



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

COMPARACIÓN ENERGÉTICA DE SISTEMAS DE EXTRACCIÓN LÍQUIDO-LÍQUIDO CON  
MEZCLA MECÁNICA Y MEZCLA MEDIANTE TEMPERATURA DE SOLUCIÓN CRÍTICA

**TESIS**  
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
MAESTRO EN INGENIERÍA

PRESENTA:  
**I.Q. IVÁN PÉREZ SOLARES**

TUTOR PRINCIPAL:  
CAMIEL HERMAN CORNELIS JANSSEN  
FACULTAD DE QUÍMICA

CIUDAD DE MÉXICO, AGOSTO 2023



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**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. Humberto Hinojosa Gómez  
1 er. Vocal: Dr. Camiel Herman Cornelis Janssen  
2 do. Vocal: Dr. Alberto Rosas Aburto  
3 er. Vocal: Dra. Larissa Alexandrova

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

**TUTOR DE TESIS:**

DR. CAMIEL H. C. JANSSEN

-----  
**FIRMA**

**SUSTENTANTE:**

I.Q. IVÁN PÉREZ SOLARES

-----  
**FIRMA**

## Agradecimientos.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, al Posgrado de Ingeniería, a la Facultad de Química y a los profesores e investigadores que laboran en la UNAM, por guiarme y apoyarme en mi formación académica, otorgándome los recursos y los conocimientos necesarios para ello.

A mi asesor el Dr. Camiel H.C. Janssen, por su apoyo y la guía que me brindo durante la elaboración de este trabajo de tesis.

A los miembros del H. Jurado conformado por el Dr. Miquel Gimeno Seco, el Dr. Humberto Hinojosa Gómez, el Dr. Camiel Herman Cornelis Janssen, el Dr. Alberto Rosas Aburto y la Dra. Larissa Alexandrova por su apoyo, sus comentarios y observaciones en la revisión de este trabajo.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT, México) por la beca recibida para realizar mis estudios de maestría (CVU 1102443).

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.

Al programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT IN108523) de la Dirección General de Asuntos del Personal Académico por el apoyo financiero.

# Contenido

Índice de tablas.....	IV
Índice de figuras.....	VII
Índice de gráficas.....	XI
Resumen.....	1
1.- Antecedentes.....	3
1.1.- Disolventes convencionales.....	3
1.1.1.- Categorías y tipos de disolventes.....	3
1.1.2.- Disolventes para extracciones líquido-líquido.....	5
1.1.3.- Desventajas de los disolventes convencionales.....	7
1.2.- Líquidos iónicos (ILs).....	8
1.2.1.- Propiedades de importancia de los líquidos iónicos.....	9
1.2.2.- Clasificación de los líquidos iónicos.....	14
1.3.- Miscibilidad de los líquidos.....	18
1.3.1.- Temperatura de solución crítica (CST).....	19
1.3.2.- La termodinámica de la miscibilidad parcial.....	22
1.4.- Líquidos iónicos con temperatura de solución crítica.....	23
2.- Marco teórico.....	27
2.1.- Extracciones líquido-líquido por comportamiento termomórfico.....	27
2.1.1.- Extracciones con líquidos iónicos con comportamiento termomórfico.....	27
2.1.2.- Recuperación energética.....	30
2.2.- Extracciones líquido-líquido en tanques de mezclado.....	42
2.2.1.- Agitación y mezclado.....	42
2.2.2.- Composición de los tanques de mezclado.....	43
2.2.3.- Cálculo de propiedades para tanques de mezclado.....	49

2.2.4.- Consumo de potencia. ....	50
2.2.5.- Velocidad de mezclado. ....	55
2.2.6.- Emulsiones. ....	56
2.2.7.- Transferencia de masa. ....	65
3.- Hipótesis y Objetivos.....	79
3.1.- Hipótesis.....	79
3.2.- Objetivos.....	79
3.2.1.- Objetivo general. ....	79
3.2.2.- Objetivos particulares.....	79
4.- Metodología. ....	81
4.1.- Sistemas de mezclado por agitación mecánica.....	81
4.1.1.- Recopilación de datos de los sistemas. ....	81
4.1.2.- Cálculo de potencia de mezclado. ....	81
4.1.3.- Cálculo de tiempo de mezclado. ....	84
4.1.4.- Cálculo de costo económico del mezclado mecánico. ....	85
4.1.5.- Cálculo de consumo energético de mezclado mecánico. ....	85
4.2.- Sistemas de mezclado por variación de temperatura. ....	85
4.2.1.- Recopilación de datos de los sistemas. ....	85
4.2.2.- Cálculo de consumo energético de mezclado termomórfico.....	86
4.2.3.- Cálculo de costo económico del mezclado termomórfico. ....	87
5.- Resultados y discusión.....	88
5.1.- Sistemas de mezclado por agitación mecánica.....	88
5.1.1.- Sistemas seleccionados.....	88
5.1.2.- Consumo energético. ....	89
5.2.- Sistemas de mezclado térmico.....	109

5.2.1.- Sistemas de mezclado térmico seleccionados.....	109
5.2.2.- Consumo energético: .....	111
5.3.- Comparación energética entre métodos de mezclado.....	119
5.3.1.- Sistemas de mezcla mecánica.....	119
5.3.2.- Sistemas de mezcla termomórfica. ....	120
5.3.3.- Comparación energética. ....	120
5.3.4.- Comparación económica. ....	122
6.- Conclusiones.....	126
7.- Referencias bibliográficas. ....	129

## Índice de tablas.

<b>Tabla 1.</b> Algunos tipos de disolventes y su clasificación.....	3
<b>Tabla 2.</b> Solubilidad en porcentaje masa de algunos disolventes orgánicos en agua a 25°C.....	6
<b>Tabla 3 .</b> Algunos sistemas de líquidos iónicos con temperatura de solución crítica con distintos disolventes.....	25
<b>Tabla 4.</b> Comportamiento de distintos líquidos iónicos del catión tetrabutilfosfonio ([P <sub>4,4,4,4</sub> ] <sup>+</sup> ) con agua.....	25
<b>Tabla 5.</b> Tipos de colectores solares.....	41
<b>Tabla 6.</b> Símbolos y significado de los parámetros de diseño de un tanque de agitación y mezclado.....	45
<b>Tabla 7.</b> Determinar la dominancia de la resistencia a la transferencia de masa en las fases del sistema dependiendo de la relación de difusividades del soluto en las fases dispersa y continua (R <sub>D</sub> ) y el coeficiente de partición del sistema (m).....	72
<b>Tabla 8.</b> Líquidos iónicos utilizados para el cálculo de sistemas de extracción de mezcla mecánica.....	89
<b>Tabla 9.</b> Sistemas de extracción mecánica, con sus parámetros de operación y propiedades fisicoquímicas.....	90
<b>Tabla 10.</b> Propiedades fisicoquímicas de las sustancias y propiedades de las mezclas de cada sistema de mezclado mecánicamente.....	94
<b>Tabla 11.</b> Propiedades de las mezclas de cada sistema de mezclado mecánicamente, número de Reynolds, número de potencia y potencia mínima para una turbina Rushton de seis palas.....	95
<b>Tabla 12.</b> Extractantes, coeficientes de difusión y partición de distintos iones metálicos de los sistemas de extracción líquido-líquido.....	103

<b>Tabla 13.</b> Diámetros de gota de estado estacionario ( $d_{32}^*$ ) de las fases dispersas, relaciones área-volumen, coeficientes de transferencia de masa parciales y globales y tiempos mínimos de contacto para la transferencia de masa de cada sistema de extracción.....	104
<b>Tabla 14.</b> Diámetros de gota de estado estacionario ( $d_{32}^*$ ) de las fases dispersas y el tiempo requerido para obtenerlo en los procesos de mezclado de cada sistema de extracción.....	105
<b>Tabla 15.</b> Tiempos de operación y diámetros medios de gota de Sauter finales para cada sistema de extracción de mezcla mecánica.....	107
<b>Tabla 16.</b> Sistema de extracción de mezcla mecánica y sus energías requeridas para el proceso de extracción hasta un 99%.....	108
<b>Tabla 17.</b> Líquidos iónicos utilizados para el cálculo de sistemas de extracción de mezcla térmica.....	110
<b>Tabla 18.</b> Mezclas de sistemas de extracción térmica propuestos.....	110
<b>Tabla 19.</b> Algunos iones metálicos extraídos con los líquidos iónicos seleccionados para los sistemas de mezcla termomórfica.....	111
<b>Tabla 20.</b> Costo energético del calentamiento y enfriamiento de las sustancias que conforman las mezclas termomórficas para las distintas etapas.....	113
<b>Tabla 21.</b> Calores específicos del agua y los líquidos iónicos puros en distintas unidades.....	114
<b>Tabla 22.</b> Costo energético de 50 ciclos de extracción para los sistemas de mezclado termomórficos.....	114
<b>Tabla 23.</b> Datos de equipos de calentamiento y enfriamiento para el sistema de [Hbet] <sup>+</sup> [NTF <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> / Agua para un tanque de 5m <sup>3</sup> .....	116
<b>Tabla 24.</b> Datos de equipos de calentamiento y enfriamiento para el sistema de [C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> IM] <sup>+</sup> [BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> / Agua para un tanque de 5m <sup>3</sup> .....	117

<b>Tabla 25.</b> Datos de equipos de calentamiento y enfriamiento para el sistema de [C <sub>8</sub> C <sub>1</sub> IM] <sup>+</sup> [BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> / Agua para un tanque de 5m <sup>3</sup> .....	117
<b>Tabla 26.</b> Datos de equipos de calentamiento y enfriamiento para el sistema de [Choline] <sup>+</sup> [NTF <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> / Agua para un tanque de 5m <sup>3</sup> .....	118
<b>Tabla 27.</b> Comparación del costo energético de 50 ciclos de extracción para los sistemas de mezclado termomórficos sin y con intercambiadores de calor.....	119
<b>Tabla 28.</b> Costo energético de 50 ciclos de extracción para los sistemas de mezcla mecánica considerando un tanque de 5 m <sup>3</sup> .....	120
<b>Tabla 29.</b> Costo energético de 50 ciclos de mezclado para los sistemas de mezcla termomórfica considerando un tanque de 5 m <sup>3</sup> .....	120
<b>Tabla 30.</b> Comparación de la energía requerida para el calentamiento de los sistemas termomórficos respecto a los sistemas de mezcla mecánica considerando un tanque de 5 m <sup>3</sup> .....	121
<b>Tabla 31.</b> Costos de energía eléctrica requerida para 50 ciclos de extracción de mezclado y extracción con los sistemas de mezcla mecánica considerando un tanque de 5 m <sup>3</sup> .....	122
<b>Tabla 32.</b> Costos de energía térmica requerida para 50 ciclos de extracción de mezclado con los sistemas de mezcla termomórfica con intercambiadores de calor considerando un tanque de 5 m <sup>3</sup> .....	123
<b>Tabla 33.</b> Comparación de los costos para los procesos de mezclado de los sistemas termomórficos respecto a los sistemas de mezcla mecánica considerando un tanque de 5 m <sup>3</sup> .....	123
<b>Tabla 34.</b> Comparación de los costos para los procesos de mezclado de los sistemas termomórficos empleando energía solar, respecto a los sistemas de mezcla mecánica considerando un tanque de 5 m <sup>3</sup> .....	125

## Índice de figuras.

<b>Figura 1.</b> Moléculas polares de agua y etanol, indicando los momentos dipolares con flechas.....	4
<b>Figura 2.</b> Molécula apolar de benceno, sin momento dipolar.....	4
<b>Figura 3.</b> Extractantes empleados en extracciones líquido-líquido para diversos metales con disolventes convencionales.....	7
<b>Figura 4.</b> Algunos aniones usualmente utilizados para la síntesis de líquidos iónicos.....	9
<b>Figura 5.</b> Algunos cationes usualmente utilizados para la síntesis de líquidos iónicos.....	9
<b>Figura 6.</b> Estructura y densidad a 293.15 K de los líquidos iónicos bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-aquil-3-metilimidazolio ( $[C_nC_1IM]^+ [Ntf_2]^-$ ) (n=2,4,6,8,10).....	10
<b>Figura 7.</b> Rutas de síntesis para la obtención de líquidos iónicos apróticos.....	15
<b>Figura 8.</b> Rutas de síntesis para la obtención de líquidos iónicos próticos.....	15
<b>Figura 9.</b> Líquido iónico de tarea específica sulfonato de fosfonio.....	16
<b>Figura 10.</b> Estructura molecular de los extractantes 18-etercorona-6 (a) y dicitclohexil-18-etercorona-6 (b).....	16
<b>Figura 11.</b> Cationes de líquidos iónicos funcionalizados con estructuras de la familia de los éter-corona.....	17
<b>Figura 12.</b> Estructura química del líquido iónico de tarea específica bis(trifluorometilsulfonil)imida de betania ( $[Hbet]^+ [NTf_2]^-$ ).....	18
<b>Figura 13.</b> Diagrama de solubilidad mutua de un sistema de agua con anilina.....	20
<b>Figura 14.</b> Diagramas de solubilidad mutua de sistemas con distintos tipos de temperatura de solución crítica.....	21

<b>Figura 15.</b> Comportamiento termomórfico esperado de una mezcla de IL con agua o disolventes próticos en función del anión que compone al líquido iónico.....	26
<b>Figura 16.</b> Procedimiento de extracción mediante mezclado termomórfico de la proteína citocromo c con el líquido iónico $[P_{4,4,4,4}]^+ [Tf-Leu]^-$ con LCST de 22°C.....	28
<b>Figura 17.</b> Líquido iónico a base de fosfonio con comportamiento LCST con agua: tributil-{2-[2-(2-metoxietoxi)etoxi]etil}fosfonio ( $[P_{4,4,4,E3}]^+ [DEHP]^-$ ).....	28
<b>Figura 18.</b> Iones de los líquidos iónicos del anión bis(trifluorometilsulfonil)imida ( $[NTf_2]^-$ ) con los cationes colina ( $[Choline]^+$ ) y 1-carboximetil-3-metilimidazolio ( $[HOOCIM]^+$ ).....	29
<b>Figura 19.</b> Tipos de intercambiadores tubulares.....	32
<b>Figura 20.</b> Intercambiador de placas.....	33
<b>Figura 21.</b> Tubo con aletas.....	33
<b>Figura 22.</b> a) Configuración contracorriente y b) paralelo en un intercambiador de doble tubo.....	34
<b>Figura 23.</b> Configuración de flujo cruzado.....	34
<b>Figura 24.</b> Combinación de configuraciones de flujo en intercambiadores de coraza y tubos con más de un paso.....	35
<b>Figura 25.</b> Irradiación solar directa normal en México.....	40
<b>Figura 26.</b> Esquema ilustrativo de la dispersión líquido-líquido en un sistema de dos líquidos inmiscibles para un proceso de extracción de iones metálicos ( $M^+$ ).....	42
<b>Figura 27.</b> Diagrama básico de un tanque con agitador y deflectores.....	43
<b>Figura 28.</b> Direcciones del flujo tomando como referencia el extremo de una de las paletas del agitador.....	44
<b>Figura 29.</b> Formación de vórtices en un tanque de agitación sin deflectores debido al flujo en dirección tangencial.....	44

<b>Figura 30.</b> Dimensiones consideradas para el diseño de un tanque de agitación y mezclado.....	45
<b>Figura 31.</b> Patrones de flujo en tanques agitados, a) axial y b) radial.....	46
<b>Figura 32.</b> Algunos tipos de agitadores, los rangos de viscosidad del líquido correspondientes y el tipo de patrón de flujo que generan principalmente.....	48
<b>Figura 33.</b> Curvas de potencia de sistemas de mezclado por agitación para distintos agitadores.....	54
<b>Figura 34.</b> Tipo de emulsiones dependiendo de la naturaleza de las fases continua y dispersas.....	57
<b>Figura 35.</b> Deformación y ruptura de las estructuras generadas en el proceso de formación de las gotas de la fase dispersa en una emulsión por agitación.....	58
<b>Figura 36.</b> Tipo de emulsiones dependiendo de la distribución del tamaño de sus gotas.....	60
<b>Figura 37.</b> Tabla e histograma de la distribución de tamaño de gota de una emulsión polidispersa.....	61
<b>Figura 38.</b> Ejemplo ilustrativo de la interpretación del diámetro $d_{20}$ .....	63
<b>Figura 39.</b> Diagrama de proceso de difusión de una molécula de la sustancia A a través de las moléculas de la sustancia B.....	66
<b>Figura 40.</b> Comparación de mezclado entre agua y salmuera, con un sistema en reposo con transferencia de masa por difusión molecular y un sistema con agitación.....	67
<b>Figura 41.</b> Perfiles de concentración en las cercanías de la interfase formada entre dos fluidos.....	73
<b>Figura 42.</b> Curva de equilibrio interfacial de transferencia de masa entre dos fluidos.....	74

<b>Figura 43.</b> Curva de equilibrio de transferencia de masa entre dos fluidos con las pendientes $m'$ y $m''$ .....	75
<b>Figura 44.</b> Proporciones geométricas seleccionadas de los tanques de mezclado y sus agitadores.....	83
<b>Figura 45.</b> Proceso de mezclado termomórfico.....	87
<b>Figura 46.</b> Proceso de calentamiento de mezclas termomórficas de líquidos iónicos con agua.....	112
<b>Figura 47.</b> Proceso de calentamiento y extracción con sistemas de mezclado termomórfico considerando corrientes de entrada y salida de solución cargada de iones metálicos.....	113
<b>Figura 48.</b> Diagrama lineal de proceso para mezclado termomórfico integrando intercambiadores de calor.....	115
<b>Figura 49.</b> Perfiles de temperatura de los intercambiadores del sistema de $[\text{Hbet}]^+$ $[\text{NTF}_2]^-$ / Agua a contracorriente .....	116
<b>Figura 50.</b> Perfiles de temperatura de los intercambiadores del sistema de $[\text{C}_6\text{C}_1\text{IM}]^+$ $[\text{BF}_4]^-$ / Agua a contracorriente .....	117
<b>Figura 51.</b> Perfiles de temperatura de los intercambiadores del sistema de $[\text{C}_8\text{C}_1\text{IM}]^+$ $[\text{BF}_4]^-$ / Agua a contracorriente .....	118
<b>Figura 52.</b> Perfiles de temperatura de los intercambiadores del sistema de $[\text{Choline}]^+$ $[\text{NTF}_2]^-$ / Agua a contracorriente .....	118

## Índice de gráficas.

<b>Gráfica 1.</b> Viscosidad (a 298.15 K) en función de la longitud de la cadena alquílica de los líquidos iónicos con el catión 1-aquil-3-metilimidazolio ( $[C_nC_1IM]^+$ n=2,4,6,8) con distintos aniones.....	11
<b>Gráfica 2.</b> Tensión interfacial de los líquidos iónicos bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-aquil-3-metilimidazolio ( $[C_nC_1IM]^+ [Ntf_2]^-$ ) (n=1,2,4,6,8,10) en función de la temperatura.....	12
<b>Gráfica 3.</b> Solubilidad en agua (a 295.15 K) en función de la longitud de la cadena alquílica de los cationes de los líquidos iónicos 1-aquil-3-metilimidazolio ( $[C_nC_1IM]^+$ n=2,4,6,8) con distintos aniones.....	13
<b>Gráfica 4.</b> Calor específico a presión constante de los líquidos iónicos bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-aquil-3-metilimidazolio ( $[C_nC_1IM]^+ [NTf_2]^-$ ) (n=2,4,6,8) en función de la temperatura.....	14
<b>Gráfica 5.</b> Proporción de sistemas termomórficos de líquidos iónicos con distintos tipos de disolventes reportados en la literatura.....	24
<b>Gráfica 6.</b> Consumo energético en petajoules por sector en México en el año 2018.....	38
<b>Gráfica 7.</b> Consumo energético en petajoules del sector industrial en México por tipo de fuente de energía en el año 2018.....	38
<b>Gráfica 8.</b> Consumo energético en petajoules del sector industrial en México entre los años 2000 y 2020.....	39
<b>Gráfica 9.</b> Viscosidades de mezclas de líquidos iónicos con base en el anión $[BF_4]^-$ en función de la fracción volumen del IL.....	91
<b>Gráfica 10.</b> Viscosidad de la mezcla de tetrafluoroborato de 1-etil-3-metilimidazolio con agua en función de la fracción volumen del líquido iónico a 20°C y su predicción con los modelos de viscosidad de Vermeulen, Pal-Rhodes ( $KoKf=0.01$ , $v=-596$ ) y Pal-Rhodes modificado ( $KoKf=0.13$ , $v=-15$ , $c=11$ ).....	92

<b>Gráfica 11.</b> Viscosidad de la mezcla de tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio con agua en función de la fracción volumen del líquido iónico a 25°C y su predicción con los modelos de viscosidad de Vermeulen, Pal-Rhodes ( $KoKf=0.02$ , $v=-260$ ) y Pal-Rhodes modificado ( $KoKf=0.96$ , $v=-3.46$ , $c=14.38$ ).....	92
<b>Gráfica 12.</b> Viscosidad de la mezcla de tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilpiridinio con agua en función de la fracción volumen del líquido iónico a 25°C y su predicción con los modelos de viscosidad de Vermeulen, Pal-Rhodes ( $KoKf=0.02$ , $v=-260$ ) y Pal-Rhodes modificado ( $KoKf=0.96$ , $v=-3.46$ , $c=14.38$ ).....	93
<b>Gráfica 13.</b> Viscosidad de la mezcla de hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio con agua en función de la fracción volumen del líquido iónico a 25°C y su predicción con los modelos de viscosidad de Vermeulen, Pal-Rhodes ( $KoKf=0.04$ , $v=-143$ ) y Pal-Rhodes modificado ( $KoKf=0.90$ , $v=-4.37$ , $c=14.24$ ).....	93
<b>Gráfica 14.</b> Viscosidad de la mezcla de líquidos iónicos del catión trihexil(tetradecil)fosfonio con los aniones cloruro y dicianoamida con agua en función de la fracción volumen del líquido iónico a 25°C y su predicción con los modelos de viscosidad de Vermeulen, Pal-Rhodes ( $KoKf=0.02$ , $v=-383.17$ ) y Pal-Rhodes modificado ( $KoKf=0.69$ , $v=-6.10$ , $c=5.5$ ).....	94
<b>Gráfica 15.</b> Efecto de parámetros de diseño y propiedades fisicoquímicas sobre la velocidad mínima de agitación.....	96
<b>Gráfica 16.</b> Efecto de la velocidad de rotación del agitador sobre la velocidad la potencia de mezclado.....	97
<b>Gráfica 17.</b> Efecto de parámetros de diseño y propiedades fisicoquímicas sobre la potencia mínima de mezclado.....	98
<b>Gráfica 18.</b> Comparación de los distintos factores de propiedades fisicoquímicas de cada sistema de líquidos iónicos con fases acuosas con los del sistema de keroseno.....	100

**Gráfica 19.** Comparación de la diferencia absoluta entre las densidades puras de las sustancias de la mezcla ( $\Delta\rho$ ) y la potencia de mezclado en cada uno de los sistemas de mezclado.....101

**Gráfica 20.** Tiempo de operación para cada sistema de extracción de mezcla mecánica.....106

## Resumen.

La extracción líquido-líquido mediante disolventes es una operación ampliamente utilizada en diferentes procesos. Estos procesos contemplan por ejemplo la producción de fármacos, separación de hidrocarburos, remoción de pesticidas y extracción de metales. Esta técnica se ha mejorado para ser cada vez más eficiente, rápida y segura. Este mejoramiento ha impulsado el desarrollo de nuevos disolventes, extractantes y equipos de procesamiento.

Los líquidos iónicos (ILs) son un novedoso tipo de disolventes considerados sales líquidas, los cuales cuentan con características particulares. Al contrario de los disolventes orgánicos actualmente utilizados en extracciones líquido-líquido, los ILs tienen una baja volatilidad y flamabilidad. Sin embargo, los ILs generalmente tienen viscosidades altas, lo que puede afectar significativamente la demanda energética de los procesos de extracción a escala industrial.

Los procesos de extracción líquido-líquido convencionalmente se llevan a cabo mediante la agitación mecánica de dos fases. Sin embargo, el mezclado por agitación mecánica puede ser reemplazado por un mezclado térmico. En los últimos años se ha encontrado que un número considerable de líquidos iónicos presentan la capacidad de mezclarse con distintos disolventes mediante calentamiento o enfriamiento, formando sistemas monofásicos a ciertas temperaturas. Estas temperaturas son llamadas temperaturas de solución crítica.

En este trabajo se han llevado a cabo la evaluación y comparación de los costos energéticos asociados para el mezclado de dos fases por agitación mecánica y por variación de la temperatura.

Se ha desarrollado un modelo de cálculo para la obtención de la potencia del agitador, tiempos de operación y energía eléctrica necesarios para los procesos de extracción líquido-líquido mediante un mezclado mecánico. Se han identificado los efectos que tienen las distintas propiedades de los disolventes sobre este proceso y su costo energético, en donde la potencia del agitador se ve afectada principalmente

por la densidad, mientras que la viscosidad afecta significativamente la rapidez del proceso de extracción.

Un modelo de cálculo fue desarrollado para obtener la energía requerida para llevar a cabo el mezclado térmico de dos fases en un proceso de extracción líquido-líquido. Los parámetros importantes para la energía requerida en este proceso de extracción son la densidad, el calor específico y la temperatura de solución crítica. En este tipo de mezclado de fases, la viscosidad no juega un papel primordial.

El proceso de mezclado de fases por cambio de temperatura requiere un mayor costo energético en comparación con los sistemas de mezcla mecánica a pesar de que estos no se ven afectados por las altas viscosidades de los ILs.

Para disminuir el costo energético del proceso de mezclado por cambio de temperatura se ha desarrollado un diseño de una red de intercambiadores. Esta red contribuye a optimizar el consumo energético. Sin embargo, esta red no puede remediar que el costo energético del proceso de mezclado por cambio de temperatura siga siendo más alto que el proceso de mezclado por agitación mecánica.

Una gran ventaja de este nuevo tipo de mezclado por cambio de temperatura es la posibilidad de utilizar energía térmica en vez de energía eléctrica. La energía térmica es más económica, por lo cual se puede reducir la brecha entre los costos de los dos procesos de mezclado. Adicionalmente se puede considerar el uso de energía solar para cubrir el consumo energético del proceso del mezclado térmico. La combinación de esta alternativa junto con su característica de permitir extracciones casi instantáneas resulta en que este proceso de mezclado novedoso ofrece una mayor flexibilidad para el diseño de procesos en el área de ingeniería química.

## 1.- Antecedentes.

### 1.1.- Disolventes convencionales.

Los disolventes son definidos como mezclas líquidas de compuestos químicos utilizados solos o en combinación con otros agentes para disolver materias primas, productos o materiales residuales. Algunas de sus aplicaciones son para la limpieza, para modificar la viscosidad, como plastificante, como conservante o como portador de otras sustancias.<sup>1</sup>

Los disolventes son producidos y utilizados en grandes cantidades en la industria química en distintas áreas como la alimentaria para la extracción de grasas y aceites, la industria siderúrgica en la limpieza y desengrase de piezas, en la industria del calzado para pegamentos y la industria maderera como disolventes de lacas y barnices. También se utilizan en procesos de separación, purificación y transferencia de calor.

