lantano, metales que son empleados para fabricar, por ejemplo, motores de vehículos eléctricos, turbinas eólicas, equipos médicos y electrónicos.

Los resultados experimentales mostraron una alta eficiencia de extracción de los cuatro metales (< 90%) con miristato de trioctilamonio y octanoato de trihexilamonio, así como una eficiencia de extracción considerable con ciclohexanoato de trioctilamonio y benzoato de trioctilamonio, estableciendo una ventaja de extracción sobre los disolventes tradicionales.

También se evaluó la extracción de estos elementos cuando se encuentran como mezcla en la fase acuosa. Las eficiencias de extracción de los metales siguieron el principio de Pearson, el cual puede ser utilizado para la predicción de los porcentajes de extracción. Para recuperar los metales del líquido iónico y promover el reciclaje de su fase, se empleó el agente quelante EDTA·2Na.

Se determinó que los líquidos iónicos pueden ser utilizados en múltiples ciclos de extracción sin la necesidad de recuperar los metales extraídos entre ciclos. Esta capacidad de extracción simplifica el proceso y muestra una baja saturación por parte de los líquidos iónicos.

El factor que más influye en los costos del proceso de extracción es la producción de los líquidos iónicos. Para contrarrestar este efecto, se evaluó la posibilidad de disminuir la cantidad de líquido iónico empleada en el proceso de extracción, en diferentes relaciones másicas líquido iónico : fase acuosa.

De los líquidos iónicos empleados, el octanoato de trihexilamonio obtuvo los mejores resultados de extracción y recuperación de los cuatro elementos, en todos los experimentos. Por otra parte, el benzoato y el ciclohexanoato de trioctilamonio se recomiendan para la extracción selectiva de indio.

La disminución de la relación másica del líquido iónico, así como su uso en múltiples ciclos sin recuperación de metales, permiten disminuir los costos del proceso de extracción y aumenta la posibilidad del uso de líquidos iónicos en la minería urbana, dado que los líquidos iónicos representan una inversión considerable en comparación con los disolventes convencionales.



The worldwide generation of Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE) exceeded 53 million tons in 2019 and it is estimated that only 20% of this waste was collected and recycled. The remaining waste was deposited on unofficial dumps, becoming potential sources of contamination and a risk to health and the environment.

Strategies such as urban mining have been promoted, which recovers metals of economic and technological value that are found within WEEE (rare earths for example), with the purpose of reducing the amount of waste while at the same time to offset the negative effects of traditional mining. In urban mining, chemical separation and purification processes are carried out to extract these metals, where volatile solvents or acid/basic solvents are used that can be replaced by ionic liquids, these have favorable characteristics such as low volatility, non-flammability and less toxicity.

This research work focused on the extraction of metals of a high technological value relevant for urban mining, through the design and use of pseudo-protic ionic liquids. In addition, through the study of various important parameters for the feasibility of the application of ionic liquids in this type of process was determined.

Four ionic liquids containing amine cations and anions based on aliphatic and cyclic carboxylic acids from natural sources were synthesized: trioctylammonium cyclohexanoate, trioctylammonium benzoate, trioctylammonium myristate and trihexylammonium octanoate.

The rare elements used for the liquid-liquid extractions were yttrium, indium, neodymium and lanthanum. These metals are used to manufacture, for example, electric vehicle motors, wind turbines, medical and electronic equipment.

Experimental results show high extraction efficiency for all four metals (<90%) with trioctylammonium myristate and trihexylammonium octanoate, as well as considerable

efficiency with trioctylammonium cyclohexanoate and trioctylammonium benzoate. This shows advantage in extractions over traditional solvents.

The extraction of these elements from a aqueous mixture was also evaluated. The extraction efficiencies of the metals followed the Pearson principle, which can be used to predict of the extraction percentages. The chelating agent EDTA·2Na was used to recover the metals from the ionic liquid and promote the recycling of its phase.

It was determined that ionic liquids can be used in multiple extraction cycles without the need to recover the extracted metals between cycles. This extraction capacity simplifies the process and shows low saturation by ionic liquids.

The factor that most influences the costs of the extraction process is the production of ionic liquids. To reduce these costs, the possibility of reducing the amount of ionic liquid used in the extraction process was evaluated by using different ionic liquid:aqueous phase mass ratios.

Of the ionic liquids used, trihexylammonium octanoate showed the best extraction and recuperation results for the four metals in all experiments. On the other hand, trioctylammonium benzoate and trioctylammonium cyclohexanoate are recommended for the selective extraction of indium.

The decrease in the amount of ionic liquid, as well as its use in multiple cycles without recovering metals, allows to reduce the cost of the extraction process and increases the feasibility of the use of ionic liquids in urban mining, since ionic liquids represent a considerable investment compared to conventional solvents.



1. MINERÍA URBANA

En 1961, la urbanista Jane Jacobs declaró que “las ciudades serían las minas del futuro”, como respuesta a las consecuencias energéticas y ambientales que la minería generó en su época¹.

Años después, las palabras de Jacobs resultaron acertadas y fueron definidas en un concepto: minería urbana, la cual consiste en recuperar los elementos de valor presentes en compuestos antropogénicos como aparatos, equipos, edificios e infraestructura en el fin de su ciclo de vida²⁻⁷ (figura 1), con el principal objetivo de transformarlos y emplearlos en la elaboración de nuevos productos⁵⁻⁸.



Figura 1: Fuentes de suministro de la minería urbana. Fuente: Elaborada con datos de Cossu & Williams⁵.

Esto significa que los materiales recuperados se convierten en materias primas secundarias que son reintegradas en el ciclo de producción para usarse en conjunto con las materias primas naturales y generar nuevos materiales antropogénicos⁵⁻⁸ (figura 2).

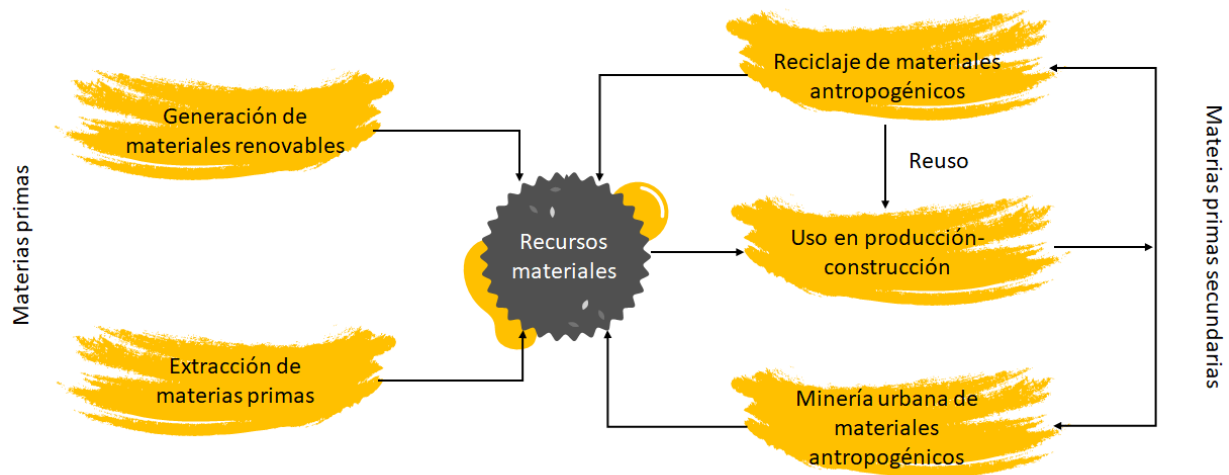


Figura 2: Obtención de recursos materiales de distintas fuentes. Fuente: Elaborada con datos de Cossu & Williams⁵.

Nota: Dentro del proceso, es común confundir el reciclaje de materiales antropogénicos con la minería urbana, sin embargo, son técnicas con diferentes propósitos; la primera técnica recicla el material completamente, mientras que la segunda técnica solo recicla los componentes de importancia económica que constituyen al material⁶.

Actualmente la minería urbana es aceptada como una opción sostenible a la minería tradicional debido a que disminuye la demanda de materiales vírgenes y protege a los recursos que aún no son extraídos⁵⁻⁸. La minería urbana también reduce la presencia de algunos residuos que representan sus fuentes de suministro, como se muestra a continuación.

1.1 FUENTES DE SUMINISTRO

El potencial de la minería urbana es fortalecido por el origen de sus fuentes de suministro, entre las que se encuentran: infraestructura y edificios, así como aparatos eléctricos y electrónicos. En las últimas dos categorías se incluyen aparatos como maquinaria, herramientas y equipos médicos/científicos³⁻⁸ (figura 1).

La infraestructura y los edificios son una fuente potencial para la minería urbana, no obstante, deben superar ciertas restricciones que ralentizan su aplicación, como la pérdida de materiales relacionada con la funcionalidad o calidad, el desmontaje de elementos clave como puertas, ventanas, inodoros, además de la reutilización de materiales⁹.

Por otra parte, los aparatos eléctricos y electrónicos son considerados como la principal fuente de suministro tanto por su abundancia, como por su alto contenido en metales raros y costosos^{5,10,11}, razón por la que serán estudiados con mayor detalle en esta investigación.

1.1.1 RESIDUOS DE APARATOS ELÉCTRICOS Y ELECTRÓNICOS.

Los Residuos de Aparatos Eléctricos y Electrónicos (RAEEs) [en inglés Waste Electrical or Electronic Equipment (WEEE o E-waste)] están conformados por desechos de cualquier producto con motor, batería o conexión como laptops, refrigeradores, televisores, lavadoras, radios, impresoras, teléfonos celulares, hornos de microondas, lámparas, herramientas, controles, etcétera²⁻¹⁰, que son desechados durante o en el fin de su ciclo de vida.

En condiciones adecuadas, los RAEEs no representan ningún riesgo y pueden ser reparados o reciclados. Sin embargo, cuando estos residuos no son gestionados correctamente pueden causar efectos negativos en la salud humana y/o en el medio ambiente como la contaminación de agua, la emisión de gases de efecto invernadero

y la liberación de sustancias tóxicas, debido principalmente al diverso contenido de metales con los que están fabricados^{2,4-10}, tal como se muestra en la tabla 1.

Tabla 1: Distribución de metales en RAEEs.

RAEE	Plástico (% p/p)	Hierro (% p/p)	Aluminio (% p/p)	Cobre (% p/p)	Plata (ppm)	Oro (ppm)	Paladio (ppm)
Teclado de TV	28	28	10	10	280	20	10
Celular	56	5	1	13	3,500	340	130
Bocinas	47	23	1	21	150	10	4
Reproductor DVD	24	62	2	5	115	15	4
Calculadora	61	4	5	3	260	50	5

Fuente: Tesfaye, Lindberg, Hamuyuni, Taskinen & Hupa¹¹.

Esta situación se complica al revelar que sólo el 20% de estos residuos son recolectados para tratamiento, mientras que el resto se encuentran almacenados en casa, dispuestos en la calle o depositados con la basura habitual⁴ (figura 3).



Figura 3: Datos globales de la composición y disposición de los RAEEs.

Fuente: Elaborado con datos de PACE & UNEC⁴.

Desde inicios del presente siglo, el problema con los RAEEs llamó la atención de diferentes organismos, quienes se han dedicado a supervisarlos. Un ejemplo es el Instituto de las Naciones Unidas para la Formación Profesional y la Investigación [en inglés United Nations Institute for Training and Research (UNITAR)] que creó diferentes programas de monitoreo como el Monitor Global de Residuos Electrónicos [en inglés Global E-waste Monitor [(GEWM)]² con el fin de reportar periódicamente la cantidad de RAEEs que son generados alrededor del mundo (tabla 2). El UNITAR ha estimado que el incremento de estos residuos continuará hasta duplicarse en tan solo 16 años².

Tabla 2: Generación mundial de RAEEs.

Año	Millones de toneladas (Mt)
2014	44.4
2015	46.4
2016	48.2
2017	50.0
2018	51.8
2019	53.6

Fuente: Elaborada con datos de Global E-waste Monitor².

De las 53.6 Mt de residuos reportados en 2019, 24.9 Mt provienen de Asia, 13.1 Mt de América, 12 Mt de Europa, 2.9 Mt de África y 0.7 Mt de Oceanía². Específicamente de las 13.1 Mt producidas en América, México es el segundo país con mayor aportación de RAEEs (1.22 Mt) generando aproximadamente 9.7 kg/persona al año, situándose sólo por debajo de Estados Unidos (6.92 Mt - 20.9 kg/persona)².

La información anterior expone que los hábitos de consumo actuales podrían conducir a escasos recursos primarios y a excesivos residuos domésticos en el futuro³. Además, los RAEEs son una fuente relevante para la minería urbana, y no exclusivamente en México, sino también en todo el mundo.

1.2 IMPORTANCIA DE LA MINERÍA URBANA

Como una técnica multidisciplinaria, la minería urbana contribuye en aspectos sociales, económicos, así como ambientales, y en consecuencia a estos tres, también en aspectos políticos²⁻⁵. Los enfoques de estos diferentes ámbitos son discutidos a profundidad en las siguientes secciones.

1.2.1 ÁMBITO ECONÓMICO

El mayor impulso de la minería urbana es su aprovechamiento económico basado en dos objetivos. El primero consiste en obtener ganancias de los metales extraídos de los residuos y el segundo, en disminuir la actividad de la minería tradicional.

Respecto al primer objetivo, GEWM realizó un estudio en 2019 donde estimó que en el caso de que se reciclara el total de los RAEEs reportados en ese año (53.6 Mt), se podrían obtener aproximadamente 25 mil kilotoneladas de metales puros, equivalentes a 57 mil millones de dólares^{2,4} (tabla 3).

Tabla 3: Estadísticas de reciclaje de metales contenidos en RAEEs a nivel global.

Metal	Cantidad (kilotoneladas [kt])	Precio (millones de dólares [MDD])
Plata (Ag)	1.2	579
Aluminio (Al)	3, 046	6, 062
Oro (Au)	0.2	9, 481
Bismuto (Bi)	0.1	1.3
Cobalto (Co)	13	1, 036
Cobre (Cu)	1, 808	10, 960
Hierro (Fe)	20, 466	24, 645
Germanio (Ge)	0.01	0.4
Indio (In)	0.2	17
Iridio (Ir)	0.001	5
Osmio (Os)	0.01	108
Paladio (Pd)	0.1	3, 532
Platino (Pt)	0.002	71
Rodio (Rh)	0.01	320
Ruterio (Ru)	0.0003	3
Antimonio (Sb)	76	644
Total	25, 410	57, 464

Fuente: Elaborada con datos de Global E-waste Monitor².

Esta cantidad de dinero es proporcional al triple del valor de la producción anual de plata en el mundo⁴ y de acuerdo con datos del Banco Mundial¹², también sería suficiente dinero para pagar el total de la deuda externa de Ecuador (56 mil MDD), Sri Lanka (56 mil MDD), República Dominicana (44 mil MDD), Bulgaria (43 mil MDD), Kenia (38 mil MDD), entre otros, mostrando el verdadero valor del reciclaje.

Referente al segundo objetivo, diversos investigadores han reportado que algunos elementos se encuentran en mayor presencia (hasta 80%) y pureza almacenados en los RAEEs que en las minas naturales^{5,7,8,11} como se muestra en la tabla 4. Por ejemplo, la Plataforma para Acelerar la Economía Circular [en inglés Platform for Accelerating the Circular Economy (PACE)] y la Coalición de Desechos Electrónicos de las Naciones Unidas [en inglés United Nations E-waste Coalition (UNEC)]⁴ indican que hay 100 veces más oro en una tonelada de teléfonos celulares, que en una tonelada de mineral.

La diferencia en la concentración de los metales se genera desde el proceso de extracción; en la minería tradicional, exclusivamente el 2% del mineral sustraído pertenece al metal deseado, mientras que el 50% son desechos estériles, el 44% relaves y el 4% escorias¹³, en comparación con la minería urbana, donde es posible controlar el proceso de reciclaje para concentrar el metal de forma más eficiente.

Tabla 4: Distribución de metales en minería urbana y tradicional.

Metal	Concentración (% p/p)	
	Minería tradicional	Minería urbana
Litio	6.5x10 ⁻³	1-6
Indio	1x10 ⁻⁵	0.5-5
Molibdeno	1.1x10 ⁻⁴	10-30
Vanadio	1.8	1-12
Cobre	0.6	3-21
Plata	215.5 (ppm)	115-3500 (ppm)
Oro	1.01 (ppm)	10-340 (ppm)
Paladio	2.7 (ppm)	4-130 (ppm)

Fuente: Elaborada con datos de Wang, Tan, Chiang, Li⁸ y Tesfaye, Lindberg, Hamuyuni, Taskinen, Hupa¹¹.

Es importante mencionar que la minería urbana aún no puede reemplazar por completo a la minería tradicional, debido principalmente a la alta demanda de metales que realiza la industria y a las diferentes etapas que deben cumplir los RAEEs antes de su reciclaje (recolección, clasificación, separación, etc.)⁷. Sin embargo, la minería urbana ayuda a disminuir la minería excesiva, además del tiempo de exploración.

Por ejemplo, se estima que la cantidad anual de metales necesarios para la producción de nuevos electrónicos es de 39 Mt y si se obtuvieran totalmente las 25.41 Mt de metales reciclados de RAEEs (2019), solo sería necesario extraer 14 Mt de metales vírgenes para cumplir la demanda².

Un beneficio económico adicional que presenta la minería urbana es su capacidad de emplear equipos y tecnología de la minería tradicional para llevar a cabo la recuperación de los metales, sin necesidad de una inversión mayor⁷.

1.2.2 ÁMBITO SOCIAL Y POLÍTICO

Algunos países no pueden cubrir la demanda nacional de metales necesarios para su desarrollo debido principalmente a la falta de yacimientos en su territorio, o a una disminución de estos, requiriendo en ocasiones su obtención en otros países, volviéndose dependientes de las condiciones económicas y políticas de ese lugar.

Además de facilitar de esta manera la creación de monopolios de minerales, también se restringe a que los precios de los metales sean establecidos por pocos mercados^{3,14-16}.

Por estas razones, diversos gobiernos han implementado una nueva estrategia que permite aprovechar los recursos nacionales durante varios ciclos con ayuda de la minería urbana: la economía circular. Consiste en un modelo económico, social y político que se centra en mantener en el punto más alto el valor de cada objeto todo el tiempo, al reutilizarlos, repararlos y reintegrarlos continuamente en el ciclo de producción, así como disminuir al mínimo los residuos desde su diseño^{4,5}.

Para introducir un modelo económico circular entorno a los Aparatos Eléctricos y Electrónicos (AEEs), se requiere una colaboración continua entre la sociedad, los consumidores, empresarios y el gobierno para adaptar o rediseñar ciertos aspectos dentro del ciclo de producción y consumo⁴, como se muestra en la figura 4.

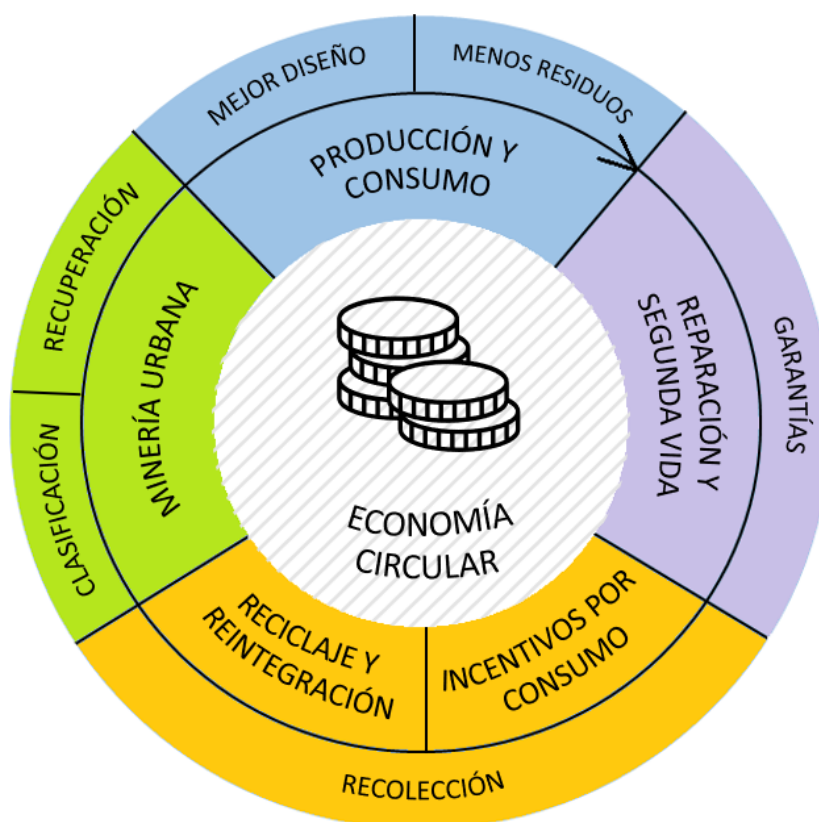


Figura 4: Bases de la economía circular. Fuente: Elaborada con datos de PACE & UNEC⁴ y Tesfaye, Lindberg, Hamuyuni, Taskinen & Hupa¹¹.

El modelo comienza con la **producción y consumo**. Los AEEs deben diseñarse para ser duraderos, libres de materiales peligrosos, reutilizables, además de garantizar una fácil disposición, un reciclaje seguro y evitar los empaques no esenciales, sobre todo los plásticos. Si es necesario, debe realizarse un rediseño total de su ciclo de vida que les permita cumplir con las características anteriores. También se fomenta a las

empresas a utilizar licencias abiertas de fabricación que favorezcan una pre-competitividad y mantengan siempre en circulación a los aparatos.

El segundo paso es **reparar y brindar una segunda vida** a los AEEs. La mayoría de las empresas ofrecen garantías de uso, que los clientes pueden hacer valer en caso de que el aparato adquirido deje de funcionar, se desempeñe incorrectamente o no satisfaga sus necesidades, para que el aparato sea cambiado o reparado, evitando la compra/desecho continuo. Este servicio por parte de los fabricantes es obligatorio por ley en algunos países.

La compra de aparatos de segunda mano también eleva su valor circular. Además, las personas pueden aumentar la durabilidad de sus aparatos si les dan mantenimiento, las reparan y reacondicionan, alargando su vida útil.

Cuando los aparatos cumplen con su vida útil o ya no pueden ser reparados, se comienza con el proceso de recolección, que permite controlar el flujo de RAEEs para evitar su mal manejo. Puede realizarse a través de **incentivos por consumo**, donde los productores ofrecen a los clientes incentivos económicos por la recompra de aparatos o la devolución de RAEEs. Otra opción son los programas de **reciclaje y reintegración avanzados** que involucran tanto a las empresas como al gobierno para crear en conjunto un ciclo cerrado de producción, reciclaje y reintegración basados en la legislación actualizada.

Simultáneamente, cada gobierno debe establecer metas de reciclaje para su respectivo país, las cuales debe cumplir y mejorar en determinado tiempo, para aumentar la cantidad y la calidad de los materiales reciclados.

Por último, se encuentra la **minería urbana**, que clasifica los residuos que contienen materiales valiosos, los recupera y reintegra a la cadena de suministro para ser transformado en materias primas secundarias que son utilizadas nuevamente en la etapa de producción^{4,5}.

La correcta implementación de la economía circular puede reflejarse en un crecimiento económico y social, relacionado con nuevas fuentes de empleo formales y en

condiciones seguras, buenas prácticas de producción, así como de calidad. También puede resultar en una disminución de los costos para el consumidor en un 7%⁴.

1.2.3 ÁMBITO AMBIENTAL

El medio ambiente es el aspecto que más se beneficia con la minería urbana. Además de proteger los recursos y disminuir los residuos, genera otras ventajas como la creación o renovación de programas/leyes que permiten una gestión adecuada de residuos, recursos y emisiones^{5,11}, así como la sostenibilidad del proceso de extracción al disminuir la explotación de depósitos minerales, conservando en específico los recursos no renovables⁵⁻⁸.

Desde el punto de vista del consumo energético, la minería urbana reduce en un 80% las emisiones de CO₂ y hasta el 90% del requerimiento de energía, a diferencia de la minería tradicional^{4,11}. Otro mérito importante es que se eliminan los sitios de disposición de residuos informales como espacios abiertos o tiraderos de chatarra²⁻⁴, permitiendo la formación de paisajes más limpios²⁻⁴.

1.3 CONSIDERACIONES DEL PROCESO DE RECUPERACIÓN MEDIANTE LA MINERÍA URBANA

Debido a las condiciones en las que los elementos se encuentran presentes dentro de los RAEEs, la minería urbana se enfrenta a las siguientes estadísticas: respecto a los elementos de la tabla periódica, solo el 12% son fáciles de recuperar (por ejemplo, Cu, Rh, Pd, Pt, Au y Pb), el 46% solo puede recuperarse como aleación (por ejemplo, Nb, Cd, Hf, Sm, etc.) y el resto son difíciles de extraer¹⁷. Estos inconvenientes afectan en menor grado a la minería urbana y no impiden su aplicación o desarrollo, por el contrario, presentan un área de oportunidad para mejorar la tecnología de extracción.