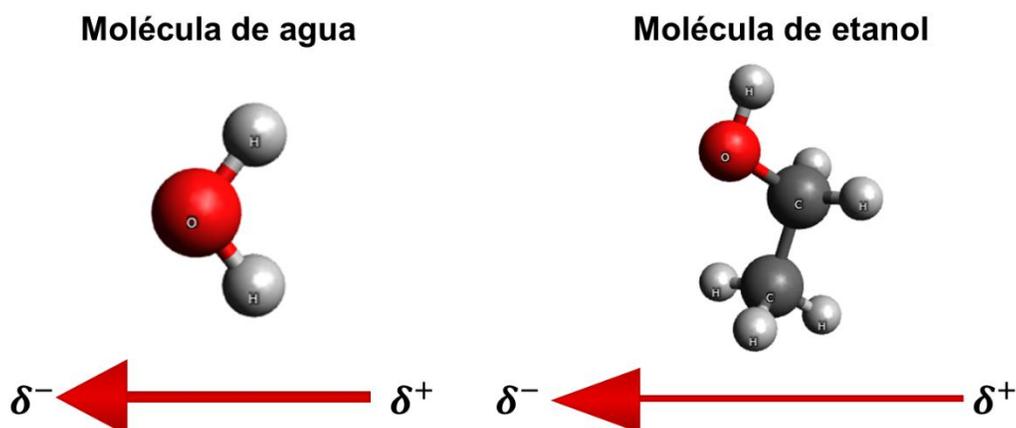
#### 1.1.1.- Categorías y tipos de disolventes.

Los disolventes orgánicos se pueden clasificar por el tipo de compuesto. Una selección de estas clasificaciones con sus ejemplos se encuentra en la **Tabla 1**.<sup>2</sup>

Familia de disolventes	Ejemplos
Hidrocarburos alifáticos	Hexano, heptano, octano y decano
Hidrocarburos alicíclicos	Ciclohexano y metilciclohexano
Hidrocarburos aromáticos	Benceno, tolueno, xileno y etilbenceno
Hidrocarburos halogenados	Cloroformo y tricloroetileno
Alcoholes	Butanol, hexanol, octanol y decanol
Cetonas	Acetona, 2-pentanona, 2-hexanona y ciclohexanona
Éteres	2-metoxietanol, etoxietanol, dibutileter y metil ter-bitil eter
Esteres	Acetato de metilo, acetato de n-butilo y acetato de 2-etoxietilo

**Tabla 1.** Algunos tipos de disolventes y su clasificación.

Otra manera de clasificar los disolventes es con base en su polaridad que resulta en las categorías de disolventes polares y apolares. Los disolventes polares son aquellos en los cuales la nube electrónica se distribuye de manera asimétrica en sus moléculas, presentando un polo positivo y uno negativo (teniendo momento dipolar), como el agua y los alcoholes (**Figura 1**).

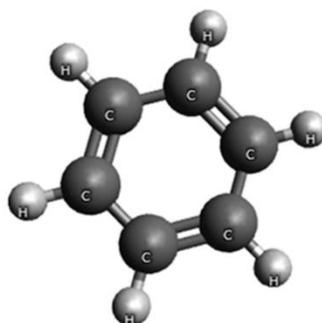


**Figura 1.** Moléculas polares de agua y etanol, indicando los momentos dipolares con flechas.

Dentro de estos disolventes se puede clasificar en dos subcategorías: los disolventes próticos y apróticos. Los disolventes próticos tienen enlaces O-H y N-H dentro de su estructura y son capaces de formar puentes de hidrógeno y donar protones en reacciones ácido-base. Por el contrario, los disolventes apróticos no tienen estos enlaces O-H y N-H en su estructura.<sup>3</sup>

Los disolventes apolares tienen una distribución simétrica de la nube electrónica en sus moléculas, por lo cual estas no presentan polos positivos ni negativos (sin momento dipolar). Estos disolventes no son miscibles en agua, por lo cual se utilizan para disolver sustancias hidrófobas como aceites y grasas. Algunos de estos disolventes son el benceno, tolueno, hexano, tetracloruro de carbono y éter dietílico (**Figura 2**).<sup>4</sup>

**Molécula de benceno**



**Figura 2.** Molécula apolar de benceno, sin momento dipolar.

### 1.1.2.- Disolventes para extracciones líquido-líquido.

En la industria se utilizan disolventes orgánicos para extracción líquido-líquido por ejemplo en la industria petroquímica en la separación de hidrocarburos alifáticos y aromáticos, en la industria farmacéutica en la producción de medicamentos como la penicilina, en aplicaciones ambientales como la remoción de contaminantes orgánicos como los pesticidas y en la industria minero-metalúrgica en procesos el procesamiento de metales.<sup>5</sup>

La aplicación de la extracción líquido-líquido en la extracción de metales se describe con mayor amplitud en este proyecto de investigación debido a la amplia variedad de disolventes que son usados e investigados para esta área. Sin embargo, la aplicación de los procesos descritos en este trabajo no se limitan solamente a esta área.

#### *Extracciones líquido-líquido de iones metálicos desde fases acuosas.*

Mediante extracción líquido-líquido se pueden extraer una amplia gama de metales como son metales alcalinos como: Rb y Cs, metales de transición como: Fe, Co, Ni, Zn, Cd, Cr y Ti, metales raros como: W, Al, Ga, Al, In y Si, metales preciosos como: Au, Ag, Pt y Rh y actínidos como: U y Th.<sup>6</sup>

En las extracciones líquido-líquido mediante disolventes orgánicos aprovecha la capacidad de los iones metálicos de transferirse y distribuirse entre una fase orgánica y una fase acuosa, principalmente para concentrar y llevar a cabo el proceso de obtención de metales preciosos y de importancia tecnológica.

En estos procesos se ponen en contacto dos fases, la fase acuosa que contiene los iones metálicos de interés (el lixiviado) y la fase compuesta por algún disolvente orgánico como benceno, n-hexano, n-decanol, entre otros. La formación de las dos fases se debe a que estos disolventes son poco solubles en agua (**tabla 2**)<sup>7-9</sup>.

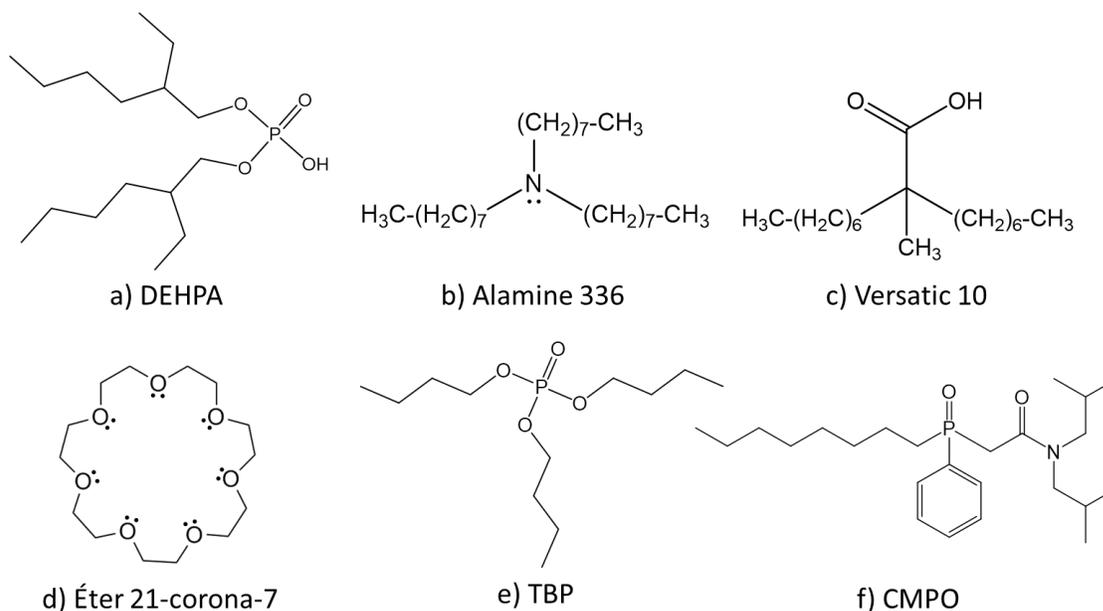
Disolvente	Solubilidad en agua (porcentaje masa)
Benceno	0.179
n-Hexano	0.00123
n-Decanol	$5.2 \cdot 10^{-8}$
n-Octanol	0.0538

**Tabla 2.** Solubilidad en porcentaje masa de algunos disolventes orgánicos en agua a 25°C.<sup>7</sup>

Por lo general, los iones metálicos no son solubles en las fases formadas por los disolventes orgánicos y se mantienen en la fase acuosa por a su naturaleza iónica, pues los iones metálicos forman capas de hidratación en la fase acuosa, debido a sus interacciones con los oxígenos de las moléculas del agua y los enlaces de hidrogeno de esta. Dichas capas hidratación deben destruirse para aumentar la hidrofobicidad de estos iones metálicos y poderlos extraer a la fase orgánica. Uno de los métodos más utilizados para lograr esto es la utilización de agentes extractantes.

El agente extractante es el principal componente activo del sistema que permite llevar a cabo la transferencia de los iones metálicos desde la fase acuosa a la fase orgánica, formando a menudo complejos neutros o menos iónicos que los iones metálicos a extraer. La formación de estos complejos permite que se lleve esta transferencia entre las fases, ya que estos complejos son más solubles en la fase orgánica que los iones metálicos por si solos.<sup>10</sup>

Algunos agentes extractantes son el DEHPA utilizado para la extracción de zinc, la amina ternaria TOA (con nombre comercial Alamine 336) utilizado para la extracción de uranio, el extractante ácido Versatic 10 utilizado para la extracción de níquel e itrio, el extractante éter 21-corona-7 que se ha utilizado para extraer titanio y plata y los óxidos de fosfina TBP y CMPO para la extracción de uranio. **(figura 3).**<sup>11-13</sup>



**Figura 3.** Extractantes empleados en extracciones líquido-líquido para diversos metales con disolventes convencionales.

### 1.1.3.- Desventajas de los disolventes convencionales.

Un punto importante para considerar son el impacto y las problemáticas que presenta el uso de este tipo de sustancias en los procesos industriales.

A menudo los disolventes son compuestos orgánicos volátiles (COVs) por lo que son una preocupación ambiental importante. Su alta volatilidad causa que sean despedidos en cantidades considerables a la atmósfera, en donde pueden formar ozono y smog a través de procesos de oxidación del aire por radicales libres.

Los disolventes en su gran mayoría presentan diversas desventajas, por ejemplo, son altamente inflamables lo cual representa un riesgo de seguridad al momento de su utilización en gran escala en procesos industriales. Además de esta problemática en los procesos, los disolventes pueden tener algunos efectos adversos para la salud, como irritación de los ojos, dolores de cabeza y reacciones alérgicas en la piel. Incluso, algunos compuestos orgánicos volátiles son cancerígenos, como en el caso del benceno el cual es un excelente disolvente no reactivo, pero es genotóxico y carcinógeno humano.<sup>14</sup>

## 1.2.- Líquidos iónicos (ILs).

Dentro del área de investigación de disolventes, a lo largo de las últimas décadas se han incrementado el interés en la investigación y uso de los líquidos iónicos, los cuales son un tipo de disolvente exclusivamente conformado por iones y se encuentran en estado líquido por debajo de los 100 °C.

Estos disolventes cuentan con características que muestran tener varias ventajas frente a los disolventes convencionales en cuestiones de seguridad, aplicación y aspectos ambientales, como son su baja volatilidad, puntos de inflamabilidad elevados, alta estabilidad térmica y capacidad de ser diseñados para propósitos específicos.<sup>15</sup> Además, han mostrado un alto potencial en su aplicación para extracciones líquido-líquido. Estas incluyen por ejemplo la extracción de iones metálicos desde fases acuosas, debido a su capacidad de solvatar iones metálicos, mostrando mayores eficiencias y mejor selectividad que los disolventes convencionales.<sup>16-18</sup>

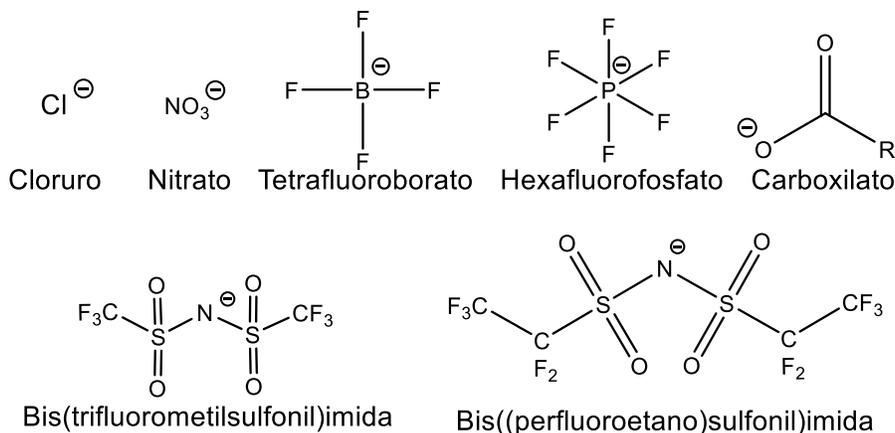
Debido a sus peculiares características los líquidos iónicos han sido objeto de investigación con el fin de implementarlos como disolventes en diversos procesos. Estos incluyen por ejemplo la síntesis y catálisis, polimerizaciones, el diseño y desarrollo de dispositivos de generación y el almacenamiento de energía. Además, han sido investigado por su posible aplicación en procesos de separación como la extracción de iones metálicos, hidrocarburos y absorción de CO<sub>2</sub>.<sup>19</sup>

El primer líquido iónico obtenido fue descubierto por Paul Walden en el año de 1914, el cual fue el nitrato de etilamonio. Sin embargo, este líquido iónico solamente quedó como un descubrimiento curioso, de manera que el estudio de este tipo de sustancias no se llevó a cabo hasta 1948.<sup>20</sup>

Por definición son sales cuyo punto de fusión se encuentra por debajo de los 100°C a condiciones estándar, el cual es un punto de fusión bastante más bajo que el de las sales convencionales.

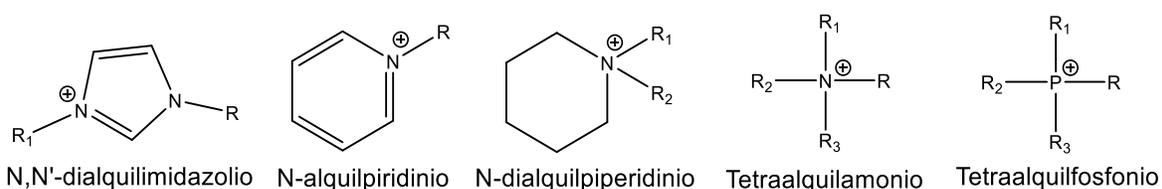
Generalmente los aniones que lo componen son de tipo inorgánico como el cloruro [Cl]<sup>-</sup>, nitrato [NO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>, tetrafluoroborato [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, hexafluorofosfato [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>,

bis(trifluorometilsulfonyl)imida [NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup> y bis((perfluoroetano)sulfonyl)imida [BETI]<sup>-</sup>, pero también pueden componerse de aniones orgánicos como el carboxilato [R-COOH]<sup>-</sup> (Figura 4).



**Figura 4.** Algunos aniones usualmente utilizados para la síntesis de líquidos iónicos.

Los cationes utilizados para la síntesis de líquidos iónicos son de tipo orgánico, los cuales deben de ser generalmente asimétricos y voluminosos. Este requisito resulta en que estos cationes suelen tener largas cadenas alquílicas. Algunos cationes usualmente utilizados para la formación de líquidos iónicos son N,N'-dialquilimidazolio, N-alquilpiridinio, N-alquilpiperidinio, tetraalquilamonio y tetraalquilfosfonio (Figura 5).<sup>21</sup>



**Figura 5.** Algunos cationes usualmente utilizados para la síntesis de líquidos iónicos.

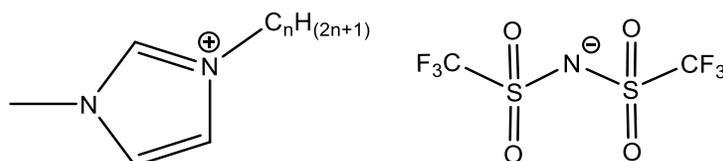
### 1.2.1.- Propiedades de importancia de los líquidos iónicos.

Ciertas propiedades y características de los líquidos iónicos juegan un papel importante en el diseño de procesos. A continuación, se presentan las principales y más importantes propiedades para el uso de los líquidos iónicos en extracciones líquido-líquido, las cuales son las operaciones de interés para este trabajo de investigación.

### Densidad.

La densidad de los líquidos iónicos varía dependiendo del catión y anión que los conforman, en general esta se encuentra en un rango de 1.05 hasta 1.64 g/cm<sup>3</sup> a 293.15 K.

La densidad disminuye al aumentar la longitud de la cadena alquílica del catión como es el caso de los líquidos iónicos bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-alkil-3-metilimidazolio ([C<sub>n</sub>C<sub>1</sub>IM]<sup>+</sup> [Ntf<sub>2</sub>]<sup>-</sup>) (**Figura 6**).



n	2	4	6	8	10
ρ (g/cm <sup>3</sup> ) a 293.15 K	1.5234	1.4402	1.3751	1.3245	1.2824

**Figura 6.** Estructura y densidad a 293.15 K de los líquidos iónicos bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-alkil-3-metilimidazolio ([C<sub>n</sub>C<sub>1</sub>IM]<sup>+</sup> [Ntf<sub>2</sub>]<sup>-</sup>) (n=2,4,6,8,10).<sup>22</sup>

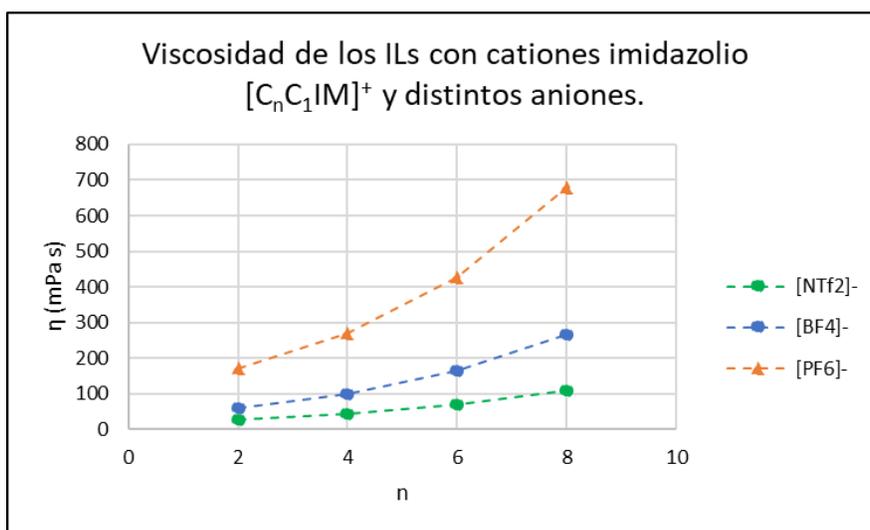
En el caso de los aniones la densidad de los líquidos iónicos con el catión 1-butyl-3-metilimidazolio ([C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>IM]<sup>+</sup>) aumenta al variar el anión en el orden [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> < [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> < [Ntf<sub>2</sub>]<sup>-</sup>, siendo sus valores de 1.2049 g/cm<sup>3</sup>, 1.3698 g/cm<sup>3</sup> y 1.4402 g/cm<sup>3</sup> respectivamente.<sup>22</sup>

### Viscosidad.

La viscosidad de los líquidos iónicos es significativamente mayor a los disolventes convencionales. El rango de la viscosidad de los líquidos iónicos se encuentra entre los 10 mPa s hasta los 726 mPa s a temperatura ambiente. Mientras que las viscosidades para los disolventes convencionales varían de 0.2 mPa s hasta 10 mPa s.

La naturaleza del catión y anión que componen al líquido iónico, al igual que la longitud de las cadenas alquílicas del catión, influye en la viscosidad. Un aumento en la longitud de la cadena de los líquidos iónicos con el catión 1-alkil-3-

metilimidazolio ( $[C_nC_1IM]^+$ ) incrementa su viscosidad. En el caso de la variación del anión, se observan viscosidades más altas en el orden  $[NTf_2]^- < [BF_4]^- < [PF_6]^-$ . Además, el efecto que tiene la longitud de cadena alquílica en el catión es más pronunciado con los aniones, como se puede observar en la **Gráfica 1**.<sup>23</sup>

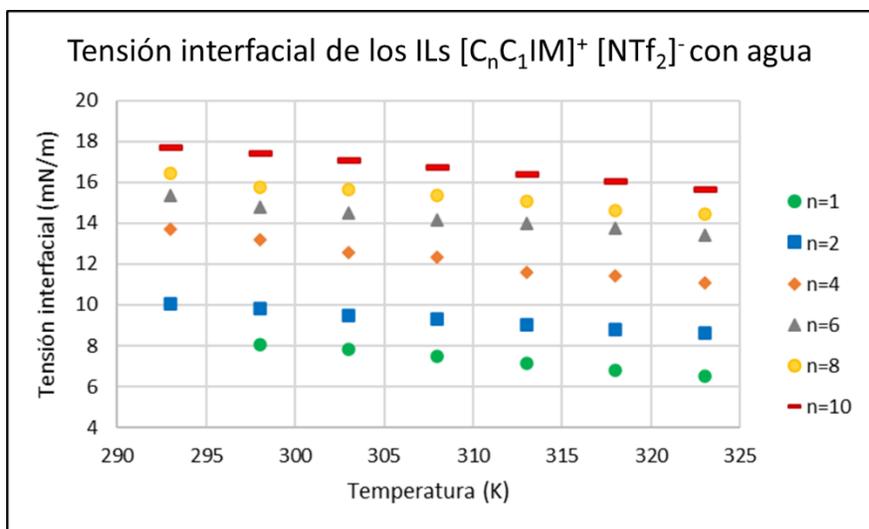


**Gráfica 1.** Viscosidad (a 298.15 K) en función de la longitud de la cadena alquílica de los líquidos iónicos con el catión 1-aquil-3-metilimidazolio ( $[C_nC_1IM]^+$   $n=2,4,6,8$ ) con distintos aniones.<sup>23</sup>

#### *Tensión interfacial.*

La tensión interfacial de los líquidos iónicos es una de las propiedades menos estudiadas hasta la actualidad de estas sustancias y existen un número limitado de datos en la literatura. Sin embargo, igual a la densidad y viscosidad, juega un papel importante en las extracciones líquido-líquido.

Ramesh L. G. et al. han estudiado la tensión interfacial de varios líquidos iónicos de bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-aquil-3-metilimidazolio con agua. Este estudio muestra que esta propiedad aumenta a medida que la cadena alquílica del catión es más larga, mientras que disminuye con el aumento de temperatura (**gráfica 2**).



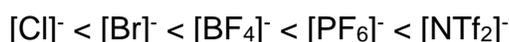
**Gráfica 2.** Tensión interfacial de los líquidos iónicos bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-aquil-3-metilimidazolio ( $[C_nC_1IM]^+ [NTf_2]^-$ ) ( $n=1,2,4,6,8,10$ ) con agua en función de la temperatura.<sup>24</sup>

### Solubilidad.

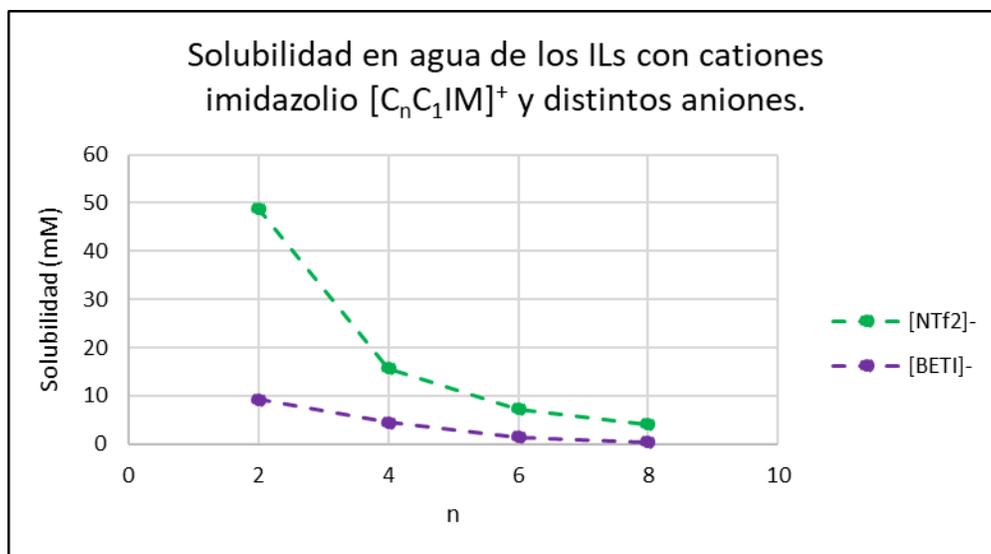
Al igual que en las extracciones líquido-líquido con disolventes convencionales, las extracciones mediante líquidos iónicos desde fases acuosas requieren que la fase formada por estas sustancias sea hidrofóbica. La solubilidad de estos en agua es de gran importancia para estos procesos, para evitar la contaminación del agua.

La solubilidad de los líquidos iónicos en agua depende del tamaño de sus iones mostrando una mayor solubilidad aquellos que presentan iones más pequeños debido a que la densidad de carga de estos es mayor, esto permite que las interacciones ion-agua se den con mayor fuerza.

El anión que conforma a los líquidos iónicos tiende a afectar en mayor medida la solubilidad de estos en agua, mientras que el catión juega un papel secundario. El orden creciente en hidrofobicidad de los aniones sigue la siguiente serie.<sup>18,25</sup>



En el caso de los cationes la solubilidad de los líquidos iónicos disminuye a medida que las cadenas alquílicas de estos aumentan en longitud (**gráfica 3**).<sup>26</sup>



**Gráfica 3.** Solubilidad en agua (a 295.15 K) en función de la longitud de la cadena alquílica de los cationes de los líquidos iónicos 1-aquil-3-metilimidazolio ( $[C_nC_1IM]^+$   $n=2,4,6,8$ ) con distintos aniones.<sup>26</sup>

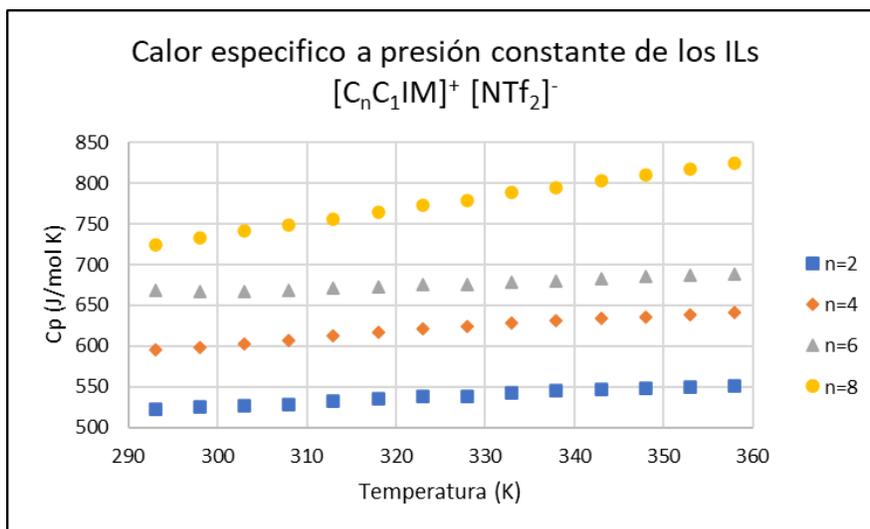
#### Calor específico.

Las capacidades caloríficas molares de los líquidos iónicos son considerablemente más elevadas que las capacidades caloríficas molares de los disolventes convencionales.

La capacidad calorífica del tolueno a 295.15 K, por ejemplo, es de 157.02 J/mol K, mientras que la capacidad calorífica del líquido iónico bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-metil-1-propilpiperidinio es de 607 J/mol K. Esta gran diferencia se debe a los altos pesos moleculares de los líquidos iónicos. En este caso el peso molecular del tolueno es de tan solo 92.14 g/mol, mientras que el líquido iónico tiene un peso molecular de 422.21 g/mol, el cual es más de cuatro veces el peso del disolvente convencional.

Sin embargo, al obtener las capacidades caloríficas másicas del bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-metil-1-propilpiperidinio y el tolueno, los valores son más cercanos, e incluso, la capacidad calorífica de este disolvente convencional es mayor que la del líquido iónico, las cuales son de 1.70 J/g K y 1.44 J/g K respectivamente.<sup>27,28</sup>

Se ha observado que el calor específico a presión constante de los líquidos iónicos aumenta de manera lineal con la temperatura y se incrementa alrededor de 35 J/mol K por cada grupo -CH<sub>2</sub>- adicional en la cadena alquílica del catión de distintos líquidos iónicos compuestos de dialquilimidazolio y bis(trifluorometilsulfonil)imida (**Gráfica 4**).<sup>22</sup>



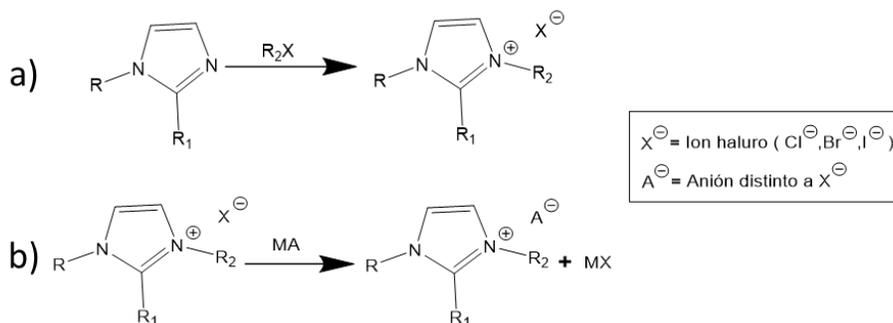
**Gráfica 4.** Calor específico a presión constante de los líquidos iónicos bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-alkil-3-metilimidazolio ([C<sub>n</sub>C<sub>1</sub>IM]<sup>+</sup> [NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup>) (n=2,4,6,8) en función de la temperatura.<sup>22</sup>

### 1.2.2.- Clasificación de los líquidos iónicos.

Los líquidos iónicos pueden ser clasificados por su naturaleza o por el objetivo de la aplicación para la cual fueron diseñados. En esta sección se describen brevemente las características de estas categorías.

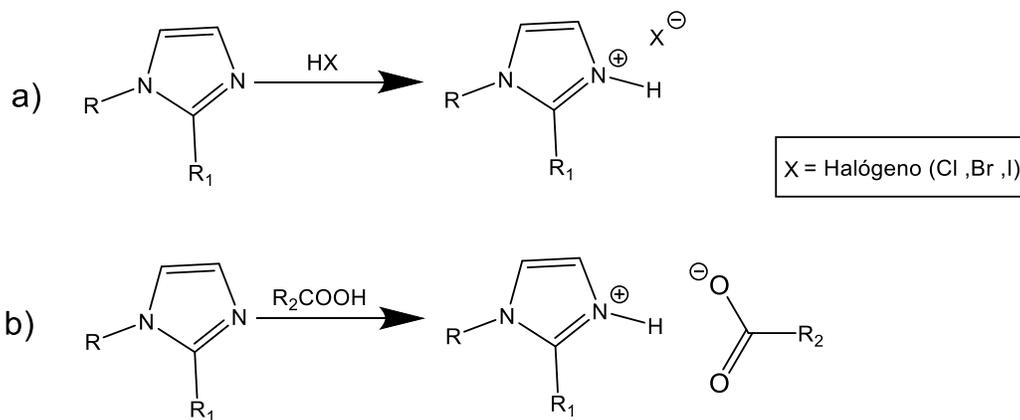
#### *Líquidos iónicos próticos y apróticos.*

Los líquidos iónicos se pueden clasificar en líquidos iónicos apróticos (AILs, por sus siglas en inglés) y líquidos iónicos próticos (PILs, por sus siglas en inglés). Los AILs se obtienen mediante reacciones de alquilación directa con haluros de alquilo (**Figura 7a**). Otra manera de obtener líquidos iónicos apróticos es mediante reacciones de metátesis aniónica utilizando sales metálicas que se compongan del anión que se desea que conforme parte del líquido iónico que se quiere sintetizar (**Figura 7b**).



**Figura 7.** Rutas de síntesis para la obtención de líquidos iónicos apróticos.

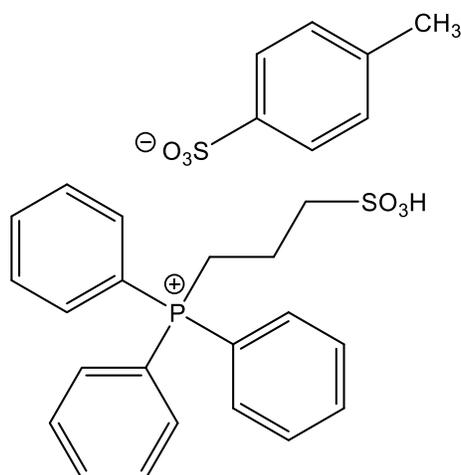
Los PILs se obtienen mediante la reacción de una base de Brönsted y un ácido del mismo tipo, de manera que su síntesis es más sencilla que la síntesis de los líquidos iónicos apróticos, ya que al llevarse a cabo la reacción solamente se genera el líquido iónico sin otro subproducto (**Figura 8**).



**Figura 8.** Rutas de síntesis para la obtención de líquidos iónicos próticos.

#### Líquidos iónicos de tarea específica.

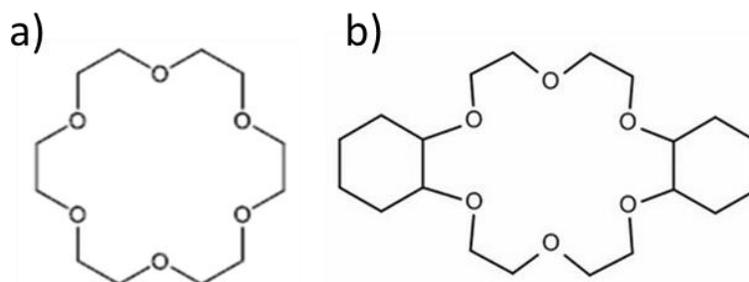
Existe una clasificación de los líquidos iónicos que los engloba debido a su diseño para una cierta aplicación, esta es *líquidos iónicos de tarea específica* (TSILs, por sus siglas en inglés). Estos líquidos iónicos se caracterizan por contar con estructuras que tienen una funcionalidad reactiva en alguno de sus iones o en ambos. El término con el que se conocen estos ILs surgió por su uso en aplicaciones de catálisis y de extracciones de metales y de otras sustancias.<sup>23,29</sup>



**Figura 9.** Líquido iónico de tarea específica sulfonato de fosfonio.

*Líquidos iónicos para la extracción desde fases acuosas.*

Se han utilizado líquidos iónicos apróticos de cationes dialquilimidazolio y trialquilimidazolio con aniones hexafluorofosfato y bis(trifluorometilsulfonyl)imida para extraer iones metálicos como el  $\text{Sr}^{2+}$ . Sin embargo, estos sistemas requieren de agentes de extracción como 18-etercorona-6 y dicitclohexil-18-etercorona-6 que se coordina con el ión metálico para transferirse a la fase del líquido iónico, de manera que en estos sistemas los ILs solamente funcionan como medio de dilución del complejo metálico (**Figura 10**).<sup>30,31</sup>



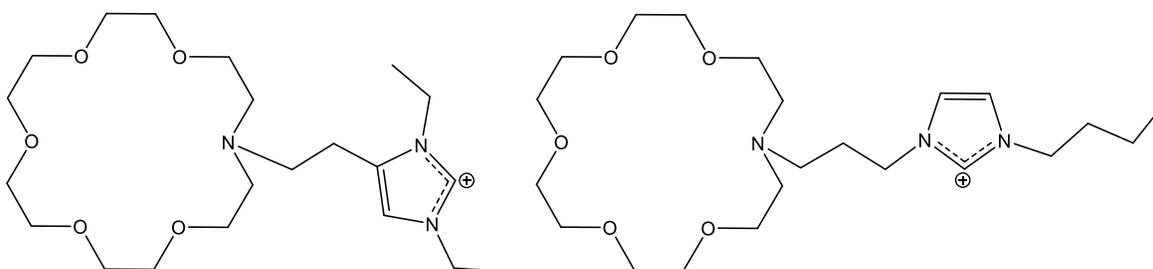
**Figura 10.** Estructura molecular de los extractantes 18-etercorona-6 (a) y dicitclohexil-18-etercorona-6 (b).

Además de los iones metálicos, también se ha utilizado dicitclohexil-18-etercorona-6 (**figura 10 b**) para la extracción de la proteína citocromo c (Cyt-c) desde fases

acuosas hacia fases de líquidos iónicos compuestos por el catión imidazolio y el anión bis(trifluorometilsulfonyl)imida.<sup>32</sup>

El inconveniente de estos sistemas es la dificultad de encontrar un agente de extracción capaz de coordinar al ión metálico deseado y que, a su vez el complejo metálico formado tenga afinidad por la fase del líquido iónico. Debido a esto, se han desarrollado líquidos iónicos de tarea específica para estos procesos de extracción.<sup>33</sup>

Se ha extraído cesio ( $\text{Cs}^+$ ) y estroncio ( $\text{Sr}^{2+}$ ) con líquidos iónicos de tarea específica compuestos por los aniones bromuro ( $[\text{Br}^-]$ ) y bis(trifluorometilsulfonyl)imida ( $[\text{NTf}_2^-]$ ) con cationes de imidazolio funcionalizados con estructuras de la familia de los éter-corona (**figura 11**).<sup>34</sup>

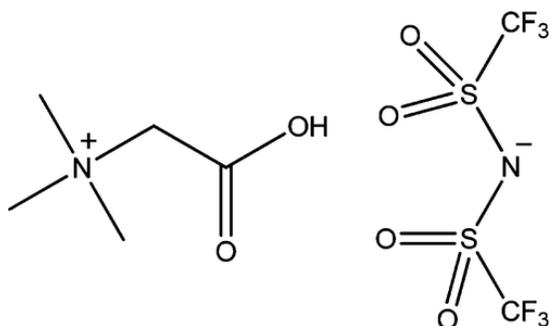


**Figura 11.** Cationes de líquidos iónicos funcionalizados con estructuras de la familia de los éter-corona.

Sin embargo, estos líquidos iónicos de tarea específica se utilizaron solamente como agentes extractantes dispersos en fases conformadas por el líquido iónico bis(trifluorometilsulfonyl)imida de 1-butil-3-metilimidazolio ( $[\text{C}_4\text{C}_1\text{IM}]^+ [\text{NTf}_2^-]$ ) que no es de tarea específica.

Las estructuras de estos líquidos iónicos de tarea específica son complejas por lo que el proceso de síntesis de estos compuestos es costoso. Sin embargo, se han logrado obtener líquidos iónicos de tarea específica para la extracción de metales con estructuras más sencillas, que además de funcionar como agente de extracción, también componen en su totalidad la fase orgánica del sistema de extracción.

El líquido iónico bis(trifluorometilsulfonil)imida de betania ( $[Hbet]^+ [NTf_2]^-$ ) (**figura 12**) está funcionalizado con un grupo carboxilo en su catión, el cual al desprótonarse forma un carboxilato, los cuales son conocidos por ser fuertes coordinantes de distintos iones metálicos. Este líquido iónico ha sido utilizado en extracciones de iones metálicos como escandio (III), uranio (VI), indio (III), titanio (III) y titanio (I).<sup>35-37</sup>



**Figura 12.** Estructura química del líquido iónico de tarea específica bis(trifluorometilsulfonil)imida de betania ( $[Hbet]^+ [NTf_2]^-$ ).

Las estructuras que integran este tipo de líquidos iónicos funcionalizados para la extracción de iones metálicos guardan relación con las estructuras o grupos funcionales de los agentes de extracción utilizados en procesos con disolventes convencionales, como son los grupos carboxílico y amino (**figura 3**).<sup>38,39</sup>

### 1.3.- Miscibilidad de los líquidos.

En los sistemas de extracción líquido-líquido se emplean sistemas bifásicos, es decir, en los cuales ambos líquidos forman dos fases separadas. Sin embargo, no todas las combinaciones binarias de disolventes se mantienen separadas al mezclarlos, pudiendo formar sistemas monofásicos. Esto depende de la miscibilidad que existe entre ambos líquidos.

Dos líquidos son totalmente miscibles cuando ambos se disuelven el uno en el otro en cualquier proporción de la mezcla siendo mutuamente solubles, de manera que forman una sola fase. Esto se debe a las altas interacciones entre las moléculas de ambos líquidos por ejemplo con las moléculas de alcohol y agua.

Por el contrario de los líquidos totalmente miscibles, los líquidos inmiscibles formarán un sistema heterogéneo al ser mezclados. Los disolventes que componen este tipo

de mezclas al ser agitados no se disuelven (totalmente) el uno en el otro, sino que forman mezclas turbias que contienen gotas pequeñas de uno de los líquidos suspendidas en el otro. Sin embargo, si la mezcla se deja en reposo los dos líquidos se separarán en dos fases nuevamente. Un ejemplo de este tipo de mezclas es el benceno y el agua.<sup>40</sup>

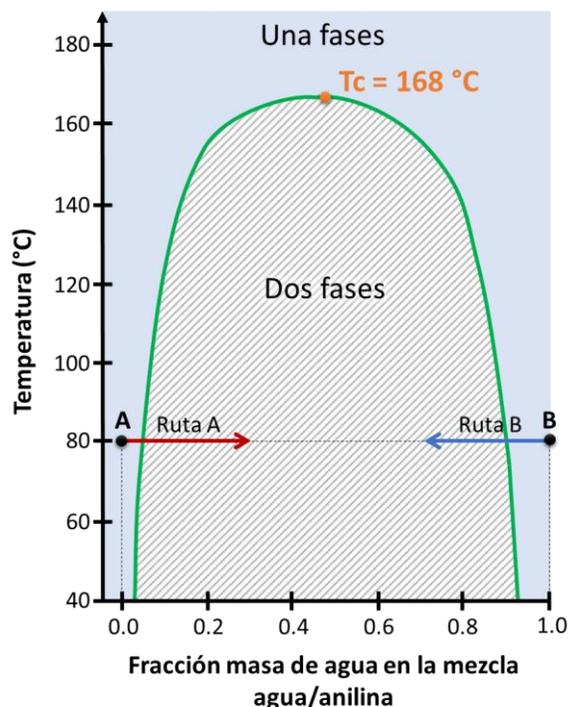
### 1.3.1.- Temperatura de solución crítica (CST).

Entre los dos extremos de solubilidad anteriormente descrito existe la miscibilidad parcial. En las mezclas que presentan este comportamiento la solubilidad mutua de los disolventes depende de la composición de la mezcla y su temperatura. Sin embargo, existe una temperatura conocida como “*temperatura de solución crítica*” (CST, por sus siglas en inglés) sobre la cual o bajo la cual, la mezcla es miscible en un rango de composiciones y es característica para cada mezcla de disolventes en particular.

En estos tipos de mezclas es posible llevar a cabo la transición de un sistema heterogéneo a uno homogéneo (o viceversa) al variar la composición de la mezcla y/o su temperatura. Este comportamiento es llamado como comportamiento termomórfico.

La temperatura tiene un efecto sobre las mezclas parcialmente miscibles, ya que la generalmente la variación de la temperatura aumenta o disminuye la solubilidad mutua de los líquidos, mientras que el efecto de la composición se debe a la saturación.

Un ejemplo de mezclas parcialmente miscibles es la mezcla binaria entre agua y anilina. En la **figura 13** se muestra el diagrama de solubilidad mutua de esta mezcla en función de su composición y temperatura, obteniendo una curva de saturación (línea color verde).



**Figura 13.** Diagrama de solubilidad mutua de un sistema de agua con anilina.<sup>41</sup>

En este diagrama de solubilidad de anilina y agua se pueden observar dos zonas: una en la cual el sistema de mezcla es heterogéneo (dentro de la curva de saturación) y otra en la cual es homogéneo (fuera de la curva de saturación).

En la mezcla de anilina y agua al aumentar la temperatura aumenta la solubilidad mutua de ambos líquidos obteniendo un sistema homogéneo a partir de un sistema heterogéneo. Este fenómeno ocurre a determinadas temperaturas que dependen de la composición de la mezcla (curva de saturación). Sin embargo, por encima de los 168 °C (CST de la mezcla, punto  $T_c$ ), se obtiene un sistema homogéneo independientemente de la composición de la mezcla.

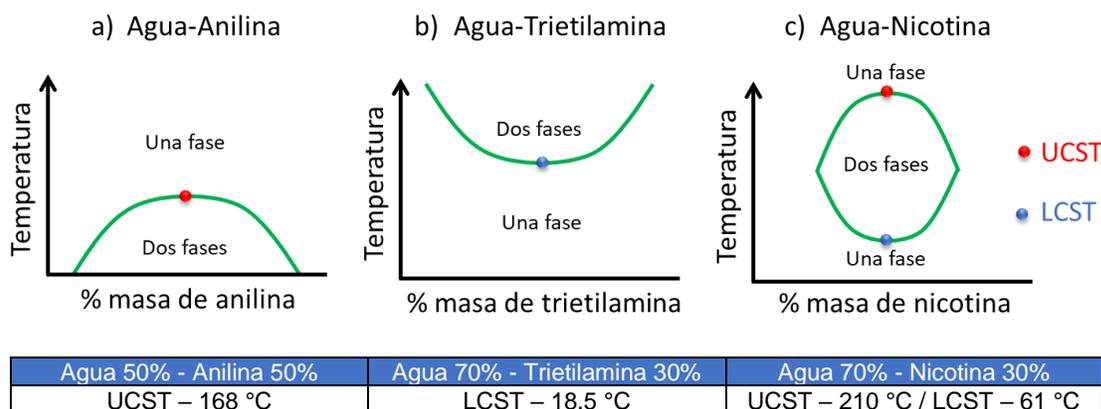
Al observar el diagrama de fases de la **figura 13**, a una temperatura de 80°C partiendo del punto A de anilina pura. Cuando se añaden unas gotas de agua en una gran cantidad de anilina, el agua se disolverá completamente.

Sin embargo, si se continúa agregando agua (siguiendo la ruta A) se llegará a un punto en el cual la anilina se satura de agua, la cual forma una segunda fase y se obtiene un sistema heterogéneo. De igual manera, este comportamiento también ocurre en un sistema rico en agua al que se le añade anilina (Punto B y ruta B).<sup>41,42</sup>

### Tipos de temperatura de solución crítica.

Existen dos tipos de temperatura de solución crítica: la superior (USCT, por sus siglas en ingles) y la inferior (LCST, por sus siglas en ingles).

La UCST es la temperatura sobre la cual la mezcla es completamente homogénea en un rango de composiciones como en el caso de la mezcla agua-anilina (**figura 14a**). Por el contrario, la LCST es la temperatura bajo la cual la mezcla es completamente homogénea a en un rango de composiciones como en el caso de la mezcla agua-trietilamina (**figura 14b**). Además, existen sistemas que tienen ambos tipos de temperatura de solución crítica como el sistema agua con nicotina (**figura 14c**).<sup>41,43</sup>



**Figura 14.** Diagramas de solubilidad mutua de sistemas con distintos tipos de temperatura de solución crítica.

Los sistemas con comportamiento UCST son más comunes. En estos la transición de fase se debe al aumento de las interacciones entre las moléculas de los compuestos de las mezclas, esto se debe al aumento de la energía cinética de estas moléculas por el calentamiento.

En el caso de la LCST los dos componentes forman un complejo débil que es estable a bajas temperaturas, pero inestable a temperaturas superiores, debido a que el complejo se rompe y los componentes son menos miscibles.<sup>44</sup>

*Efecto sobre la temperatura de solución crítica por introducción de un tercer componente.*

Al adicionar un tercer componente a una mezcla binaria que posee una temperatura de solución crítica, la solubilidad entre los componentes originales disminuye si el nuevo componente es miscible solamente en uno de los dos componentes de la mezcla original o si tiene una solubilidad muy distinta entre ambos líquidos. En caso de que el sistema ternario muestre una UCST, esta será más elevada a la del sistema binario original, mientras que si muestra una LCST, esta será menor a la del sistema binario de origen.

Si el componente agregado a la mezcla binaria es totalmente miscible en ambos componentes del sistema original, en el caso de que el sistema ternario presente una UCST, esta será menor a la UCST de la mezcla binaria. En el caso de que el sistema muestre una LCST, esta será mayor a la LCST del sistema binario.<sup>45</sup>

### 1.3.2.- La termodinámica de la miscibilidad parcial.

El proceso de mezclado mediante la variación de la temperatura (miscibilidad parcial) puede ser explicado por la termodinámica.

Para una solución binaria ideal líquido-líquido (que sigue la ley de Raoult) entre los componentes A y B, la variación de entalpía de la mezcla es cero ( $\Delta H_{Mezcla} = 0$ ) y la variación de la entropía de la mezcla tiene un valor positivo ya que los logaritmos naturales de las fracciones molares son siempre negativos (**ecuación 1**). Debido a esto la energía libre de Gibbs de la mezcla es siempre negativa (**ecuación 2**) y por tanto los componentes de la mezcla son miscibles en todo el rango de composición.

$$\Delta S_{Mezcla} = -nR[X_A \ln(X_A) + X_B \ln(X_B)] \quad \text{(Ecuación 1)}$$

$$\Delta G_{Mezcla} = nRT[X_A \ln(X_A) + X_B \ln(X_B)] \quad \text{(Ecuación 2)}$$

En una solución real, al considerarse la diferencia entre la energía de las interacciones de las moléculas de los compuestos que componen la mezcla, la

entalpía puede presentar un valor distinto de cero y por lo tanto la energía libre de Gibbs puede variar entre un valor positivo a negativo dependiendo de la composición del sistema o de su temperatura, formando mezclas parcialmente miscibles.<sup>44</sup>

La miscibilidad de dos líquidos parcialmente miscibles ocurre cuando la energía libre de Gibbs de la mezcla es negativa (**ecuación 3**).

$$\Delta G_{Mezcla} = \Delta H_{Mezcla} - T\Delta S_{Mezcla} \quad \text{(Ecuación 3)}$$

$$\Delta G_{Mezcla} < 0 \rightarrow \text{Los componentes son miscibles}$$

$$\Delta G_{Mezcla} > 0 \rightarrow \text{Los componentes son inmiscibles}$$

No existen reglas generales para predecir si un sistema tendrá un comportamiento UCST o LCST. Sin embargo, se puede esperar que un sistema tenga un comportamiento UCST si la entropía de la mezcla es positiva ( $\Delta S_{Mezcla} > 0$ ). Al aumentar la temperatura, la energía libre de Gibbs de la mezcla tiene un valor más bajo y puede volverse negativa obteniendo una mezcla homogénea.

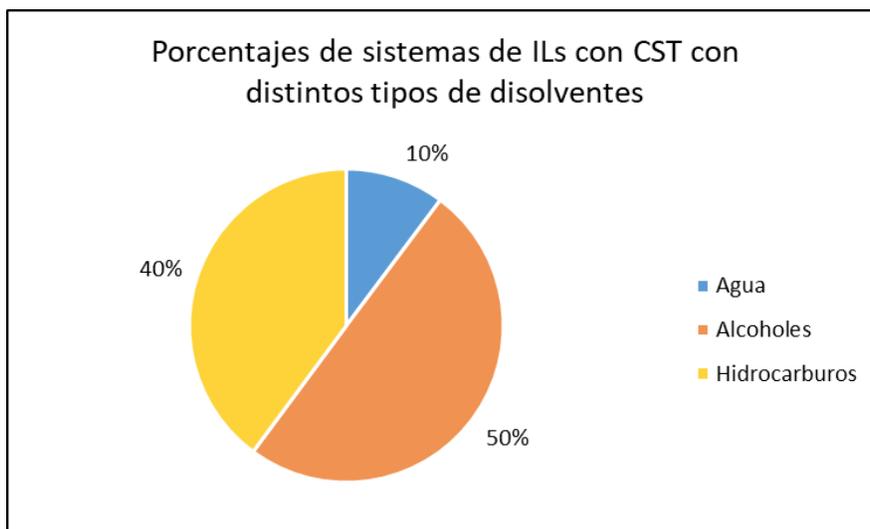
Por lo general y por probabilidad la entalpía de las mezclas tiene un valor positivo, por lo cual los sistemas con UCST son más comunes.

Por el contrario de los sistemas UCST, se puede esperar que un sistema tenga una LCST si la entropía del sistema es negativa ( $\Delta S_{Mezcla} < 0$ ), ya que la energía libre de Gibbs de la mezcla toma un valor más positivo a medida que aumenta la temperatura, hasta el punto de tener una energía libre de Gibbs mayor a cero y por tanto un sistema inmiscible.

#### 1.4.- Líquidos iónicos con temperatura de solución crítica.

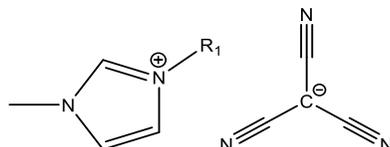
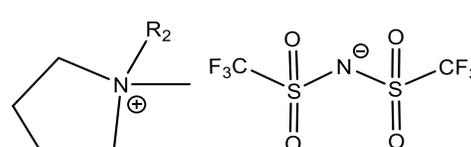
Una característica importante de los líquidos iónicos, aparte de las anteriormente mencionadas, es la frecuencia con la que presentan una temperatura de solución crítica. Este comportamiento ocurre con algunas mezclas de disolventes moleculares, pero se ha descubierto una amplia variedad de líquidos iónicos que poseen esta propiedad con distintos tipos de disolventes como alcoholes, agua e hidrocarburos.