En resumen, la minería urbana busca disminuir el impacto de los hábitos de consumo excesivos con el aprovechamiento de los productos existentes a través de la cultura de brindar una segunda oportunidad a lo que nos rodea.

En los siguientes capítulos se explicará a detalle el uso de la minería urbana para el reciclaje de residuos.



2. NUEVOS DISOLVENTES PARA LA MINERÍA URBANA

El uso de la minería urbana para el reciclaje de RAEEs se ha estudiado desde hace más de una década, mostrando resultados prometedores y posibilidades de mejora en el proceso de recuperación de metales.

A continuación, se muestra una recopilación de estudios que permiten reconocer el esfuerzo de diferentes países por promover la minería urbana.

2.1 APLICACIÓN DE LA MINERÍA URBANA

Los diversos eventos políticos y económicos mencionados en el capítulo anterior impulsaron las investigaciones potenciales de reciclaje de metales provenientes de desechos electrónicos. Europa y Asia fueron pioneros en la aplicación de la minería urbana², como se observa en la tabla 5.

Tabla 5: Estudios sobre minería urbana realizados a nivel mundial.

Lugar (año)	RAEE / Residuo	Elemento recuperado	% recuperación	Referencia
Reino Unido (2009)	Polvo de horno de arco eléctrico	Zn, Pb	70-98	Abbott <i>et al</i> ¹⁸
Italia (2012)	Baterías de Níquel	Ni, Zn, Mn	95-100	Innocenzi, V., Veglio, F. ¹⁹
China/Estados Unidos (2013)	Baterías de Litio	Co, Li	<90	Li <i>et al</i> ²⁰
Bélgica (2014)	Imanes permanentes	Co, Cu, Mn, Fe, Dy, Nd	<90	Hoogerstraete <i>et al</i> ²¹

Tabla 5: Estudios sobre minería urbana realizados a nivel mundial (Continuación).

Lugar (año)	RAEE / Residuo	Elemento recuperado	% recuperación	Referencia
Bélgica (2014)	Imanes permanentes y baterías	Co, Ni, Sm, La	99 (99.9% pureza)	Hoogerstraete, T., Binnemans, K. ²²
China/Estados Unidos (2015)	Placas de circuito impreso	Cu	100	Chen <i>et al</i> ²³
Bélgica (2015)	Lámparas de fósforo	Eu, Y	70-100 (99.9% pureza)	Dupont, D., Binnemans, K. ²⁴
Bélgica (2015)	Imanes permanentes	Co, Fe, Nd, Dy	65-100 (99.9% pureza)	Dupont, D., Binnemans, K. ²⁵
Estados Unidos (2016)	Motores	Nd, Pr, Dy	82 (99% pureza)	Bandara, D., Field, K., Emmert, M. ²⁶
China/Noruega (2016)	Imanes permanentes	Nd, Pr	93 (99.7% pureza)	Bian <i>et al</i> ²⁷
Francia (2016)	Celdas PEMFC	Pt	76-98	Duclos <i>et al</i> ²⁸
India (2016)	Baterías (Ni-MH)	Nd, Sm, Pr, Ce	89-98	Meshram, P., Pandey, B., Mankhand, T. ²⁹
China (2017)	Baterías de Litio	Co, Li, Ni, Mn	97-99	Li <i>et al</i> ³⁰
Inglaterra (2017)	Tubos fluorescentes	Eu, Y	91-98	Schaeffer <i>et al</i> ³¹
China (2018)	Placas de circuito impreso	Cu	<90	Zhang <i>et al</i> ³²
China (2018)	Imanes SmCo	Sm, Co, Cu	96-100	Su <i>et al</i> ³³
Alemania (2019)	Polvo de combustión de Zinc	In, Sn	75-95	Zürner, P., Frisch, G. ³⁴
España (2019)	Lámparas de fósforo	Ce, Eu, Y	96-99.9 (99.9% pureza)	Pavón <i>et al</i> ³⁵
Estados Unidos (2020)	Equipos magnéticos	Tierras raras	95 (99.5% pureza)	Deshmane, V., Islam, S., Bhawe, R. ³⁶
China (2020)	Imanes permanentes	Nd	95 (99% pureza)	Liu <i>et al</i> ³⁷

Al igual que Estados Unidos, el resto de los países de América comienzan a unirse paulatinamente a este tipo de prácticas², las cuales han demostrado que el reciclaje de metales es efectivo, obteniendo porcentajes de recuperación entre 65 y 100%.

Las investigaciones anteriores sólo muestran una pequeña parte de los numerosos estudios realizados con diferentes tipos de RAEEs; la mayoría de ellos se enfocan en el reciclaje de elementos de transición, metales preciosos y elementos raros. Estos últimos son los de mayor demanda tecnológica.

2.2 METALES DE IMPORTANCIA TECNOLÓGICA

Los materiales que pueden recuperarse a través de la minería urbana son en su mayoría metales de uso tecnológico²⁻⁸, considerados recursos estratégicos críticos debido a su influencia en el crecimiento económico nacional de un país y el progreso de la ciencia.

Sus peculiares propiedades físicas y químicas como resistencia a la corrosión y buena conductividad⁸, han motivado su uso en distintas industrias como aleaciones de alta resistencia o aleaciones de baterías, para la elaboración de circuitos integrados, imanes permanentes, fibra óptica, equipos de medicina nuclear, infrarrojo, láseres, lámparas fluorescentes, equipos de iluminación, además de pantallas de dispositivos como teléfonos celulares, televisiones y laptops^{4,6,7} (figura 5).

Entre estos elementos se encuentran los metales preciosos Au, Ag, Pt, Pd, Ir, Rh, Os y Ru que tienen un alto costo debido a su disponibilidad limitada y dispersa en la tierra. También están los elementos raros que se dividen en metales raros ligeros, raros dispersos, raros refractarios y tierras raras.

Los metales raros ligeros como Cs, Rb, Li y Be poseen una gravedad específica pequeña y una alta actividad química, mientras que los raros refractarios como W, Mo, Ta, Nb, V, Hf, Zr y Ti tienen un alto punto de fusión y generalmente son obtenidos mediante la reducción de otros compuestos.

□ Elementos que pueden reciclarse a través de la minería urbana

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Rf														

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

● a) ● b) ● c) ● d) ● e) ● f) ● g) ● h) ● i) ● j)

Figura 5: Metales empleados en la elaboración de AEEs. a) Circuitos integrados, b) Aleaciones para baterías/ de alta resistencia, c) Pantallas/ cristales, d) Fibra óptica, e) Imanes permanentes, f) Infrarrojo/ láser/ lámparas fluorescentes-incandescentes, g) Equipos médicos/ rayos X/ microondas, h) Iluminación/LID-LED, i) Procesadores/ condensadores/ transmisores electrónicos, j) Recubrimiento/ partes eléctricas-electrónicas. Fuente: Elaborado con datos de PACE & UNEC⁴, Ganguli & Cook⁶, Tunsu, Petranikova, Gergorić, Ekberg & Retegan⁷.

□ Elementos que pueden reciclarse a través de la minería urbana

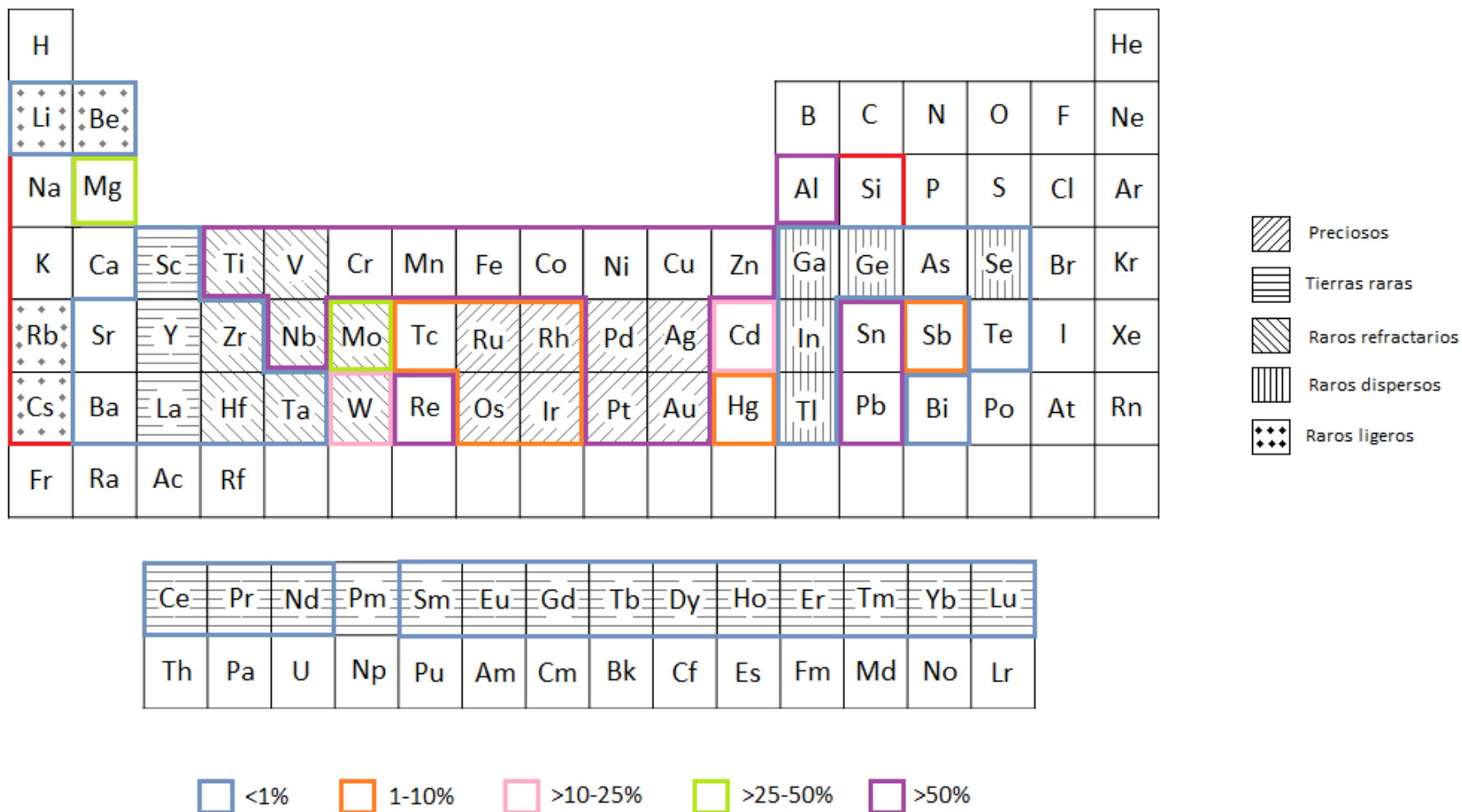


Figura 6: Clasificación y reciclaje de metales de importancia tecnológica. Fuente: Elaborado con datos de PACE & UNEC⁴, Wang, Tan, Chiang & Li⁸.

Asimismo, se encuentran los metales raros dispersos cuya concentración es escasa en la tierra y están conformados por los elementos Tl, In, Ga, Ge y Se.

Por último, se presentan las tierras raras, consideradas actualmente como elementos críticos de alto valor^{7,8} (figura 6). De acuerdo con la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada [en inglés International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)] las tierras raras son definidas como el conjunto de los elementos escandio (Sc), itrio (Y) y toda la familia de los lantánidos³⁸⁻⁴⁰. Suelen subclasificarse de acuerdo con su número atómico en tierras raras ligeras [desde lantano (La) hasta samario (Sm)] y en tierras raras pesadas [desde europio (Eu) hasta lutecio (Lu) incluyendo al itrio]⁴⁰.

A nivel mundial, las tasas de reciclaje favorecen la recuperación de algunos metales preciosos y raros refractarios al reciclarse entre 25% y 50%, en contraste con las tierras raras y los metales raros dispersos, que ocupan la menor tasa de reciclaje (>1%)⁴. Sin embargo, esta diferencia puede cambiar rápidamente si se continúa marcando una prioridad por los elementos escasos y de aplicación en tecnología verde como los elementos raros.


2.2.1 PRODUCCIÓN MINERA DE ELEMENTOS METÁLICOS RAROS

El indio y las tierras raras son metales clave para la fabricación de aparatos electrónicos.

Debido a su buena permeabilidad a la luz y conductividad eléctrica, el 70% del indio es destinado para la elaboración de la aleación ITO (óxido de indio y estaño) con la que se obtienen electrodos transparentes usados en las pantallas de cristal líquido de televisores, laptops, teléfonos celulares, etcétera. También es utilizado en conductores, semiconductores, termistores, transistores y aleaciones por su resistencia a la corrosión y bajo punto de fusión^{4,34,41}.

Por otra parte, las tierras raras comparten propiedades ópticas, eléctricas y magnéticas únicas asociadas principalmente a su configuración electrónica (subcapa 4f)^{42,43}, las cuales permiten a estos elementos ser empleados en la fabricación de láseres, imanes permanentes, lámparas fosforescentes, baterías NiMH recargables, discos duros, smartphones, laptops y recientemente, en tecnologías verdes como turbinas eólicas, vehículos híbridos/eléctricos, películas fotovoltaicas, etcétera^{24,27,36,40,42}. Además tienen una amplia presencia en las industrias médica, de defensa, aeroespacial y automotriz^{16,36,44}.

Adicional a sus diversas aplicaciones, la relevancia económica de los elementos raros radica en su índole, como se describe en los siguientes párrafos:

 **Elementos de baja concentración en la corteza terrestre:** Las tierras raras se encuentran en la naturaleza en concentraciones de entre 85 y 299 ppm con una baja pureza relacionada con la tendencia de las tierras raras de formar depósitos combinados con otras tierras raras o compuestos como óxidos, nitratos y carbonatos^{6,16,45}.

Los minerales de los que se extraen las tierras raras son bastnaesita, monacita, xenotima, loparita, cerita, euxenita, allanita y gadolinita^{6,16,45-47}. Sus reservas se localizan principalmente en el continente asiático, como se muestra en la figura 7.

El indio se encuentra en la naturaleza en concentraciones de entre 50 y 200 ppb. Se puede extraer de los minerales esfalerita y calcopirita, pero comúnmente se obtiene como subproducto del procesamiento de zinc y plomo^{34,41}. Actualmente es producido en su mayoría por China, como se muestra en la figura 8.



Número	País	Reservas (toneladas)	Producción minera 2021 (toneladas)
1	China	44,000,000	168,000
2	Vietnam	22,000,000	400
3	Brasil	21,000,000	500
4	Rusia	21,000,000	2,700
5	India	6,900,000	2,900
6	Australia	4,000,000	22,000
7	Estados Unidos	1,800,000	43,000
8	Groelandia	1,500,000	-
9	Tanzania	890,000	-
10	Canadá	830,000	-
11	Sudáfrica	790,000	-
12	Myanmar (Burma)	-	26,000
13	Burundi	-	100
14	Madagascar	-	3,200
15	Tailandia	-	8,000

Figura 7: Reservas y producción mundial de tierras raras en 2021. Fuente: Elaborado con datos de U.S. Geological Survey⁴⁸.



Número	País	Producción minera 2021 (toneladas)
1	China	530
2	Corea	200
3	Canadá	60
4	Japón	60
5	Francia	35
6	Bélgica	20
7	Perú	10
8	Rusia	5

Figura 8: Producción mundial de indio en 2021. Fuente: Elaborado con datos de U. S. Geological Survey⁴⁸.

🌐 **Elementos de alta demanda:** El consumo anual de estos elementos se incrementó en 2021 entre el 10 y el 13%, es decir, que el consumo total mundial de óxidos de tierras raras fue de 150 kilotoneladas, mientras que el de indio fue de 1.1 kilotoneladas^{6,42,48}.

🌐 **Elementos de gran potencial para la generación de riqueza:** el mercado mundial de tierras raras está valuado en 9 mil millones de dólares, mientras que los productos que emplean como materia prima a las tierras raras alcanzan un valor de entre 2 y 7 billones dólares^{6,16,39}.

Incluso el precio de estos elementos suele aumentar anualmente entre el 20% y el 33%. En 2021, el precio aproximado por kilogramo de metal fue de 290 dólares para la tierras raras y 270 dólares para el indio⁴⁸.

🌐 **Metales críticos:** Desde el año 2010, la Comisión Europea y el Departamento de Energía de Estados Unidos reconocieron al indio y a las tierras raras como materias primas críticas y con mayor riesgo de suministro, situación generada por diversas problemáticas de carácter geopolítico^{38,40,44}.

Este último aspecto se debe a que China ha mantenido el liderazgo en la producción de elementos raros desde finales del siglo pasado y ha utilizado su posición para ejercer influencia en el suministro y en el precio de los metales raros. El escenario forzó a los países a impulsar la búsqueda y exploración de elementos raros con base en su potencial geológico y a buscar alternativas independientes a la minería tradicional como el reúso, el reciclaje y la minería urbana⁴⁷⁻⁵².

Un ejemplo es México, que a partir de 1995 implementó diversos programas de desarrollo y exploración en todo el territorio bajo la dirección del Instituto de Geología de la UNAM, encontrando concentraciones considerables de samario y neodimio en Tamaulipas, Hidalgo y Oaxaca⁵³.

En 2013 el gobierno inició el proyecto de sustentabilidad energética a partir de tierras raras liderada por el Instituto de Ciencias Físicas de la UNAM, determinando la existencia de yacimientos potenciales con una concentración aproximada del 4% p/p en Sonora, Zacatecas, Coahuila, Sinaloa y Durango^{54,55}. Sin embargo, aun explotando todos los yacimientos de estos estados, la producción representaría menos del 1% de la producción mundial⁵⁴, razón que volvió poco viable el proyecto.

2.3 PROCESO DE RECUPERACIÓN DE METALES

En la industria existen diferentes metodologías de recuperación de metales a través de la minería urbana, las cuales se ajustan a los requerimientos de los materiales con que están elaborados los residuos^{7,52}. Schaeffer *et al*⁵² muestran un tratamiento general (figura 9) que puede ser aplicado para el procesamiento de la mayoría de los residuos.

El proceso de recuperación comienza cuando los AEEs se convierten en RAEEs, los cuales son recolectados y clasificados para posteriormente dirigirlos a las etapas de desmantelamiento, enriquecimiento y refinamiento.

En la etapa de **desmantelamiento** los RAEEs son desmontados para dividir las partes plásticas de las partes metálicas, permitiendo reciclar exclusivamente los componentes metálicos.

Para aumentar la concentración de estos metales, los componentes pasan por la etapa de **enriquecimiento**, donde son sometidos a una **separación física** y a una **separación química**. La separación física es principalmente mecánica y magnética, y tiene el propósito de aislar a los compuestos ferrosos de los no ferrosos, así como desmagnetizarlos en caso de ser necesario. Posteriormente se realiza una lixiviación en la separación química que disocia cualquier enlace que posean los metales con el resto de los elementos que no son de interés, promoviendo la purificación del metal.

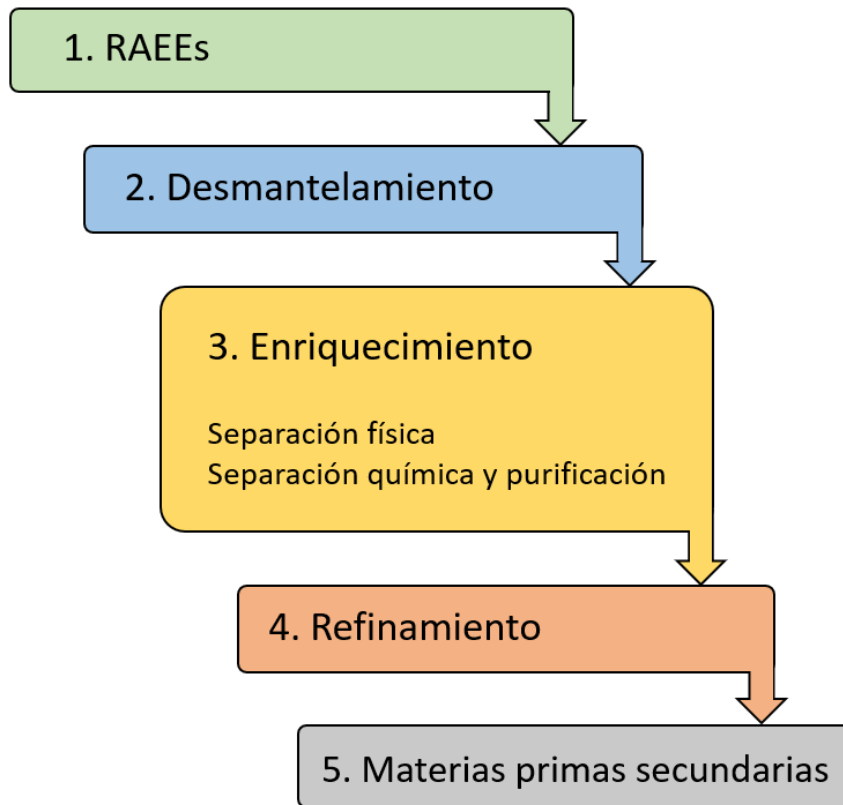


Figura 9: Proceso de reciclaje en minería urbana. Fuente: Elaborado con datos de Schaeffer, Passos, Billard, Papaiconomou & Coutinho⁵².

En algunas metodologías se requiere incinerar los componentes para que la lixiviación y la purificación sean más sencillas, tal es el caso de los imanes permanentes y de algunas baterías^{8,21,27,40,52}.

Por último, en la etapa de **refinamiento** se controlan las impurezas y se asegura que los metales posean características lo más similares posibles a las materias primas naturales. De esta forma se obtienen las materias primas secundarias⁵².

La mayoría de los trenes de reciclaje puede optimizarse; un área de oportunidad se encuentra dentro de la etapa de separación química y purificación. En esta parte del proceso se utilizan técnicas convencionales que emplean disolventes orgánicos considerados tóxicos, flamables y volátiles, o soluciones muy ácidas/básicas que

generan grandes volúmenes de efluentes y un uso considerable de energía^{6-8,38,41,52,56}.

En la tabla 6 se presenta un cuadro comparativo de las características, aportaciones y desventajas de estas técnicas.

Tabla 6: Métodos de separación y extracción de elementos raros utilizados en la industria.

Método/ Fundamento	Ventajas	Desventajas
<p>Volatilización por cloración</p> <p>Los metales raros y un agente de cloración son calentados en conjunto para formar cloruros metálicos volátiles que son retenidos en la fase gaseosa.</p>	<p>No se producen efluentes líquidos y se puede mejorar la selectividad de acuerdo con la temperatura.</p>	<p>Mayor consumo de energía y es necesario el uso de otras operaciones unitarias.</p>
<p>Extracción por disolvente</p> <p>Los disolventes extraen los metales raros con base en su solubilidad y en la formación de complejos.</p>	<p>Selectividad y buena eficiencia.</p>	<p>Consumo continuo de disolventes orgánicos volátiles y gran cantidad de efluentes.</p>
<p>Precipitación química</p> <p>Se forman sales insolubles en agua de los elementos raros.</p>	<p>Uso de equipo convencional y fácil operación.</p>	<p>Consumo continuo de reactivos, menor eficiencia de separación y generación de precipitados indeseados.</p>
<p>Incineración a alta temperatura</p> <p>Los residuos se queman en un incinerador para separar los compuestos metálicos de los no metálicos.</p>	<p>La incineración de los componentes no flamables se utiliza como poder calorífico recuperable.</p>	<p>Mayor consumo de energía, además de efluentes sólidos y gaseosos.</p>
<p>Reducción al vacío</p> <p>Los óxidos de los elementos raros se reducen a metales mediante agentes reductores y altas temperaturas.</p>	<p>Método directo y no requiere el uso de reactivos adicionales.</p>	<p>Mayor consumo de energía y es necesario el uso de otras operaciones unitarias.</p>

Tabla 6: Métodos de separación y extracción de elementos raros utilizados en la industria
(Continuación).

Método/ Fundamento	Ventajas	Desventajas
<p>Electro-refinación</p> <p>A través de electrodos y una corriente de energía continua, los elementos raros son separadas en forma iónica del resto de metales.</p>	<p>El proceso puede modificarse para asegurar una buena selectividad.</p>	<p>Costo elevado, mayor cantidad de reactivos y consumo de energía.</p>
<p>Biolixiviación</p> <p>Se emplean microorganismos específicos que forman reacciones de oxidación-reducción microbianas con los metales raros.</p>	<p>Se usan diferentes microorganismos como bacterias, hongos, algas o sus metabolitos.</p>	<p>La eficiencia de recuperación es baja.</p>

Fuente: Elaborado con datos de Wang, Tan, Chiang & Li⁸, Cao, Hu, Ni, Liu, Su & Sun⁴².