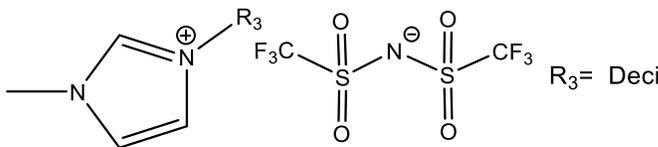
En la literatura existen alrededor de 100 líquidos iónicos diferentes que cuentan con una temperatura de solución crítica con distintos disolventes en aproximadamente 500 mezclas con comportamiento termomórfico. De este gran número de sistemas con temperatura de solución crítica, los sistemas con agua son los más escasos, abarcando solo el 10% del total (**Gráfica 5**).<sup>46</sup>



**Gráfica 5.** Proporción de sistemas termomórficos de líquidos iónicos con distintos tipos de disolventes reportados en la literatura.

Algunas mezclas de líquidos iónicos que muestran una temperatura de solución crítica se muestran en la **tabla 3**.<sup>47-49</sup>

Líquido iónico	Características de la mezcla
 <p>Tricianometamida de 1-butil-3-metilimidazolio</p> <p>R<sub>1</sub>= Butil</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mezcla: IL/agua</li> <li>• Fracción masa de IL = 0.36</li> <li>• Fracción mol de IL = 0.04</li> <li>• UCST = 53.7 °C</li> </ul>
 <p>Bis(trifluorometilsulfonyl)imida de 1-metil-1-propilpiperidinio</p> <p>R<sub>2</sub>= Propil</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mezcla: IL/1-pentanol</li> <li>• Fracción masa de IL = 0.64</li> <li>• Fracción mol de IL = 0.07</li> <li>• UCST = 62.0 °C</li> </ul>

 <p>Bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-decil-3-metilimidazolio</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mezcla: IL/benceno</li> <li>• Fracción masa de IL = 0.11</li> <li>• Fracción mol de IL = 0.02</li> <li>• UCST = 45.0 °C</li> </ul>
--	---

**Tabla 3.** Algunos sistemas de líquidos iónicos con temperatura de solución crítica con distintos disolventes.

El comportamiento termomórfico de los líquidos iónicos en agua se logra al tener un equilibrio entre la hidrofobicidad de sus iones. Kohnoa Y. y Ohno H. mostraron que, al variar el anión, el comportamiento termomórfico se encuentre en una región intermedia entre los líquidos iónicos que eran completamente solubles y los que eran insolubles en agua. Esto se relaciona directamente con la hidrofobicidad de los aniones como se muestra en la **tabla 4** en dónde el carácter hidrofóbico de los aniones aumenta de izquierda a derecha.<sup>50</sup>

Catión	[P <sub>4,4,4,4</sub> ] <sup>+</sup>						
Anión	[Cl] <sup>-</sup>	[Br] <sup>-</sup>	[NO <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	[TsO] <sup>-</sup>	[CF <sub>3</sub> COO] <sup>-</sup>	[BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	[NTf <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>
Naturaleza	O	O	O	CST	CST	X	X

X = IL hidrofóbico    O = IL hidrofílico    CST = IL con comportamiento termomórfico con agua

**Tabla 4.** Comportamiento de distintos líquidos iónicos del catión tetrabutilfosfonio ([P<sub>4,4,4,4</sub>]<sup>+</sup>) con agua.

Hasta estos momentos no se puede establecer con seguridad reglas para saber el tipo de comportamiento termomórfico que tendrán los sistemas de los líquidos iónicos que muestran una CST con agua, sin embargo, se pueden establecer algunos acercamientos mediante la aplicación de la ecuación de la energía libre de Gibbs de la mezcla (**ecuación 3**).

Se puede esperar que los líquidos iónicos que se conforman de iones más hidrofílicos adopten un comportamiento LCST, debido a que estos iones tienen una mayor densidad de carga y por tanto estructuran muchas moléculas de agua a su alrededor por lo que es más probable que la entropía de la mezcla sea negativa. Por el contrario, los iones hidrofóbicos no estructuran muchas moléculas de agua a su

alrededor, por lo cual la entropía de la mezcla es probablemente positiva y el comportamiento termomórfico esperado es de UCST.<sup>25</sup>

En la **figura 15** se muestra el comportamiento esperado para sistemas de líquidos iónicos con agua u otros disolventes próticos en función del tipo de anión que los conforman.



**Figura 15.** Comportamiento termomórfico esperado de una mezcla de IL con agua o disolventes próticos en función del anión que compone al líquido iónico.<sup>25</sup>

En el caso de disolventes apróticos como los hidrocarburos se invierte el comportamiento esperado en la serie de la **figura 15**.

En el caso de los cationes, el comportamiento termomórfico más común entre los líquidos iónicos en agua es el de UCST, sin embargo, en general el comportamiento LCST se ha obtenido empleando cationes de tetraalquilsulfonio.<sup>51</sup>

## 2.- Marco teórico.

### 2.1.- Extracciones líquido-líquido por comportamiento termomórfico.

Los sistemas de extracción mediante mezclado termomórfico no son nuevos ya que se han empleado con algunos disolventes convencionales como los nitrilos.<sup>52</sup> Sin embargo, en comparación con los líquidos iónicos estos sistemas son escasos.

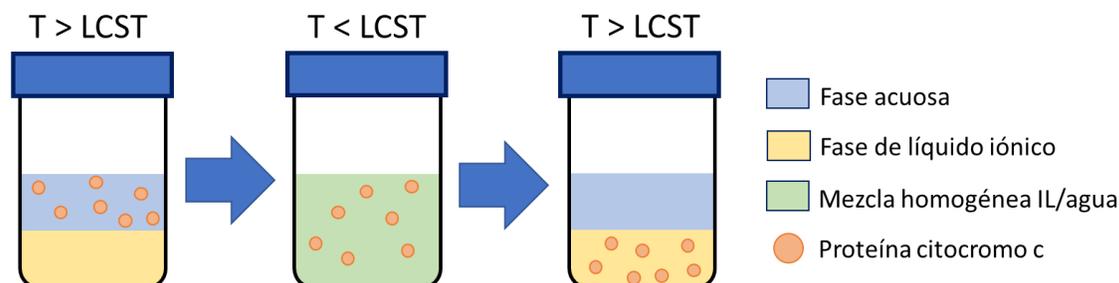
Como se mencionó en la **sección 1.4**, existe un gran número de líquidos iónicos que presentan este comportamiento con distintos disolventes y debido a sus ventajas en las extracciones de iones metálicos desde fases acuosas, los líquidos iónicos muestran un alto potencial empleando este método de mezclado.

Además, es importante remarcar la capacidad que tienen los líquidos iónicos para ser diseñados con fines específicos y la gran variedad de iones que existen para su diseño (de  $10^{12}$  combinaciones binarias posibles). Esta importante característica permite tener un amplio margen en el desarrollo de sistemas de extracción termomórfica con este tipo de disolventes.<sup>53</sup>

#### 2.1.1.- Extracciones con líquidos iónicos con comportamiento termomórfico.

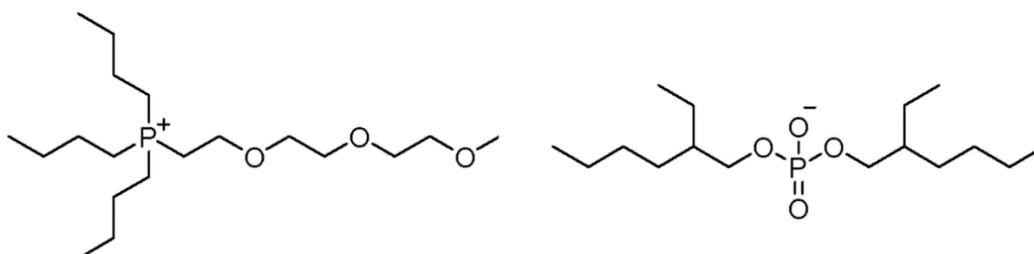
En particular los líquidos iónicos que poseen una temperatura de solución crítica, o en otras palabras comportamiento termomórfico, han sido utilizado para las extracciones líquido-líquido variando la temperatura de las mezclas IL/agua, sobre y por debajo de sus temperaturas de solución crítica (entre 2 °C a 5 °C por arriba y por debajo de la CST).

Como se mencionó en la **sección 1.2.2**, se ha extraído la proteína citocromo c (Cyt-c) desde fases acuosas mediante extracción convencional (mezclado por agitación) hacia líquidos iónicos de catión imidazolio con el anión bis(trifluorometilsulfonyl)imida utilizando dicitclohexil-18-etercorona-6 (**figura 10b**) como extractante. Sin embargo, esta misma proteína también ha sido extraída satisfactoriamente mediante un mezclado termomórfico aprovechando el comportamiento LCST (de 22°C) que tiene el IL tetrabutilfosfonio de N-trifluorometanosulfonyl laucina ( $[P_{4,4,4,4}]^+[Tf-Leu]^-$ ) con agua. La gran ventaja de este método es la omisión de la necesidad de utilizar el extractante dicitclohexil-18-etercorona-6 (**figura 16**).<sup>54,55</sup>



**Figura 16.** Procedimiento de extracción mediante mezclado termomórfico de la proteína citocromo c con el líquido iónico  $[P_{4,4,4,4}]^+[Tf-Leu]$  con LCST de 22 °C.

Empleando el mismo procedimiento que en la extracción de la proteína citocromo c, se han extraído iones metálicos de cobalto (II), níquel (II), cobre (II) y zinc (II) empleando el líquido iónico tributil- $\{2-[2-(2\text{-metoxietoxi})\text{etoxi}]\text{etil}\}$ fosfonio ( $[P_{4,4,4,E3}]^+$  [DEHP] $^-$ ) (figura 17), el cual está funcionalizado para extracciones de iones metálicos, ya que cuenta con una cadena de oligoetileno en su catión y un anión con la misma estructura que el agente de extracción de sistemas convencionales DEHPA (figura 3a).

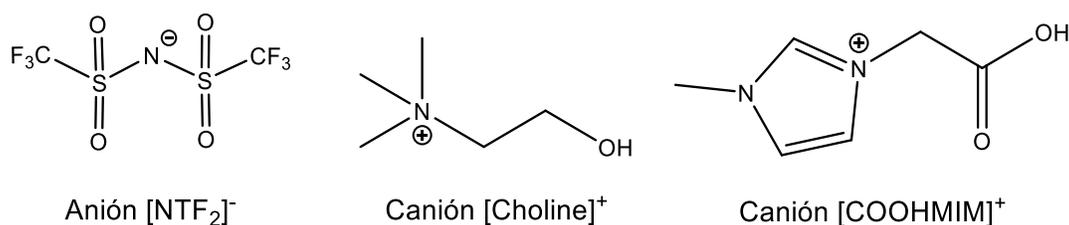


**Figura 17.** Líquido iónico a base de fosfonio con comportamiento LCST con agua: tributil- $\{2-[2-(2\text{-metoxietoxi})\text{etoxi}]\text{etil}\}$ fosfonio ( $[P_{4,4,4,E3}]^+$  [DEHP] $^-$ ).

Este líquido iónico se ha utilizado para la extracción de estos iones metálicos en extracciones convencionales con agitación mecánica, pero también se ha empleado su comportamiento termomórfico con agua. Al superar los 44 °C (LCST) la mezcla de 50% en peso de IL/agua el sistema homogéneo se convierte en uno heterogéneo. En este proceso, al aumentar la temperatura las interacciones agua-agua y ion-ion son más favorecidas entre sí, que las interacciones ion-agua, lo cual causa esta conversión.<sup>56</sup>

El líquido iónico bis(trifluorometilsulfonil)imida de betania ([Hbet]<sup>+</sup> [NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup>) (**figura 12**) ha sido ampliamente utilizado en extracciones líquido-líquido convencionales (con agitación). También este líquido iónico muestra una UCST de 55 °C con agua, de manera que ha sido empleando en extracciones de iones Cu (II), Ga (III), In (III), Sc (III), Pd (II), Rh (II), Ru (II) y U (VI) mediante su comportamiento termomórfico.<sup>52,57,58</sup>

De igual manera, los líquidos iónicos con el anión bis(trifluorometilsulfonil)imida ([NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup>) con los cationes colina ([Choline]<sup>+</sup>) y 1-carboximetil-3-metilimidazolio ([HOOCMIM]<sup>+</sup>) (**figura 18**) muestran comportamientos de UCST con agua a 72 °C y 75 °C respectivamente, de manera que han sido utilizados en extracciones termomórficas de iones Nd (III) y U (VI).<sup>58,59</sup>



**Figura 18.** Iones de los líquidos iónicos del anión bis(trifluorometilsulfonil)imida ([NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup>) con los cationes colina ([Choline]<sup>+</sup>) y 1-carboximetil-3-metilimidazolio ([HOOCMIM]<sup>+</sup>).

#### *Ventajas de las extracciones líquido-líquido con mezclado térmico.*

Las extracciones líquido-líquido realizadas en sistemas de líquidos iónicos y fases acuosas mezcladas mediante una variación de temperatura muestran varias ventajas frente a las extracciones realizadas mediante mezcla convencional (de mezclado por agitación).

Las extracciones líquido-líquido convencionales requieren líquidos iónicos altamente hidrofóbicos lo cual se encuentra asociado a mayores viscosidades, debido a que su solubilidad disminuye con iones más voluminosos (con largas cadenas alquílicas). Esta característica implica que el líquido iónico tiene una viscosidad más alta.<sup>60</sup>

Las altas viscosidades de los líquidos iónicos dificultan la transferencia de masa de los iones metálicos a través de las fases de los sistemas de extracciones

convencionales. Por el contrario, los sistemas de extracción termomórfica no presentan esta dificultad, de manera que la velocidad de la extracción solo depende de la cinética de las reacciones químicas entre los iones y el agente de extracción.

52,59

El tiempo de extracción de los sistemas termomórficos son significativamente más cortos en comparación a sus homólogos de mezclado convencional, alcanzando los mismos porcentajes de extracción en tiempos de entre 60 y 120 veces más cortos.

La extracción de Nd (III) con [Choline]<sup>+</sup> [NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup> tardó 10 minutos en alcanzar el 100% de extracción mediante agitación, pero solo tardó 5 segundos en obtener el mismo porcentaje mediante mezclado termomórfico.<sup>59</sup>

En el caso de [COOHMIM]<sup>+</sup> [NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup>, la extracción de U (VI) tardó tan solo 1 minuto en alcanzar el equilibrio mediante el comportamiento termomórfico, mientras que tomó 60 minutos mediante mezclado por agitación. En otros sistemas de extracción convencional de U (VI), el equilibrio se ha alcanzado en tiempos de hasta 120 minutos con los líquidos iónicos de hexafluorofosfato de 1-alkil-3-metilimidazolio.<sup>58</sup>

En el caso del área interfacial, en los sistemas de extracción convencional es uno de los principales factores que afectan la transferencia de masa, sin embargo, en el mezclado termomórfico básicamente se consigue un área infinita al obtenerse un sistema homogéneo.

### 2.1.2.- Recuperación energética.

En los procesos industriales que involucran el requerimiento de calentamiento y enfriamiento, es posible llevar a cabo diseños de procesos que permitan aprovechar la mayor cantidad de energía térmica involucrada en estos y reducir la energía requerida de fuentes externas.

Una de las principales variables consideradas en los procesos industriales es la temperatura de las corrientes de proceso, las cuales son corrientes internas al proceso que van de un equipo a otro. Con suma frecuencia estas corrientes tienen que aumentar o disminuir su temperatura dependiendo de sus condiciones de ingreso a cada etapa y sus condiciones de operación en cada una de estas.

El aumento y disminución de la temperatura de las corrientes de proceso contribuyen considerablemente en los costos de operación, debido a que involucra el requerimiento de servicios externos de calentamiento y enfriamiento. La optimización de este proceso se encuentra en la minimización de estos servicios.<sup>61</sup>

Naturalmente, debido a la presencia de corrientes de proceso calientes y frías se han desarrollado con el tiempo (principalmente a partir de los años 70s) alternativas como las redes de recuperación de energía, en las cuales mediante la transferencia de energía (por conducción y convección) entre estas corrientes, se logran aumentar o disminuir sus temperaturas, aproximando o alcanzando las temperaturas requeridas en el proceso, disminuyendo de esta manera la cantidad de servicios externos.<sup>62</sup>

La manera más eficaz de recuperar la energía excedente de una corriente es ponerla en contacto directo con la corriente que requiere dicha energía para su aprovechamiento, lo cual se lleva a cabo a través de intercambiadores de calor.<sup>63</sup>

#### *Intercambiadores de calor.*

Los intercambiadores de calor son equipos ampliamente utilizados en los procesos industriales, los cuales permiten calentar, enfriar y/o provocar un cambio de estado en una corriente de proceso, esto ocurre en estos equipos mediante la transferencia de energía térmica desde un fluido a otro.

La transferencia de calor ocurre entre corrientes de proceso o entre una corriente de proceso y una corriente de servicio (vapor de agua o agua de enfriamiento), ya sea a través de una superficie sólida o mediante el contacto directo entre fluidos inmiscibles.

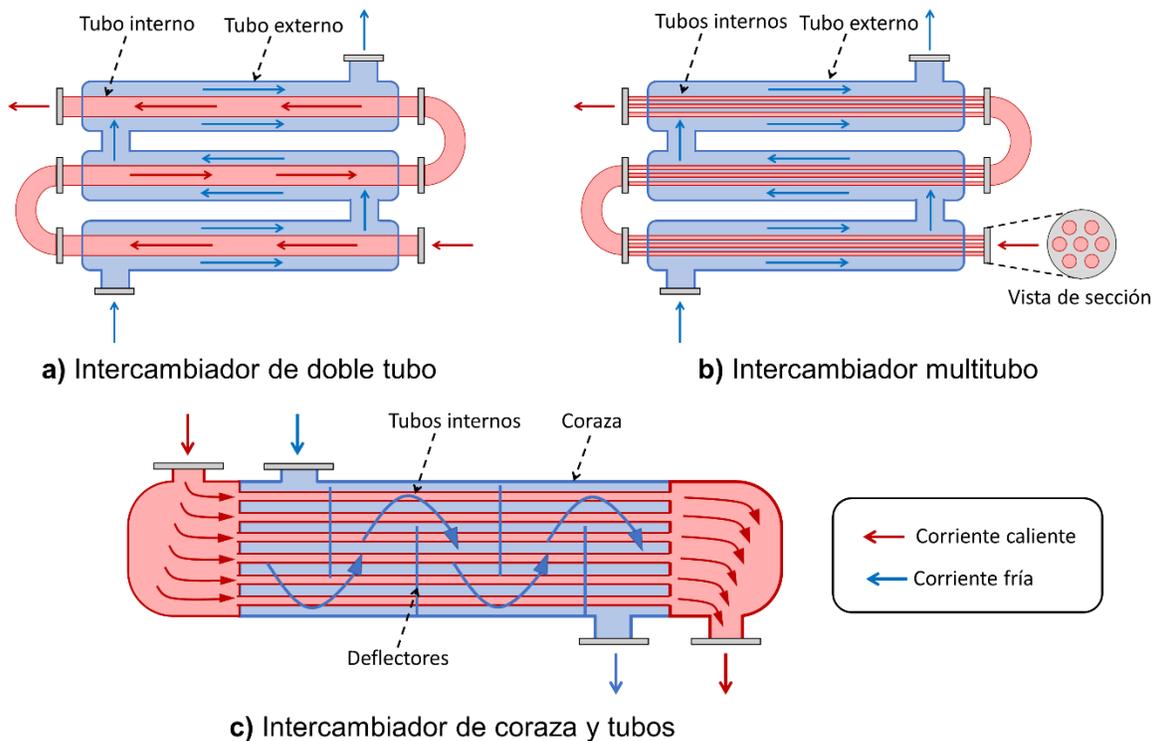
Los intercambiadores de calor pueden clasificarse de distintas maneras según varios criterios, como es su construcción, la configuración de las corrientes y su función.

#### I) Clasificación de intercambiadores por construcción.

La clasificación por construcción considera los tipos de estructuras físicas, dimensiones y formas involucradas en la construcción de los equipos, existiendo los

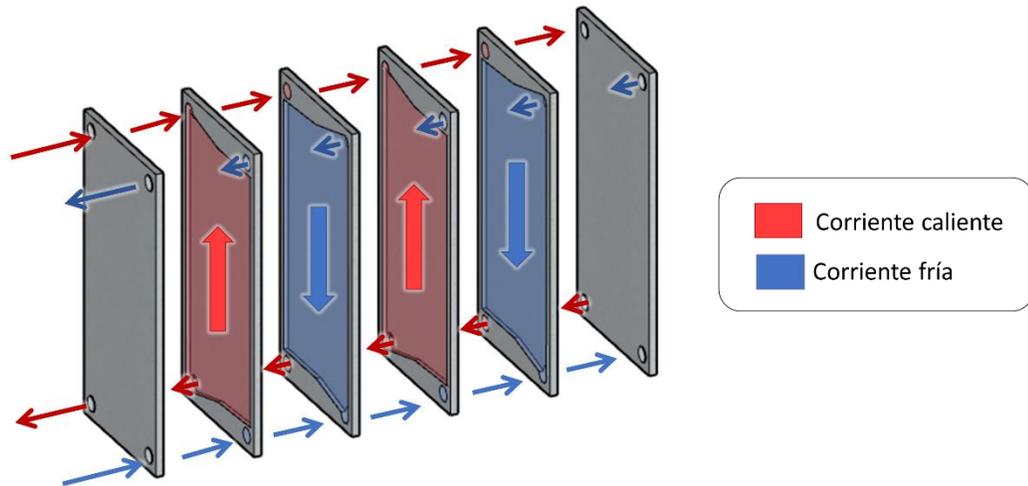
intercambiadores de tubos, intercambiadores de placa e intercambiadores de superficie extendida.

El tipo de intercambiador más utilizado en la industria es de tubo, el cual en su configuración más básica consiste en dos tubos concéntricos por los cuales circulan las corrientes cuyos fluidos intercambian calor (tipo doble tubo, **figura 19a**). Sin embargo, el fluido interno también puede moverse en una mayor cantidad de tubos, mientras que el fluido que circula de manera externa puede circular en un tubo (intercambiador tipo multitubo, **figura 19b**) o en una coraza (intercambiador tipo coraza y tubos, **figura 19c**).<sup>64</sup>



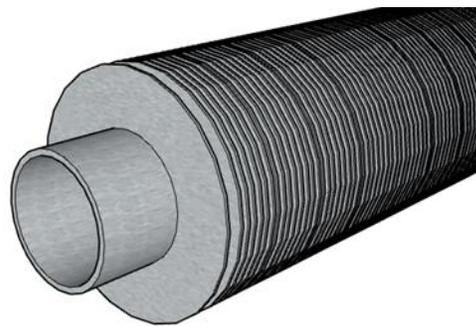
**Figura 19.** Tipos de intercambiadores tubulares.

Los intercambiadores de placas están conformados por un conjunto de placas soldadas entre sí, por las cuales circulan de manera separada los fluidos que intercambian calor. Las placas pueden ser lisas o con ondulaciones y generalmente no pueden soportar presiones, temperaturas, caídas de presión o diferencias de temperaturas elevadas (**figura 20**).



**Figura 20.** Intercambiador de placas.

Los intercambiadores de superficie extendida cuentan con aletas en superficies planas o tubulares, con el fin de aumentar el área de transferencia de energía. Se puede ampliar esta área entre cinco y doce veces al adicionar estas aletas en el diseño (**figura 21**). Esto permite contar con intercambiadores de calor más eficientes y con una mayor densidad de área superficial respecto al volumen ( $\beta$ ), mayor a 700 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>, cuyo valor generalmente no superan los intercambiadores de tubos o placas.<sup>65</sup>

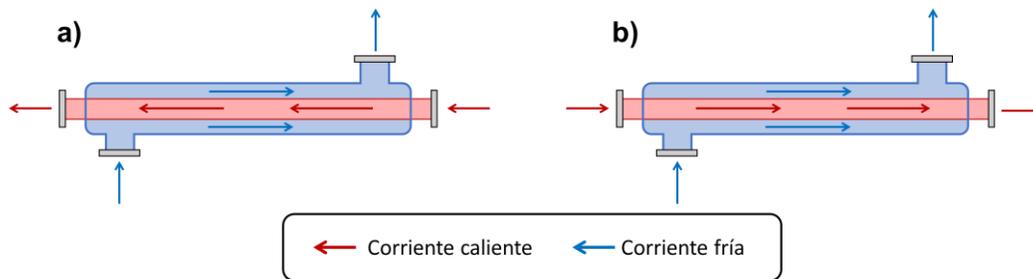


**Figura 21.** Tubo con aletas.

## II) Clasificación de intercambiadores por configuración.

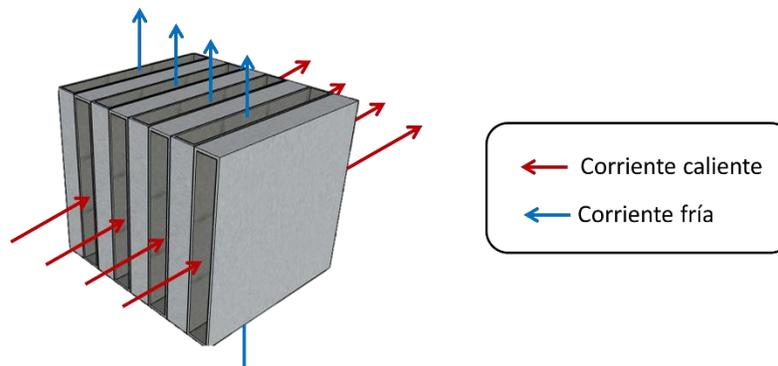
La configuración de las corrientes en un intercambiador depende de su diseño. En un intercambiador de doble tubo se pueden tener las configuraciones de contra corriente y paralelo, en la primera los fluidos se mueven en direcciones contrarias e ingresan al equipo por extremos contrarios (**figura 22a**), mientras que en la

configuración en paralelo las corrientes se mueven en la misma dirección e ingresan por los mismos extremos (**figura 22b**).



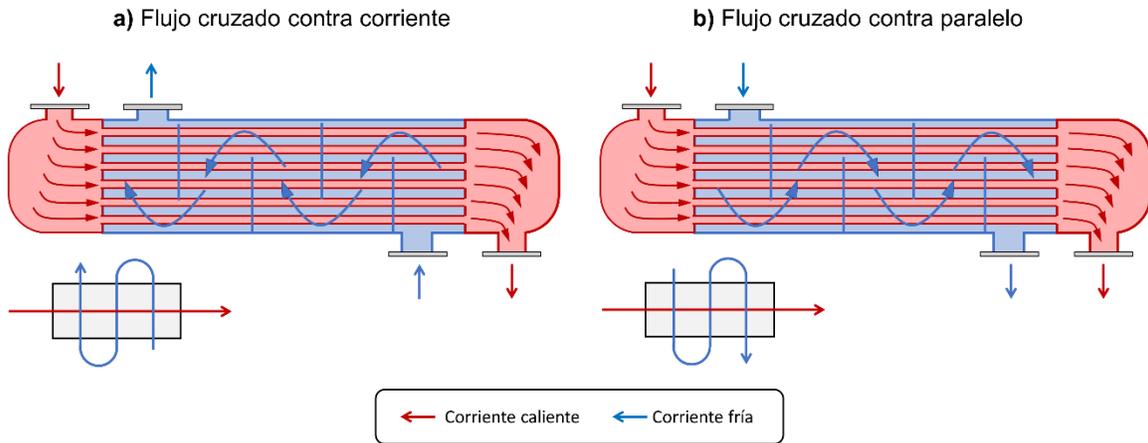
**Figura 22.** a) Configuración contracorriente y b) paralelo en un intercambiador de doble tubo.

Otro tipo de configuración es la de flujo cruzado en la cual las corrientes que intercambian calor forman un ángulo en el espacio. Por lo general estas corrientes circulan de manera perpendicular. Estos intercambiadores pueden consistir en un haz de tubos en el cual circula un líquido que es enfriado mediante una corriente de aire, como en los radiadores de automóviles (**figura 23**).<sup>66</sup>



**Figura 23.** Configuración de flujo cruzado.

Las configuraciones contra corriente, paralelo y cruzado aplican individualmente en intercambiadores de un paso, sin embargo, los intercambiadores de coraza y tubos pueden presentar una combinación de estas configuraciones como flujo cruzado a contracorriente y flujo cruzado paralelo, esto debido a que estos intercambiadores pueden ser multipaso tanto del lado de la carcasa como de los tubos (**figura 24**).<sup>67</sup>



**Figura 24.** Combinación de configuraciones de flujo en intercambiadores de coraza y tubos con más de un paso.

### III) Clasificación por función.

La transferencia de calor en un intercambiador puede causar un cambio de temperatura y/o un cambio de fase en las corrientes de proceso. Dependiendo de estas variaciones los intercambiadores de calor se definen de distintas maneras.

Los intercambiadores que permiten una transición de fase completa o parcial de estado gaseoso a estado líquido, sin cambio de temperatura en la corriente de proceso, son conocidos como condensadores, mientras que los intercambiadores que permiten la transición de fase en sentido contrario, de estado líquido a gaseoso, son conocidos como vaporizadores.

En el caso de intercambiadores que aumentan o disminuyen las temperaturas de las corrientes de proceso mediante el uso de una corriente de servicio, ya sea vapor de agua o agua de enfriamiento, son conocidos como calentadores o enfriadores.

Finalmente, los equipos que involucran solamente corrientes de proceso para aumentar o disminuir las temperaturas de estas mediante la transferencia de calor, son conocidos simplemente como intercambiadores de calor.<sup>68</sup>

#### *Tipos de calor para intercambiadores de calor.*

Como ya se mencionó, la transferencia de calor entre dos corrientes puede involucrar un cambio de temperatura y/o un cambio de fase en las corrientes involucradas en el proceso. Dependiendo del fenómeno ocurrido mediante la

transferencia de calor, este calor es definido como calor sensible o como calor latente.

El calor sensible está definido como la energía transferida cuando se altera la temperatura de una sustancia. La temperatura aumenta sí el fluido recibe calor o disminuye sí lo cede.

Este tipo de calor es una función continua de la temperatura que, al ser expresado por unidad de temperatura, es una función a su vez del calor específico de la sustancia. El calor específico es la cantidad de energía requerida para aumentar la temperatura de un gramo de masa de dicha sustancia en un grado.

Debido a que el calor no es una función de estado, las condiciones del sistema deben de estar bien definidas para poder obtener mediciones de calor adecuadas. Para obtener estos valores al menos una de las propiedades mecánicas se mantiene constante, ya sea la presión o el volumen.<sup>69</sup>

En el caso de los gases se mantiene el volumen constante y el calor corresponde a la variación en la energía interna; debido a la definición del calor específico, este cambio está dado por el calor específico a volumen constante ( $c_v$ ) variando la temperatura de  $T_1$  a  $T_2$  (**ecuación 4**).

$$Q_v = du = \int_{T_1}^{T_2} c_v(T) dT \quad \text{(ecuación 4)}$$

En el caso de sistemas condensados, líquidos y sólidos, se mantiene la presión constante y el calor corresponde a la variación de la entalpia, el cual está dado por el calor específico a presión constante ( $c_p$ ) variando la temperatura de  $T_1$  a  $T_2$  (**ecuación 5**).

$$Q_p = dh = \int_{T_1}^{T_2} c_p(T) dT \quad \text{(ecuación 5)}$$

Por otro lado, el calor latente se define cuando una sustancia mantiene su temperatura al momento de transferir calor y generalmente se presenta cuando hay un cambio de fase de la sustancia y suele ser expresado por unidad de masa.

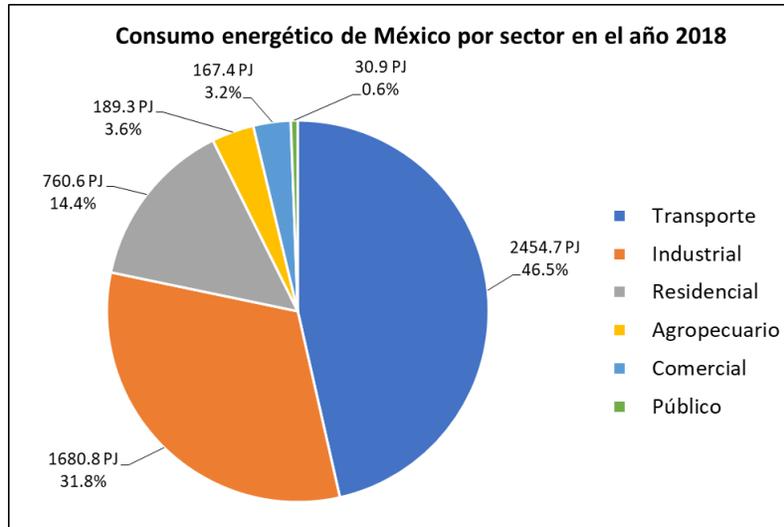
Dependiendo del tipo de cambio de fase este tipo de calor recibe distintos nombres. Se conoce como calor latente de fusión a la energía absorbida durante la fusión de una sustancia que presenta una transición de fase de sólido a líquido y equivale a la energía liberada durante la congelación. En el caso de una transición de fase de líquido a vapor, se le conoce como calor latente de evaporación y es la energía absorbida para este cambio de fase y es equivalente a la energía liberada durante la condensación.<sup>70</sup>

#### *Aplicación de energía solar.*

Otra alternativa para reducir los costos de operación de un proceso es la utilización de energías renovables. Estas son fuentes energéticas que se renuevan naturalmente en el ecosistema como el agua y el viento o que a escala humana se pueden considerar inagotables como el caso de la energía solar o la energía geotérmica.<sup>71</sup>

El aprovechamiento de este tipo de fuentes energéticas ha ido aumentando con el paso de los años a escala industrial. Según datos de la agencia internacional de energía (IEA, por sus siglas en inglés), una gran parte de la energía consumida en el mundo está destinada al sector industrial, seguido por el sector del transporte y el sector residencial. Aproximadamente el 30% de la energía fue consumida por el sector industrial en el año 2019, siendo el principal sector de consumo de energía.

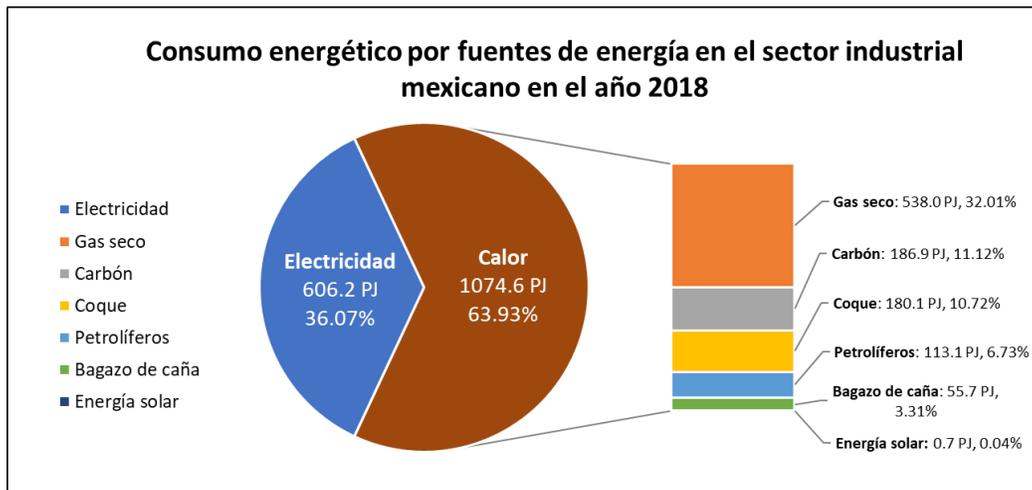
En México el porcentaje aproximado de consumo de energía en el sector industrial es el mismo que a nivel internacional, del 30% entre los años 2014 a 2020, con la única diferencia de que este sector se mantiene solo por debajo del sector del transporte, seguidos por los sectores residencial, agropecuario, comercial y público **(Gráfica 6)**.<sup>72,73</sup>



**Gráfica 6.** Consumo energético en petajoules por sector en México en el año 2018.

73

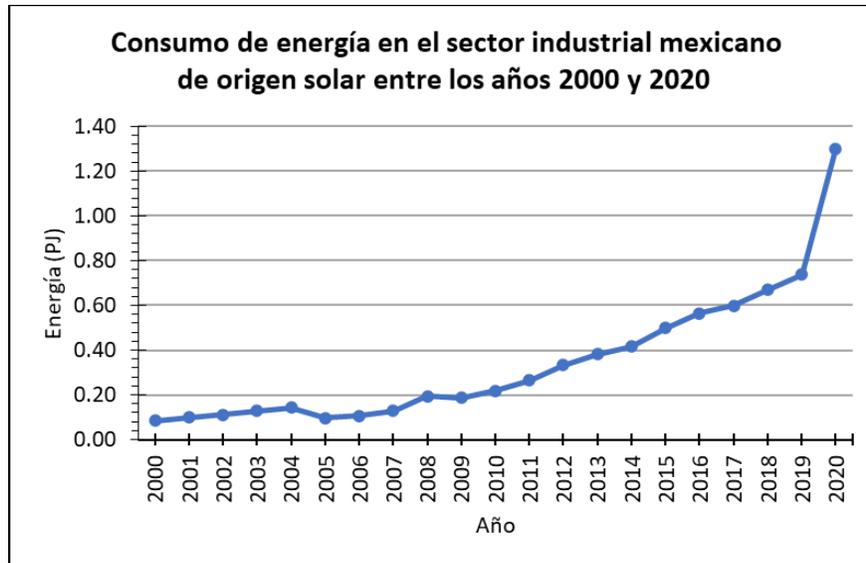
Entre los años 2014 y 2020, alrededor del 33% de la energía utilizada en el sector industrial en México corresponde a energía eléctrica, mientras que el resto proviene en forma de calor desde fuentes como el carbón, gas seco (fracción ligera del gas natural), fuentes renovables y los petrolíferos como el gas licuado, gasolina, naftas, diesel y combustóleo (**Gráfica 7**).



**Gráfica 7.** Consumo energético en petajoules del sector industrial en México por tipo de fuente de energía en el año 2018.<sup>73</sup>

La producción y el consumo de la energía solar en México ha tenido un importante crecimiento a lo largo de los años. En general, en el año 2019 al año 2020 se produjo

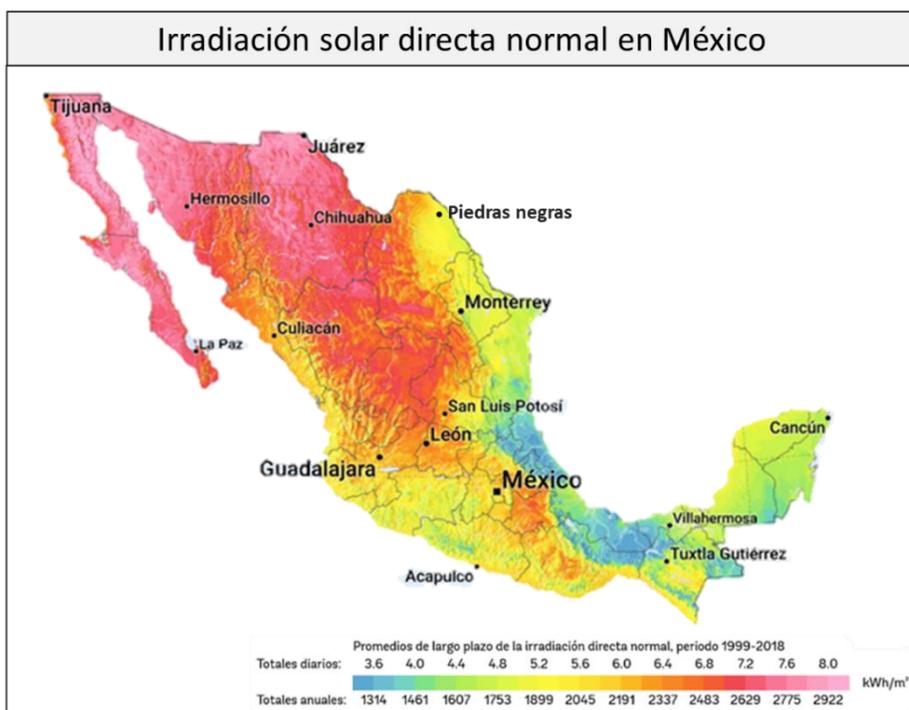
un 25.89% más de energía de este tipo en nuestro país. En el caso individual del sector industrial, se ha observado un crecimiento cada vez más pronunciado aumentando un 76.53% el consumo entre estos años (**Gráfica 8**).



**Gráfica 8.** Consumo energético en petajoules del sector industrial en México entre los años 2000 y 2020.<sup>73</sup>

Por su posición geográfica, México se encuentra en una región con una alta captación de irradiación solar, principalmente en el norte del país en donde a su vez se encuentran los principales estados mineros de México. En este sector industrial se emplea ampliamente la extracción líquido-líquido de iones metálicos.

Algunas de las principales ciudades de estos estados que contribuyen más con el PIB nacional de minería son: Hermosillo (Sonora), Ciudad Juárez (Chihuahua), Chihuahua (Chihuahua), Piedras negras (Coahuila) y Monterrey (Nuevo León)<sup>74</sup> (**figura 25**).



**Figura 25.** Irradiación solar directa normal en México.<sup>75</sup>

Una de las tecnologías que permite el aprovechamiento de la energía solar de manera directa, son los colectores solares, los cuales son dispositivos que permiten calentar un fluido mediante la captación de la radiación solar. Este tipo de tecnología ya se encuentra implementada en muchas partes del mundo y es ampliamente utilizada por el sector residencial, llegando a consumir 9.014 PJ en el año 2020 de energía solar.

En el sector industrial la utilización de captadores solares ha ido en aumento en los últimos años y muestra tener un gran potencial de aplicación principalmente en las industrias alimentarias, pulpa y papel, química y minería, las cuales tienen un alto consumo de energía. En otras actividades como lavado, pasterización, esterilización, teñido, destilación también se utiliza la energía solar.<sup>76</sup> Se ha instalado un total de 6, 898 m<sup>2</sup> en el 2018 y 4, 040 m<sup>2</sup> de colectores solares en el 2019 para proveer energía a la industria mexicana.<sup>77</sup>

Existen distintos tipos de colectores solares, los cuales pueden ser clasificados dependiendo de su rango de temperatura de trabajo correspondiente a los distintos procesos industriales.

Se considera procesos de alta temperatura a los procesos que superan los 400 °C, mientras que los procesos de temperatura media operan de 150 °C a 400 °C y los procesos de baja temperatura involucran temperaturas menores a los 150 °C. En estas dos últimas categorías se encuentra la mitad de los procesos del sector industrial y en las cuales operan las principales tecnologías de colectores solares.

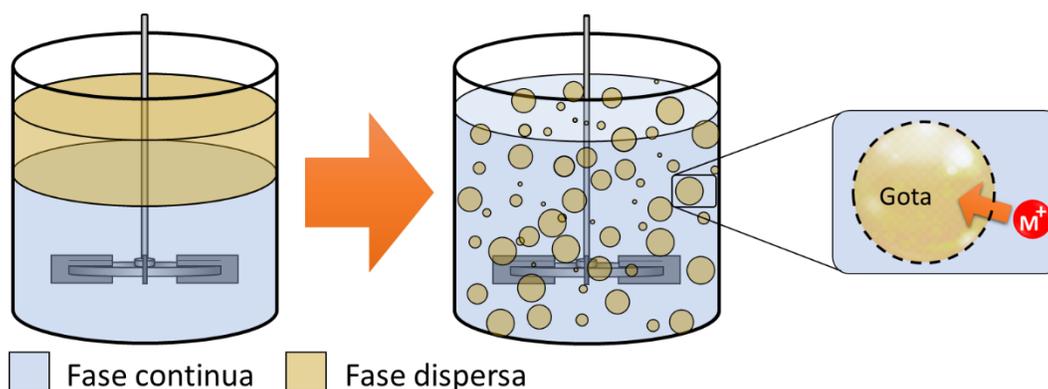
En la **tabla 5** se describen los principales tipos de colectores solares para rangos de temperatura baja y media.

Rango	Temperatura de operación	Colector	Descripción
Temperatura baja	< 100 °C	Placa plana (FPC)	Interceptan la energía térmica en un panel acristalado con tubos en el interior con un fluido calo portador.
	< 120 °C	Tubos de vacío (ETC)	Interceptan la energía térmica en un tubo concéntrico separado por un vacío para reducir las pérdidas de calor por convección y conducción.  El fluido a calentar circula en el tubo interior con forma de “U”.  En el tipo heat-pipe, el tubo interior contiene un fluido altamente volátil (metanol o etanol) que transfiere la energía captada hacia el fluido que se desea calentar mediante un proceso de evaporación-condensación.
	< 150 °C	Parabólico compuesto (CPC)	Dos superficies parabólicas recubiertas con un material reflectante direccionan la radiación solar hacia un tubo por el cual circula el fluido a calentar.
Temperatura media	120 °C - 180 °C	Placa plana evacuada (EFPC)	Funciona igual que el FPC, pero la placa plana se encuentra al vacío como en el caso de los tubos del ETC para disminuir las pérdidas de calor por convección y conducción.
	60 °C - 250 °C	Lineal Fresnel (LFC)	Una serie de espejos planos o curvos, ordenados de manera horizontal direccionan la radiación solar hacia un tubo absorbente estacionario por donde circula un fluido caloportador.
	< 300 °C	Cilindro parabólico (PTC)	Se componen de una lámina en forma de parábola, la cual direccionan la radiación solar hacia dos tubos concéntricos que tienen un vacío entre ellos. Estos colectores cuentan con un sistema que permite alinearse con la trayectoria del sol.

## 2.2.- Extracciones líquido-líquido en tanques de mezclado.

Uno de los equipos más sencillos y que ha sido de amplia utilidad a lo largo de los años en la industria son los tanques de mezclado con agitadores mecánicos. Estos equipos se emplean en extracciones líquido-líquido convencionales con sistemas bifásicos.

En estos tanques se lleva a cabo el mezclado de las fases orgánicas y acuosas mediante agitación. Debido a la inmiscibilidad de estas fases se obtiene una dispersión en forma de gotas de uno de los líquidos (conocido como fase dispersa) en el otro líquido (conocido como fase continua) y de manera simultánea se lleva a cabo la transferencia de masa que involucra el proceso de extracción (**figura 26**).



**Figura 26.** Esquema ilustrativo de la dispersión líquido-líquido en un sistema de dos líquidos inmiscibles para un proceso de extracción de iones metálicos ( $M^+$ ).

### 2.2.1.- Agitación y mezclado.

La agitación y el mezclado son operaciones ampliamente utilizadas en la industria química. Generalmente no son las operaciones principales por las que se llega al fin primordial de un proceso: son el medio para lograr otras operaciones. Sin embargo, la agitación y el mezclado son de gran importancia para que estos procesos principales se lleven a cabo de manera eficiente.

Suele creerse que la agitación y el mezclado son sinónimos, sin embargo, existe una diferencia entre estos. La agitación se refiere al movimiento inducido a un material de una manera específica, generalmente de manera circular en el caso de los líquidos. Por otro lado, el mezclado se refiere a la distribución aleatoria de dos o más

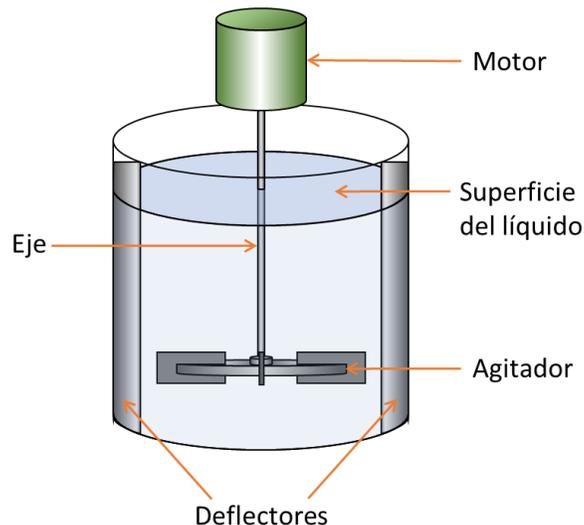
fases, una dentro de otra. Esta distribución resulta en una disminución del gradiente de composición y temperatura de los distintos materiales que constituyen la mezcla.<sup>79</sup>

Por ejemplo, al considerar una sustancia pura que se encuentra en un recipiente, esta puede ser agitada sin mezclarse. Siempre y cuando la sustancia no se encuentre en contacto con una o diversas sustancias con propiedades diferentes, sin importar si es miscible o no con estas otras sustancias.

Mediante el mezclado inducido por agitación se pueden obtener suspensiones de sólidos en líquidos, dispersiones de gases en líquidos en forma de burbujas, mezclas de líquidos miscibles, mezclas de líquidos inmiscibles en forma de emulsiones o la promoción de la transferencia de calor entre un líquido y un serpentín encamisado. Estas operaciones son aplicables en procesos de catálisis, disolución, lixiviación, absorción de gases y extracciones líquido-líquido.<sup>80</sup>

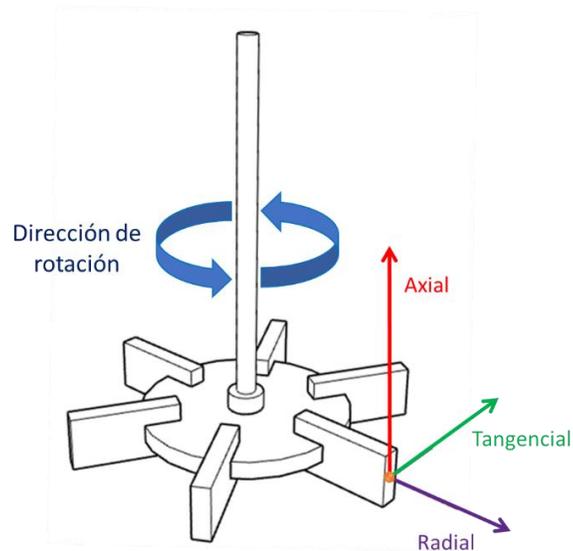
### 2.2.2.- Composición de los tanques de mezclado.

El método más simple para el mezclado de líquidos (ya sea miscibles o inmiscibles) es mediante su agitación en tanques. Como se muestra en el esquema simplificado de la **figura 27**, estos tanques son equipados con un agitador que se encuentra conectado mediante un eje a un motor mecánico que suministra la energía necesaria para el proceso.

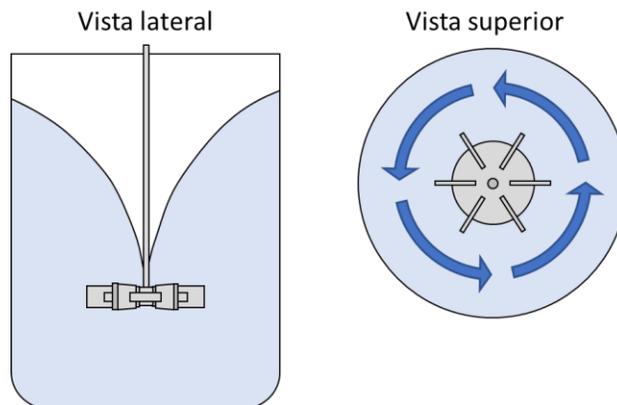


**Figura 27.** Diagrama básico de un tanque con agitador y deflectores.

Frecuentemente los tanques son equipados con deflectores para evitar el flujo que se genera en dirección tangencial a la dirección del giro del agitador, debido a que esto provoca la formación de vórtices dentro del tanque, los cuales dispersan aire en la mezcla (**figura 28 y 29**).<sup>80</sup>



**Figura 28.** Direcciones del flujo tomando como referencia el extremo de una de las paletas del agitador.



**Figura 29.** Formación de vórtices en un tanque de agitación sin deflectores debido al flujo en dirección tangencial.

### Parámetros de diseño.

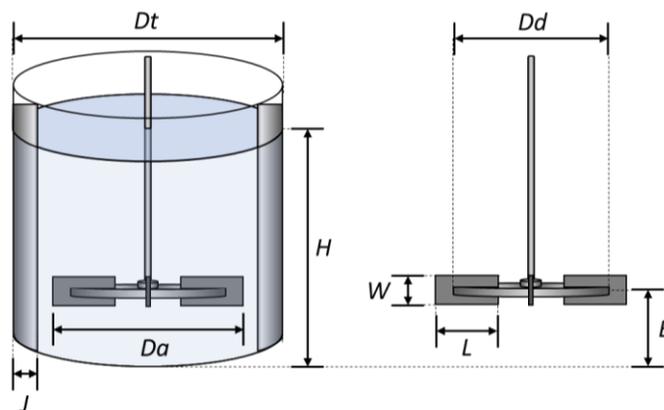
Las dimensiones de los elementos que integran un tanque determinan su geometría y a su vez el comportamiento hidrodinámico de los fluidos con los que se utilizara.

Existen varios estándares en el dimensionamiento de los distintos componentes de un tanque de agitación. En particular estas aseguran el cumplimiento de ciertas proporcionalidades entre estos componentes. Estos estándares facilitan no solamente el diseño de los tanques de agitación, sino también facilitan el procedimiento de escalamiento de los sistemas de mezclado para asegurar el mismo comportamiento de los fluidos dentro de los tanques con diferentes volúmenes.