Actualmente la legislación y la industria promueven el cambio de estas técnicas por otras más amigables, impulsando la búsqueda de nuevas tecnologías^{19,57}. Distintas investigaciones realizadas en los últimos años proponen una alternativa que ha mostrado altos niveles de extracción y eficiencia, disminuyendo los efectos negativos del proceso: los líquidos iónicos. Estas sustancias son consideradas como excelentes candidatos para la sustitución de los disolventes tradicionales, por las especiales propiedades que los caracterizan^{38,58,59}.

2.4 LÍQUIDOS IÓNICOS

Los líquidos iónicos (LIs) son definidos como sales líquidas a temperatura ambiente, constituidas exclusivamente por iones. Poseen puntos de fusión a temperatura ambiente, buena conductividad iónica y una buena estabilidad térmica. Debido a su naturaleza iónica no son flamables, no son volátiles y recientemente se ha demostrado que pueden ser reciclados. Estas propiedades son el resultado de la

combinación de sus iones componentes y de relaciones intermoleculares electroestáticas únicas que poseen entre sí^{38,60-67}.

Generalmente los cationes usados en la elaboración de LIs son orgánicos, largos, voluminosos y asimétricos conformados por nitrógeno o fósforo, mientras los aniones pueden ser orgánicos o inorgánicos con una carga negativa difusa o bien protegida^{60,68,69}. Algunos ejemplos de estos iones se muestran en la figura 10.

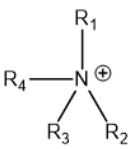
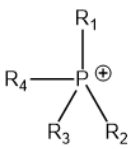
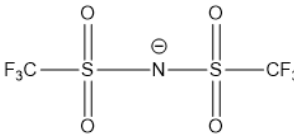
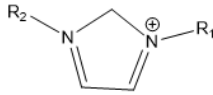
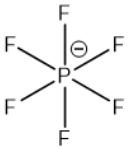
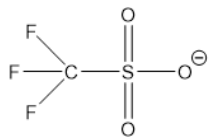
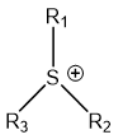
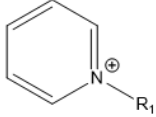



Cationes		Aniones	
		Orgánicos	
 Amonio	 Fosfonio	 bis(trifluorometilsulfonyl)imida	
 Imidazolio		 Hexafluorofosfato	 Trifluorometanosulfonato
		Inorgánicos	
 Sulfonio		 Piridinio	
		 Cloruro	 Tetrafluoroborato
		 Tiocianato	

Figura 10: Cationes y aniones empleados en la síntesis de líquidos iónicos.

Se estima que existen cerca de 10^{18} mezclas diferentes de cationes y aniones funcionales que forman una gran diversidad de propiedades que pueden ajustarse a los requerimientos de cualquier proceso minucioso, controlado, de gran inversión

o de riesgo, por esta razón los LIs son llamados “disolventes de diseño”. De igual forma se ha logrado disminuir el grado de toxicidad que presentan algunos LIs, al incluir iones más biodegradables en su síntesis, como lo es la colina o los ácidos carboxílicos^{64,67,68,70}. La incorporación de estos iones también tiene como ventaja la disminución de los costos de producción de los LIs, por su origen de fuentes naturales.

2.4.1 HISTORIA DE LOS LÍQUIDOS IÓNICOS

Los LIs fueron presentados por primera vez en 1914 por el químico Paul Walden quien sintetizó el nitrato de etilamonio $[\text{EtNH}_3][\text{NO}_3]$ con una temperatura de fusión de 12°C ⁷¹. A partir de ese momento no se realizaron más estudios hasta 1982 cuando John Wilkes introdujo iones fluorados en la estructura de los LIs, formando el tetracloroaluminato de 1-alkil-3-metil-imidazolio^{60,72}. Una década después, los científicos Seddon, Hussey y Chauvin propusieron la definición moderna de estos líquidos al descubrir LIs estables en aire y agua⁶³.

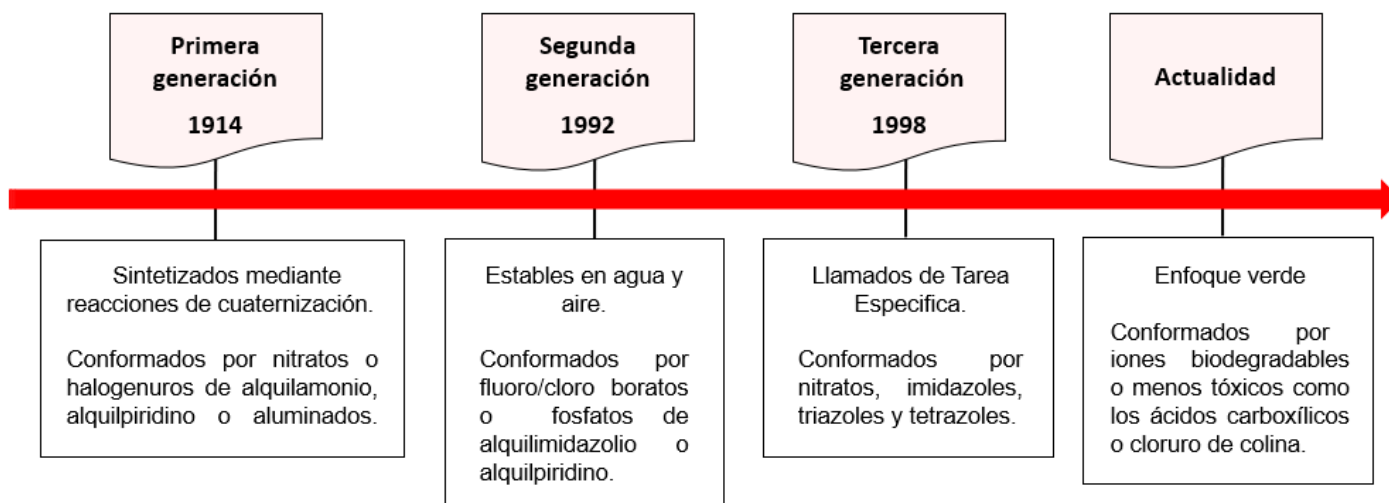


Figura 11: Desarrollo de líquidos iónicos a través del tiempo. Fuente: Elaborada con datos de Kirchner⁶⁰, Ozokwelu, Zhang, Okafor, Cheng & Litombe⁶³, Walden⁷¹, Wilkes, Levisky, Wilson & Hussey⁷², Welton⁷³ y McFarlane, Kar & Pringle⁷⁴.

En 1998 fueron transformados nuevamente por Davis, Forrester y Merrigan quienes obtuvieron LIs de Tarea Específica (LIsTE) al integrar grupos funcionalizados en su estructura, que les permite realizar exclusivamente determinadas funciones⁶⁰. Así es como se desarrollaron las primeras tres generaciones de LIs que marcaron su trayecto hacia una visión más verde (figura 11).

2.4.2 TIPOS DE LÍQUIDOS IÓNICOS

Una forma habitual de clasificar a los LIs, es de acuerdo con su naturaleza iónica en Líquidos Iónicos Apróticos (LIAs), Líquidos Iónicos de Tarea Específica (LIsTE), Líquidos Iónicos Próticos (LIPs) y Líquidos Iónicos Pseudo-Próticos (LIPPs).

Los **líquidos iónicos apróticos** se sintetizan a través de una reacción de intercambio iónico con ácidos de Lewis o metátesis aniónica. Poseen una mayor selectividad y propiedades ácidas/básicas más débiles que los otros LIs. Recientemente están siendo desplazados por los LIPs, debido a cuestiones económicas y ecológicas^{61,75,76}. Un ejemplo de LIA es el cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio (figura 12).

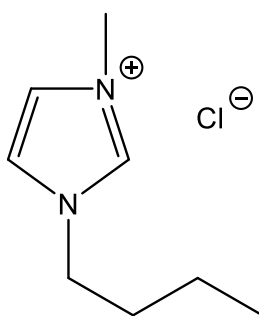


Figura 12: Líquido iónico aprótico cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio.

Los **líquidos iónicos de tarea específica** son considerados LIs de última generación, debido a que la unión de un grupo funcional con uno de sus iones

proporciona a los LIsTE la capacidad de actuar como medio de reacción, reactivo o catalizador en un proceso específico. Existen diversas técnicas para insertar la funcionalidad en el LI, entre ellas se encuentran la cuaternización directa, síntesis en dos etapas, metátesis, reacción de Michael y la más común, intercambio iónico con haluros^{63,77-79}. Un ejemplo de LIsTE es el 8-etano-sulfonaminoquinolina (figura 13).

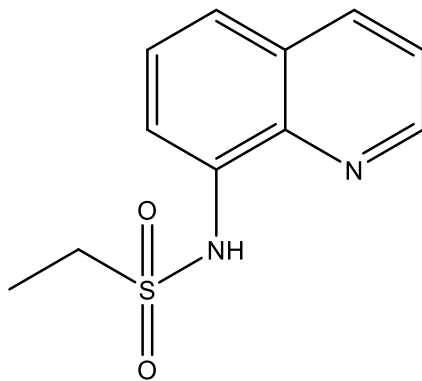


Figura 13: Líquido iónico de tarea específica 8-etano-sulfonaminoquinolina.

Los **líquidos iónicos próticos** se caracterizan por su síntesis, donde un ácido de Brønsted transfiere protones a una base de Brønsted, brindando al LIP estabilidad térmica, baja volatilidad, peso molecular bajo, alta polaridad y no flamabilidad. Aunque su comportamiento no es considerado completamente iónico como el de los LIAs, mantienen las propiedades favorables de estos líquidos iónicos. Sin embargo, los LIPs poseen viscosidades más bajas y sus síntesis son más sencillas, económicas y no requieren del uso de disolventes adicionales^{60,71,80}. Un ejemplo de LIP es el nitrato de butilamonio (figura 14).

Los **líquidos iónicos pseudo-próticos** son una subclase de los LIPs y comparten las mismas propiedades. Se forman al mezclar cantidades equimolares de un ácido y una base débil de Brønsted⁸¹⁻⁸³ (principalmente triaminas con ácidos carboxílicos). La gran ventaja de los LIPPs, es que pueden emplearse compuestos provenientes de fuentes naturales para sintetizarlos. Un ejemplo de este tipo de LI es el salicilato de trioctilamonio (figura 14).

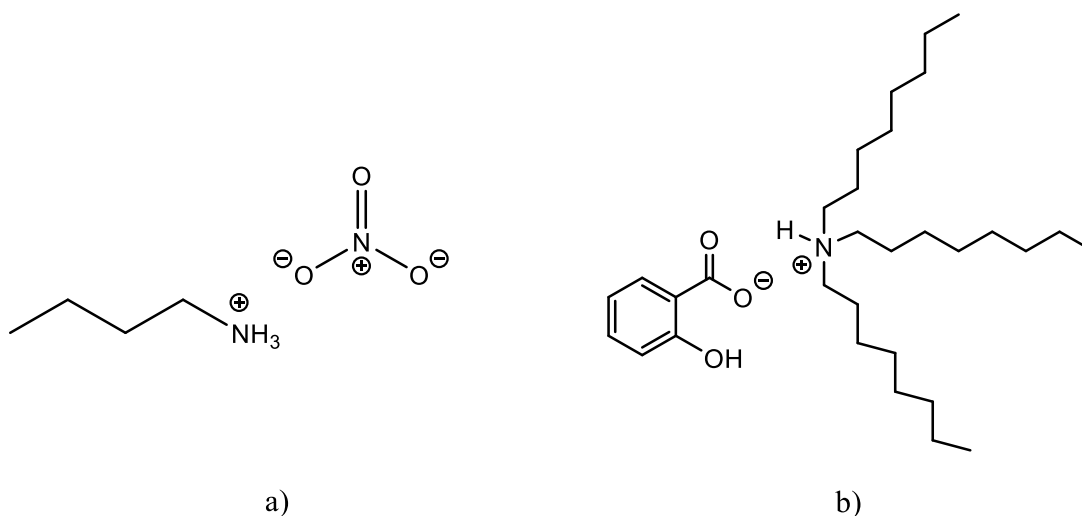


Figura 14: Líquidos iónicos próticos. a) LIP Nitrato de butilamonio, b) LIPP Salicilato de trioctilamonio.

La elección del tipo de LI a emplear en cada proceso dependerá del propósito o requerimiento de este. Por ser solventes de diseño, las propiedades de los LIs pueden ajustarse para cumplir con las necesidades de cualquier proceso.

2.4.3 APLICACIÓN DE LOS LÍQUIDOS IÓNICOS

Desde su descubrimiento, los LIs se han destinado para uso en síntesis, como catalizadores y disolventes. En los últimos años con el desarrollo de nuevas investigaciones se fomentó su aplicación a escala industrial en diferentes áreas como catálisis, procesos de separación y electroquímica^{63,70,84,85}.

Otros campos en los que fueron integrados los LIs son combustibles, lubricantes, explosivos, aditivos, protección anticorrosiva de metales, fluidos térmicos y supercríticos, procesadores de biomasa y de celulosa, celdas solares y baterías, sensores, cromatografía, nanotecnología, biotecnología y espectroscopía^{63,65,70,84-91}. Incluso han sido utilizados en procesos novedosos dentro de industrias multidisciplinarias, por ejemplo, en el análisis de alimentos como leche y jugos, en la activación de ingredientes y en la fabricación de nuevos medicamentos^{84,86,90-92}.

Los estudios más recientes se enfocan en el uso de LIs como agentes de extracción, separación y procesamiento de metales y compuestos de importancia económica, además de la purificación de agua contaminada con metales^{69,70,74,93,94}.

2.4.4 POTENCIAL DE LOS LÍQUIDOS IÓNICOS EN LA EXTRACCIÓN DE ELEMENTOS RAROS.

Con el escenario mundial de los metales raros y la creciente prosperidad de la minería urbana, la incorporación de disolventes innovadores como los LIs al proceso de reciclaje permitió potencializar las investigaciones acerca de estos sistemas.

Existen muchos reportes sobre la extracción de metales con estos líquidos, no obstante, son pocos los que han profundizado en la extracción de elementos raros, debido a las condiciones que enfrentan como su inusual estado de oxidación⁷⁰. Por esta razón, algunas veces los LIs se usan en conjunto con otros disolventes/técnicas para tratar de contrarrestar los efectos y permitir la mejora del sistema de extracción, como se muestra en los ejemplos de la tabla 7.

Tabla 7: Aplicación de líquidos iónicos en la minería urbana de RAEEs.

RAEE/Residuo	Método de extracción	Referencia
Baterías de níquel	Líquidos iónicos	Innocenzi, V., Veglio, F. ¹⁹
Imanes permanentes	Lixiviación con ácidos y líquidos iónicos	Hoogerstraete <i>et al</i> ²¹
Imanes permanentes y baterías	Líquidos iónicos	Hoogerstraete, T., Binnemans, K. ²²
Placas de circuito impreso	Líquidos iónicos	Chen <i>et al</i> ²³
Lámparas de fósforo	Líquidos iónicos	Dupont, D., Binnemans, K. ²⁴
Imanes permanentes	Líquidos iónicos	Dupont, D., Binnemans, K. ²⁵
Celdas PEMFC	Resinas de intercambio iónico y líquidos iónicos	Duclos <i>et al</i> ²⁸
Tubos fluorescentes	Lixiviación con ácido oxálico y líquido iónico	Schaeffer <i>et al</i> ³¹
Placas de circuito impreso	Electrólisis con líquidos iónicos	Zhang <i>et al</i> ³²
Imanes SmCo	Precipitación modificada con líquidos iónicos	Su <i>et al</i> ³³
Lámparas de fósforo	Líquidos iónicos	Pavón <i>et al</i> ³⁵
Imanes permanentes	Disolventes eutécticos profundos	Liu <i>et al</i> ³⁷

Además, investigadores como Fu *et al*/compararon experimentalmente la capacidad de extracción de los LIs versus los disolventes tradicionales, demostrando que los LIs poseen eficiencias de extracción similares o mayores, superado las expectativas acerca de su uso⁹⁵.

Considerando estos sucesos, se estima que el futuro de la extracción de elementos raros con líquidos iónicos aún debe explorarse con mayor profundidad. Este trabajo busca desarrollar y potenciar dicha oportunidad.



3. PROCESO DE EXTRACCIÓN DE ELEMENTOS RAROS

La separación química de metales con LIs se lleva a cabo a través de dos procesos. El primer proceso consiste en una extracción bifásica (líquido-líquido) donde el elemento raro es trasladado desde la fase acuosa rica en metal(es) (resultado de la etapa de separación física) hacia la fase del LI. Después se realiza un proceso de recuperación (re-extracción) que tiene como finalidad separar el metal del LI para ser reintroducido en la cadena de producción. Ambos procesos serán explicados con mayor detalle a continuación.

3.1 EXTRACCIÓN LÍQUIDO-LÍQUIDO

En general, la extracción líquido-líquido se define como la separación de dos fases líquidas inmiscibles o parcialmente inmiscibles entre sí y tiene como objetivo aislar alguna sustancia o elemento de importancia (en este caso metales raros) por medio del control de la selectividad del proceso. Un requisito para realizar la extracción es que el metal situado en una de las fases sea soluble y afín a la otra fase, que debe estar constituida por un disolvente/solución ácida/básica. Esta característica permite la separación^{96,97}.

Cuando se utilizan LIs en el sistema de extracción, estos desempeñan la función de disolvente y agente extractante simultáneamente, y no necesitan diluirse, debido a que una fase concentrada favorece un alto porcentaje de extracción⁹⁸.

Regularmente el proceso de extracción es rápido y comienza al poner en contacto el LI con la fase acuosa del metal. Con el propósito de promover una mayor área de transferencia y de esta manera facilitar la extracción del metal hacia la fase del LI, la mezcla se agita durante un lapso determinado. Al terminar la agitación, la fase

del LI estará cargada del metal raro (figura 15) y las fases podrán separarse físicamente, concluyendo así el proceso de extracción⁹⁶.

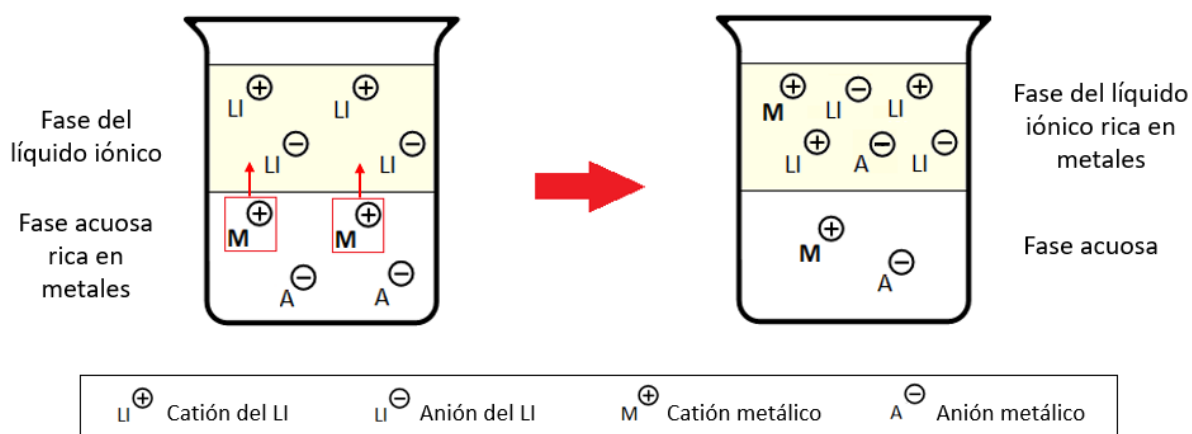


Figura 15: Proceso de extracción de metales.

3.2 RECUPERACIÓN DE LOS METALES DE LA FASE DEL LÍQUIDO IÓNICO.

Después de la extracción, deben removerse los elementos raros de la fase orgánica para ser reintegrados en el ciclo de producción y determinar si el LI es apto para ser reutilizado en nuevos ciclos de extracción (reciclabilidad del LI)³⁸. Para esta etapa del proceso se pueden emplear diversos métodos como precipitación, electro obtención y el más común, re-extracción con agentes (incluso es posible combinar las técnicas para potenciar la remoción de los metales)⁹⁹⁻¹⁰⁰.

El proceso de recuperación es también llamado re-extracción o extracción inversa debido a que los metales extraídos en la fase orgánica se trasladan a la fase acuosa. La re-extracción comienza al mezclar esta nueva fase acuosa, conformada por una disolución de un agente re-extractante, en proporciones iguales con la fase del LI. Subsecuentemente se agita la mezcla por un lapso determinado y se separan las fases. Una vez concluida la re-extracción, la fase acuosa será rica en elementos raros (figura 16).

Esta fase se someterá a tratamientos de filtración al vacío, lavado y secado para eliminar el agua y el agente, con la intención de purificar y concentrar los metales¹⁰¹⁻¹⁰⁵.

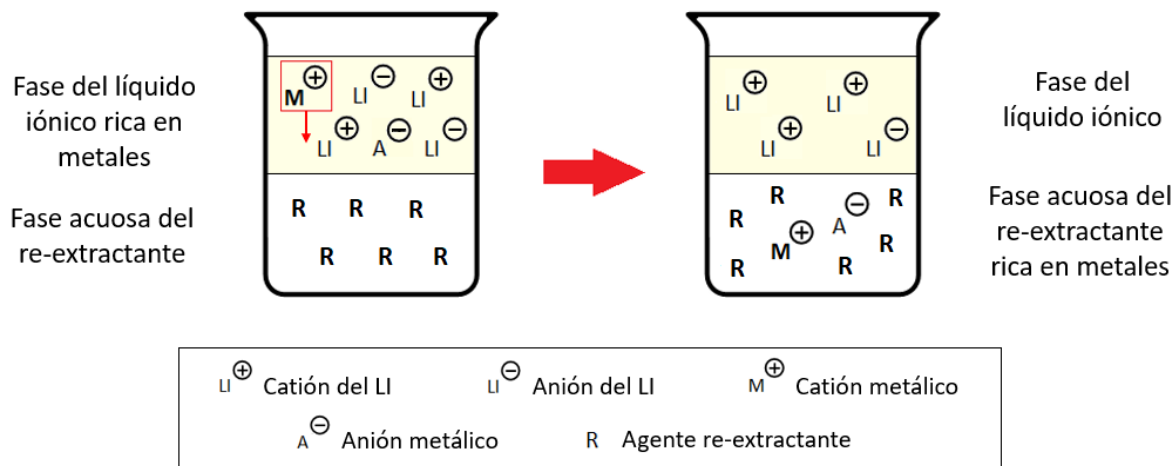


Figura 16: Proceso de re-extracción de metales.

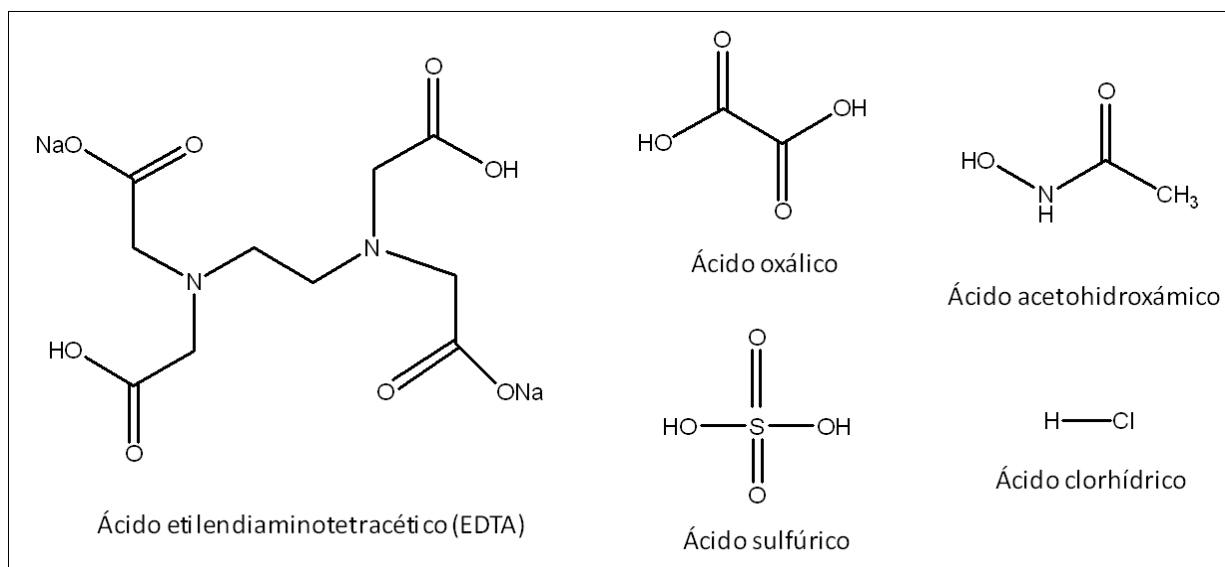


Figura 17: Ácidos empleados como agentes re-extractantes.

Los agentes re-extractantes usados generalmente (figura 14) son ácidos fuertes como el ácido clorhídrico o ácido sulfúrico, que al ser extraídos por el LI permiten la liberación de los metales raros instalados en la fase orgánica, al intercambiar su lugar por un protón del ácido^{38,102-104}.