En la **figura 30** se presenta un tanque de agitación y mezclado con una turbina como agitador, con las siguientes características:

Símbolo	Definición
$D_t$	Diámetro del tanque
$H$	Altura del líquido
$J$	Longitud de los deflectores
$D_a$	Diámetro del agitador
$D_d$	Diámetro del disco del agitador
$E$	Distancia entre el agitador y el fondo del tanque
$L$	Largo de las paletas del agitador
$W$	Altura de las paletas del agitador

**Tabla 6.** Símbolos y significado de los parámetros de diseño de un tanque de agitación y mezclado.



**Figura 30.** Dimensiones consideradas para el diseño de un tanque de agitación y mezclado.



Basándose en esta distinción, los agitadores pueden ser clasificados en distintos tipos por su patrón de flujo dominante, pero también pueden ser clasificados dependiendo de sus características físicas.

#### *Tipos de agitadores.*

Existen diferentes tipos de agitadores clasificados por sus características físicas, como son: hélices, turbinas y paletas.

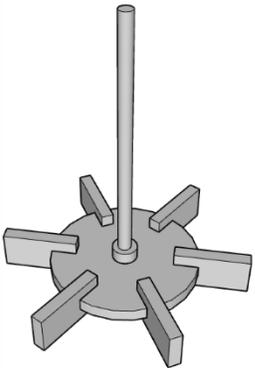
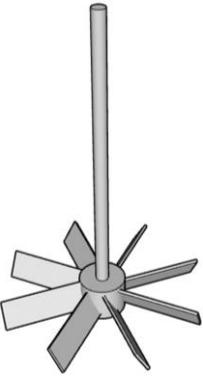
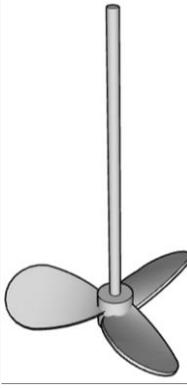
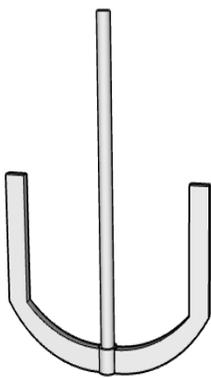
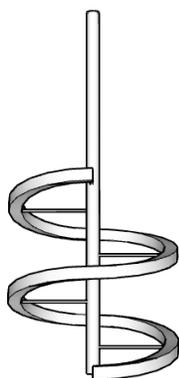
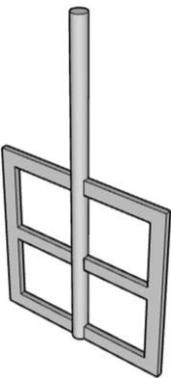
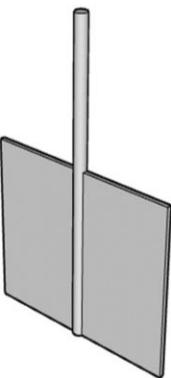
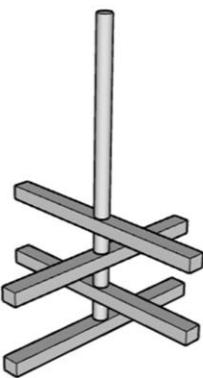
Las hélices son agitadores de alta velocidad de flujo axial, las cuales se pueden utilizar con líquidos de baja viscosidad. Casi no existen restricciones respecto al tamaño y geometría del recipiente. Un ejemplo es la hélice de tipo marino de tres palas (**figura 32 c**).

Las turbinas son definidas por el Instituto Americano de Ingenieros Químicos (AIChE, por sus siglas en inglés) como un impulsor con palas con un ángulo constante en toda su longitud respecto a la vertical, con palas verticales o con ángulos menores a 90°. Las turbinas con palas planas son de flujo radial y las turbinas de palas inclinadas son de flujo axial (**figura 32 a y b**).

Las paletas pueden ser descritas básicamente como dos laminas, horizontales o verticales, que tienen una alta relación entre el diámetro del agitador y el diámetro del tanque ( $D_a/D_t$ ). La paleta básica que consiste en un eje con una lámina horizontal como agitador se puede considerar como un agitador de tipo turbina. Sin embargo, las paletas se consideran como otra categoría pues suelen utilizarse en condiciones distintas a las turbinas como son: régimen laminar o flujo turbulento sin deflectores.

El diseño de la paleta básica ha dado paso a una amplia gama de agitadores para fluidos con altas viscosidades, como por ejemplo los agitadores de ancla, cinta helicoidal, marco, hoja y vigas transversales (**figura 32 d, e, f, g y h**).<sup>79</sup>

Al elegir un agitador, uno de los principales factores a considerar es la viscosidad de los líquidos, de manera que los agitadores también pueden ser clasificados dependiendo del rango de viscosidad con el que se utilizan, como se muestra en la **figura 32**.<sup>83</sup>

Viscosidades menores a 500 mPa s			Viscosidades entre $5 \times 10^3$ y $5 \times 10^4$ mPa s	
 <p><b>a) Turbina Rushton (Radial)</b></p>	 <p><b>b) Turbina de paletas inclinadas (Axial)</b></p>	 <p><b>c) Hélice (Axial)</b></p>	 <p><b>d) Ancla (Radial)</b></p>	 <p><b>e) Cinta helicoidal (Axial)</b></p>
Viscosidades entre 500 y 5, 000 mPa s				
 <p><b>f) Marco (Radial)</b></p>	 <p><b>g) Hoja (Radial)</b></p>	 <p><b>h) Vigas transversales (Radial)</b></p>		

**Figura 32.** Algunos tipos de agitadores, los rangos de viscosidad del líquido correspondientes y el tipo de patrón de flujo que generan principalmente.

En el caso de líquidos con viscosidades mayores entre 2 500 y 5 000 mPa s o más no es necesario el uso de deflectores debido a la poca turbulencia.<sup>81</sup>

Es indispensable conocer las propiedades de los líquidos que se mezclarán en estos equipos para la elección del agitador y el diseño del tanque, como es el caso de la viscosidad. Para esto se han desarrollado ecuaciones para la predicción de

densidades y viscosidades de mezclas binarias para sistemas tanto homogéneos como heterogéneos.

### 2.2.3.- Cálculo de propiedades para tanques de mezclado.

Las principales propiedades de las sustancias que afectan la dinámica de fluidos en tanques agitados son la viscosidad y la densidad.

En el cálculo de sistemas de mezclado de líquidos inmiscibles bifásicos, se emplean pseudo propiedades de la mezcla para realizar el diseño de estos sistemas, como es el caso de la pseudo densidad y pseudo viscosidad de la mezcla, las cuales se obtienen a partir de las propiedades de las sustancias puras.

#### *Densidad de la mezcla o pseudo densidad.*

Para el cálculo de la densidad de la mezcla ( $\rho_m$ ), la densidad media ponderada, utilizada por primera vez por Miller y Mann con sistemas monofásicos, es ampliamente utilizada y recomendada para sistemas bifásicos líquido-líquido (**ecuación 6**).<sup>79</sup>

$$\rho_m = (1 - \phi)\rho_c + \phi \rho_d \quad \text{(Ecuación 6)}$$

En esta ecuación  $\rho_c$  y  $\rho_d$  son las densidades de las fases continua y dispersa respectivamente, mientras que  $\phi$  es la fracción volumen de la fase dispersa.

#### *Viscosidad de la mezcla o pseudo viscosidad.*

La viscosidad de la mezcla ( $\mu_m$ ) ha sido aproximada mediante distintas ecuaciones. Miller y Mann propusieron una viscosidad promedio ponderada, obtenida de estudios con tanques abiertos (con interfaz aire líquido) y sin deflectores (**ecuación 7**), en donde  $\mu_d$  y  $\mu_c$  son las viscosidades de la fase dispersa y la fase continua respectivamente.

$$\mu_m = \mu_c^{(1-\phi)} * \mu_d^\phi \quad \text{(Ecuación 7)}$$

Sin embargo, la ecuación de Miller y Mann solo es válida para sistemas monofásicos con bajas viscosidades. Posteriormente, Vermeulen et al. propusieron una ecuación para sistemas de bifásicos inmiscibles, la cual es ampliamente utilizada en estudios de velocidad de agitación, potencia de mezclado, entre otros (**ecuación 8**).

$$\mu_m = \frac{\mu_c}{(1-\phi)} \left[ 1 + \frac{(1.5)*\phi*\mu_d}{\mu_c+\mu_d} \right] \quad \text{(Ecuación 8)}$$

Por otro lado, Tait y Treybal presentan una modificación de la ecuación de Vermeulen que presenta un mejor ajuste a los datos de curvas de potencia de tanques de mezclado bifásicos con y sin deflectores, para tanques cerrados (con ausencia de interfaz aire líquido). Esta modificación presenta dos ecuaciones, la **ecuación 9** se utiliza cuando la fracción volumen de agua ( $\phi_w$ ) es menor a 0.4 y la **ecuación 10** para cuando es mayor a este valor.

$$\mu_m = \frac{\mu_o}{\phi_o} \left[ 1 - \frac{1.5*\phi_w*\mu_w}{\mu_w+\mu_o} \right] \quad \text{(Ecuación 9)}$$

$$\mu_m = \frac{\mu_w}{\phi_w} \left[ 1 + \frac{6.0*\phi_o*\mu_o}{\mu_w+\mu_o} \right] \quad \text{(Ecuación 10)}$$

En estas ecuaciones  $\mu_w$  y  $\mu_o$  son las viscosidades de las fases acuosa y orgánica respectivamente, mientras que  $\phi_w$  y  $\phi_o$  son sus fracciones volumen.<sup>84</sup>

Estas propiedades de la mezcla son empleadas para determinar el consumo de potencia requerido para el proceso de mezclado.

#### 2.2.4.- Consumo de potencia.

La potencia requerida para el proceso de mezclado en un tanque puede ser relacionada con un mínimo número de variables independientes mediante un análisis adimensional. En este se involucran los parámetros de diseño del tanque, los parámetros de operación y las propiedades de los líquidos de la mezcla (densidad y viscosidad).

##### *Análisis dimensional.*

Como se muestra en la **ecuación 11**, la potencia puede ser expresada como una función de dichas variables.

$$P = f(N, Da, \rho, \mu, g) \quad \text{(Ecuación 11)}$$

En donde:

N = Velocidad rotacional del agitador.

Da = Diámetro del agitador.

$\rho$  = Densidad del líquido o mezcla de líquidos.

$\mu$  = Viscosidad del líquido o mezcla de líquidos.

$g$  = Aceleración gravitacional.

Se asume que las demás variables correspondientes a las dimensiones lineales como la altura del líquido en el tanque (H), el diámetro del tanque (Dt) y el ancho de los flectores (J) están relacionados estrictamente con el diámetro del agitador empleando las proporciones geométricas estándares que se utilizan para el diseño de los tanques.

Adicionando una constante  $C_1$ , la potencia puede ser expresada en términos de las variables ya mencionadas, elevadas a un determinado exponente, como se muestra en la **ecuación 12**.

$$P = C_1 * N^a * Da^b * \rho^c * \mu^d * g^e \quad \text{(Ecuación 12)}$$

Expresando la potencia y las variables en términos de masa (M), longitud (L) y tiempo (t), se obtiene:

$$\frac{M * L^2}{t^3} = \left(\frac{1}{t}\right)^a * \left(\frac{L}{1}\right)^b * \left(\frac{M}{L^3}\right)^c * \left(\frac{M}{L * t}\right)^d * \left(\frac{L}{t^2}\right)^e \quad \text{(Ecuación 13)}$$

Distribuyendo los exponentes se obtiene la **ecuación 14**.

$$\frac{M * L^2}{t^3} = \frac{1^a}{t^a} * \frac{L^b}{1^b} * \frac{M^c}{L^{3c}} * \frac{M^d}{L^d * t^d} * \frac{L^e}{t^{2e}} \quad \text{(Ecuación 14)}$$

Multiplicando todos los términos se obtiene la **ecuación 15**.

$$M * L^2 * t^{-3} = M^{(c+d)} * L^{(b-3c-d+e)} * t^{(-a-d-2e)} \quad \text{(Ecuación 15)}$$

Considerando que ambas partes de la **ecuación 15** son iguales, se obtiene que las **ecuaciones 16, 17 y 18** también deben cumplirse.

$$1 = c + d \quad \text{(Ecuación 16)}$$

$$2 = b - 3c - d + e \quad \text{(Ecuación 17)}$$

$$-3 = -a - d - 2e \quad \text{(Ecuación 18)}$$

Despejando de las **ecuaciones 16, 17 y 18** se pueden obtener tres de los exponentes en función de dos de ellos, como se muestra en las **ecuaciones 19, 20 y 21**.

$$c = 1 - d \quad \text{(Ecuación 19)}$$

$$b = 5 - 2d - e \quad \text{(Ecuación 20)}$$

$$a = 3 - d - 2e \quad \text{(Ecuación 21)}$$

Regresando a la **ecuación 12**, en donde se encuentra expresada la potencia en termino de las variables independientes, al sustituir los exponentes despejados, se obtiene la **ecuación 22**.

$$P = C_1 * N^{(3-d-2e)} * Da^{(5-2d-e)} * \rho^{(1-d)} * \mu^d * g^e \quad \text{(Ecuación 22)}$$

Reacomodando la expresión de la **ecuación 22** se obtiene la **ecuación 23**.

$$P = C_1 * N^3 * Da^5 * \rho * \left(\frac{\mu}{N*Da^2*\rho}\right)^d * \left(\frac{g}{N^2*Da}\right)^e \quad \text{(Ecuación 23)}$$

De la **ecuación 23** se obtiene la siguiente expresión.

$$\frac{P}{N^3*Da^5*\rho} = C_1 * \left(\frac{N*Da^2*\rho}{\mu}\right)^{-d} * \left(\frac{N^2*Da}{g}\right)^{-e} \quad \text{(Ecuación 24)}$$

De la **ecuación 24**, el lado izquierdo es conocido como número de potencia ( $Np$ ), mientras que en el lado derecho se encuentran el número de Reynolds ( $Re$ ) y el número de Froude ( $Fr$ ) elevados a sus respectivos exponentes negativos. De manera que esta ecuación también se puede expresar como en la **ecuación 25**.<sup>85</sup>

$$Np = C_1 * Re^{-d} * Fr^{-e} \quad \text{(Ecuación 25)}$$

**Número de Reynolds ( $Re$ ):** representa la relación entre fuerzas inerciales y las fuerzas viscosas, permitiendo conocer si el flujo es laminar o turbulento. Para el caso de procesos de agitación se sustituye la velocidad lineal ( $v$ ) por la velocidad rotacional del agitador ( $N$ ) multiplicada por el diámetro de éste mismo ( $Da$ ).

$$Re = \frac{v*Da*\rho}{\mu} = \frac{(N*Da)*Da*\rho}{\mu} = \frac{N*Da^2*\rho}{\mu} \quad \text{(Ecuación 26)}$$

**Número de Froude ( $Fr$ ):** representa la relación entre fuerzas inerciales y las fuerzas gravitacionales. Normalmente este número no es una variable significativa, ya que los efectos gravitacionales en muchos casos no son importantes.

De igual manera que en el número de Reynolds, para los procesos de agitación se realiza la sustitución de la velocidad lineal ( $v$ ) y se sustituye la longitud característica ( $L_c$ ) por el diámetro del agitador ( $Da$ ).

$$Fr = \frac{v^2}{L_c * g} = \frac{(N * Da)^2}{Da * g} = \frac{N^2 * Da}{g} \quad \text{(Ecuación 27)}$$

Este número es importante cuando existe un movimiento de ondas en la superficie del líquido o hay formación de vórtices en tanques sin deflectores. Se puede despreciar cuando se utilizan reflectores o cuando el Reynolds es menor a 300.<sup>79</sup>

**Número de potencia ( $Np$ ):** su significado físico puede ser comprendido entendiéndolo como el análogo al factor de fricción o al coeficiente de arrastre. Es proporcional a la relación entre la fuerza de arrastre que actúa sobre el área del impulsor y la fuerza inercial.<sup>80</sup>

$$Np = \frac{P}{N^3 * Da^5 * \rho} \quad \text{(Ecuación 28)}$$

Esta ecuación que relaciona el número de potencia ( $Np$ ) con el número de Reynolds y de Froude ( $Fr$ ) (**ecuación 25**) se emplea para conocer la potencia requerida en sistemas de mezclado empleando curvas de potencia. Además, permite llevar a cabo el escalamiento de estos sistemas.

#### *Escalado y curvas de potencia.*

Un sistema de mezclado puede ser escalado siempre y cuando se mantenga similitudes geométricas y de patrón de flujo con el sistema de origen. Desafortunadamente, el escalado de un sistema que contempla las fuerzas relacionadas con el número de Reynolds y Froude simultáneamente no puede ser escalado fácilmente debido a la dificultad de mantener la similitud hidrodinámica.

Generalmente, el escalamiento se realiza considerando solamente la similitud geométrica, asegurando la similitud del patrón de flujo al despreciar los efectos de

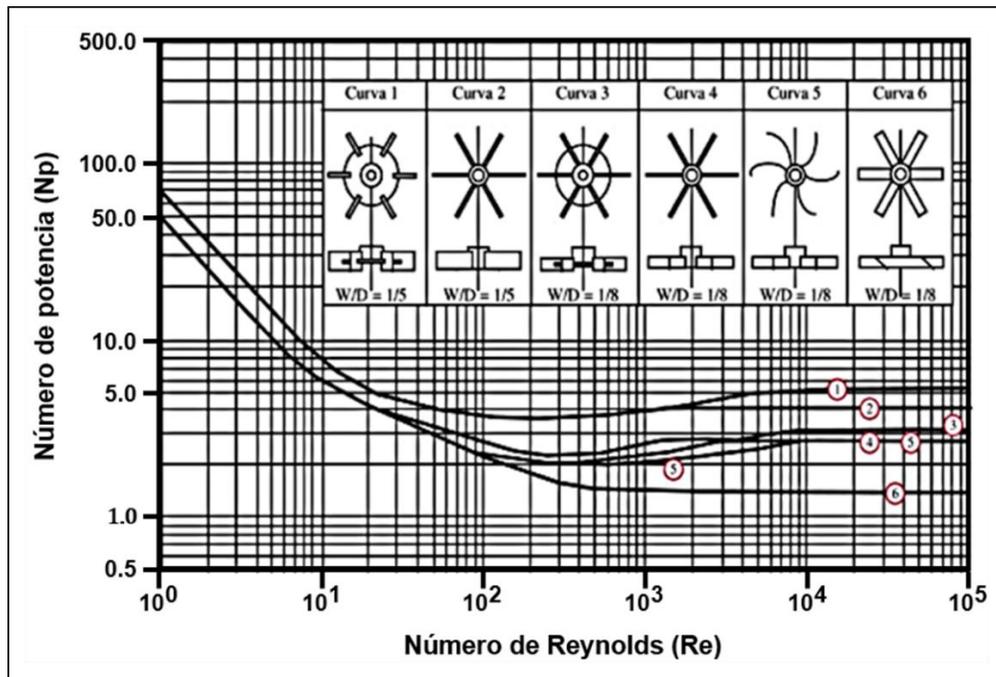
las fuerzas gravitacionales (número de Froude), esto se realiza evitando la formación de vórtices en el tanque, lo cual se cumple al instalar deflectores, empleando un sistema cerrado (sin interfaz aire-líquido), con un sistema de alta viscosidad (2 500 a 5 000 mPa s) o con números de Reynolds menores a 300.

Estos sistemas que no presentan vórtices son descritos por una expresión más sencilla que la **ecuación 25**, al eliminar el número de Froude.

$$Np = C_1 * Re^{-d} \quad \text{(Ecuación 29)}$$

Típicamente el consumo de potencia de los sistemas descritos por la **ecuación 29** se obtiene mediante Gráficas de curvas de potencia. Estas curvas son obtenidas al Graficar el número de potencia (Np) del sistema versus su número de Reynolds (Re).

Estas curvas dependen de las características del sistema como son sus proporciones geométricas, el tipo de agitador, el tipo de tanque (cerrado o abierto) y si cuenta con deflectores (**figura 33**).<sup>82</sup>



**Figura 33.** Curvas de potencia de sistemas de mezclado por agitación para distintos agitadores.<sup>82</sup>

El escalamiento de un sistema de mezclado se puede realizar, debido a que sistemas geoméricamente similares comparten la misma curva de potencia, independientemente de su tamaño.

### 2.2.5.- Velocidad de mezclado.

Como se muestra en la **ecuación 24**, la velocidad de rotación del agitador es uno de los principales factores que afecta la potencia de agitación en los sistemas de mezclado. Además, para lograr una dispersión completa en un tanque de mezclado es necesario establecer correctamente esta velocidad de rotación.

A lo largo de los años se han establecido distintas correlaciones para establecer una velocidad de rotación mínima ( $N_{min}$ ) para asegurar una completa dispersión líquido-líquido, basándose en datos experimentales con distintos tipos de agitadores y diversos rangos de viscosidad, densidad y tensión interfacial.<sup>86</sup>

La primera correlación para este parámetro fue dada por Nagata (1950), quien estudió el comportamiento de dispersiones líquido-líquido al variar la velocidad de rotación en recipientes de fondo plano sin deflectores, empleando una turbina plana de 4 palas (**ecuación 30**).<sup>87</sup>

$$N_{min} = 6 Da^{-\frac{2}{3}} \left(\frac{\mu_c}{\rho_c}\right)^{\frac{1}{9}} \left(\frac{\Delta\rho}{\rho_c}\right)^{0.26} \quad \text{(Ecuación 30)}$$

En esta ecuación  $\Delta\rho$  es la diferencia absoluta entre las densidades de la fase dispersa y continua. Sin embargo, en esta correlación no se establece un efecto de la tensión interfacial de la mezcla.<sup>88</sup>

Skelland y Seksarla obtuvieron una correlación en el año de 1979 para una gran variedad de agitadores, a partir de sistemas con amplios rangos de viscosidad y de fracción volumen de la fase dispersa ( $0.01 \leq \Phi \leq 0.6$ ). Obtuvieron esta correlación mediante resultados experimentales y análisis dimensional (**ecuación 31**).<sup>89</sup>

$$N_{min} = C_2 \left(\frac{Dt}{Da}\right)^{C_3} \frac{g^{0.42} \Delta\rho^{0.42} \mu_m^{0.08} \sigma_{int}^{0.04} \phi^{0.05}}{Da^{0.71} \rho_m^{0.54}} \quad \text{(Ecuación 31)}$$

En esta ecuación  $C_2$  y  $C_3$  son constantes que dependen del tipo de agitador,  $g$  es la constante de la gravedad y  $\sigma_{int}$  es la tensión interfacial entre las fases líquidas.

Se ha corroborado que la correlación de Skelland y Seksarla predice adecuadamente la velocidad de rotación mínima requerida en sistemas con tensoactivos no iónicos, aniónicos y catiónicos. Además, la correlación coincide con resultados de simulaciones de dinámica de fluidos.<sup>90</sup>

### 2.2.6.- Emulsiones.

Como se ha mencionado, el mezclado de dos líquidos inmiscibles causa una dispersión de una de las dos fases en forma de pequeñas gotas (fase dispersa) en el seno de otra fase líquida (fase continua). Estas dispersiones se conocen como emulsiones.

La formación de emulsiones se lleva a cabo a menudo en sistemas de extracción líquido-líquido con solventes, ya que en estas operaciones es necesaria obtener un área interfacial alta que permita llevar a cabo la transferencia de masa.<sup>91</sup>

La mayoría de las emulsiones presentan gotas con diámetros entre 0.1  $\mu\text{m}$  y 100  $\mu\text{m}$ . Estas comúnmente están formadas por una sustancia lipofílica (aceite, grasas o hidrocarburos) y una sustancia hidrofílica (comúnmente agua). Estas pueden ser emulsiones simples o múltiples y a su vez ser clasificadas dependiendo de la naturaleza de las fases dispersas y continuas.<sup>92</sup>

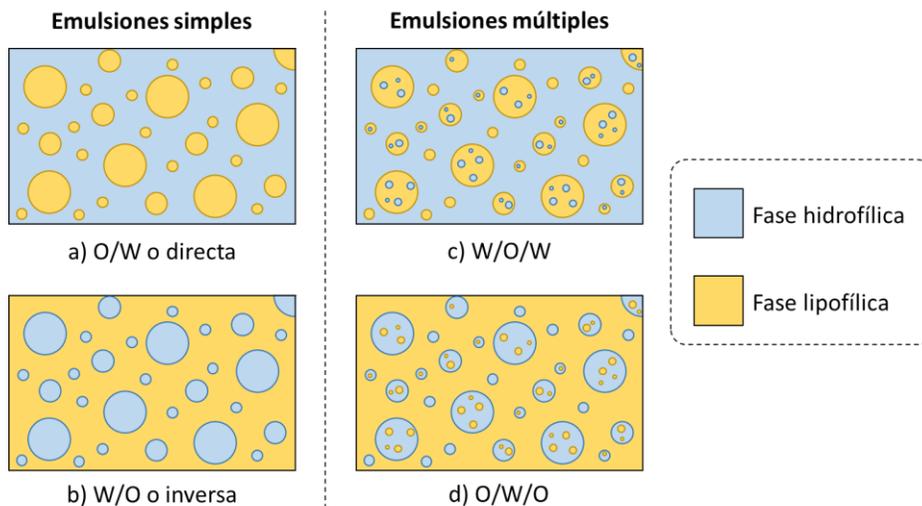
#### *Tipo de emulsiones.*

Las emulsiones simples son aquellas en las cuales hay una fase dispersa y una fase continua, y existen dos tipos dependiendo de la naturaleza de las fases.

Las emulsiones con la fase lipofílica (referenciada al aceite) dispersa en la fase hidrofílica (referenciada al agua), son conocidas como emulsiones O/W (del inglés oil-water) o emulsiones directas (**figura 34a**). Por el contrario, las emulsiones W/O o emulsiones inversas son aquellas en las cuales la fase hidrofílica se encuentra dispersa en la fase lipofílica (**figura 34b**).

Las emulsiones múltiples son sistemas más complejos; estos se caracterizan por tener una fase dispersa que a su vez es otra emulsión y existen dos tipos de emulsiones múltiples.

Las emulsiones W/O/W son aquella en las cuales la fase continua es de naturaleza hidrofílica y la fase dispersa es lipofílica. Esta última tiene a su vez pequeñas gotas dispersas en ella de naturaleza hidrofílica (**figura 34c**). De manera similar se pueden describir las emulsiones O/W/O en donde la fase continua es de naturaleza lipofílica y la fase dispersa consiste en una emulsión de tipo directa (O/W) (**figura 34d**).<sup>93</sup>



**Figura 34.** Tipo de emulsiones dependiendo de la naturaleza de las fases continua y dispersas.<sup>92</sup>

La naturaleza de la emulsión depende de la fracción volumen de las fases. Cuando la fracción volumen de uno de los líquidos no supera el 0.3, este líquido será la fase dispersa. Sin embargo, a medida que las fracciones volumen de los líquidos se iguala, es difícil conocer cual fase será la fase dispersa y cual la fase continua.