Los ácidos fuertes pueden ser sustituidos por ácidos con capacidad precipitante como el ácido oxálico o ácidos con capacidad complejante como el ácido acetohidroxiácido o el ácido etilendiaminotetracético disódico [en inglés disodium ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA·2Na)], agentes que facilitan el proceso de recuperación y evitan la generación de efluentes muy ácidos^{102,105,106}.

3.3 MECANISMOS DE EXTRACCIÓN

La naturaleza iónica de los LIs permite que durante los procesos de extracción, los metales puedan trasladarse de la fase acuosa a la fase del LI a través de dos mecanismos de extracción: el mecanismo electroneutral y el mecanismo de intercambio iónico. Generalmente en los sistemas de extracción, los mecanismos no se presentan de manera individual, sino de forma simultánea.

Ambos mecanismos se basan en el principio de la electroneutralidad, el cual establece que las cargas netas de todas las especies que participan en la transferencia de iones deben ser iguales, sin importar la trayectoria en la que el metal es introducido en la fase del LI^{107,108}.

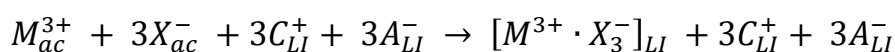
El mecanismo que se desarrolla en mayor proporción en los sistemas es el electroneutral. Es llamado así por que traslada la misma cantidad de cationes y aniones metálicos a la fase del LI, al formar complejos metálicos neutros que mantienen la electroneutralidad¹⁰⁷⁻¹¹⁰ (ecuación 1).

Por otra parte, el mecanismo de intercambio iónico es exclusivo de las extracciones mediante líquidos iónicos debido a la naturaleza iónica de los LIs¹¹¹. Este tipo de extracción transfiere únicamente al catión metálico o al anión metálico, formando

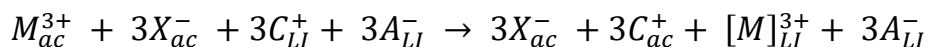
complejos metálicos cargados que generan un desequilibrio de cargas. Para mantener la electroneutralidad en ambas fases, el sistema transfiere iones del LI a la fase acuosa.

Si el mecanismo transfiere al catión metálico se conoce como intercambio catiónico; en este caso se forman complejos con carga positiva que al ser llevados a la fase orgánica transfiere cationes del LI a la fase acuosa (ecuación 2). Por el contrario, si el mecanismo transfiere al anión metálico se conoce como intercambio aniónico y se forman complejos con carga negativa, que al ser llevados a la fase orgánica transfiere aniones del LI a la fase acuosa¹⁰⁷⁻¹¹⁰ (ecuación 3).

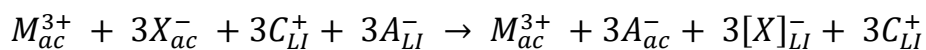
Ecuación 1: Mecanismo electroneutral



Ecuación 2: Mecanismo de intercambio catiónico



Ecuación 3: Mecanismo de intercambio aniónico



Donde M^{3+} es el elemento raro, X^{-} es el anión del elemento raro (p. e. NO_3^{-} o Cl^{-}), C^{+} es el catión del LI y A^{-} es el anión del LI.

A continuación, se presenta un esquema que muestra la distribución de iones que se genera en cada mecanismo, situación que permite identificarlos con mayor facilidad.

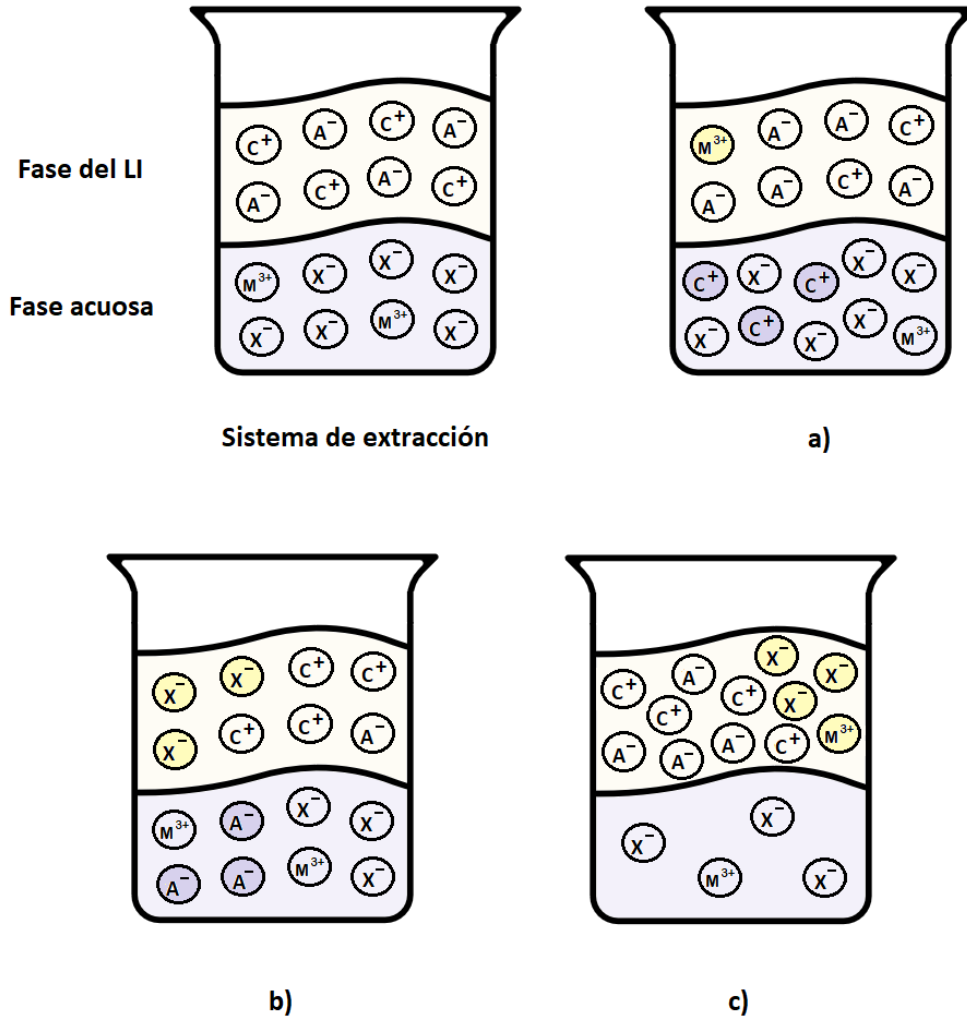


Figura 18: Mecanismos de extracción de metales con líquidos iónicos. a) Intercambio catiónico, b) intercambio aniónico y c) electroneutral.

En el lado superior izquierdo de la figura 18 se muestra como base un sistema de extracción conformado por la fase del LI (C^+A^-) y la fase acuosa rica en el elemento metálico ($M^{3+}(X^-)_3$). En el inciso a) se representa la extracción de este sistema por el mecanismo de intercambio catiónico, donde el elemento raro (M^{3+}) es transferido a la fase del LI al intercambiar su lugar en la fase acuosa por tres cationes del LI (C^+). En el inciso b) se muestra la extracción por el mecanismo de intercambio aniónico, donde se intercambia los aniones metálicos (X^-) por aniones del LI (A^-).

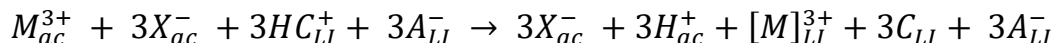
Esta visualización permite comprender que ambos mecanismos son indeseados debido a que el LI se degrada para mantener la neutralidad de las cargas, al mismo tiempo que contamina a la fase acuosa.

Para evitar la degradación del LI, la extracción por el mecanismo electroneutral (c) es necesario, debido a que tanto el elemento raro (M^{3+}) como sus aniones (X^-) son extraídos desde la fase acuosa a la fase del LI para mantener la electroneutralidad de las cargas¹⁰⁸⁻¹¹⁰.

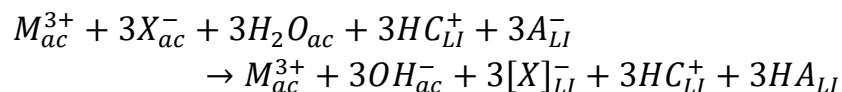
Exclusivamente en los LIPS y LIPPs la extracción de los metales puede ser llevada a cabo por un mecanismo de intercambio iónico por protones. Dado que estos líquidos consisten en ácidos y bases de Brønsted, un protón puede ser trasladado desde la fase acuosa hacia el LI o viceversa, para mantener la electroneutralidad del sistema¹⁰⁸.

El intercambio de protones no contamina al sistema de extracción, debido a que al aceptar o ceder los protones, el LI se disocia para formar sus iones componentes, es decir, ácidos y bases de Brønsted. El intercambio catiónico por protones se presenta en la ecuación 4 y el intercambio aniónico por protones en la ecuación 5.

Ecuación 4: Mecanismo de intercambio catiónico por protones



Ecuación 5: Mecanismo de intercambio aniónico por protones



Donde M^{3+} es el elemento raro, X^- es el anión del elemento raro (p. e. NO_3^- o Cl^-), C^+ es el catión del LI y A^- es el anión del LI.

Estudios recientes han demostrado que la preferencia del sistema de extracción por el mecanismo de intercambio iónico o por el mecanismo electroneutral depende de diferentes factores, como se explica en el siguiente apartado.

3.3.1 FACTORES QUE INFLUYEN EN LA ELECCIÓN DEL MECANISMO

Actualmente diversas líneas de investigación se han enfocado en soluciones que permitan suprimir el mecanismo de intercambio iónico para fomentar el mecanismo electroneutral, detectando tres aspectos claves que influyen en la elección del mecanismo: los tipos de iones que forman al LI, el pH del sistema y el desplazamiento del equilibrio químico.

3.3.1.1 IONES COMPONENTES DEL LÍQUIDO IÓNICO

Los trabajos realizados por Jensen *et al*¹⁰⁹ así como por Domanska y Rękawek¹¹², indican que el intercambio iónico es impulsado por las interacciones de solvatación entre el catión del LI y la fase acuosa. Para reprimirlo es necesario emplear cationes hidrofóbicos que vuelvan parcial o completamente hidrofóbico al líquido iónico. De igual manera, se estima que toda la molécula del LI debe ser estable, voluminosa y de longitud considerable.

No obstante, Dietz *et al*¹¹³ concluyeron que para algunos sistemas no es suficiente aumentar la hidrofobicidad del catión del LI, razón por la que proponen como alternativa la introducción de un extractante o un grupo funcional coordinante en la estructura del LI para suprimir el intercambio iónico.

La función de este extractante/grupo es formar un complejo coordinado neutro, estable e hidrofóbico con el compuesto metálico ($M^{3+}(A^-)_3$) y trasladarlo hacia la fase del LI, asegurando de esta manera la extracción electroneutral^{93,113}.

3.3.1.2 pH DEL SISTEMA

La importancia del pH radica en que la acidez de la fase acuosa determina el nivel de partición y distribución de las diferentes especies de iones, situación que favorece o delimita al mecanismo de intercambio iónico, en especial para los sistemas de extracción con LIPs y LIPPs, donde se presenta el mecanismo de intercambio por protones.

Para la mayoría de los sistemas, a un pH ácido se obtienen porcentajes de extracción de metales altos (mayores a 90%) y el proceso de recuperación se vuelve más sencillo⁹³, sin embargo, en medios acuosos muy ácidos ($\text{pH} \leq 1$) se forman iones hidronio que compiten con los metales para ser extraídos a la fase del disolvente, donde protonan a los aniones del LI, favoreciendo el intercambio iónico. Esto indica que el valor de pH óptimo que debe alcanzar el sistema se encuentra entre 2 y 5^{107,114}.

3.3.1.3 PRINCIPIO Van't Hoff - Le Châtelier

El último de los factores que influyen en la elección del mecanismo es el desplazamiento del equilibrio químico, el cual puede ser explicado a través del principio de Van't Hoff - Le Châtelier.

En 1884 el químico francés Henri Louis Le Châtelier unificó el principio del equilibrio químico, el cual fue concebido simultáneamente por él y el químico holandés Jacobus Henricus Van't Hoff¹¹⁵, estableciendo la siguiente definición:

“La modificación de alguna de las condiciones que pueden influir sobre el estado de equilibrio químico de un sistema, provoca una reacción en un sentido tal que tiende a producir una variación de sentido contrario de la condición exterior modificada”¹¹⁶.

Es decir, que el sistema desplazará el equilibrio químico original en sentido contrario para compensar cualquier cambio en las condiciones de concentración, presión y temperatura^{116,117}.

Por ejemplo, si se considera una reacción del tipo *Reactivos* → *Productos*, y se aumenta la concentración del reactivo (modificación de la condición), el equilibrio se desplazará hacia la formación de productos (variación en sentido contrario). En la tabla 8 se muestran los cambios que pueden presentar las tres condiciones, así como la respuesta del equilibrio.

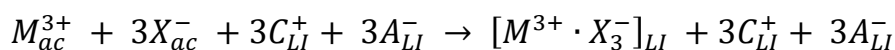
Tabla 8: Aplicación del principio Van't Hoff - Le Châtelier.

Perturbación	Variación	Desplazamiento del equilibrio
Aumentar reactivo	mol	Productos
Aumentar producto	mol	Reactivos
Aumentar la presión del sistema	mol	Hacia donde el número de moles totales sea menor
Aumentar la temperatura de una reacción endotérmica	ΔH	Productos
Aumentar la temperatura de una reacción exotérmica	ΔH	Reactivos

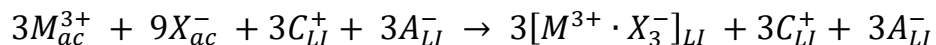
Fuente: Elaborada con datos de Quílez¹¹⁵, Le Châtelier¹¹⁶ y Van't Hoff¹¹⁷.

Como se observa, el equilibrio siempre compensa la perturbación que sufre el sistema. Si se considera ahora el sistema de extracción por mecanismo electroneutral propuesto en la ecuación 1, y se aumenta la concentración del compuesto metálico ($M^{3+}(A^-)_3$) que es un reactivo, el principio de Van't Hoff - Le Châtelier indica que el equilibrio se desplazará hacia los productos, extrayendo al metal a través de la formación del complejo metálico neutro (ecuación 6).

Ecuación 1: Mecanismo electroneutral



Ecuación 6: Desplazamiento del equilibrio químico



Donde M^{3+} es el elemento raro, X^{-} es el anión del elemento raro (p. e. NO_3^{-} o Cl^{-}), C^{+} es el catión del LI y A^{-} es el anión del LI.

Experimentalmente se ha demostrado que la aplicación de este principio favorece la extracción de los metales. Investigadores como Janssen *et al.*¹¹⁸ mostraron los efectos estequiométricos del principio en uno de sus estudios. Originalmente en su sistema, existía un equilibrio químico entre la fase acuosa cargada con metales de transición y la fase del LI. Posteriormente adicionaron un extractante cargado de contraiones (el cual funciona como reactivo) que desplazó el equilibrio hacia los productos, promoviendo la extracción selectiva de los metales por medio de un mecanismo electroneutral.

Una situación similar ocurrió con el trabajo de Oyola *et al.*¹¹⁹, cuando lograron la desorción efectiva de uranio y tierras raras de agua marina, al utilizar un eluyente cargado de contraiones que de igual forma modificó el equilibrio hacia los productos (extracción de los metales) permitiendo además la reutilización del eluyente.

3.4 SISTEMA DE RECICLAJE

Los sistemas de extracción estudiados en este trabajo se conformaron por cuatro elementos raros a extraer y por cuatro LIs.

De acuerdo con la información presentada en el capítulo dos, se eligieron cuatro metales raros que se encuentran en la mayoría de los RAEEs y que poseen una baja tasa de reciclaje: itrio (Y), indio (In), lantano (La) y neodimio (Nd). Todos estos elementos tienen nitratos (NO_3^{-}) como aniones.

Para la síntesis de los LIs, se seleccionaron como cationes a la trihexilamina y la trioctilamina (figura 19), compuestos que están conformados de largas cadenas alquilo para asegurar la hidrofobicidad del sistema, además de contener en su molécula un grupo funcional amina, asociado a la funcionalidad de coordinarse con iones metálicos¹²⁰⁻¹²³.

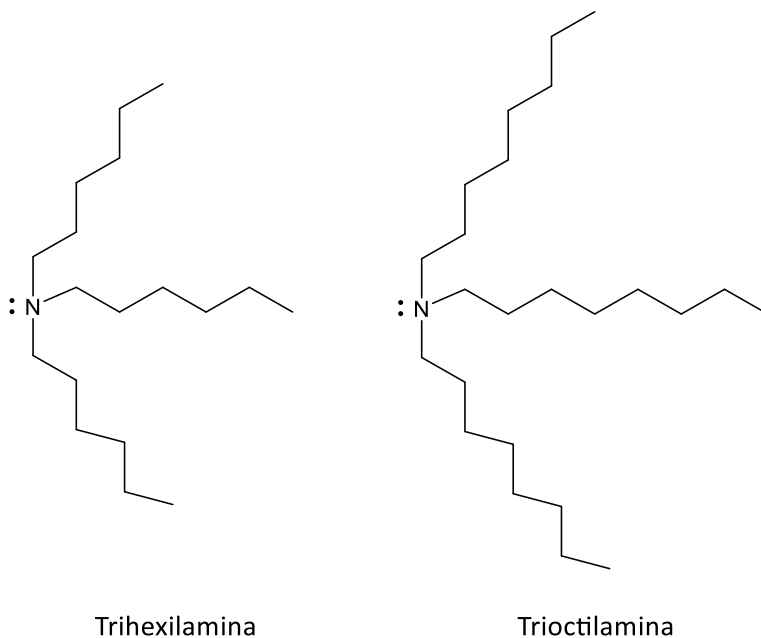
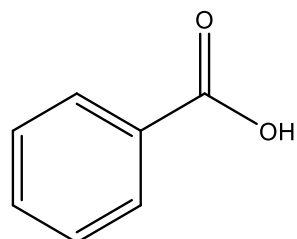


Figura 19: Cationes de trialquilaminas.

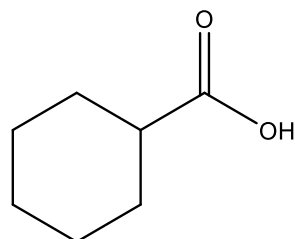
Para los aniones se decidió utilizar los siguientes ácidos carboxílicos que poseen diferentes estructuras moleculares y carácter aromático/alifático: ácido ciclohexanoico, ácido benzoico, ácido octanoico y ácido mirístico (figura 20). Estos ácidos pueden obtenerse por síntesis química pero también a través de compuestos naturales, aspecto que no solamente permite aumentar la índole verde de los líquidos iónicos, sino también resulta en un beneficio económico.

Por ejemplo, el ácido ciclohexanoico se forma mediante biosíntesis con ácido shikímico (proveniente de la flor del árbol shikimi japonés)¹²⁴, mientras el ácido benzoico se encuentra en la resina benjuí, proveniente de árboles de la familia

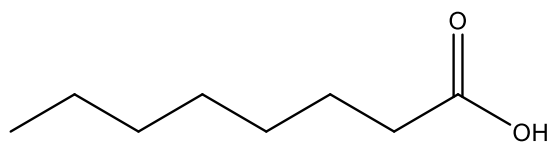
Styracaceae^{125,126}. El ácido octanoico y el ácido mirístico se encuentran en la grasa de la leche de algunos mamíferos (como humanos, cabras, vacas, conejos y ratas), así como en el aceite de coco, almendra, nuez moscada, majo y palma¹²⁷⁻¹³⁰.



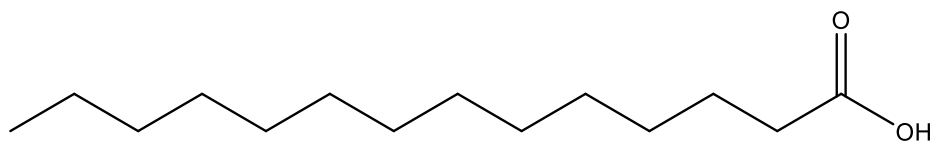
Ácido benzoico



Ácido ciclohexanoico



Ácido octanoico

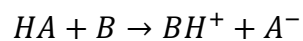


Ácido mirístico

Figura 20: Aniones de ácidos carboxílicos.

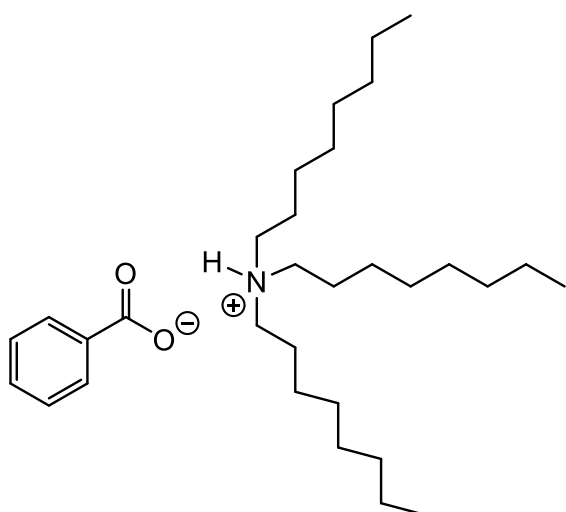
Considerando que los ácidos carboxílicos son ácidos de Brønsted y las trialkilaminas son bases de Brønsted, los LIs resultantes de su mezcla se clasifican como LIPPs^{76,131}. Este tipo de líquidos posee una gran interacción con los metales y un mayor rendimiento de extracción, además de que su síntesis es más sencilla,

barata, y menos tóxica (en comparación con otros LIs) debido a que solo consiste en una reacción ácido-base^{18,120,121,132}, como se muestra a continuación:

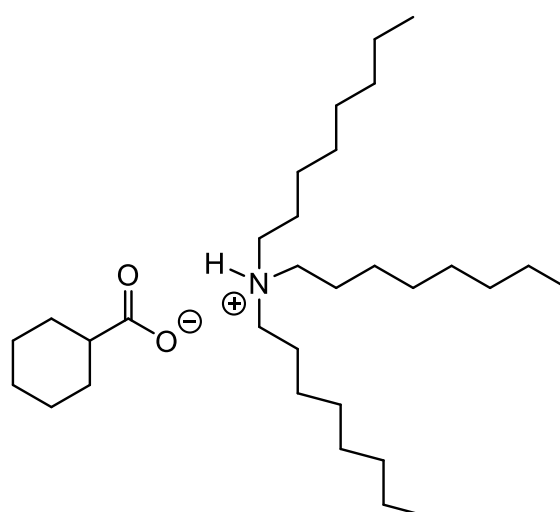


Ácido carboxílico + Trialquilamina → Carboxilato de trialquilamonio

Los LIPPs empleados fueron los siguientes: octanoato de trihexilamonio, ciclohexanoato de trioctilamonio, benzoato de trioctilamonio y miristato de trioctilamonio (figura 21).

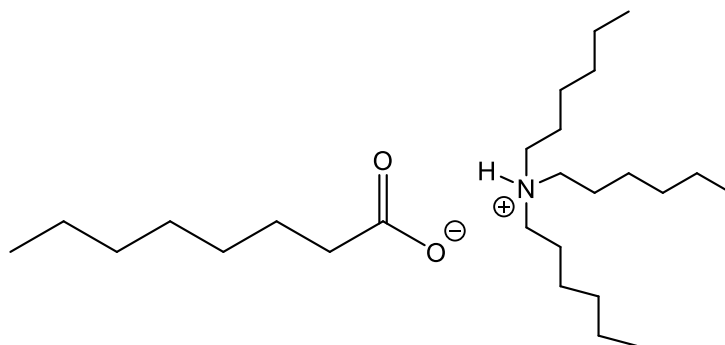


Benzoato de trioctilamonio

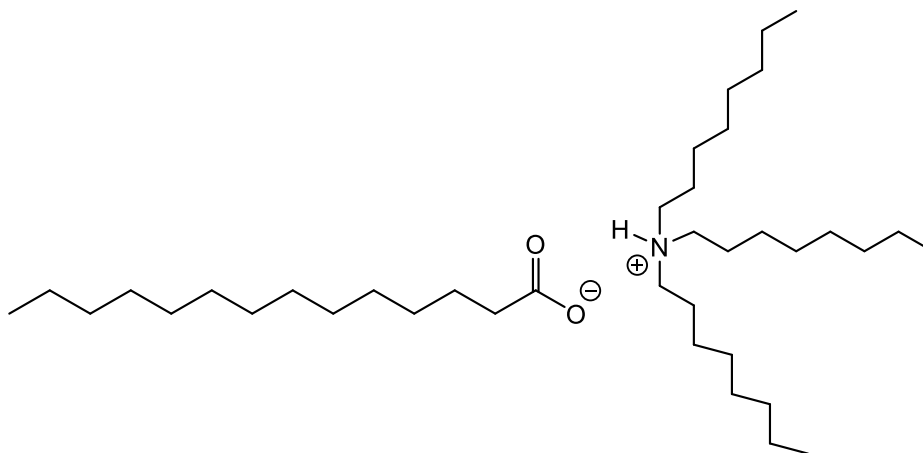


Ciclohexanoato de trioctilamonio

Figura 21: Estructuras iónicas de los líquidos iónicos pseudo-próticos.