En sistemas de mezclado, a medida que aumenta la fracción volumen de la fase dispersa en una emulsión puede ocurrir una inversión, esto quiere decir que la fase dispersa se vuelve la fase continua y la fase continua se vuelve la fase dispersa. Algunos sistemas de emulsiones directas (O/W) de disolventes dispersos en agua como keroseno, tolueno, benceno y cloroformo se invierten en fracciones volumen de 0.45, 0.55, 0.41 y 0.40 respectivamente.<sup>94</sup>

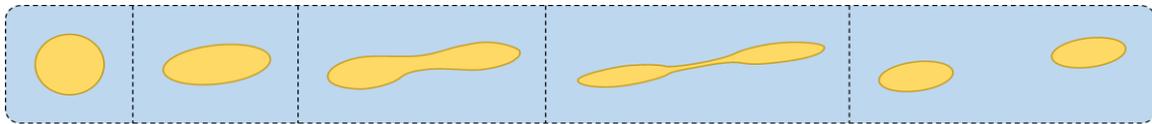
### *Formación de una emulsión por agitación.*

La formación de una emulsión es un proceso dinámico en el cual la generación de las gotas de la fase dispersa en el seno de la fase continua es un fenómeno regido por tres principales factores los cuales son:

- 1) La viscosidad y elasticidad de la fase dispersa y continua.
- 2) Las propiedades interfaciales.
- 3) Las condiciones del flujo.

En un tanque agitado, el giro del impulsor provoca gradientes de velocidad entre ambos líquidos, causando la formación gradual de distintas estructuras de la fase dispersa.

Primero se forman estructuras cilíndricas que posteriormente generan pequeños hilos de la fase dispersa. Estos dan lugar a pequeñas gotas al romperse debido a las fuerzas interfaciales que obligan a las estructuras de la fase dispersa a adoptar una forma más compacta (**figura 35**).<sup>91</sup>



**Figura 35.** Deformación y ruptura de las estructuras generadas en el proceso de formación de las gotas de la fase dispersa en una emulsión por agitación.

Debido a la dinámica de formación de las emulsiones, estas usualmente muestran un comportamiento de adelgazamiento por el cizallamiento u otros comportamientos no newtonianos como la elasticidad.

El fenómeno de ruptura de gotas causa que las emulsiones se comporten como fluidos newtonianos a bajas velocidades de corte y como fluidos no newtonianos a altas velocidades, mostrando un salto en su viscosidad aparente por su comportamiento viscoelástico (límite de deformación elástica).

Además de las ecuaciones de pseudo viscosidad de Vermeulen et al. y Taity-Treybal (**ecuaciones 8 a 10**) para sistemas de dispersión bifásicos, Pal y Rhodes en el año

de 1989 establecieron una ecuación para la viscosidad de las emulsiones ( $\eta$ ) aplicable tanto en fluidos newtonianos como no newtonianos (**ecuación 32**).

$$\eta = \eta_s(1 + K_0 K_{F(\dot{\gamma})} \phi)^{-\nu} \quad \text{(Ecuación 32)}$$

En esta ecuación  $\eta_s$  es la viscosidad del solvente de la fase continua,  $\nu$  es una constante que generalmente vale 2.5, mientras que  $K_0$  y  $K_{F(\dot{\gamma})}$  son factores que se determinan experimentalmente.

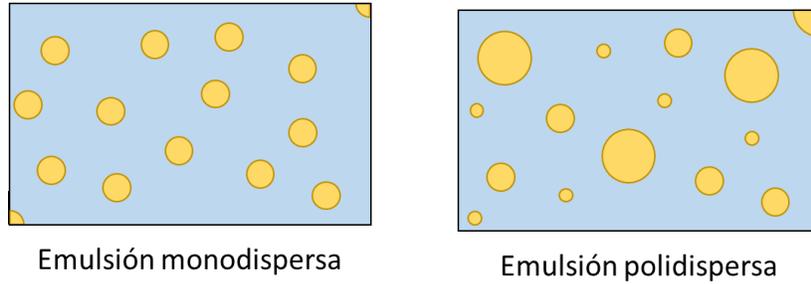
El factor  $K_0$  es el factor de hidratación que depende de la fracción de la fase continua dentro de las gotas de la fase dispersa, mientras que el factor  $K_{F(\dot{\gamma})}$  es el factor de floculación que depende de la rapidez de corte para sistemas no newtonianos y vale uno para sistemas newtonianos.<sup>95</sup>

#### *Tamaño de gota.*

Además de fenómeno de ruptura, el proceso de agitación provoca la coalescencia de las gotas de la fase dispersa, esto quiere decir que distintas gotas pequeñas se agregan y fusionan en una gota más grandes. Ambos fenómenos opuestos (coalescencia y ruptura) causan que en el estado estacionario de la dinámica del mezclado se alcance un determinado tamaño de gota.<sup>96</sup>

La importancia de definir un tamaño de gota de una emulsión en las extracciones líquido-líquido radica en poder conocer sobre que longitud (el diámetro de gota) se llevará a cabo la transferencia de masa de los iones metálicos hacia la fase dispersa.

Una emulsión puede clasificarse dependiendo del tamaño de sus gotas. Si todas las gotas son del mismo tamaño, la emulsión es monodispersa y el tamaño de estas puede ser informado por un único diámetro. Por otro lado, si existe un rango de tamaño de las gotas de la fase dispersa, la emulsión es polidispersa (**figura 36**).



**Figura 36.** Tipo de emulsiones dependiendo de la distribución del tamaño de sus gotas.

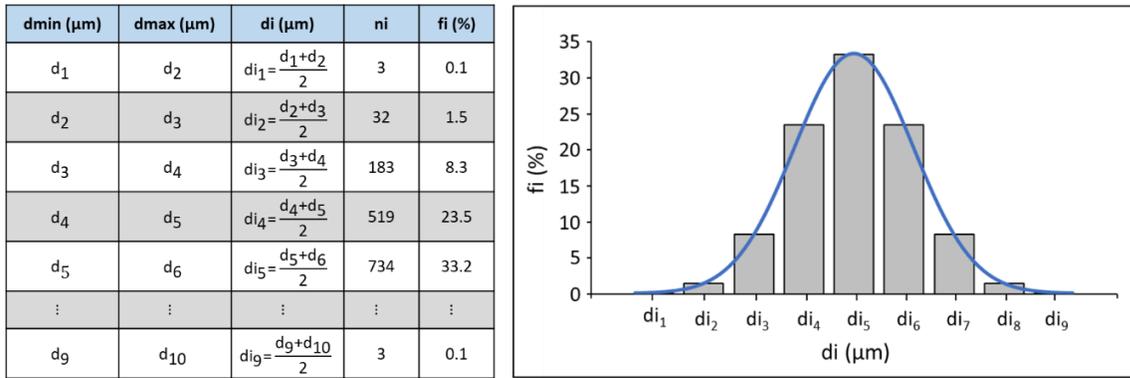
Aplicando un alto esfuerzo de corte a una emulsión polidispersa, puede que se obtenga una emulsión monodispersa.

Se puede conocer si una emulsión es polidispersa o mono dispersa con el diámetro medio ( $\bar{d}$ ) y la polidispersidad de la emulsión ( $p$ ) como se muestra en las **ecuaciones 33 y 34**.

$$\bar{d} = \frac{\sum_i n_i d_i^4}{\sum_i n_i d_i^3} \quad \text{(Ecuación 33)} \quad p = \frac{1}{\bar{d}} \frac{\sum_i n_i d_i^3 |\bar{d} - d_i|}{\sum_i n_i d_i^3} \quad \text{(Ecuación 34)}$$

En donde  $n_i$  es el número de gotas con el diámetro  $d_i$  y  $\bar{d}$  es el diámetro mediano. Si el valor de la polidispersidad es igual o menor al 25% la emulsión es monodispersa y si es mayor se obtiene una emulsión polidispersa.<sup>97</sup>

El tamaño de las gotas de una emulsión polidispersa puede ser informado mediante tablas o mediante histogramas en donde se establecen intervalo de tamaño de gota. Para cada intervalo se tiene un diámetro mínimo ( $d_{\min}$ ), un diámetro máximo ( $d_{\max}$ ), un diámetro medio ( $d_i$ ), el número de gotas en el intervalo ( $n_i$ ) y el porcentaje de gotas totales dentro de ese intervalo ( $f_i$ ) (**figura 37**).



**Figura 37.** Tabla e histograma de la distribución de tamaño de gota de una emulsión polidispersa.

Una forma más conveniente para informar los tamaños de gota de una emulsión polidispersa es utilizando solo dos números, los cuales son la media ( $\bar{x}$ ) y la desviación estándar ( $\sigma$ ) de la distribución del tamaño de gota con las **ecuaciones 35 y 36**, en donde  $N_g$  es el número total de las gotas de la fase dispersa.

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1} n_i x_i}{N_g} \quad \text{(Ecuación 35)} \quad \sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1} n_i (x_i - \bar{x})^2}{N_g}} \quad \text{(Ecuación 36)}$$

De igual manera existen otras formas de presentar algunas características físicas de la distribución del tamaño de gota de una emulsión. Para esto se definió el concepto de “momento de una distribución”, en donde  $S_k$  es el k-ésimo momento de la distribución (**ecuación 37**).

$$S_k = \int_0^{\infty} x^k F(x) dx \approx \sum_{i=1} n_i x_i^k \quad \text{(Ecuación 37)}$$

El tamaño medio de partícula ( $x_{ab}$ ) y la desviación estándar relativa ( $C_k$ ) están definidos como:

$$x_{ab} = \left( \frac{S_a}{S_b} \right)^{1/(a-b)} \quad \text{(Ecuación 38)} \quad C_k = \left( \frac{S_k S_{k+2}}{S_{k+1}^2} - 1 \right)^{1/2} \quad \text{(Ecuación 39)}$$

El momento de la distribución no tiene significado físico, pero se puede utilizar para representar características físicas de la distribución del tamaño de partícula, es así

como al sustituir en la **ecuación 37** a  $X_i$  con el diámetro de gota ( $d_i$ ) y  $n_i$  como el número de gotas de cada intervalo de tamaño, se obtienen las ecuaciones:

$$S_0 \approx \sum_{i=1} n_i \approx N \quad \text{(Ecuación 40)}$$

$$S_1 \approx \sum_{i=1} n_i d_i = L_N \quad \text{(Ecuación 41)}$$

$$S_2 \approx \sum_{i=1} n_i d_i^2 = \frac{A_N}{\pi} \quad \text{(Ecuación 42)}$$

$$S_3 \approx \sum_{i=1} n_i d_i^3 = \frac{6V_N}{\pi} = \frac{6\phi}{\pi} \quad \text{(Ecuación 43)}$$

En estas ecuaciones  $\phi$  es la fracción de volumen de la fase dispersa,  $L_N$ ,  $A_N$ , y  $V_N$  son la longitud total, el área superficial y el volumen de las gotas por unidad de volumen de la emulsión respectivamente.

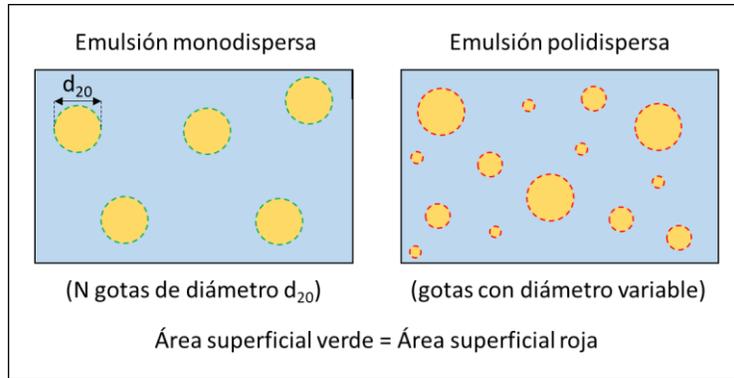
Con las **ecuaciones 40 a 43** se pueden expresar distintos diámetros medios de las partículas de las emulsiones polidispersas, por ejemplo:

$$d_{10} = \frac{S_1}{S_0} = \frac{L_N}{N} \quad \text{(Ecuación 44)}$$

$$d_{20} = \frac{S_2}{S_0} = \frac{A_N}{N} \quad \text{(Ecuación 45)}$$

$$d_{30} = \frac{S_3}{S_0} = \frac{6V_N}{\pi N} \quad \text{(Ecuación 46)}$$

Estos diámetros relacionan propiedades físicas de la emulsión, por ejemplo, si hubiera  $N$  gotas con el mismo diámetro  $d_{20}$ , estas gotas tendrían en total el área superficial igual al área superficial de todas las gotas de la emulsión polidispersa a la que corresponde  $d_{20}$  (**figura 38**). De igual manera esto ocurre con la longitud ( $d_{10}$ ) y volumen ( $d_{30}$ ).



**Figura 38.** Ejemplo ilustrativo de la interpretación del diámetro  $d_{20}$ .

De manera similar se define el diámetro medio área-volumen ( $d_{32}$ ) que es ampliamente utilizado para expresar el diámetro medio de partículas. Este diámetro está relacionado con el área superficial promedio de las gotas por unidad de volumen de la emulsión y es conocido como el diámetro de Sauter (**ecuación 47**).

$$d_{32} = \frac{S_3}{S_2} = \frac{\sum_{i=1} n_i d_i^3}{\sum_{i=1} n_i d_i^2} = \frac{6\phi}{A_N} \quad \text{(Ecuación 47)}$$

El diámetro de Sauter ( $d_{32}$ ) es útil para calcular el área superficial total por unidad de volumen de la emulsión (relación área-volumen,  $A_N$ ) con la fracción de volumen de la fase dispersa ( $\phi$ ) (**ecuación 48**).<sup>96,98</sup>

$$A_N = \frac{A}{V} = \frac{6\phi}{d_{32}} \quad \text{(Ecuación 48)}$$

En esta ecuación A es el área superficial de las gotas de la fase dispersa y V es el volumen total de la emulsión.

Se han obtenido distintas correlaciones para poder determinar el diámetro de gota de Sauter en estado estacionario de una emulsión ( $d_{32}^*$ ), las cuales se encuentran en función del número de weber ( $We$ ). Este número relaciona las fuerzas inerciales y las fuerzas de tensión interfacial (asociadas fuerzas cohesivas de la fase dispersa), como se observa en la **ecuación 36**, en donde  $\rho_c$  es la densidad de la fase continua y  $\sigma_{int}$  es la tensión interfacial entre ambos líquidos.

$$We = \frac{N^2 D a^3 \rho_c}{\sigma_{int}} \quad \text{(Ecuación 49)}$$

Por lo general estas correlaciones contemplan solamente el fenómeno de ruptura de las gotas, en sistemas con la fase orgánica bastante diluida ( $\phi \leq 0.2$ ), pero en algunos casos también contemplan el fenómeno de coalescencia.

Una forma general de este tipo de correlaciones para fases dispersas poco viscosas se muestra en la **ecuación 50**, en donde  $C_4$  y  $C_5$  son constantes y  $\phi$  es la fracción volumen de la fase dispersa.

$$\frac{d_{32}^*}{Da} = C_4(1 + C_5\phi)We^{-0.6} \quad \text{(Ecuación 50)}$$

Los valores de la constante  $C_4$  depende del tipo de agitador y sus valores van de entre 0.047 a 0.184, mientras que  $C_5$  depende de la tendencia a la coalescencia de las gotas de la fase dispersa y varía entre 2.5 y 9.5.<sup>99-101</sup>

En el año de 1979 Gnanasundaram et al. obtuvieron una correlación con un amplio rango de agitadores, fracciones volumen y números de Weber (**ecuación 51**). En esta correlación las constantes  $C_6$  y  $\lambda$  dependen del número de Weber.

$$\frac{d_{32}^*}{Da} = C_6 * We^{-0.6} * e^{\lambda*\phi} \quad \text{(Ecuación 51)}$$

Muchas de estas correlaciones fueron obtenidas con agitadores de tipo turbina Rushton, el cual se muestra en la **figura 22a**.<sup>102</sup>

Inclusive en el año 2015 Lu Qi et al. han obtenido una correlación para sistemas con un líquido iónico y heptano. Sin embargo, los diámetros de gota de esta correlación corresponden a los diámetros de gota del heptano disperso en el líquido iónico (**ecuación 52**).<sup>103</sup>

$$\frac{d_{32}^*}{Da} = 0.168 * (1 + 0.348 * \phi)(Re * We)^{-\frac{1}{3}} \quad \text{(Ecuación 52)}$$

Todas estas correlaciones se aplican para obtener el tamaño de gota en estado estacionario ( $d_{32}^*$ ), cuando se alcanza el equilibrio entre el fenómeno de ruptura de gotas y el fenómeno de coalescencia. Sin embargo, en algunos sistemas o en ciertas

condiciones el estado estacionario no es alcanzado y se requiere considerar la variación del tamaño de gota en función del tiempo (estado transitorio).

En el año de 1990, Chang empleando una turbina Rushton estudió el tamaño de gota a lo largo del tiempo de parafina dispersa en agua para sistemas con distintas viscosidades. De esta manera obtuvo una correlación entre el diámetro de gota en estado transitorio ( $d_{32}(t)$ ) en función de la velocidad de agitación (N), el tiempo (t) y el diámetro de gota en estado estacionario ( $d_{32}^*$ ) (**ecuación 53**).

$$d_{32}(t) = \left( \frac{C_7}{N * t} \right)^{\frac{1}{6}} d_{32}^* \quad \text{(Ecuación 53)}$$

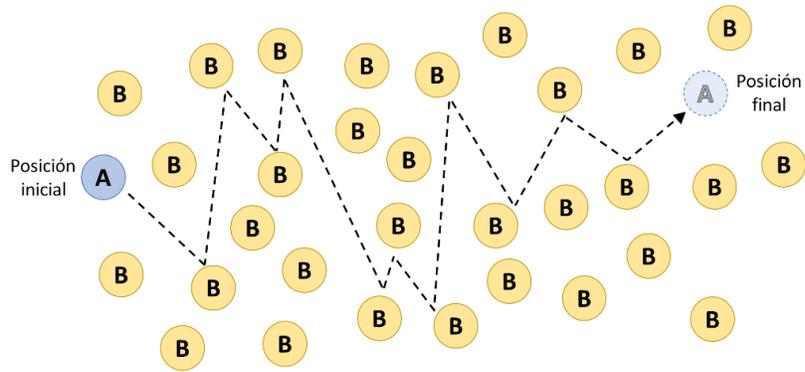
En esta ecuación  $C_7$  depende de la viscosidad de la fase dispersa tomando el valor de  $3.8 \times 10^3$  para viscosidades menores a 40 mPa s y  $2.1 \times 10^4$  para viscosidades entre 40 mPa s y 140 mPa s.<sup>104,105</sup>

#### 2.2.7.- Transferencia de masa.

La cinética en el proceso de extracción líquido-líquido está en función tanto de la cinética de las reacciones químicas que ocurren en el sistema para la coordinación de los agentes de extracción con las especies a extraer, como de la velocidad de difusión de estas especies.

##### *Difusión.*

La difusión molecular se refiere al transporte neto de moléculas de una sustancia a través de otra, esto debido a su energía térmica. A medida que las moléculas van moviendo se van produciendo un considerable número de choques entre las moléculas de ambas sustancias, de manera que la trayectoria de las moléculas que se difunden lo hacen en forma de zigzag y no en forma de en línea recta. Esto causa que la longitud neta recorrida por una molécula en movimiento en una determinada dirección sea solo una fracción de la distancia real que recorre (**figura 39**).



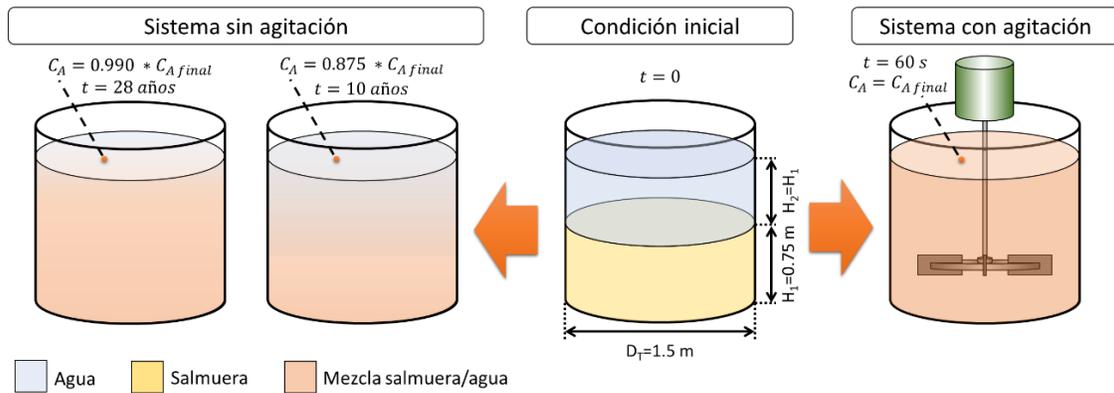
**Figura 39.** Diagrama de proceso de difusión de una molécula de la sustancia A a través de las moléculas de la sustancia B.

Tomando como referencia una sustancia A difundiéndose en una sustancia B, este fenómeno de transferencia se puede describir mediante el flux de transferencia de masa ( $J_A$ ) y el área transversal a la transferencia descrito por la primera ley de Fick (**ecuación 54**). Este flux tiene unidades de materia (masico o molar) sobre unidades de tiempo y longitud al cuadrado.

$$J_A = -D_{AB} \frac{\partial C_A}{\partial z} \quad \text{(Ecuación 54)}$$

En esta ecuación,  $D_{AB}$  es el coeficiente de difusión del soluto A en el solvente B. Este es una medida de la movilidad de difusión de A y es una relación del flux ( $J_A$ ) y el gradiente de concentración del soluto en la dirección z. En este caso, el signo negativo representa el decremento de la concentración en esta dirección.

La difusión molecular es un proceso lento, por ejemplo, en el proceso de transferencia de masa por difusión entre agua y salmuera en un tanque de 2.7 m<sup>3</sup> se tardarían 10 años en obtener una concentración del 87.5 % de la concentración final de sal en la superficie del tanque y 29 años en obtener el 99.0% estando en reposo el sistema. Por otro lado, si se utiliza un agitador para realizar la mezcla, se obtiene una mezcla homogénea en tan solo 60 segundos a 22 revoluciones por minuto del agitador (**figura 40**).<sup>106</sup>



**Figura 40.** Comparación de mezclado entre agua y salmuera, con un sistema en reposo con transferencia de masa por difusión molecular y un sistema con agitación.

*Transferencia de masa en sistemas con agitación.*

Para el caso de sistemas con agitación turbulenta la ecuación de difusividad es similar, agregando el término  $\varepsilon_M$  que es la difusividad másica de remolinos. Este término varía en función de la posición, aproximándose a cero a medida que la distancia hacia la interfase o pared del recipiente son menores, sin embargo, se utiliza un valor promedio, debido a que no se conoce con exactitud su variación.<sup>81</sup>

$$J_A^* = -(D_{AB} + \varepsilon_M) \frac{\partial C_A}{\partial z} \quad \text{(Ecuación 55)}$$

Integrando la **ecuación** entre las posiciones uno y dos, se obtiene el flux masico en función de la diferencia de concentraciones, las difusiones y la longitud de la trayectoria de transferencia de masa.

$$J_A^* = \frac{D_{AB} + \varepsilon_M}{z_2 - z_1} (C_{A1} - C_{A2}) = k(C_{A1} - C_{A2}) \quad \text{(Ecuación 56)}$$

En esta ecuación los términos de difusión y la longitud corresponden al coeficiente convectivo de transferencia de masa ( $k$ ), ya que interviene tanto la difusión, como el movimiento de las sustancias.

En estas ecuaciones  $J_A$  es el flux del soluto A en relación con la velocidad molar promedio de todos los demás componentes y depende de la naturaleza de estos componentes. Sin embargo, también puede utilizarse el flux  $N_A$ , el cual es el flux

específico del soluto A con respecto a coordenadas estacionarias, el cual se utiliza ampliamente para el diseño de equipo.

$$N_A = k(C_{A1} - C_{A2}) \quad \text{(Ecuación 57)}$$

Como se puede observar en la **ecuación 57**, para poder obtener el flux de transferencia de masa de una especie a través de alguna sustancia, es necesario conocer el coeficiente de transferencia de masa (k).

Los coeficientes de transferencia de masa resumen todos los efectos de las variables involucradas en el proceso de transferencia como son las difusividades moleculares, condiciones de mezcla, reología, reacciones químicas, temperatura, presiones, con excepción de las concentraciones y el área de transferencia. Por lo general estos términos se separan del coeficiente de transferencia de masa para tratar por separado las contribuciones del diseño de los equipos, las condiciones de operación y las propiedades físicas de las fases.<sup>107</sup>

#### *Cálculo de coeficientes de transferencia de masa.*

Para los sistemas de extracción líquido-líquido se ha desarrollado un gran número de correlaciones para la predicción de los coeficientes de transferencia de masa, tanto para la fase dispersa ( $k_d$ ), como para la fase continua ( $k_c$ ), contemplando distintos equipos, como columnas de platos, columnas de discos giratorios y tanques agitados.

En el caso de los coeficientes de la fase dispersa, la transferencia de masa se ve afectada por la difusión molecular y la convección natural o forzada. Para la estimación de este coeficiente, se utilizan distintos modelos, los cuales consideran distintas condiciones como son las gotas con fluido estancado, con flujo circulante o las gotas oscilantes.

Los coeficientes de transferencia de masa de las fases dispersa y continua se obtienen a partir de distintas correlaciones que involucran el número de Sherwood (Sh). Este número de Sherwood corresponde al cociente entre la transferencia de masa por convección y la transferencia de masa por difusión.

$$Sh = \frac{k d}{D} \quad \text{(Ecuación 58)}$$

En esta ecuación  $k$  es el coeficiente de transferencia de masa por convección,  $d$  la longitud característica (diámetro de la gota) y  $D$  es el coeficiente de difusión de la especie difundida en la fase líquida.

Para la transferencia de masa considerando que las gotas se encuentran estancadas y una transferencia de masa por difusión natural, Treybal determinó en 1963 que el número de Sherwood para la fase dispersa cumple con la **ecuación 59**.

$$Sh_d = \frac{2}{3} \pi^2 = 6.58 \quad \text{(Ecuación 59)}$$

En el caso de estado no estacionario, Newman desarrolló en 1931 su modelo para el coeficiente de transferencia de masa de la fase dispersa solamente considerando la difusión molecular (**ecuación 60**).

$$k_d = -\frac{d_d}{6t} \ln \left\{ \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \left( \frac{1}{n^2} * \text{Exp} \left[ -n^2 \pi^2 \frac{4D_d t}{d_d^2} \right] \right) \right\} \quad \text{(Ecuación 60)}$$

Este modelo es ampliamente utilizado para sistemas tanto líquido-líquido como sólido-líquido. Se obtuvo al estudiar el secado de semillas (partículas sólidas), por lo que se utiliza en sistemas líquido-líquido cuando se consideran gotas rígidas que no presentan circulación interna.