Octanoato de trihexilamonio



Miristato de trioctilamonio

Figura 21: Estructuras iónicas de los líquidos iónicos pseudo-próticos (Continuación).

Para el sistema de re-extracción, se decidió utilizar como agente re-extractante al ácido etilendiaminotetracético disódico (figura 17). El EDTA-2Na es un ácido aminopolicarboxílico que contiene ligandos con los que puede coordinarse con iones metálicos en relación molar 1:1¹³⁴, formando complejos quelantes estables que son muy solubles en agua. Con el EDTA también se evita el uso de ácidos fuertes que puedan generar medios muy ácidos que intervengan en el equilibrio de los sistemas.

Este compuesto ha sido usado ampliamente para recuperar metales alcalinos, de transición y tierras raras como neodimio, itrio, disprosio y cerio con buenos resultados^{45,102,106,133,134}.



OBJETIVO GENERAL

Sintetizar y evaluar diferentes líquidos iónicos que permitan recuperar elementos raros de importancia tecnológica para ser implementados en la minería urbana.

OBJETIVOS PARTICULARES

Sintetizar diferentes líquidos iónicos a partir de aniones provenientes de ácidos carboxílicos.

Utilizar los líquidos iónicos sintetizados para extraer elementos raros de importancia tecnológica disueltos en fases acuosas.

Utilizar el principio Van't Hoff - Le Châtelier para aumentar el porcentaje de extracción y suprimir el mecanismo de intercambio iónico.

Recuperar los elementos raros de la fase del líquido iónico mediante el uso del agente re-extractante EDTA disódico.

Determinar la posibilidad de reciclar los líquidos iónicos a través de su uso en múltiples ciclos de extracción.

Evaluar la posibilidad de disminuir la cantidad de líquido iónico en la extracción de metales para disminuir los costos del proceso.

HIPÓTESIS

Los líquidos iónicos basados en trialkilaminas y ácidos carboxílicos pueden ser utilizados para extraer metales raros relevantes para la minería urbana, provenientes de fases acuosas. Los metales pueden ser recuperados de la fase del líquido iónico mediante el uso de agentes re-extractantes como el EDTA disódico.



5.1 REACTIVOS

Se muestran a continuación los reactivos utilizados en la parte experimental de este trabajo, los cuales fueron obtenidos y empleados sin más purificación.

Sigma Aldrich: Ácido benzoico ($\geq 99.5\%$), ácido octanoico ($\geq 98\%$), ácido mirístico ($\geq 98\%$), ácido ciclohexanoico ($\geq 98\%$), EDTA-2Na ($\geq 99\%$), trihexilamina ($\geq 96\%$), trioctilamina ($\geq 98\%$), nitrato de lantano ($\geq 99.99\%$), nitrato de itrio ($\geq 99.8\%$), nitrato de neodimio ($\geq 99.99\%$) y nitrato de indio ($\geq 99.99\%$).

Agua ultrapura (18.2 M Ω cm) obtenida del laboratorio 314 del conjunto E en el Departamento de Alimentos y Biotecnología de la Facultad de Química.

5.2 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

La metodología se dividió en 3 etapas para cumplir con los objetivos de este trabajo: la preparación de los reactivos, los diferentes experimentos que involucran los procesos de extracción y re-extracción de elementos raros, así como la preparación de las fases acuosas para análisis. Cada etapa consta de pasos específicos que se muestran en la figura 22, los cuales son explicados posteriormente.

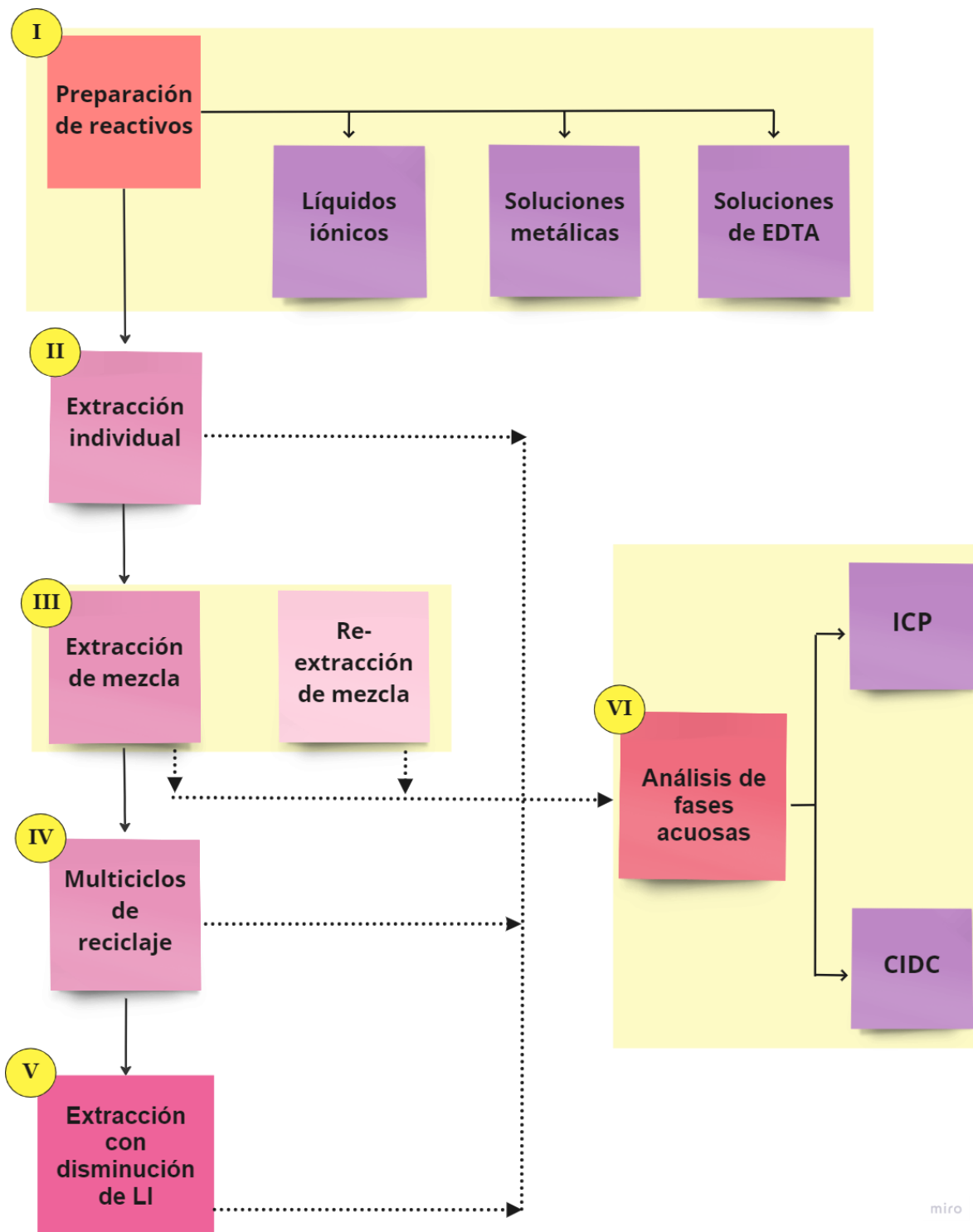


Figura 22: Metodología experimental.

I. Preparación de reactivos.

Preparación de líquidos iónicos

Los LIPPs se formaron al mezclar cantidades equimolares de trihexilamina (T6A) o trioctilamina (T8A) con los aniones de ácidos alifáticos y cíclicos, dentro de tubos Falcón de 50 mL. Subsecuentemente los tubos fueron agitados en un vórtex Scientific Industries Genie 2 durante 30 min.

Preparación de soluciones metálicas

Se prepararon soluciones de los elementos raros de $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ y $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ a las concentraciones 10 mM, 25 mM y 50 mM. También se elaboró una mezcla de los cuatro elementos raros a una concentración de 10 mM. Las soluciones fueron agitadas en un vórtex por un lapso de 5 min para homogeneizarlas. En todas las soluciones metálicas se utilizó agua ultrapura (18.2 M Ω cm).

Preparación de soluciones de EDTA-2Na

Para los experimentos de re-extracción se prepararon soluciones de EDTA-2Na en las concentraciones 100 mM y 200 mM utilizando agua ultrapura (18.2 M Ω cm). Ambas soluciones se agitaron en el vórtex durante 20 min para homogeneizarlas.

II. Extracción individual de elementos raros

Las extracciones individuales se realizaron al combinar en una relación másica 1:1 el LIPP y las soluciones individuales de cada sal metálica, en tubos Falcón de 15 mL. Los tubos se agitaron durante 20 min en un vórtex Scientific Industries Genie 2, después se llevaron a una centrifuga OHAUS Frontier 5714 MultiPro a 6000 rpm

durante 5 min y posteriormente se separaron las fases usando jeringas y agujas desechables.

Se midió el pH de las muestras acuosas antes y después del proceso de extracción con un potenciómetro ORION Research EA 940.

III. Extracción y re-extracción de mezcla

Las extracciones de la mezcla de elementos raros se realizaron al adicionar en una relación másica 1:1, la fase del LIPP y la fase acuosa de la mezcla a 10 mM en tubos Falcón de 15 mL. Los tubos se agitaron durante 20 min en un vórtex Scientific Industries Genie 2, después se llevaron a una centrifuga OHAUS Frontier 5714 MultiPro a 6000 rpm durante 5 min y posteriormente se separaron las fases usando jeringas y agujas desechables. Subsecuentemente a la extracción, las fases de los LIPPs se ocuparon en el proceso de re-extracción.

Para la recuperación de los metales se colocaron en una relación másica 1:1 la fase del LI (proveniente de la extracción) y las soluciones de EDTA·2Na a 100 mM y 200 mM en tubos Falcón de 15 mL. Los tubos se agitaron durante 20 min en un vórtex, después se llevaron a centrifugar a 6000 rpm durante 5 min y posteriormente se separaron las fases usando jeringas y agujas desechables.

IV. Múltiples ciclos de reciclaje

El múltiple ciclo de reciclaje sin recuperación se conformó por cuatro ciclos de extracción consecutivos. En cada ciclo se realizó exclusivamente el proceso de extracción de la mezcla al combinar en una relación másica 1:1 el LIPP y la mezcla en un tubo Falcon de 15 mL. Todos los tubos se agitaron durante 20 min en un vórtex Scientific Industries Genie 2, después se llevaron a una centrifuga OHAUS Frontier 5714 MultiPro a 6000 rpm durante 5 min y posteriormente se separaron las fases usando jeringas y agujas desechables.

El múltiple ciclo de reciclaje con recuperación también se conformó por cuatro ciclos de extracción, los cuales se llevaron a cabo de la misma forma descrita anteriormente, añadiendo el proceso de re-extracción de los metales después del proceso de extracción de cada ciclo. La recuperación se realizó combinando en una relación másica 1:1 la fase del LI proveniente de la extracción y la solución de EDTA-2Na a 100 mM. De igual forma las mezclas se agitaron en un lapso de 20 min en el vórtex, para posteriormente ser centrifugadas y separar las fases usando jeringas y agujas desechables.

V. Extracción de mezcla con disminución en la cantidad de fase del LI

Se elaboraron extracciones de la mezcla metálica a 10 mM utilizando diferentes relaciones másicas LIPP : mezcla. En tubos Falcón de 15 mL se colocaron las cantidades de LIPP y de mezcla en las relaciones másicas 1:2, 1:5 y 1:10. Los tubos se agitaron durante 20 min en un vórtex Scientific Industries Genie 2, después se llevaron a una centrifuga OHAUS Frontier 5714 MultiPro a 6000 rpm durante 5 min y posteriormente se separaron las fases con jeringas y agujas desechables.

VI. Análisis de muestras

Las concentraciones remanentes de los cationes y aniones en las fases acuosas de todos los experimentos se analizaron a través de las técnicas de Espectrometría de Emisión Óptica de Plasma de Acoplamiento Inductivo (del inglés ICP-OES) y Cromatografía de Iones con Detección Conductimétrica (CIDC) respectivamente.

El análisis de ICP-OES se llevó a cabo utilizando un espectrómetro Perkin Elmer Optima 8300 DV y el análisis de CIDC empleó un equipo de cromatografía de líquidos constituido por dos bombas binarias modelo 1525, un automuestreador modelo 717 plus y un detector de conductividad modelo 432, todos de la marca Waters. Como fase estacionaria se utilizó una columna IC-Pak Anion HR también marca Waters, empacada con partículas de 5 µm de tamaño, de tipo amino y como

fase móvil se usó una mezcla constituida de acetonitrilo, butanol y una disolución concentrada de gluconato/borato de sodio en agua.

Ecuaciones para determinar la eficiencia de extracción

Los resultados de las muestras analizadas mediante las técnicas ICP-OES y CIDC se determinaron en ppm. Para facilitar los cálculos de extracción (ecuación 8) y recuperación de metales (ecuación 9) se convirtieron los datos de concentración a mM siguiendo la ecuación 7.

Ecuación 7: Cambio de unidades de la concentración final de los metales raros

$$C_{final} (mM) = \frac{C_{final} (ppm) * \frac{1 \text{ mg/L}}{1 \text{ ppm}} * \text{Factor de dilución}}{PM_{metal} \left(\frac{\text{mg}}{\text{mmol}}\right)}$$

Ecuación 8: Porcentaje de extracción de los metales raros

$$\% E = 100 - \left(\frac{C_{final} (mM)}{C_{inicial} (mM)} * 100 \right)$$

Ecuación 9: Porcentaje de re-extracción de los metales raros

$$\% RE = \frac{C_{final} (mM)}{C_{inicial} (mM)} * 100$$

Para calcular el porcentaje de extracción (ecuación 10) y re-extracción (ecuación 11) de los múltiples ciclos, se consideró a partir del segundo ciclo la concentración de metales que no fueron extraídos/recuperados del ciclo anterior.

Ecuación 10: Porcentaje de extracción de los metales en los múltiples ciclos

$$\% E = 100 - \left(\frac{C_{final} (mM)}{C_{inicial} (mM) + C_{acumulada} (mM)} * 100 \right)$$

Ecuación 11: Porcentaje de re-extracción de los metales en los múltiples ciclos

$$\% RE = \left(\frac{C_{final} (mM)}{C_{inicial} (mM) + C_{acumulada} (mM)} \right) * 100$$

Donde $C_{inicial}$ y C_{final} son respectivamente la concentración inicial y la concentración final de cada metal después del proceso de extracción/ re-extracción, PM es el peso molecular de cada metal y $C_{acumulada}$ es la concentración de metales que no fueron extraídos/recuperados en el ciclo anterior.



6. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En esta sección se presentarán los resultados experimentales obtenidos en este trabajo de investigación. Primero se muestran los datos de las extracciones individuales y después los datos de extracción de la mezcla. Posteriormente se muestran los resultados de los ciclos de reciclaje de los LIPPs y de las extracciones con disminución de la fase del LIPP.

6.1 SÍNTESIS DE LÍQUIDOS IÓNICOS

Las combinaciones de trialquilaminas con ácidos carboxílicos propuestas en la metodología resultaron en cuatro mezclas homogéneas, las cuales indicaron la formación de los LIPPs ciclohexanoato de trioctilamonio, benzoato de trioctilamonio, miristato de trioctilamonio y octanoato de trihexilamonio (figura 23).

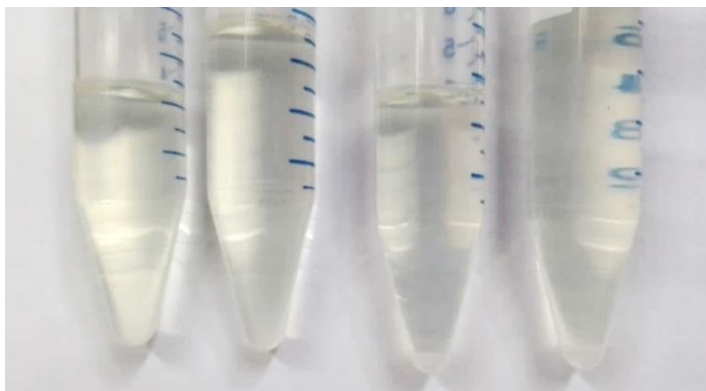


Figura 23: Líquidos iónicos sintetizados. De izquierda a derecha: benzoato de trioctilamonio, ciclohexanoato de trioctilamonio, miristato de trioctilamonio y octanoato de trihexilamonio.

6.2 EXTRACCIÓN INDIVIDUAL DE ELEMENTOS RAROS

En las figuras 24 a 27 se presentan los porcentajes de extracción de los elementos raros, así como de sus aniones nitrato, cuando los compuestos metálicos se encuentran individualmente en la fase acuosa a diversas concentraciones. La

diferencia de extracción entre el metal y su respectivo anión nitrato mostrado en estas figuras, permite determinar el tipo de mecanismo que se llevó a cabo en cada sistema de extracción.

Una eficiencia de extracción comparable entre ambos iones indica que la extracción se realizó por medio del mecanismo electroneutral. Por otra parte, si existe una diferencia entre las eficiencias de extracción de ambos iones, la extracción se llevó a cabo a través de una mezcla del mecanismo electroneutral y del mecanismo de intercambio iónico. A mayor diferencia de extracción, mayor predominio del mecanismo de intercambio iónico.

En estos experimentos se aplicó el principio de Van't Hoff - Le Châtelier para promover un mecanismo de intercambio electroneutral en caso de ser necesario y un aumento en las eficiencias de extracción.

Primero se analizarán los resultados de los LIPPs que poseen aniones de cadena alifática. En la figura 24 se muestran los porcentajes de extracción de metales con octanoato de trihexilamonio.

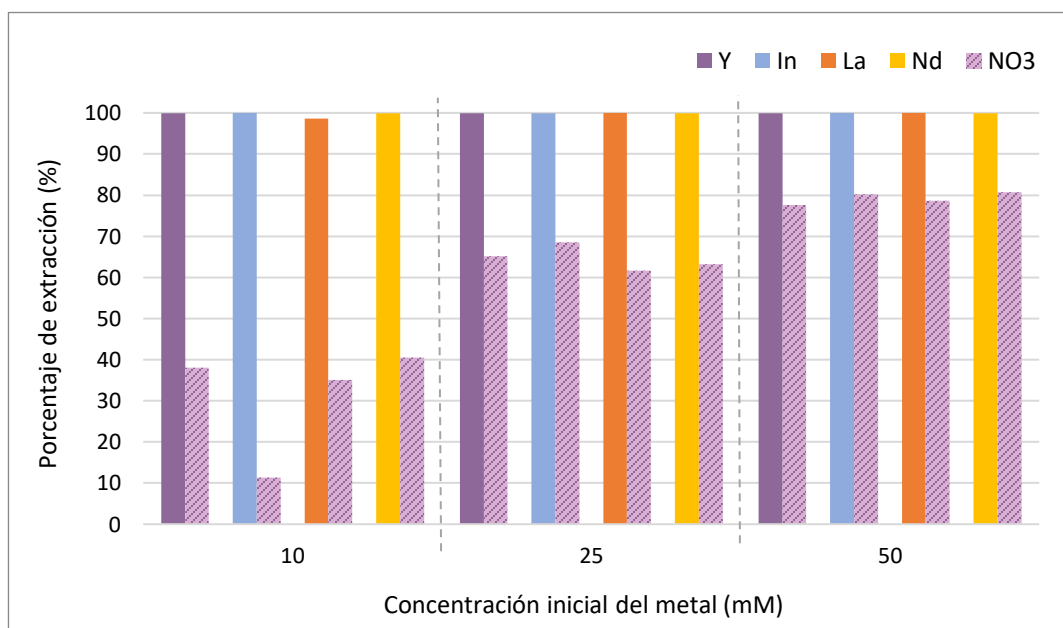


Figura 24: Extracción individual de elementos raros con octanoato de trihexilamonio.

Los elementos raros se extrajeron de forma efectiva (cerca al 100%) en todas las concentraciones metálicas iniciales, sin que el LIPP manifestara una selectividad por algún elemento en particular.

La gran diferencia de extracción entre los elementos raros y los aniones nitrato específicamente en la concentración 10 mM, indica que la extracción se llevó a cabo principalmente por el mecanismo de intercambio catiónico. Sin embargo, el aumento en el porcentaje de extracción de los iones nitrato revela que el mecanismo logró reprimirse al incrementar la concentración de los metales, efecto causado por el principio de Van't Hoff - Le Châtelier. Este principio solo afectó a los iones nitrato y no a los elementos raros, debido a que estos últimos tuvieron un alto porcentaje de extracción en las tres concentraciones.

En la figura 25 se encuentran los resultados de la extracción de los metales con el segundo LIPP con anión alifático, miristato de trioctilamonio.

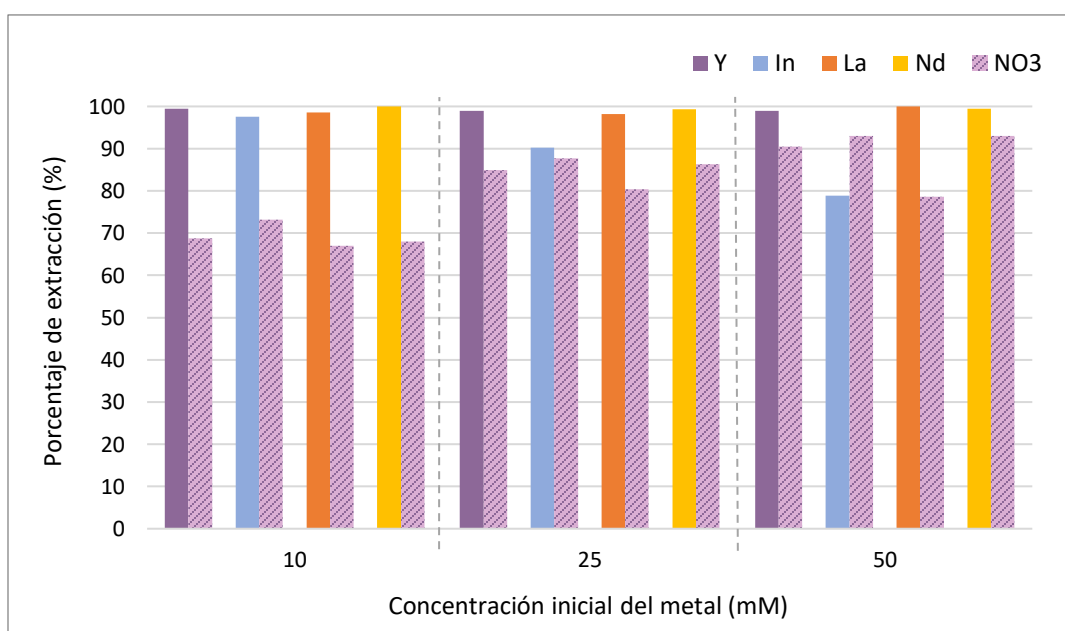


Figura 25: Extracción individual de elementos raros con miristato de trioctilamonio.

El miristato de trioctilamonio mostró un comportamiento similar al del octanoato de trihexilamonio; el porcentaje de extracción de itrio, lantano y neodimio se mantuvo constante y cercano al 100%, independientemente de la concentración inicial de los metales. En el caso del indio, la extracción disminuyó de 98% a 79% al aumentar su concentración, señalando una posible saturación del LIPP con este metal.

El aumento del porcentaje de extracción de iones nitrato en proporción con la concentración inicial de los metales indica la presencia del principio de Van't Hoff - Le Châtelier. No obstante, este aumento fue menor en comparación con el octanoato de trihexilamonio; la hidrofobicidad del LIPP parece jugar un papel importante en la fortaleza de este efecto.

A continuación se muestran los resultados de extracción de metales con los LIPPs que poseen aniones cíclicos. En la figura 26 se encuentran los datos de extracción con benzoato de trioctilamonio y en la figura 27 los datos de extracción con ciclohexanoato de trioctilamonio.

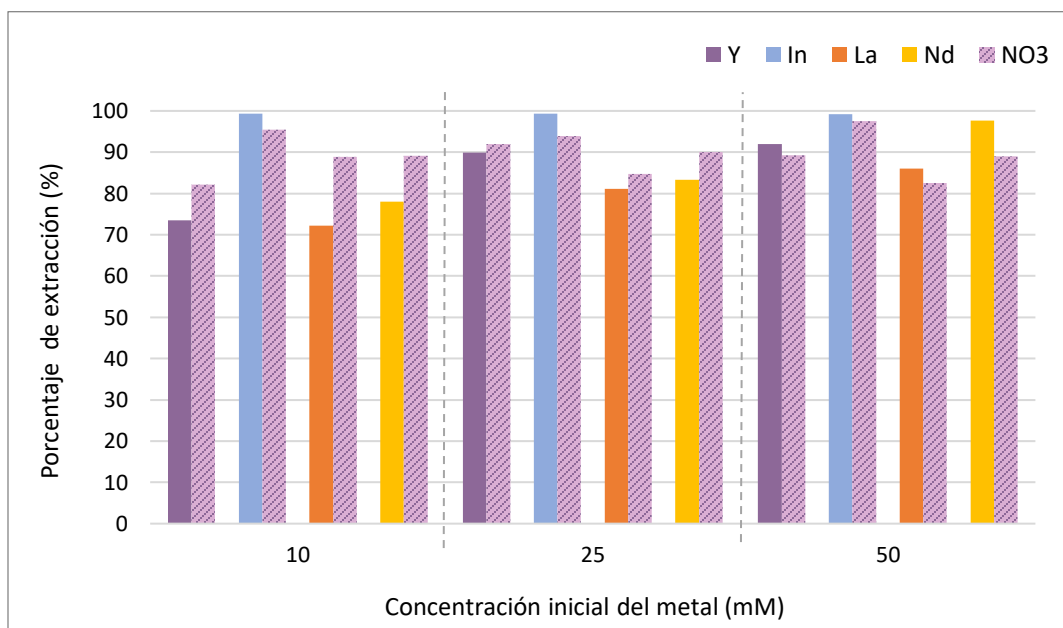


Figura 26: Extracción individual de elementos raros con benzoato de trioctilamonio.

En la extracción con benzoato de trioctilamonio, se observa que el indio se extrajo por arriba del 99% en las tres concentraciones iniciales, a diferencia de los otros metales. Esta selectividad tiene una mayor presencia que en los LIPPs con aniones alifáticos.

El incremento en la concentración inicial de itrio, lantano y neodimio favoreció sus eficiencias de extracción al aumentar hasta en un 19%. Este cambio fue impulsado por el efecto del principio Van't Hoff - Le Châtelier. La semejanza entre los porcentajes de extracción de los iones nitrato y de sus respectivos elementos raros, señalan que el mecanismo predominante fue el electroneutral.

El cambio de mecanismo permite descartar que las menores eficiencias de extracción del benzoato de trioctilamonio (en comparación con los LIPPs anteriores), fueran consecuencia de una saturación del LIPP con aniones nitrato. La diferencia de extracción puede ser causada por el impedimento estérico del anillo aromático, el cual posee poca movilidad como molécula y dificulta la interacción con los metales.

Los resultados de las eficiencias de extracción con ciclohexanoato de trioctilamonio (figura 27) exhiben un comportamiento similar al benzoato de trioctilamonio.

Al aumentar la concentración inicial de los elementos raros (de 10 mM a 50 mM), se incrementó el porcentaje de extracción de itrio, lantano y neodimio entre un 11% y 19%, mientras que la extracción de indio se mantuvo por encima del 99.5% en cualquier concentración, señalando una preferencia del ciclohexanoato de trioctilamonio por este metal. Aunque otros metales se extrajeron a eficiencias considerables, este LIPP demostró ser el más selectivo para la extracción de indio.

El ciclohexanoato de trioctilamonio también presentó menores porcentajes de extracción que los LIPPs con aniones alifáticos. La menor eficiencia de extracción puede atribuirse al impedimento estérico y a la inflexibilidad que genera el anión cíclico del LIPP, el cual disminuye su interacción con los metales.

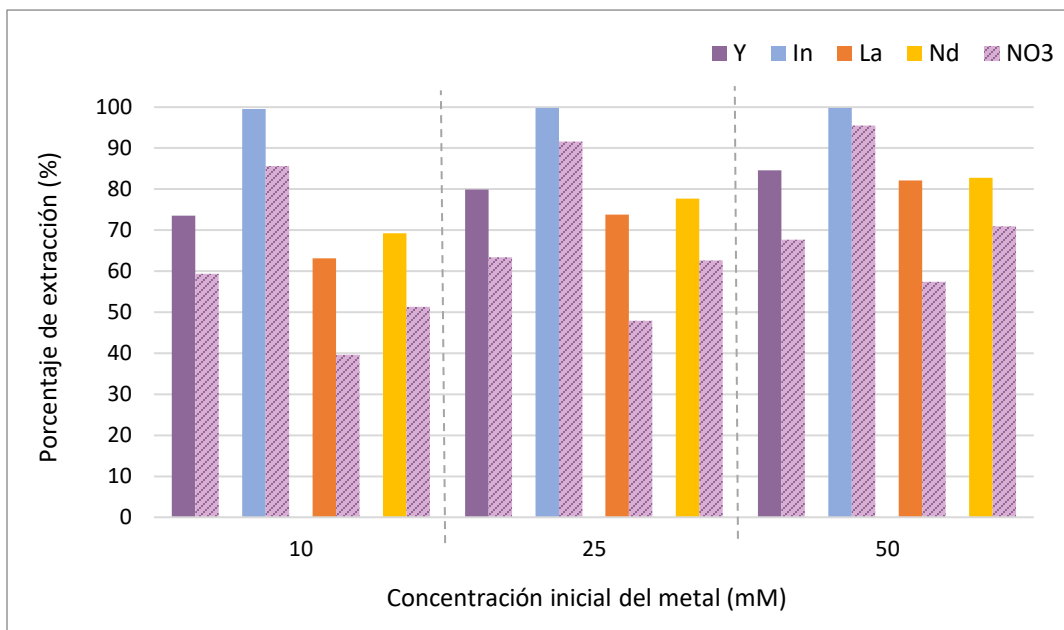


Figura 27: Extracción individual de elementos raros con ciclohexanoato de trioctilamonio.

El efecto del principio Van't Hoff - Le Châtelier fue más sutil en este LIPP que en los líquidos iónicos anteriores, considerando que la extracción más alta de los metales raros fue de 85% para itrio a 50 mM. Con respecto a los iones nitrato, la diferencia entre su porcentaje de extracción y el de sus respectivos cationes metálicos establece que las extracciones se llevaron a cabo a través de una mezcla del mecanismo electroneutral y del mecanismo de intercambio catiónico en las tres concentraciones iniciales.

En general, los cuatro LIPPs mostraron porcentajes de extracción de los elementos raros mayores a 75%, donde el indio fue el metal con la mejor extracción (98%-100%), seguido por el itrio y el neodimio (78-100%).

Los LIPPs con aniones alifáticos presentaron mayores porcentajes de extracción que los LIPPs con aniones cíclicos; estos últimos marcaron una selectividad por el elemento indio. El octanoato de trihexilamonio fue el único LIPP que extrajo a los cuatro elementos raros por encima del 98%, independientemente de la concentración inicial de estos.

El principio Van't Hoff - Le Châtelier influyó en un grado diferente en cada líquido iónico. Aumentó considerablemente las extracciones de itrio, lantano y neodimio en los LIPPs miristato de trioctilamonio y benzoato de trioctilamonio, mientras que modificó la prevalencia del mecanismo de extracción de intercambio iónico por uno electroneutral en el octanoato de trihexilamonio y miristato de trioctilamonio. Referente al LIPP ciclohexanoato de trioctilamonio, no se observaron cambios significativos como resultado de este efecto.

Todos los experimentos se realizaron a valores de pH entre 4.6 y 5.2. La proximidad de estos valores sugiere que las extracciones no se llevaron a cabo a través del mecanismo de intercambio iónico por protones.

6.3 EXTRACCIÓN Y RE-EXTRACCIÓN DE MEZCLA DE ELEMENTOS RAROS

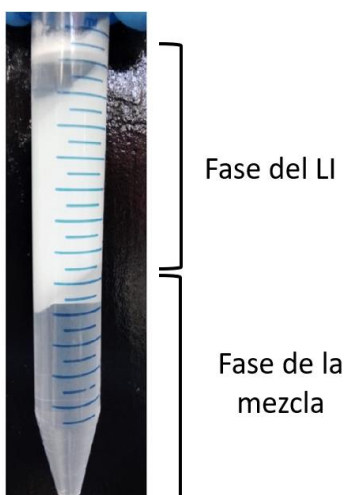


Figura 28: Extracción de mezcla con miristato de trioctilamonio.

Considerando que los elementos raros se encuentran en forma de mezcla en la gran mayoría de los RAEEs, se emplearon los cuatro LIPPs para determinar la selectividad y capacidad de extracción de estos metales, empleando una mezcla a una concentración de 10 mM.

Se presentan únicamente los resultados de extracción de los LIPPs octanoato de trihexilamonio, benzoato de trioctilamonio y ciclohexanoato de trioctilamonio. Las extracciones de la mezcla con miristato de trioctilamonio resultaron en la formación de un sólido blanco y viscoso en la fase del LIPP, como se muestra en la figura 28.

En las extracciones individuales de indio, el miristato de trioctilamonio mostró indicios de una posible saturación. Probablemente la extracción de los metales raros

desde la mezcla también ocasionó la saturación de este LIPP. La formación del sólido impidió la recuperación de los metales y de la fase del miristato de trioctilamonio para su uso en el proceso de re-extracción y en los múltiples ciclos.

En la figura 29 se encuentran los resultados de extracción de la mezcla de elementos raros con los tres LIPPs mencionados anteriormente, donde los porcentajes de extracción más altos se obtuvieron con el octanoato de trihexilamonio (~99%).

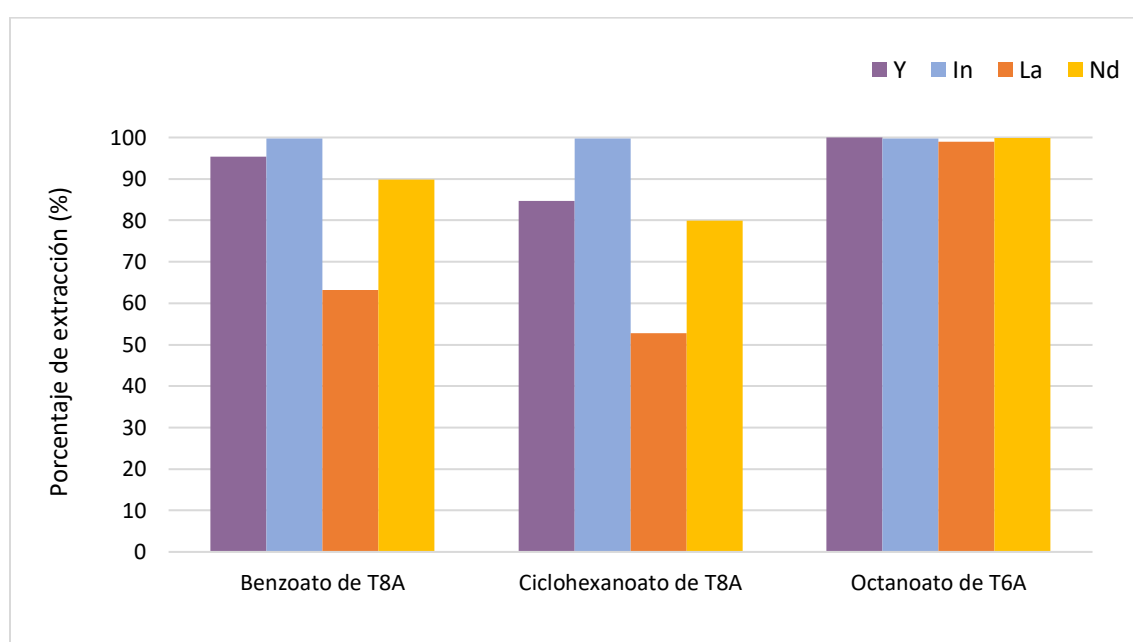


Figura 29: Extracción de mezcla de elementos raros con diferentes líquidos iónicos.

Para el benzoato de trioctilamonio y el ciclohexanoato de trioctilamonio las eficiencias de extracción cambian cuando los metales se encuentran simultáneamente en la fase acuosa. La extracción de itrio y neodimio aumentó y la extracción de lantano disminuyó, mientras la eficiencia de extracción de indio se mantuvo cercana a 100%. La extracción de mezcla con ambos LIPPs se puede utilizar para favorecer la extracción de itrio, neodimio e indio.

Con el propósito de recuperar los metales de la fase del LIPP, se realizó el proceso de re-extracción utilizando EDTA-2Na a dos concentraciones diferentes. Los datos de estos experimentos se encuentran en las figuras 30 y 31.

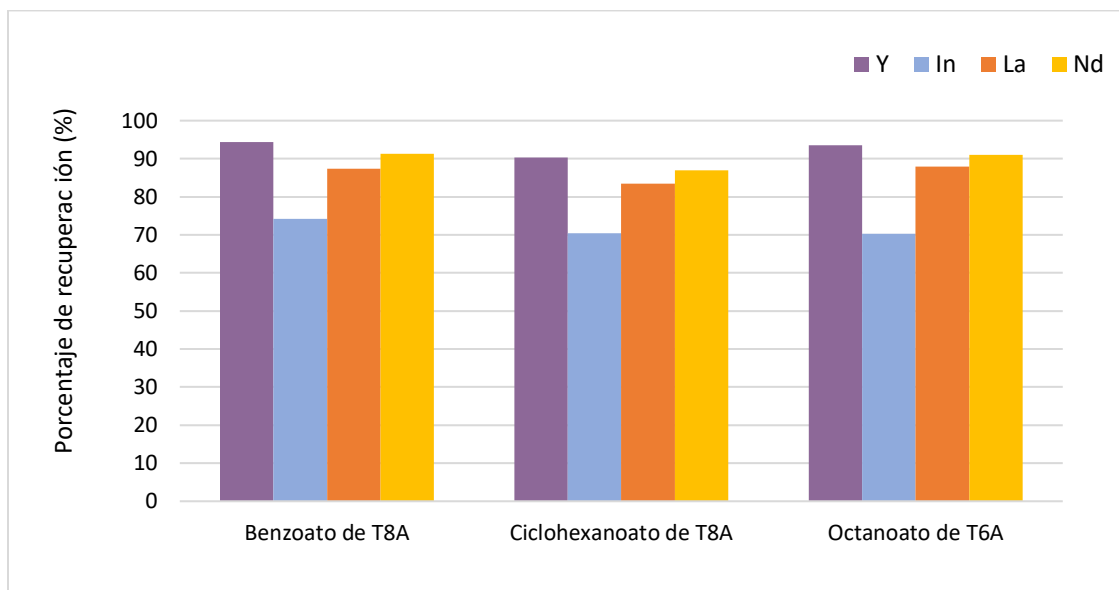


Figura 30: Recuperación de los elementos de la mezcla con EDTA-2Na a 100 mM.

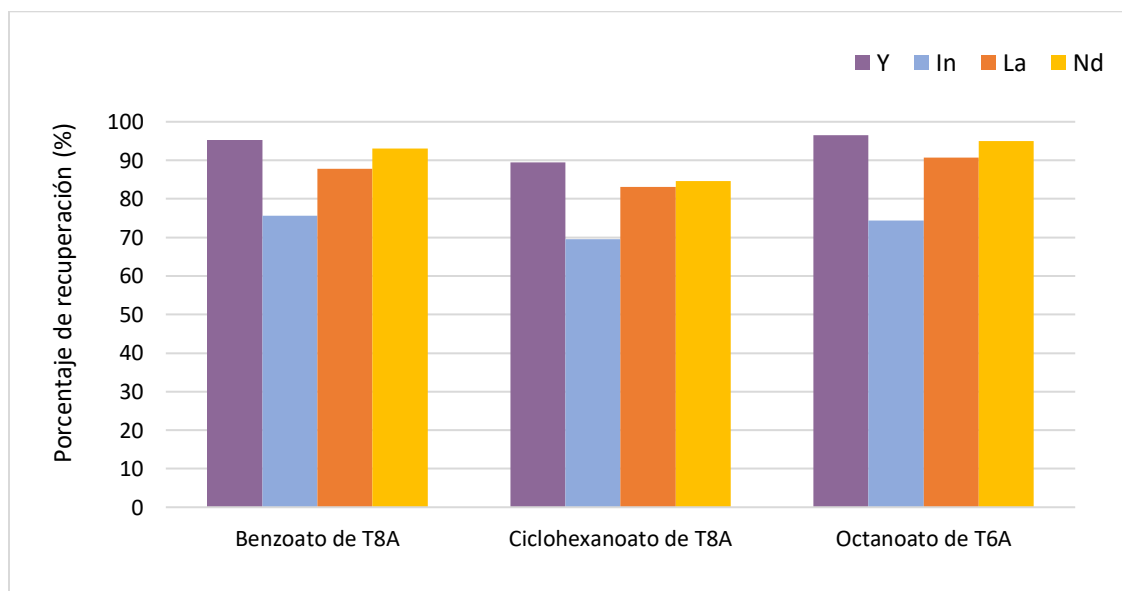


Figura 31: Recuperación de los elementos de la mezcla con EDTA-2Na a 200 mM.

En la re-extracción de metales con EDTA·2Na a 100 mM (figura 30) los porcentajes de recuperación son semejantes para los tres líquidos iónicos. En todos los LIPPs se recuperó en mayor cantidad el elemento itrio y en menor cantidad el indio. Las eficiencias de recuperación indican una gran interacción entre los LIPPs y el indio).

El mismo comportamiento se repitió en la re-extracción con EDTA·2Na a 200 mM (figura 31), donde el porcentaje de recuperación superó entre 1% y 4% a la recuperación con EDTA·2Na a 100 mM. Esto demuestra que un aumento en la concentración del agente re-extractante no involucra un incremento del porcentaje de recuperación de los metales.

Desde un punto de vista económico, la recuperación de metales con EDTA·2Na sugiere la posibilidad de su uso a bajas concentraciones, disminuyendo el costo de esta etapa del proceso, así como la cantidad de insumos. Además, la indiferencia de las eficiencias de recuperación con los tres líquidos iónicos impulsa la aplicación de este proceso de recuperación en otros tipos de LIPPs.

6.4 MÚLTIPLES CICLOS DE RECICLAJE

La factibilidad para la potencial implementación de los LIPPs en la industria y en la minería urbana se evaluó mediante los experimentos de los múltiples ciclos con y sin re-extracción.

Los términos *Ext* y *Rec* que se encuentran en los ejes de las figuras 32, 34 y 36, se refieren a los procesos de **Extracción** y **Recuperación** respectivamente. Los números 1,2,3 y 4 que los acompañan, hacen alusión al número del ciclo. Por ejemplo: *Ext 1* es la extracción de la mezcla en el ciclo 1, *Rec 1* es la recuperación de la mezcla del ciclo 1, *Ext 2* es la extracción de la mezcla en el ciclo 2, *Rec 2* es la recuperación de la mezcla del ciclo 2, etcétera.

Los resultados de los experimentos sobre el múltiple ciclo de reciclaje con re-extracción del LIPP octanoato de trihexilamonio se muestran en la figura 32. En el

primer ciclo de extracción, los cuatro metales fueron extraídos con porcentajes mayores al 99%; conforme se avanza en los ciclos de extracción es posible notar una ligera selectividad del octanoato de trihexilamonio por el indio. Anteriormente esta selectividad solo se había observado en los LIPPs con aniones cíclicos.

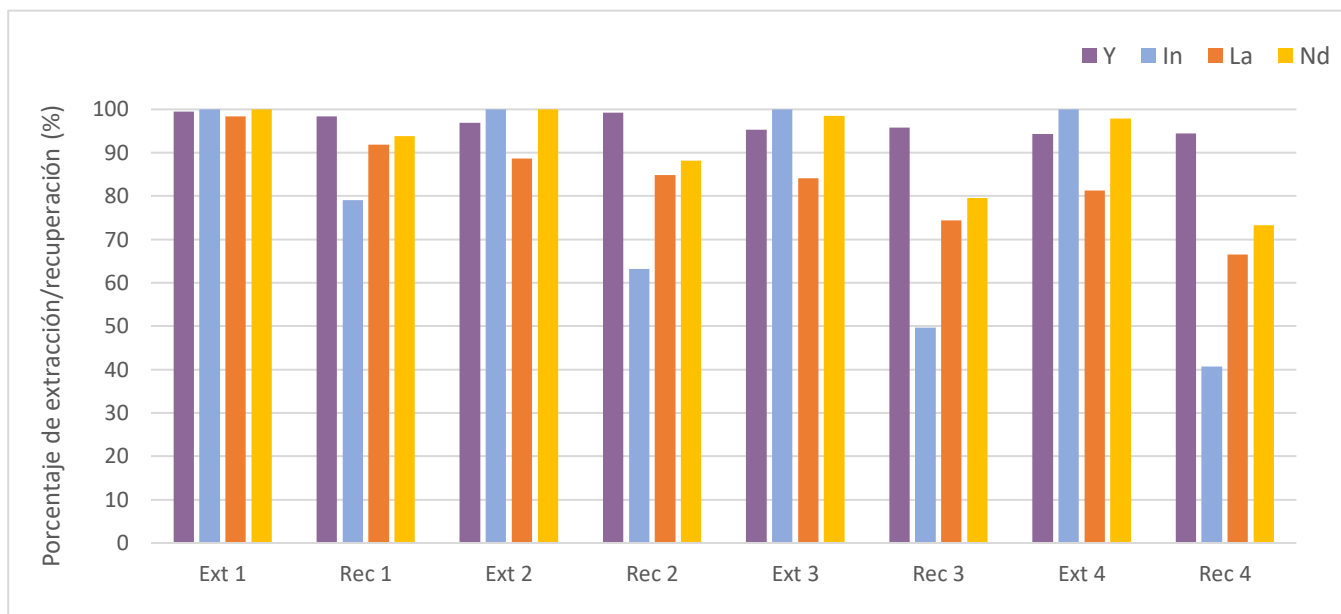


Figura 32: Múltiple ciclo de reciclaje con recuperación del octanoato de trihexilamonio.

También se observó una pequeña disminución en la extracción de neodimio (de 100% a 98%) e itrio (de 99% a 94%), así como una disminución más pronunciada en la extracción de lantano (de 98% a 81%) en el cuarto ciclo de extracción.

El comportamiento de extracción de los metales puede explicarse a través de las propiedades de los elementos raros y de la teoría de ácidos y bases duros y blandos desarrollada por Ralph Pearson.

Debido a la “contracción” de la serie de los lantánidos, el radio iónico de las tierras raras disminuye proporcionalmente con el aumento en su peso molecular. A menor radio iónico mayor es su fuerza de interacción ion-ion, propiedad que permite formar interacciones más fuertes con el líquido iónico. Esto justifica que el elemento neodimio ($M=144.24$ g/mol) siempre presenta mayor extracción que el lantano

($M=138.91$ g/mol). Se estima que el itrio ($M=88.91$ g/mol) tiene un radio iónico comparable con las tierras raras más pesadas, por lo que forma interacciones más fuertes con el LIPP que el neodimio, lo cual debe reflejarse en un porcentaje de extracción mayor por parte del itrio⁷.

Simultáneamente, la teoría de ácidos y bases duros y blandos de Pearson establece que los ácidos duros de Lewis prefieren relacionarse con bases duras de Lewis, mientras que los ácidos blandos de Lewis interactúan mejor con bases blandas de Lewis. Los carboxilatos se consideran como bases muy duras y los elementos raros como ácidos duros. En los metales, el grado de dureza se determina con el radio iónico; a menor radio iónico más duro es el elemento y mayor porcentaje de extracción tendrá^{135,136}.

Para determinar la tendencia de extracción con esta teoría, se investigaron los radios iónicos de los cuatro elementos (tomando en cuenta una valencia de 3^+ y un número de coordinación de seis, común en los LIs): indio $r_i = 80$ pm, itrio $r_i = 90$ pm, neodimio $r_i = 98.3$ pm y lantano $r_i = 103.2$ pm¹³⁷. Los radios iónicos establecen que el indio es el elemento más duro y el lantano el elemento de menor dureza.

Esta información concuerda con los resultados de extracción con el octanoato de trihexilamonio mostrados en la figura 32, donde el indio mantuvo en los cuatro ciclos un porcentaje de extracción de 100%. Sin embargo, se observó una mayor extracción de neodimio que de itrio en todos los ciclos; este dato sugiere que el LIPP también tiene una preferencia de extracción por el neodimio.

Los resultados de recuperación de los metales no pueden explicarse por medio de los radios iónicos, de ser posible, el lantano tendría el mayor porcentaje de recuperación. En cada ciclo, la recuperación de indio, lantano y neodimio decreció rápidamente, hasta obtener eficiencias de 40%, 66% y 73% respectivamente, en el cuarto ciclo. Por otra parte, la recuperación de itrio se mantuvo por encima del 90% en todos los ciclos.

El comportamiento constante de extracción y recuperación del itrio por encima del 90% en todos los ciclos, vuelve particularmente apropiado al octanoato de

trihexilamonio para emplearse en la minería urbana de RAEEs que estén conformados en su mayoría por itrio.

Los datos del múltiple ciclo de reciclaje sin recuperación del octanoato de trihexilamonio se muestran en la figura 33. La diferencia de extracción más grande entre ambos múltiples ciclos fue sólo del 6%, perteneciente a la extracción de lantano en el cuarto ciclo. Se mantuvo la tendencia de extracción indio>neodimio>itrio>lantano.

Este múltiple ciclo es importante, debido a que muestra que el octanoato de trihexilamonio no necesita las etapas de recuperación con EDTA·2Na después de cada ciclo de extracción para “remover” los metales raros desde su fase y mantener un porcentaje de extracción alto. Además, el LIPP no presentó señales de saturación por parte de los metales, la cual es una particularidad que lo vuelve apto para su reciclaje.

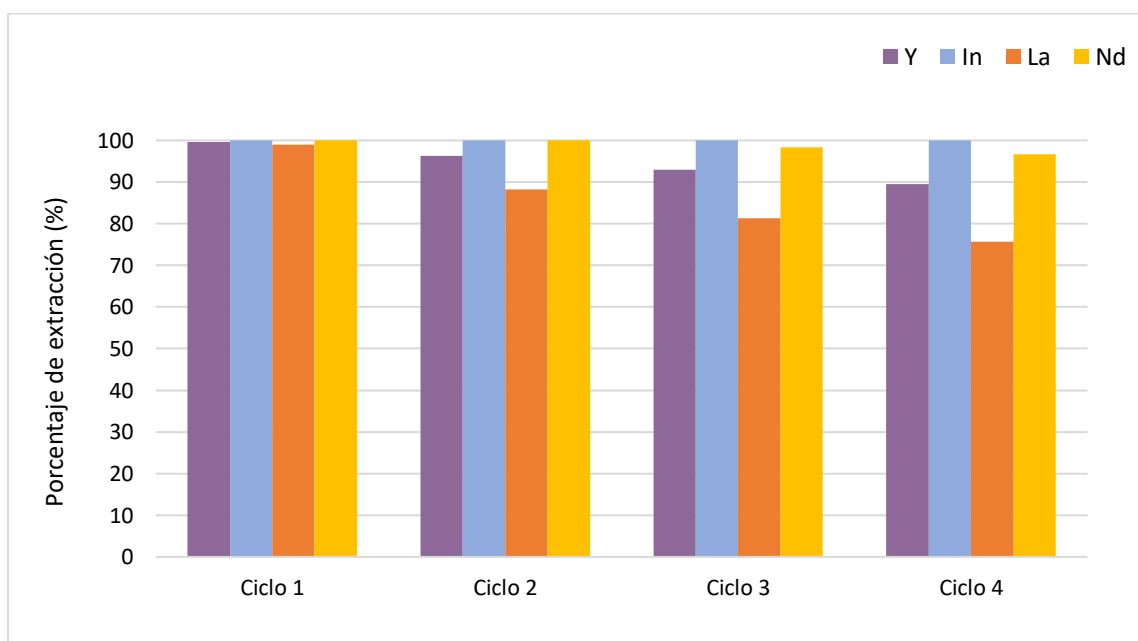


Figura 33: Múltiple ciclo de reciclaje sin recuperación con octanoato de trihexilamonio.

Las características presentadas anteriormente por el LIPP octanoato de trihexilamonio pueden facilitar su aplicación en un proceso de extracción continuo en la minería urbana, debido a que permite reducir el número de equipos necesarios en el proceso, así como los tiempos muertos de operación. Su uso también disminuye la cantidad de insumos requeridos y de efluentes que deben ser tratados posteriormente. Estas ventajas resultan en una disminución del costo del proceso.

En las figuras 34 y 35, se encuentran los resultados de los múltiples ciclos de extracción con y sin recuperación del benzoato de trioctilamonio, respectivamente.

En el múltiple ciclo con recuperación, se observa claramente en todos los ciclos que los porcentajes de extracción de los metales siguieron el orden establecido en la teoría de Pearson. Al final del cuarto ciclo el indio se extrajo al 100%, el itrio cercano al 90%, el neodimio a 80%, así como el lantano cerca de 50%.

Este LIPP presentó eficiencias de extracción más bajas y variables en cada ciclo, a diferencia del octanoato de trihexilamonio.

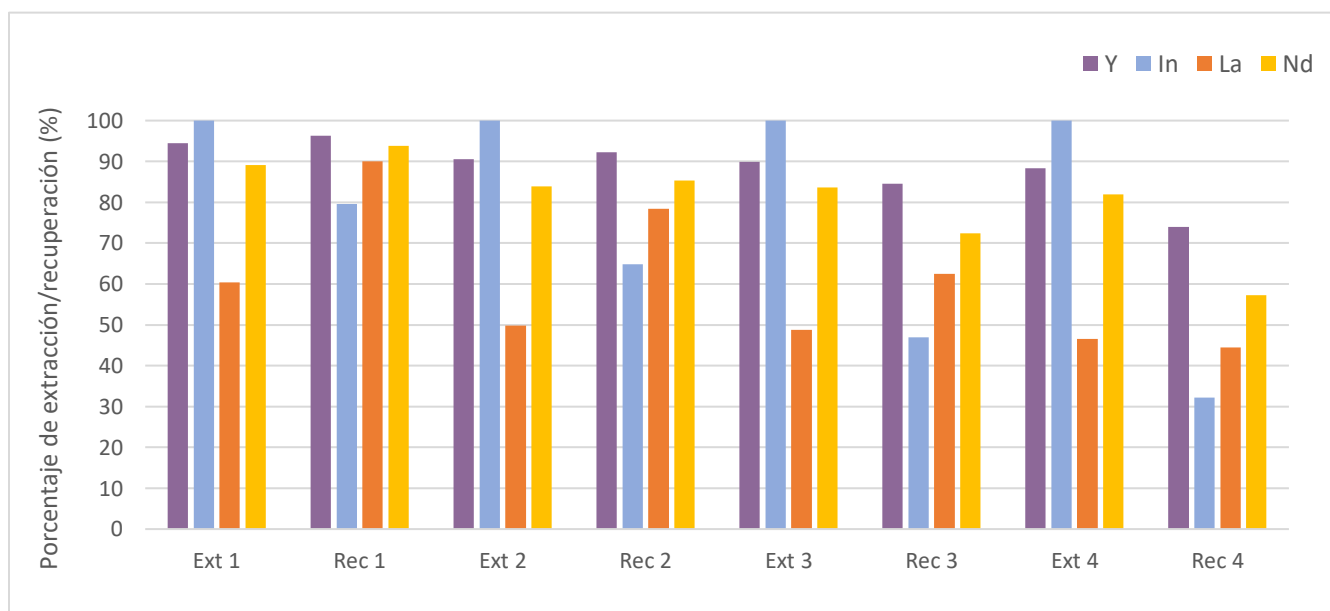


Figura 34: Múltiple ciclo de reciclaje con recuperación del benzoato de trioctilamonio.

Los resultados de recuperación siguieron la misma tendencia que los datos del octanoato de trihexilamonio. El primer ciclo tuvo porcentajes de recuperación por encima del 80%, pero conforme avanzan los ciclos, el porcentaje de recuperación disminuye drásticamente para todos los metales. El menor porcentaje de recuperación fue de 30% perteneciente al indio.

En la figura 35 se exponen los datos del múltiple ciclo sin recuperación del benzoato de trioctilamonio. Con el avance de los ciclos, la extracción de lantano fue cada vez menor, llegando a un 15% en el cuarto ciclo, mientras la extracción de indio se mantuvo constante en 100% para todos los ciclos.

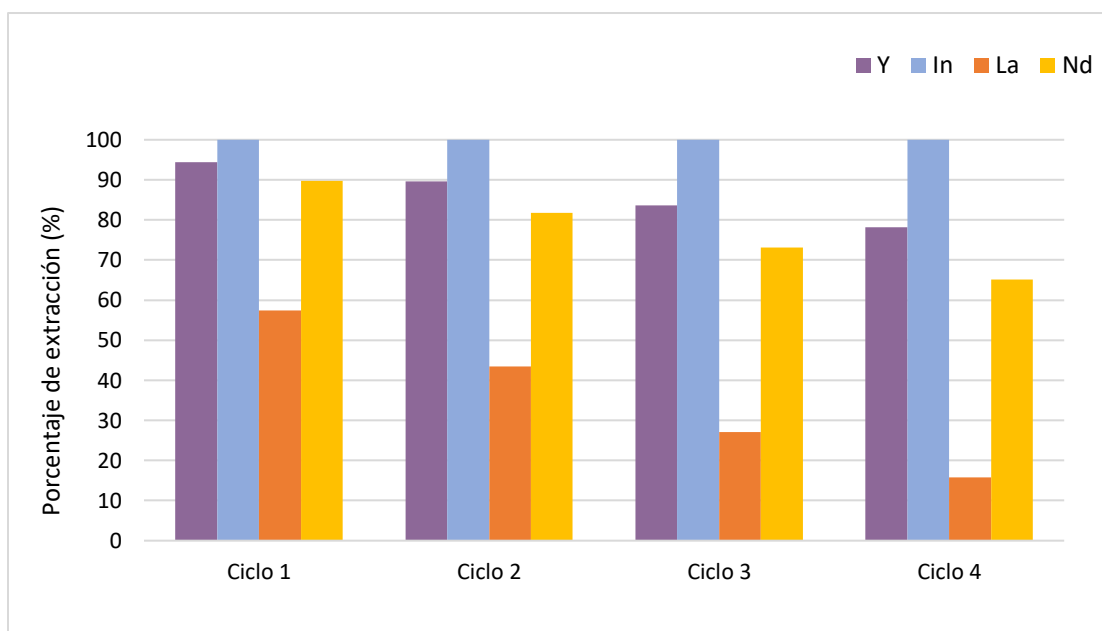


Figura 35: Múltiple ciclo de reciclaje sin recuperación con benzoato de trioctilamonio.

En comparación con el múltiple ciclo con recuperación, los ciclos 1 y 2 no mostraron cambios significativos. No obstante, a partir del tercer ciclo los porcentajes de extracción comenzaron a variar con mayor hincapié en los elementos lantano y neodimio. La rápida disminución de la extracción de lantano sugiere una saturación del benzoato de trioctilamonio por parte de este metal.

El uso de EDTA-2Na en la recuperación de los metales benefició primordialmente la extracción de lantano y neodimio en los ciclos 3 y 4, al aumentar las eficiencias de extracción entre 15% y 30%.

Si la extracción de estos metales no es de primordial interés, el benzoato de trioctilamonio no requiere ciclos de recuperación. El uso de este LIPP para la extracción de los cuatro elementos raros se recomienda en un máximo de dos ciclos consecutivos para evitar la disminución de las eficiencias de extracción y re-extracción.

Se presentan en las figuras 36 y 37 los resultados de los múltiples ciclos de reciclaje con y sin recuperación del ciclohexanoato de trioctilamonio, respectivamente.

El múltiple ciclo de reciclaje con recuperación del ciclohexanoato de trioctilamonio (figura 36) mostró eficiencias de extracción de itrio, neodimio y lantano menores que con el LIPP benzoato de trioctilamonio. Este efecto es probablemente causado por el cambio de un anión aromático a un anión cíclico.

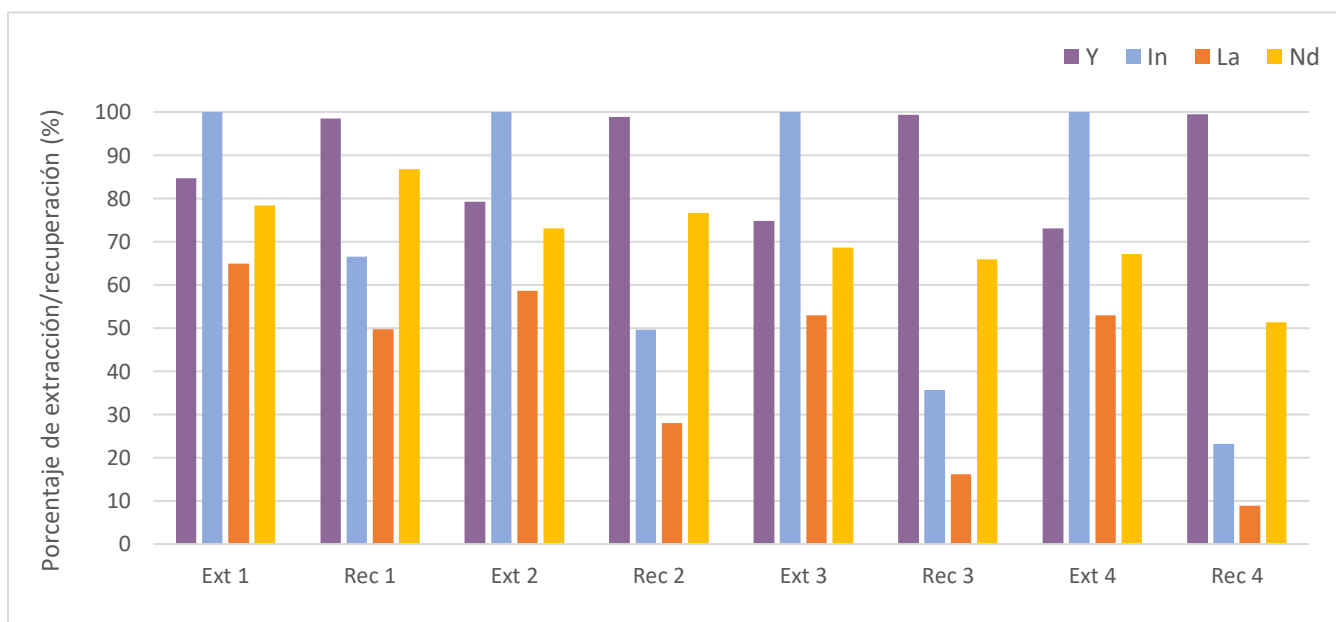


Figura 36: Múltiple ciclo de reciclaje con recuperación del ciclohexanoato de trioctilamonio.

En los cuatro ciclos se puede observar que la extracción de los metales siguió el principio de Pearson, al extraer en mayor cantidad al indio (100%), seguido por el itrio, el neodimio y con el menor porcentaje de extracción, el lantano.

En todos los ciclos de re-extracción se favoreció la recuperación de itrio (~100%), además, el porcentaje de recuperación de indio fue mayor que el de lantano.

La baja eficiencia de recuperación de lantano, principalmente en los ciclos 3 y 4, indica que la interacción de este metal con el EDTA· 2Na es menor que la interacción que mantiene con el ciclohexanoato de trioctilamonio, por esta razón el lantano prefiere quedarse en la fase orgánica y no trasladarse a la fase acuosa. Este efecto no se observa en ninguno de los LIPPs anteriores.

En el múltiple ciclo sin recuperación del ciclohexanoato de trioctilamonio (figura 37) el indio se mantuvo como el elemento de mayor extracción y el lantano como el elemento de menor extracción para los cuatro ciclos.

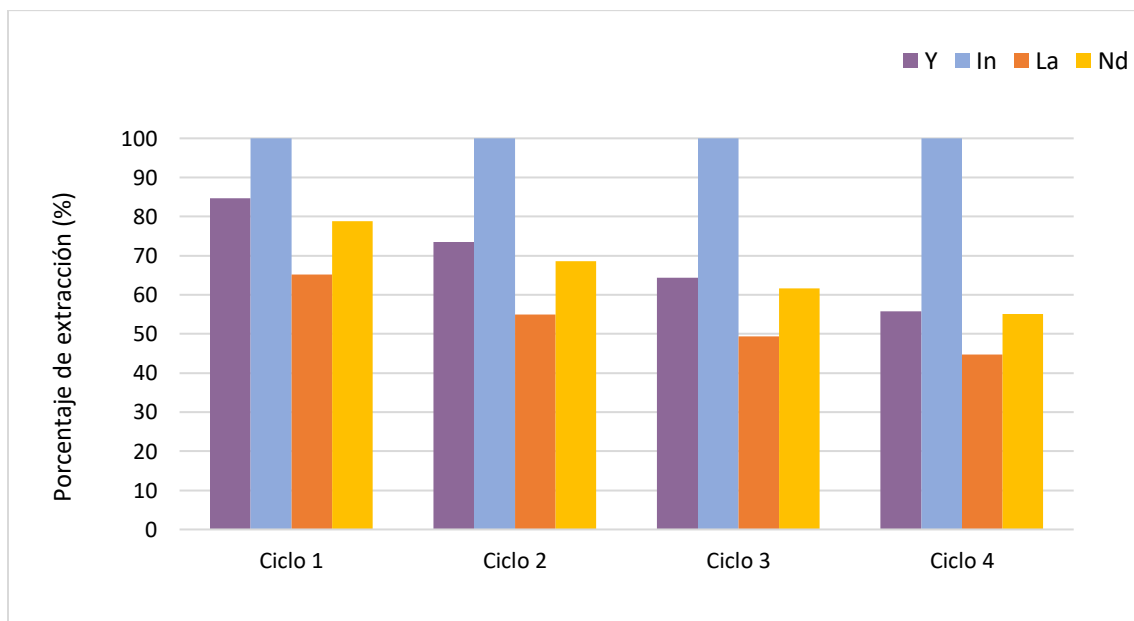


Figura 37: Múltiple ciclo de reciclaje sin recuperación con ciclohexanoato de trioctilamonio.

La recuperación de los metales entre ciclos de extracción no incrementó las eficiencias de extracción en los ciclos 1 a 3. Sin embargo, en el cuarto ciclo se observó un aumento en la extracción de itrio (de 56% a 73%) y de neodimio (55% a 67%). Si la extracción de estos metales no es de primordial interés, el ciclohexanoato de trioctilamonio no requiere de ciclos de recuperación.

De los tres LIPPs estudiados, se recomienda el reciclaje del octanoato de trihexilamonio para la extracción de mezcla de los cuatro elementos, debido a que no requiere la recuperación de los metales para mantener porcentajes altos de extracción en los diferentes ciclos, en comparación con el reciclaje de los LIPPs benzoato de trioctilamonio y ciclohexanoato de trioctilamonio, que sólo se recomiendan para la extracción selectiva de indio.

La capacidad de recuperación del EDTA·2Na se vio afectada conforme se llevaron a cabo los ciclos. Esto puede relacionarse con el aumento de la concentración de metales en la fase de los LIPPs en los ciclos 2, 3 y 4, los cuales deben re-extraer también la concentración de los elementos del ciclo anterior que no fueron recuperados. Para mantener la eficiencia de extracción, es probable que se necesite aumentar la concentración de EDTA·2Na.

6.5 EXTRACCIÓN DE MEZCLA CON VARIACIÓN EN LA CANTIDAD DE LÍQUIDO IÓNICO

Se utilizaron los LIPPs octanoato de trihexilamonio y benzoato de trioctilamonio para determinar las eficiencias de extracción de los elementos cuando se disminuye la cantidad de líquido iónico con respecto a la fase de la mezcla, en relaciones másicas 1:2, 1:5 y 1:10. Los resultados se muestran en las figuras 38 y 39.

En la variación de masa del LIPP octanoato de trihexilamonio (figura 38) se obtuvieron porcentajes de extracción de indio, itrio y neodimio mayores a 90% a cualquier relación másica.

La extracción de lantano fue la que disminuyó en mayor grado, sobre todo en la proporción 1:10, donde llegó a 70%. Esto significa que el octanoato de trihexilamonio no se satura con facilidad, aún con una diferencia de masa 1:10. A nivel industrial es una característica que brinda beneficios económicos y permite reducir la cantidad de insumos y residuos.

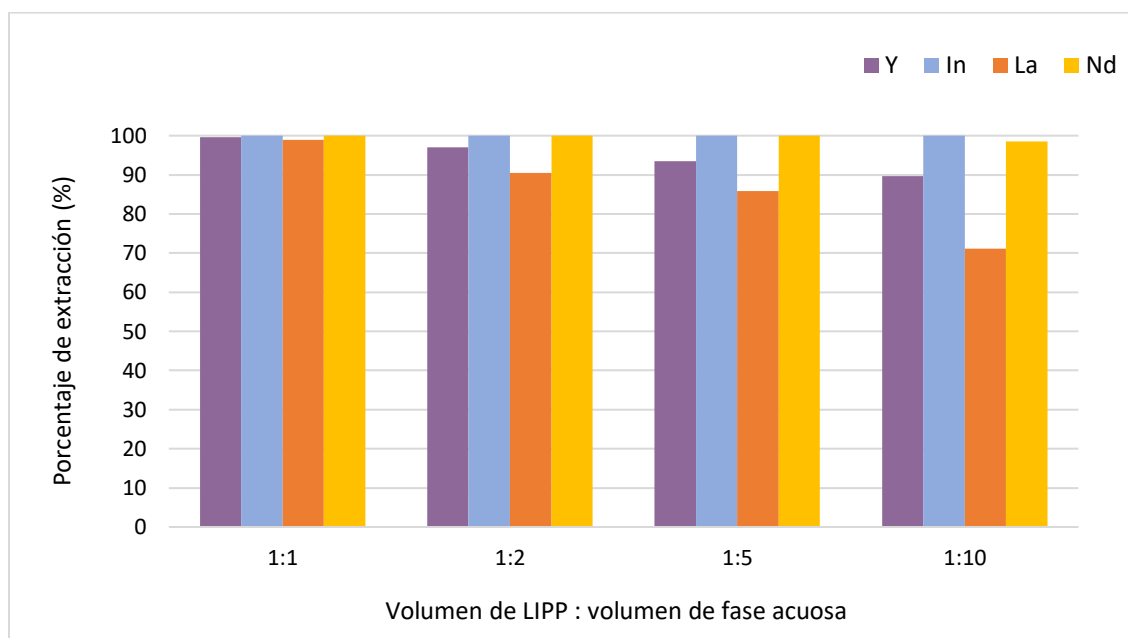


Figura 38: Extracción de mezcla con diferentes cantidades de octanoato de trihexilamonio.

La variación en la cantidad de la fase del LIPP benzoato de trioctilamonio (figura 39) mantiene un alto porcentaje de extracción de indio a cualquier relación másica, mientras la extracción de lantano decrece rápidamente, hasta obtener una extracción de 16% en la relación másica 1:10.

A la relación másica 1:2, la extracción de itrio y neodimio fue mayor a 80%. No obstante, a las relaciones 1:5 y 1:10, los porcentajes de extracción de ambos elementos comenzó a disminuir hasta obtener una extracción de 53% para itrio y 39% para neodimio en la proporción 1:10.

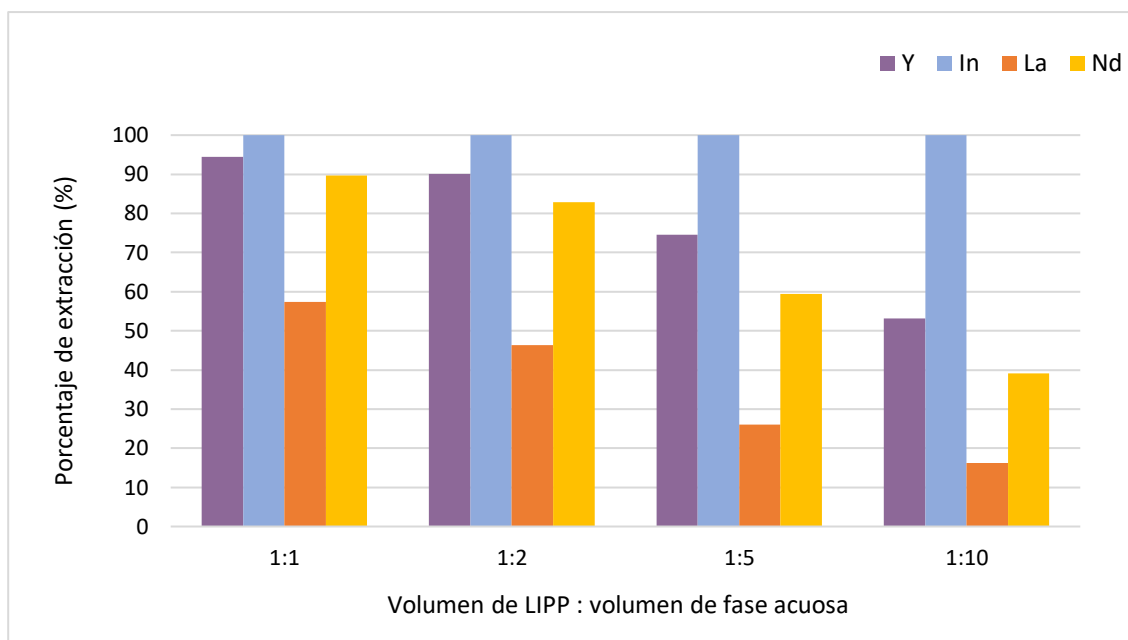


Figura 39: Extracción de mezcla con diferentes cantidades de benzoato de trioctilamonio.

La diferencia de extracción entre el octanoato de trihexilamonio y benzoato de trioctilamonio se hizo más grande a partir de la proporción 1:5 para itrio, neodimio y lantano, donde el benzoato de trioctilamonio mostró indicios de saturación por parte de estos elementos raros.

Con base en los resultados, se establece que el octanoato de trihexilamonio puede emplearse con una disminución de hasta 10 veces su masa (1:10) para la extracción de cualquiera de los cuatro elementos, mientras que el benzoato de trioctilamonio solo se recomienda usar en la proporción 1:2 para extraer itrio, indio y neodimio, o bien, en las proporciones 1:5 y 1:10 para extraer selectivamente indio, con el propósito de justificar económicamente el proceso.

6.6 CONSIDERACIONES GENERALES

Las altas eficiencias de extracción mostradas por el octanoato de trihexilamonio en todas las proporciones marcan una ventaja significativa sobre los disolventes

convencionales que no se había presentado en la minería urbana. El disminuir la relación másica de LIPP sin impactar negativamente en los porcentajes de extracción, permiten posicionar a los líquidos iónicos en la minería urbana, respaldados por un bajo costo de extracción.

El uso de LIPPs en la minería urbana brinda al proceso de reciclaje de RAEEs un perfil más amigable con el medio ambiente por el origen natural de sus componentes y su síntesis sencilla, además de ser no volátiles, no flamables y estables química y térmicamente.

La posibilidad de implementar el proceso de extracción con LIPPs como un proceso continuo podría impulsar/acelerar la aplicación de la minería urbana a nivel mundial, debido a que involucra una disminución en la cantidad de insumos y efluentes.

El hecho de que los líquidos iónicos son considerados solventes de diseño, permite la mejora continua de los LIPPs presentados en este trabajo, para que sus propiedades se adapten en un mayor grado a las necesidades del proceso de extracción y recuperación de metales de importancia tecnológica. ´



Se sintetizaron los líquidos iónicos pseudo-próticos (LIPPs) octanoato de trihexilamonio, miristato de trioctilamonio, benzoato de trioctilamonio y ciclohexanoato de trioctilamonio.

El octanoato de trihexilamonio resultó el mejor LIPP para extraer a los diferentes elementos raros a cualquier condición de experimentación. Por otra parte, el uso del miristato de trioctilamonio no es factible en un proceso de extracción para la minería urbana, debido a que forma una emulsión que imposibilita la recuperación de los metales.

El elemento indio mostró una alta eficiencia de extracción con el octanoato de trihexilamonio, benzoato de trioctilamonio y ciclohexanoato de trioctilamonio, mientras el elemento lantano presentó la menor eficiencia de extracción (<60%) de todos los elementos en los cuatro LIPPs.

El tipo de mecanismo a través del cual se extraen los metales impacta en la factibilidad del uso de los LIPPs en procesos de extracción, y depende del tipo de LIPP y de la concentración del elemento raro en la fase acuosa. El mecanismo predominante de intercambio iónico en el LIPP octanoato de trihexilamonio pudo ser modificado por un mecanismo electroneutral al aumentar la concentración inicial del metal en la fase acuosa. Este cambio está relacionado con el aumento de la concentración de aniones NO_3^- y, por lo tanto, con el efecto Van't Hoff - Le Châtelier. El efecto fue más débil en las extracciones con miristato de trioctilamonio y estuvo ausente en los LIPPs que poseen un anión cíclico.

Se observó que el principio de Pearson no relaciona la eficiencia de extracción con el radio iónico en las disoluciones individuales, pero sí cuando se encuentran los metales en una mezcla, donde las eficiencias de extracción fueron más altas para indio y relativamente bajas para lantano en los tres LIPPs.

Los porcentajes de recuperación de los metales fueron similares con EDTA-2Na a 100 mM y 200 mM, lo cual permite disminuir los costos del proceso. El indio mostró el menor porcentaje de recuperación de los elementos, debido a su buena interacción con los LIPPs. Las eficiencias de recuperación no pueden relacionarse con el principio de Pearson. Además, la disminución de los porcentajes de recuperación en los múltiples ciclos puede impactar la viabilidad del uso de los LIPPs en el proceso de extracción.

En los múltiples ciclos se determinó que el octanoato de trihexilamonio puede usarse (reciclarse) durante cuatro ciclos consecutivos de extracción y recuperación de los cuatro metales, sin disminuir sus eficiencias de extracción (~80%). En contraste, el benzoato de trioctilamonio y el ciclohexanoato de trioctilamonio requieren un proceso de recuperación después de cada ciclo de extracción.

En el proceso de extracción es posible disminuir la cantidad de octanoato de trihexilamonio hasta una relación másica LIPP : fase acuosa 1:10 y de benzoato de trioctilamonio a una relación 1:2 sin afectar la extracción de los metales.

Los LIPPs evaluados pueden utilizarse en procesos de extracción de metales relevantes para la minería urbana. En particular, el octanoato de trihexilamonio puede ser utilizado en múltiples ciclos de extracción, con y sin recuperación subsecuente en cada ciclo de extracción. Además, puede emplearse en menor cantidad manteniendo sus eficiencias de extracción.

Se puede extender esta investigación para incluir aniones basados en otros ácidos carboxílicos que provengan de fuentes naturales. De la misma forma, se podría emplear un agente re-extractante más natural, como el ácido oxálico. El uso de este tipo de compuestos puede contribuir a un proceso más económico y amigable con el medio ambiente.



8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Jacobs, J. (1961) *The Death and Life of Great American Cities*. Random House.
- [2] Forti V., Baldé C.P., Kuehr R., Bel G. (2020) *The Global E-waste Monitor 2020: Quantities, flows and the circular economy potential*. Recuperado de: http://ewastemonitor.info/wp-content/uploads/2020/07/GEM_2020_def_july1_low.pdf#.
- [3] Billard, I. (2019) *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 18, 37-41.
- [4] Platform for Accelerating the Circular Economy (PACE), United Nations E-waste Coalition (UNEC) (2019) *A New Circular Vision for Electronics*. World Economic Forum.
- [5] Cossu, R., Williams, I. (2015) *Waste Management*, 45, 1-3.
- [6] Ganguli, R., Cook, D. (2018) *MRS Energy and sustainability: A Review Journal*, 1-16.
- [7] Tunsu, C., Petranikova, M., Gergorić, M., Ekberg, C., Retegan, T. (2015) *Hydrometallurgy*, 156, 239-258.
- [8] Wang, M., Tan, Q., Chiang, J., Li, J. (2017) *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 11 (5), 1-17.
- [9] Arora, M., Raspall, F., Cheah, L., Silva, A. (2020) *Resources, Conservation & Recycling*, 154, 1-8.
- [10] Alabi, O., Bakare, A., Xu, X., Li, B., Zhang, Y., Huo, X. (2012) *Science of the Total Environment*, 423, 62-72.
- [11] Tesfaye, F., Lindberg, D., Hamuyuni, J., Taskinen, P., Hupa, L. (2017) *Minerals Engineering*, 111, 209-221.
- [12] Banco Mundial (2022) *Indicador de deuda externa acumulada total a precios actuales*. Recuperado de: <https://datos.bancomundial.org/indicador/DT.DOD.DECT.CD?end=2020&start=2020&view=chart>
- [13] López, P., Ainzúa, S., Zolezzi, C., Vasconi, P. (2003) *Análisis de Políticas Públicas*. 24, 1-16.
- [14] Waters, K. (ed.) (2016) *Rare Earth Elements: Supply Chain Risks and National Defense Issues*. Nova Science Publishers.
- [15] United States Geological Survey (USGS) (2021) *Mineral commodity summaries*. U.S. Geological Survey.
- [16] Dutta, T., Kim, K., Uchimiya, M., Kwon, E., Jeon, B., Deep, A., Yun, S. (2016) *Environmental Research*, 150, 182-190.
- [17] Jacobs, I. (Presidente) (2011) *The Bridge*. National Academy of Engineering.
- [18] Abbott, A., Collins, J., Dalrymple, I., Harris, R., Mistry, R., Qiu, F., Scheirer, J., Wise, W. (2009) *Australian Journal of Chemistry*, 62, 341-347.
- [19] Innocenzi, V., Veglio, F. (2012) *Hydrometallurgy*, 129-130, 50-58.
- [20] Li, L., Dunn, J., Zhang, X., Gaines, L., Chen, R., Wu, F., Amine, K. (2013) *Journal of Power Sources*, 233, 180-189.
- [21] Hoogerstraete, T., Blanpain, B., Van Gerven, T., Binnemans, K. (2014) *Royal Society of Chemistry Advances*, 4, 64099-64111.
- [22] Hoogerstraete, T., Binnemans, K. (2014) *Green Chemistry*, 16, 1594-1606.
- [23] Chen, M., Huang, J., Ogunseitan, O., Zhu, N., Wang, Y. (2015) *Waste Management*, 41, 142-147.

- [24] Dupont, D., Binnemans, K. (2015) *Green Chemistry*, 17, 856-868.
- [25] Dupont, D., Binnemans, K. (2015) *Green Chemistry*, 17, 2150-2163.
- [26] Bandara, D., Field, K., Emmert, M. (2016) *Green Chemistry*, 18, 753-759.
- [27] Bian, Y., Guo, S., Jiang, L., Liu, J., Tang, K., Ding, W. (2016) *ACS Sustainable Chemistry Engineering*, 4, 810-818.
- [28] Duclos, L., Svecova, L., Laforest, V., Mandil, G., Thivel, P. (2016) *Hydrometallurgy*, 160, 79-89.
- [29] Meshram, P., Pandey, B., Mankhand, T. (2016) *Waste Management*, 51, 196-203.
- [30] Li, L., Fan, E., Guan, Y., Zhang, X., Xue, Q., Wei, L., Wu, F., Chen, R. (2017) *ACS Sustainable Chemistry Engineering*, 5, 5224-5233.
- [31] Schaeffer, N., Feng, X., Grimes, S., Cheeseman, C. (2017) *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 92, 2731-2738.
- [32] Zhang, Y., Chen, M., Tan, Q., Wang, B., Chen, S. (2018) *Hydrometallurgy*, 175, 150-154.
- [33] Su, X., Wang, Y., Guo, X., Dong, Y., Gao, Y., Sun, X. (2018) *Waste Management*, 78, 992-1000.
- [34] Zürner, P., Frisch, G. (2019) *ACS Sustainable Chemistry Engineering*, 7, 5300-5308.
- [35] Pavón, S., Fortuny, A., Collb, M., Sastre, A. (2019) *Rare earths separation from fluorescent lamp wastes using ionic liquids as extractant agents*. Universitat Politècnica de Catalunya.
- [36] Deshmane, V., Islam, S., Bhave, R. (2020) *Environmental Science & Technology*, 54 (1), 550-558.
- [37] Liu, C., Yan, O., Zhang, X., Lei, L., Xiao, C. (2020) *Environmental Science & Technology*, 54, 10370-10379.
- [38] Arrachart, G., Couturier, J., Dourdain, S., Levard, C., Pellet, S. (2021) *Processes*, 9, 1202-1231.
- [39] Alonso, E., Sherman, A., Wallington, T., Everson, M., Field, F., Roth, R., Kirchain, R. (2012) *Environmental Science & Technology*, 46, 3406-3414.
- [40] Binnemans, K., Jones, P., Blanpain, B., Van Gerven, T., Yang, Y., Walton, A., Buchert, M. (2013) *Journal of Cleaner Production*, 51, 1-22.
- [41] Zhang, K., Wu, Y., Wang, W., Li, B., Zhang, Y., Zuo, T. (2015) *Resources, Conservation and Recycling*, 104, 276-290.
- [42] Cao, Z., Hu, Y., Ni, S., Liu, S., Su, X., Sun, X. (2021) *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 60, 13338-13347.
- [43] Balaram, V. (2019) *Geoscience Frontiers*, 10, 1285-1303.
- [44] Davris, P., Balomenos, E., Pantias, D., Paspaliaris, I. (2016) *Hydrometallurgy*, 164, 125-135.
- [45] Liu, Y., Chen, J., Li, D. (2012) *Separation Science and Technology*, 47, 223-232.
- [46] Regueiro, M. (2013) *Minerales en la vida cotidiana*. Colección Planeta Tierra.
- [47] Algora, M. (2021) *Economía Industrial*, 420, 47-58.
- [48] United States Geological Survey (USGS) (2022) *Mineral commodity summaries*. U.S. Geological Survey.
- [49] Álvarez, C., Trujillo, J. (2020) *Revista científica General José María Córdova*, 18 (30), 335-355.

- [50] Baba, Y., Kubota, F., Kamiya, N., Goto, M. (2010) *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 44, 679-685.
- [51] Riaño, S., Binnemans, K. (2015) *Green Chemistry*, 17, 2931-2942.
- [52] Schaeffer, N., Passos, H., Billard, I., Papaiconomou, N. Coutinho, J. (2018) *Science and Technology*, 48, 859-922.
- [53] Ortega, F., Ruíz, J., Centeno, E. (1995) *Geology*, 23 (12), 1127-1130.
- [54] Anaya, R. (2017) México se suma a la fiebre de las tierras raras, Periódico Siempre!, consultado en línea el 6 de Marzo del 2022 en: <http://www.siempre.mx/2017/07/mexico-se-suma-a-la-fiebre-de-las-tierras-raras/>
- [55] Dirección General de Comunicación Social (DGCS) (2017) Participa la UNAM en proyecto de sustentabilidad energética a partir de tierras raras, Boletín UNAM, consultado en línea el 6 de Marzo del 2022 en: https://www.dgcs.unam.mx/boletin/bdboletin/2017_389.html
- [56] Hirayama, N. (2011) *Solvent Extraction Research and Development, Japan*, 18, 1-14.
- [57] Billard, I. (2013) *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, 43, 213-273, Elsevier.
- [58] Zhou, H., Wang, Y., Guo, X., Dong, Y., Su, X., Sun, X. (2018) *Journal of Molecular Liquids*, 254, 414-420.
- [59] Mikeli, E., Balomenos, E., Panias, D. (2021) *Molecules*, 26, 818-829.
- [60] Kirchner, B. (ed.) (2009) *Ionic liquids*. Springer.
- [61] Wasserscheid, P., Welton, T. (Eds.) (2002) *Ionic Liquids Synthesis*. WILEY-VCH.
- [62] McFarlane, D., Seddon, K. (2007) *Australian Journal of Chemistry*, 60, 3-5.
- [63] Ozokwelu, D., Zhang, S., Okafor, O., Cheng, W., Litombe, N. (2017) *Novel Catalytic and Separation Processes Based on Ionic Liquids*. El Sevier.
- [64] Ho, T., Zhang, C., Hantao, L., Anderson, J. (2014) *Analytical Chemistry*, 86 (1), 262-285.
- [65] Park, J., Jung, Y., Kusumah, P., Lee, J., Kwon, K., Kyoung, C. (2014) *International Journal of Molecular Sciences*, 15, 15320-15343.
- [66] Earle, M., Esperanca, J., Gilea, M., Lopes, J., Rebelo, L., Magee, J., Seddon, K., Widegren, J. (2006) *Nature*, 439, 831-834.
- [67] Regel, M., Wisniewski, M. (2011) *Applications of Ionic Liquids in Science and Technology*, 375-398.
- [68] Tereshatov, E., Boltoeva, M., Mazan, V., Volia, M., Folden, C. (2016) *Journal of Physical Chemistry*, 120 (9), 2311-2322.
- [69] Bystrzanowska, M., Pena, F., Marcinkowski, Ł., Tobiszewski, M. (2019) *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 174, 455-458.
- [70] Binnemans, K. (2007) *Chemical Reviews*, 107, 2592-2614.
- [71] Walden, P. (1914) *Bulletin of the Russian Academy of Sciences*, 1800, 405-422.
- [72] Wilkes, J., Levisky, J., Wilson, R., Hussey, C. (1982) *Inorganic Chemistry*, 21, 1263-1264.
- [73] Welton, T. (1999) *Chemical Reviews*, 99, 2071-2084.
- [74] MacFarlane, D., Kar, M., Pringle, J. (2017) *Fundamentals of Ionic Liquids. From Chemistry to Applications*. Wiley-VCH.

- [75] Castillo, F. (2015) *Conciencia Tecnológica*, 49, 52-56.
- [76] Khachatryan, A., Shamsutdinova, Z., Rakipov, I., Varfolomeev, M., Solomonov, B., Verevki, S. (2018) *Journal of Molecular Liquids*, 271, 815-819.
- [77] Yue, C., Fang, D., Liu, L., Yi, T. (2011) *Journal of Molecular Liquids*, 163, 99-121.
- [78] Davis, J., Forrester, K., Merrigan, T. (1998) *Tetrahedron Letters*, 39 (49), 8955-8958.
- [79] Sawant, A., Raut, D., Darvatkar, N., Salunkhe, M. (2011) *Green Chemistry Letters and Reviews*, 4 (1), 41-54.
- [80] Greaves, T., Drummond, C. (2008) *Chemical Reviews*, 108, 206-237.
- [81] Patsos, N., Lewis, K., Picchioni, F., Kobrak, M. (2019) *Molecules*, 24(5), 894-904.
- [82] Watanabe, H., Arai, N., Kameda, Y., Buchner, R., Umebayashi, Y. (2020) *Journal of Physical Chemistry*, 124, 11157-11164.
- [83] Doi, H., Song, X., Minofar, B., Kanzaki, R., Takamuku, T., Umebayashi, Y. (2013) *Chemistry: A European Journal*, 19, 11522-11526.
- [84] Franco, A., Palou, E., Ramírez, N., López, A. (2014) *Temas selectos de ingeniería y alimentos*, 8, 15-26.
- [85] Anastas, P. (Edt) (2010) *Green Solvents: Ionic Liquids (Handbook of Green Chemistry 1st ed)*. Willey-VCH.
- [86] Smiglak, M., Pringle, J., Lu, X., Han, L., Zhang, S., Gao, H., MacFarlane, D., Rogers, R. (2014) *Chemical Communications*, 50, 9228-9250.
- [87] Howlett, P., Zhang, S., MacFarlane, D., Forsyth, M. (2007) *Australian Journal of Chemistry*, 60 (1), 43-46.
- [88] Zhang, Q., Zhang, S., Deng, Y. (2011) *Green Chemistry*, 13, 2619-2637.
- [89] MacFarlane, J., Ridenour, W., Luo, H., Hunt, R., DePaoli, D., Ren, R. (2005) *Separation Science and Technology*, 40 (6), 1245-1265.
- [90] Martín-Calero, A., Pino, V., Afonso, A. (2011) *Trends in Analytical Chemistry*, 30 (10), 1598-1619.
- [91] Egorova, K., Gordeev, E., Ananiko, V. (2017) *Chemical Reviews*, 117, 7132-7189.
- [92] Fujita, K., Forsyth, M., MacFarlane, D., Reid, R., Elliott, G. (2006) *Biotechnology and Bioengineering*, 94 (6), 1209-1213.
- [93] Hawkins, C. (2012) *Fundamental and Applied Studies of Metal Ion Extraction by Crown Ethers into Imidazolium Based Room Temperature Ionic Liquids. Theses and Dissertations*. University of Wisconsin.
- [94] Abdolmohammad-Zadeh, H., Sadeghi, G. (2010) *Talanta*, 81, 778-785.
- [95] Fu, X., Dai, S., Zhang, Y. (2006) *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 34 (5), 98-60.
- [96] Coulson, J., Richardson, J. (2003) *Ingeniería química, Operaciones básicas (3era ed.)* Reverté.
- [97] Guarnizo, A., Martínez, P. (2009) *Experimentos de química orgánica con enfoque en ciencias de la vida*. Elizcom.
- [98] Foltova, S., Hoogerstraete, T., Banerjee, D., Binnemans, K. (2019) *Separation and Purification Technology*, 210, 209-218.
- [99] Shah, K., Gupta, K., Sengupta, B. (2017) *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5, 5260-5269.

- [100] Jorjani, E., Shahbazi, M. (2016) *Arabian Journal of Chemistry*, 9, S1532-S1539.
- [101] Konishi, Y., Asai, S., Murai, T. (1993) *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 32, 937-942.
- [102] Nakashima, K., Kubota, F., Maruyama, T., Goto, M. (2003) *Analytical Sciences*, 19, 1097-1098.
- [103] Mikeli, E., Balomenos, E., Panias, D. (2021) *Molecules*, 26, 818-829.
- [104] Song, S. J., Le, M. N., Lee, M. S. (2020) *Processes*, 8, 1347-1361.
- [105] Konishi, Y., Noda, Y., Asai, S. (1998) *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 37, 2093-2098.
- [106] Hoogerstraete, T., Wellens, S., Verachtert, K., Binnemans, K. (2013) *Green Chemistry*, 15, 919-927.
- [107] Janssen, C., Sánchez, A., Witkamp, G., Kobrak, M. (2013) *ChemPhysChem*, 14, 3806-3813.
- [108] Janssen, C., Macías, N., Aguilar, M., Kobrak, M. (2015) *International Reviews in Physical Chemistry*, 34 (4), 591-622.
- [109] Jensen, M., Dzielawa, J., Rickert, P., Dietz, M. (2002) *Journal of the American Chemical Society*, 124, 10664-10665.
- [110] Dietz, M., Dzielawa, J. (2001) *Chemical Communications*, 2124-2125.
- [111] Janssen, C. (2020) *Journal of Molecular Liquids*, 304, 112738-112744.
- [112] Domanska, U., Rękawek, A. (2009) *Journal of Solution Chemistry*, 38, 739-751.
- [113] Dietz, M., Dzielawa, J., Laszak, I., Young, B., Jensen, M. (2003) *Green Chemistry*, 5, 682-685.
- [114] Maria, L., Cruz, A., Carretas, J., Monteiro, B., Galinha, C., Gomes, S., Araújo, M., Paiva, I., Marçalo, J., Leal, J. (2020) *Separation and Purification Technology*, 237, 116354-116361.
- [115] Quílez, J. (1995) *Revista Mexicana de Física*, 41 (4), 586-598.
- [116] Le Châtelier, H. (1884) *Comptes Rendus Académie de Sciences*, 99, 786-789.
- [117] Van't Hoff, J. (1888) *Etudes de Dynamique Chimique*. Ámsterdam.
- [118] Janssen, C., Sánchez, A., Kobrak, M. (2014) *ChemPhysChem*, 15, 3536-3543.
- [119] Oyola, Y., Vukovic, S., Dai, S. (2016) *Dalton Transactions*, 45 (20), 8532-8540.
- [120] Katsuta, S., Yoshimoto, Y., Okai, M., Takeda, Y., Bessho, K. (2011) *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50, 12735-12740.
- [121] Keshapolla, D., Srinivasarao, K., Gardas, R. L. (2019) *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 133, 170-180.
- [122] Ramjhan, Z., Lokhat, D., Alshammari, M. B., Joy, M. N., Ahmad, A. (2021) *Journal of Molecular Liquids*, 342, 117534-117544.
- [123] Janssen, C., Macías, N., Aguilar, M., Kobrak, M. (2016) *Separation and Purification Technology*, 168, 275-283.
- [124] Petroski, R. J., McCormick, S. P. (Ed) (1992) *Secondary-Metabolite Biosynthesis and Metabolism*. United States Department of Agriculture.
- [125] Fernandez, X., Lizzani-Cuvelier, L., Loiseau, A. M., Périchet, C., Delbecque, C. (2003) *Flavour and Fragrance Journal*, 18, 328-333.

- [126] Sharif, A., Nawaz, H., Rehman, R., Mushtaq, A., Rashid, U. (2016) *International Journal of Chemical and Biochemical Sciences*, 10, 106-110.
- [127] Sengpracha, W., Agustin, M. B., Phutdhawong, W. A. (2012) *Chemical Science Transactions*, 1 (3), 612–617.
- [128] Lemarié, F., Beauchamp, E., Legrand, P., Rioux, V. (2016) *Biochimie*, 120, 40–48.
- [129] Rodríguez Leyes, E. A., González Canavaciolo, V. L., Marrero Delange, D., Adames Fajardo, Y., Vicente Murillo, R. (2010) *Revista Cubana de Plantas Medicinales*, 15 (2), 42-50.
- [130] (s.a.) (1987) *Journal of the American College of Toxicology*, 6, 321-401.
- [131] Kobrak, M. N., Yager, K. G. (2018) *Physical Chemistry Chemical Physics*, 20, 18639–18646.
- [132] Al Kaisy, G. M. J., Abdul Mutalib, M. I., Rao, T. V. (2017) *Journal of Molecular Liquids*, 242, 349–356.
- [133] Riaño, S., Petranikova, M., Onghena, B., Hoogerstraete, T. V., Banerjee, D., Foreman, M. R., Ekberg, C., Binnemans, K. (2017) *RSC Advances*, 7, 32100-32114.
- [134] Meng, W., Cong, Z., Fu Shen, Z. (2016) *Waste Management*, 51, 239–244.
- [135] Parr, R.G., Pearson, R. G. (1983) *Journal of the American Chemical Society*, 105 (26), 7512-7516.
- [136] Liu, T., Chen, J. (2021) *Separation and Purification Technology*, 276, 119263-119285.
- [137] Atomistic Simulation Group in the Materials Department of Imperial College, *Database of Ionic Radii*. Recuperado el 5 de Septiembre del 2022 de: <http://abulafia.mt.ic.ac.uk/shannon/ptable.php>