Este modelo se simplifica considerando largos tiempos de contacto obteniéndose la **ecuación 61** que coincide con Treybal. Esta ecuación es ampliamente utilizada, empleando el diámetro de la gota medio de Sauter ( $d_{32}$ ).

$$k_d = \frac{2}{3} \pi^2 \frac{D_d}{d_{32}} = 6.58 \frac{D_d}{d_{32}} \quad \text{(Ecuación 61)}$$

Basándose en el modelo de Newman, en 1951 Kronig y Brink desarrollaron un modelo en estado no estacionario para gotas con circulación interna en régimen laminar, con una solución simplificada al considerar tiempos de contacto

prolongados (**ecuaciones 62 y 63**), en donde  $\lambda_n$  es un coeficiente constante adimensional definido por Gröber en 1925.<sup>107,108</sup>

$$k_d = -\frac{d_d}{6t} \ln \left\{ \frac{3}{8} \sum_{n=1}^{\infty} \left( 8n^2 * \text{Exp} \left[ -\lambda_n \frac{64D_d t}{d_d^2} \right] \right) \right\} \quad \text{(Ecuación 62)}$$

$$k_d = 17.9 \frac{D_d}{d_{32}} \quad \text{(Ecuación 63)}$$

Para el caso de sistemas con circulación turbulenta dentro de la gota en 1957 Handlos y Baron expusieron la siguiente expresión (**ecuación 64**), en donde  $u_t$  es la velocidad de deslizamiento en estado estacionario entre las fases.

$$k_d = -\frac{d_d}{6t} \ln \left\{ 2 \sum_{n=1}^{\infty} \left( C_n * \text{Exp} \left[ -\lambda_n \frac{16D_d t d_d u_t}{2048 d_d^2 D_d \left( 1 - \left( \frac{\mu_d}{\mu_c} \right) \right)} \right] \right) \right\} \quad \text{(Ecuación 64)}$$

Para tiempos de contacto largos está comprobado experimentalmente que el coeficiente de transferencia de masa y es independiente de la difusión molecular y puede expresarse de la siguiente manera (**ecuación 65**).<sup>109</sup>

$$k_d = 0.00375 u_t \frac{\mu_c}{\mu_c + \mu_d} \quad \text{(Ecuación 65)}$$

Para el caso de la transferencia de masa en la fase continua alrededor de la gota, esta también se ve afectada por la difusión molecular y la convección. Existen distintas ecuaciones para sus coeficientes dependiendo del tipo de flujo.

El escenario más simple es considerando una gota esférica estancada en la fase continua, considerando la transferencia de masa únicamente por difusión. Bajo estas condiciones el número de Sherwood de la fase continua es igual a dos (**ecuación 66 y 67**).<sup>110</sup>

$$Sh_c = \frac{k_c d_{32}}{D_c} = 2 \rightarrow k_c = 2 \frac{D_c}{d_{32}} \quad \text{(Ecuaciones 66 y 67)}$$

En 1965 Glen desarrollo una expresión para  $k_c$  para un sistema con gotas con movimiento libre, probado en sistemas de o-xileno/agua en tanques de mezclado con agitadores de disco con seis palas, de distintos tamaños (**ecuación 68**).<sup>111</sup>

$$k_c = \left( \frac{D_a^2 N}{\nu} \right) \left( \frac{d}{D_a} \right)^{0.33} \left( \frac{\Delta\rho}{\rho_d} \right)^{1.25} \left( \frac{\nu}{D_c} \right)^{0.33} \left( \frac{D_c}{D_a} \right) \quad \text{(Ecuación 68)}$$

Esta ecuación  $\nu$  es la viscosidad cinemática,  $d$  el diámetro de gota y  $D_a$  el diámetro del agitador.

Varios investigadores han concordado en que esta es la mejor ecuación para el cálculo del coeficiente de transferencia de masa para la fase continúa, considerando un movimiento libre en las gotas.

En 1990 Skelland y Moeti desarrollaron la siguiente ecuación para sistemas con agua destilada como fase continua y clorobenceno y o-xileno como fase dispersa con agitadores de disco con seis palas, obteniendo el valor de la constante evaluando 180 distintos sistemas.

$$\frac{k_c d}{D_c} = 1.237 * 10^{-5} \left( \frac{\mu_c}{\rho_c D_c} \right)^{\frac{1}{3}} \left( \frac{\rho_c N d^2}{\mu_c} \right)^{\frac{2}{3}} \left( \frac{D_a N^2}{g} \right)^{\frac{5}{12}} \left( \frac{D_a}{d_a} \right)^2 \left( \frac{d_a}{D_T} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{\rho_a d^2 g}{\sigma_{int}} \right)^{\frac{5}{4}} \Phi^{-\frac{1}{2}} \quad \text{(Ecuación 69)}$$

Sin embargo, esta ecuación solo es aplicable para sistemas con una fracción volumen dispersa menor o igual a 0.06.<sup>112</sup>

### *Resistencia a la transferencia de masa.*

Para establecer cual coeficiente de transferencia de masa se debe considerar en el proceso se debe conocer en qué fase predomina la resistencia a la transferencia de masa, debido a que esta controla principalmente el fenómeno de transporte.

Se puede determinar si la resistencia predomina en la fase dispersa, en la fase continua o en ambas fases utilizando la relación de difusividades del soluto ( $R_D$ , **ecuación 70**) y el coeficiente de partición del soluto en el sistema ( $m$ , **ecuación 71**).

$$R_D = \frac{D_d}{D_c} \quad \text{(Ecuación 70)}$$

En esta ecuación  $D_d$  y  $D_c$  son las difusiones de la partícula en la fase dispersa y continua respectivamente.

$$m = \frac{[C_A]_{org\ eq}}{[C_A]_{ac\ eq}} \quad \text{(Ecuación 71)}$$

Las concentraciones  $[C_A]_{org\ eq}$  y  $[C_A]_{ac\ eq}$  son las concentraciones del soluto A en la fase orgánica (referente a los disolventes convencionales) y en la fase acuosa en el equilibrio. Esta relación surge debido a que en el equilibrio la razón de las actividades de un soluto en dos fases es una constante según la ley de distribución de Nernst. Este coeficiente está en función de la temperatura, pero no de las concentraciones absolutas del soluto A en las fases o del volumen de estas fases.<sup>113</sup>

Dependiendo de los valores de estos dos factores, se podría establecer en qué fase se encuentra la dominancia de la resistencia a la transferencia de masa como se muestra en la **tabla 7**.

Fase en la que predomina la resistencia.	Si $R_D$ cumple que	Si $m$ cumple que
Dispersa	Es mucho menor a 1	Es menor a 1
Continua	Es mucho mayor a 1	Es mayor a 1
Ambas fases	Es aproximadamente 1	ES aproximadamente 1

**Tabla 7.** Determinar la dominancia de la resistencia a la transferencia de masa en las fases del sistema dependiendo de la relación de difusividades del soluto en las fases dispersa y continua ( $R_D$ ) y el coeficiente de partición del sistema ( $m$ ).

Para establecer un valor más preciso Brauter determinó que la resistencia de la transferencia de masa se puede determinar al obtener el valor de la siguiente operación:

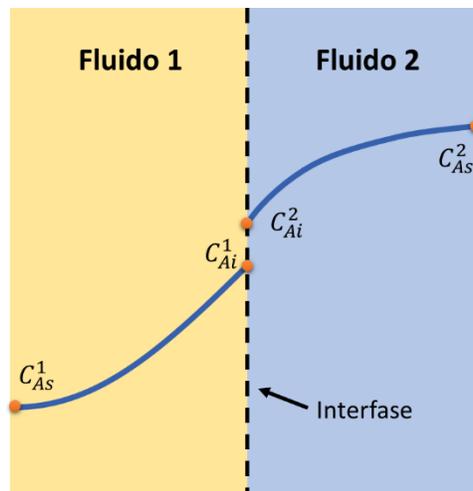
$$m * R_D^{0.5}$$

En esta operación, si el valor obtenido es menor a 0.03 la resistencia se encuentra en la fase dispersa, en caso de que sea mayor a 30 la resistencia se encuentra solamente en la fase continua. Si el valor se encuentra entre 0.03 y 30 la resistencia se encuentra en ambas fases.<sup>108</sup>

Si la resistencia a la transferencia de masa predomina en una de las dos fases, se puede despreciar el coeficiente de transferencia de masa de la otra fase. Sin embargo, en caso de que la transferencia de masa este controlada por ambas fases se deben considerar ambos coeficientes de transferencia de masa mediante el coeficiente global.

*Coeficiente global de transferencia de masa.*

Whitman en 1923 propuso la teoría de la doble película, en la cual se propone que en la interface existe un equilibrio, considera que la resistencia total es la suma de las resistencias en la transferencia de masa de las dos fases.



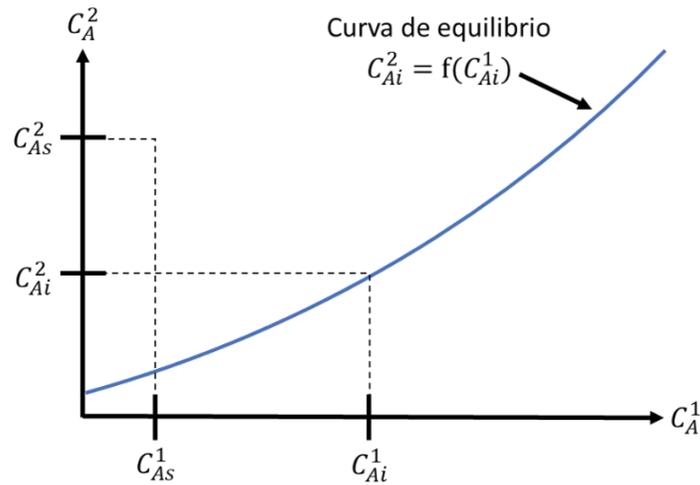
**Figura 41.** Perfiles de concentración en las cercanías de la interfase formada entre dos fluidos.

En un sistema en estado estacionario de dos fluidos (**figura 41**) en el cual hay transferencia de masa del soluto A, el flux ( $N_A$ ) de transferencia de masa desde el seno del fluido dos a la interfase entre ambos fluidos es igual al flux desde la interfase hasta el seno del fluido uno (**ecuación 72**).

$$N_A = k_x^2(C_{As}^2 - C_{Ai}^2) = k_x^1(C_{Ai}^1 - C_{As}^1) \quad \text{(Ecuación 72)}$$

En esta ecuación  $k_x^1$  y  $k_x^2$  son los coeficientes parciales de transferencia de masa del fluido uno y dos respectivamente,  $C_{As}^n$  y  $C_{Ai}^n$  son las concentraciones del soluto A en el seno y en la interfase del fluido correspondiente (n).

Suponiendo que existe un equilibrio interfacial representado por la función  $f$ , se puede representar este fenómeno de manera gráfica (**figura 42**).



**Figura 42.** Curva de equilibrio interfacial de transferencia de masa entre dos fluidos.

Sin embargo, la concentración interfacial no se puede medir con precisión y debido a que no se puede recolectar una muestra de cualquiera de los fluidos en la interfase. Debido a esto, es necesario determinar el coeficiente de transferencia de masa global, con el cual se puede describir el fenómeno de transferencia de masa con las concentraciones en el seno de los fluidos del sistema.

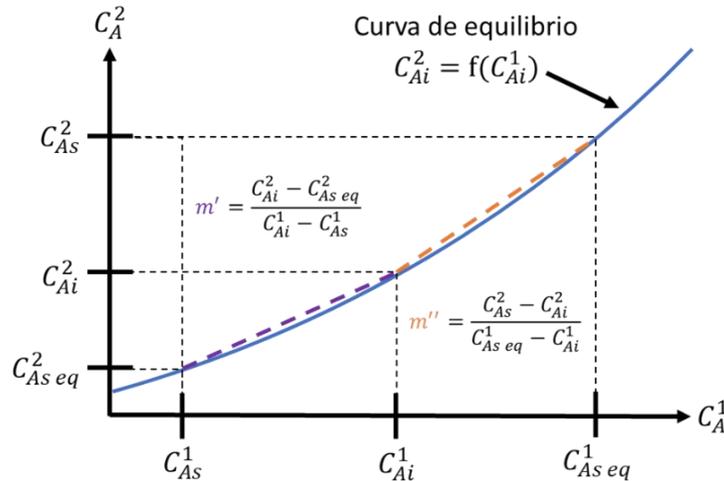
El coeficiente de transferencia de masa se puede definir en base del fluido uno ( $K_x^1$ ) o del fluido dos ( $K_x^2$ ), de manera que el flux de transferencia de masa se puede expresar de manera similar a la **ecuación 72**.

$$N_A = K_x^2(C_{As}^2 - C_{As\ eq}^2) = K_x^1(C_{As\ eq}^1 - C_{As}^1) \quad \text{(Ecuación 73)}$$

En esta ecuación  $C_{As\ eq}^1$  es la concentración del soluto A en el fluido uno, que pueden estar en equilibrio con la concentración  $C_{As}^2$  del soluto A en el fluido dos. De manera similar se puede determinar la relación de la concentración  $C_{As\ eq}^2$  con la concentración  $C_{As}^1$ .

Las diferencias  $(C_{As\ eq}^1 - C_{As}^1)$  y  $(C_{As}^2 - C_{As\ eq}^2)$  son la fuerza motriz global que permiten la transferencia de masa tomando como base la fase uno y la fase dos respectivamente.

La definición del coeficiente de transferencia de masa global con base en la fase uno y la fase dos en función de los coeficientes parciales de transferencia de masa se puede realizar con el apoyo del diagrama de equilibrio (**figura 43**).



**Figura 43.** Curva de equilibrio de transferencia de masa entre dos fluidos con las pendientes  $m'$  y  $m''$ .

Para un estado estacionario se cumple que el flux de masa es el mismo para las distintas expresiones mostradas en la **ecuación 73**.

$$N_A = K_x^2(C_{As}^2 - C_{As eq}^2) = k_x^2(C_{As}^2 - C_{Ai}^2) = k_x^1(C_{Ai}^1 - C_{As}^1) \quad \text{(Ecuación 74)}$$

De la **ecuación 74** se obtienen las siguientes igualdades:

$$(C_{As}^2 - C_{As eq}^2) = \frac{N_A}{K_x^2} \quad \text{(Ecuación 75)}$$

$$(C_{As}^2 - C_{Ai}^2) = \frac{N_A}{k_x^2} \quad \text{(Ecuación 76)}$$

$$(C_{Ai}^1 - C_{As}^1) = \frac{N_A}{k_x^1} \quad \text{(Ecuación 77)}$$

De la **figura 43** se puede observar que se cumple lo siguiente:

$$(C_{As}^2 - C_{As eq}^2) = (C_{As}^2 - C_{Ai}^2) + (C_{Ai}^2 - C_{As eq}^2) \quad \text{(Ecuación 78)}$$

Esta igualdad se mantiene, si el ultimo termino es dividido y multiplicado a su vez, por  $(C_{Ai}^1 - C_{As}^1)$  (**ecuación 79**).

$$(C_{As}^2 - C_{As\ eq}^2) = (C_{As}^2 - C_{Ai}^2) + \frac{(C_{Ai}^2 - C_{As\ eq}^2)}{(C_{Ai}^1 - C_{As}^1)} (C_{Ai}^1 - C_{As}^1) \quad \text{(Ecuación 79)}$$

En esta ecuación se puede sustituir  $m'$  que es una de las pendientes de la curva de la **figura 43**, obteniendo.

$$(C_{As}^2 - C_{As\ eq}^2) = (C_{As}^2 - C_{Ai}^2) + m' (C_{Ai}^1 - C_{As}^1) \quad \text{(Ecuación 80)}$$

Sustituyendo las diferencias de concentraciones con las igualdades de las **ecuaciones 75 a 77** obteniendo la siguiente expresión (**ecuación 81**).

$$\frac{N_A}{K_x^2} = \frac{N_A}{k_x^2} + m' \frac{N_A}{k_x^1} \quad \text{(Ecuación 81)}$$

Finalmente, mediante la **ecuación 81** se obtiene la expresión final que relaciona el coeficiente de transferencia de masa global con base en la fase dos, con los coeficientes parciales de transferencia de masa (**ecuación 82**).

$$\frac{1}{K_x^2} = \frac{1}{k_x^2} + \frac{m'}{k_x^1} \quad \text{(Ecuación 82)}$$

Haciendo un análisis similar, se puede obtener la expresión que relaciona el coeficiente de transferencia de masa global en base de la fase uno (**ecuación 83**).<sup>112</sup>

$$\frac{1}{K_x^1} = \frac{1}{m'' k_x^2} + \frac{1}{k_x^1} \quad \text{(Ecuación 83)}$$

En estas ecuaciones  $m'$  y  $m''$  son el coeficiente de partición o el coeficiente de distribución ( $m$ ) (**ecuación 71**).

Este coeficiente de transferencia de masa global se utiliza para realizar el balance de materia en estado transitorio del sistema de extracción líquido-líquido. En este se lleva a cabo la transferencia de los iones metálicos desde la fase acuosa a la fase orgánica.

#### *Balance de materia en estado transitorio.*

Empleando la **ecuación 57** y considerando el coeficiente de transferencia de masa global ( $K$ ) y el área interfacial ( $A$ ) se realiza el balance de masa transitorio, obteniendo la ecuación diferencial que se muestra a continuación.

$$V \frac{dC}{dt} = N_A * A \quad \text{(Ecuación 84)}$$

$$V \frac{dC}{dt} = KA(C_{eq} - C) \quad \text{(Ecuación 85)}$$

$$C \frac{dx}{dt} = K \frac{A}{V} C (x_{eq} - x) \quad \text{(Ecuación 86)}$$

$$\frac{dx}{dt} = K \frac{A}{V} (x_{eq} - x) \quad \text{(Ecuación 87)}$$

$$\frac{dx}{(x_{eq} - x)} = K \frac{A}{V} dt \quad \text{(Ecuación 88)}$$

En esta ecuación el coeficiente de transferencia de masa y el área son funciones del diámetro de gota, que a su vez es función del tiempo. Por esta razón son evaluados con distintos valores dependientes del tiempo, sin embargo, por cuestiones de simplicidad no son considerados al realizar la integración.<sup>114</sup>

$$\int_{x_i=0}^{x_t} \frac{dx}{(x_{eq} - x)} = K \frac{A}{V} \int_0^t dt \quad \text{(Ecuación 89)}$$

En la **ecuación 89** se integran ambos lados de la ecuación considerando que al tiempo cero no hay soluto en la fase dispersa (la fracción mol inicial  $X_i$  es igual a cero).

$$-Ln \left( \frac{(x_{eq} - x_t)}{(x_{eq} - 0)} \right) = K \frac{A}{V} t \quad \text{(Ecuación 90)}$$

Simplificando y despejando la relación de fracciones mol en el tiempo  $t$  y en el equilibrio se obtiene:

$$\frac{(x_{eq} - x_t)}{x_{eq}} = Exp \left( -K \frac{A}{V} t \right) \quad \text{(Ecuación 91)}$$

$$1 - \frac{x_t}{x_{eq}} = Exp \left( -K \frac{A}{V} t \right) \quad \text{(Ecuación 92)}$$

$$\frac{x_t}{x_{eq}} = 1 - Exp \left( -K \frac{A}{V} t \right) \quad \text{(Ecuación 93)}$$

$$\frac{x_t}{x_{eq}} = 1 - \text{Exp}\left(-K \frac{A}{V} t\right) \quad \text{(Ecuación 94)}$$

Finalmente, se establece que la fracción mol del soluto en la fase dispersa en el tiempo t es un porcentaje (porcentaje de extracción) de la fracción mol del soluto en la fase dispersa en el equilibrio, obteniéndose la siguiente ecuación.

$$\% \text{ Extracción} = 1 - \text{Exp}\left(-K \frac{A}{V} t\right) * 100 \quad \text{(Ecuación 95)}$$

Esta ecuación nos permite conocer el tiempo de contacto que debe existir entre las fases para obtener un determinado porcentaje de extracción respecto al equilibrio.

## 3.- Hipótesis y Objetivos.

### 3.1.- Hipótesis.

Los sistemas de extracción líquido-líquido basados en agitación conformados por IL/agua presentan alto consumo energético debido a sus altas viscosidades. Es posible reducir el costo de estas operaciones mediante el diseño y uso de un sistema de extracción IL/agua térmico basado en su temperatura de solución crítica.

### 3.2.- Objetivos.

#### 3.2.1.- Objetivo general.

Evaluar la viabilidad energética del proceso de mezclado (mecánico o térmico) para sistemas de extracción líquido-líquido con líquidos iónicos o disolventes convencionales.

#### 3.2.2.- Objetivos particulares.

- Desarrollar modelos de cálculo para obtener la energía requerida para sistemas de mezclado mediante agitación mecánica y mediante calentamiento.
- Determinar los parámetros claves que influyen la potencia de agitación y el tiempo de operación y su subsecuente impacto en la energía requerida.
- Determinar los parámetros claves que influyen la energía requerida en un mezclado por variación de temperatura.
- Evaluar el consumo energético de sistemas de extracción líquido-líquido de líquidos iónicos y disolventes convencionales con fases acuosas, mediante mezclado por agitación mecánica y por calentamiento.
- Evaluar la importancia y el impacto que tienen las alternativas para el aprovechamiento y ahorro de energía térmica en los procesos de extracción mediante calentamiento para los sistemas de líquidos iónicos y fases acuosas.
- Evaluar el uso de energía sustentable en procesos de extracción líquido-líquido por mezclado mediante calentamiento.

- Comparación de costos entre los dos mecanismos de mezclado en extracciones líquido-líquido.

## 4.- Metodología.

### 4.1.- Sistemas de mezclado por agitación mecánica.

A continuación, se describe el procedimiento empleado para la selección y evaluación de sistemas de extracción líquido-líquido de líquidos iónicos y disolventes convencionales con fases acuosas, mezclados mediante agitación mecánica.

En esta sección, se describe el cálculo de las potencias de agitación, tiempos de operación, energías requeridas para los procesos y los costos económicos asociados a estos consumos energéticos.

#### 4.1.1.- Recopilación de datos de los sistemas.

Consultando la literatura se recopilaron los datos requeridos para los sistemas de mezclado por agitación mecánica para un sistema convencional (keroseno) y distintos sistemas de líquidos iónicos con fases acuosas.

- Propiedades fisicoquímicas de las fases: viscosidades ( $\mu$ ), densidades ( $\rho$ ) y tensión interfacial ( $\sigma_{int}$ ).
- Transferencia de masa: coeficientes de difusión de iones metálicos en las fases líquidas ( $D_d$  y  $D_c$ ) y coeficiente de partición ( $m$ ).

#### 4.1.2.- Cálculo de potencia de mezclado.

1) Se calcularon las pseudo propiedades de la mezcla.

- Densidad:

Se utilizó el modelo de Miller y Mann para la densidad de la mezcla (**ecuación 6**).

$$\rho_m = (1 - \phi)\rho_c + \phi \rho_d$$

- Viscosidad:

Para el sistema de keroseno se utilizó la ecuación de Vermeulen para la viscosidad de la mezcla (**ecuación 8**) ampliamente utilizada para estos sistemas convencionales.

$$\mu_m = \frac{\mu_c}{(1 - \phi)} \left[ 1 + \frac{(1.5) * \phi * \mu_d}{\mu_c + \mu_d} \right]$$

Para los sistemas de líquidos iónicos, debido al desconocimiento de la variación de la viscosidad de la mezcla en función de la composición se utilizó el modelo de Pal-Rhodes (**ecuación 32**) haciendo una modificación a este modelo para obtener un ajuste en todo el rango de fracción volumen del IL.

Los parámetros de este modelo ( $K_o$ ,  $K_f$ ,  $\nu$  y  $c$ ) se obtuvieron al ajustarlo con datos experimentales disponibles en la literatura de líquidos iónicos con cationes y aniones similares a los líquidos iónicos seleccionados.

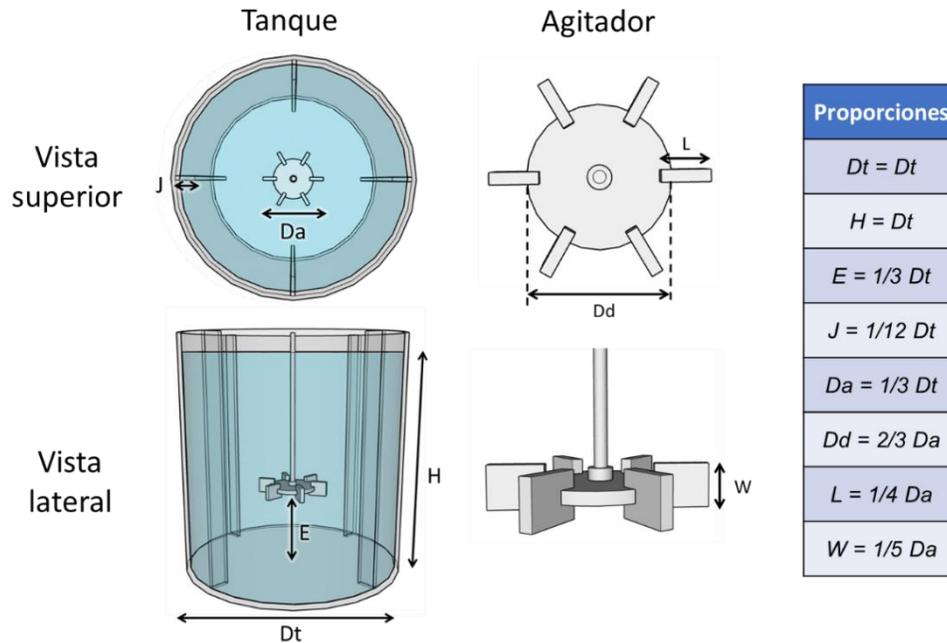
$$\eta = \eta_s(1 + K_o K_F(\dot{\gamma})\phi)^{-\nu} \quad \mu_m = \mu_c(1 + K_o K_f \phi)^{-\nu*(1+\phi^c)} \quad \text{(Ecuación 96)}$$

Modelo de Pal-Rhodes

Modelo de Pal-Rhodes modificado

- 2) Se establecieron las proporciones geométricas del equipo de mezclado (tanque y agitador) guardando concordancia con los artículos de la literatura de referencia (**figura 44**). Se eligió una turbina Rushton de 6 palas por su amplio uso en la investigación y rango de viscosidades de operación.

El volumen de los tanques se estableció en 5 m<sup>3</sup> (Dt=1.85 m) y 10 m<sup>3</sup> (Dt=2.34 m).



**Figura 44.** Proporciones geométricas seleccionadas de los tanques de mezclado y sus agitadores.

- 3) Mediante la ecuación de Skelland y Seksarla (**ecuación 31**) se determinó la velocidad mínima de rotación del agitador.

$$N_{min} = C_2 \left( \frac{Dt}{Da} \right)^{C_3} \frac{g^{0.42} \Delta\rho^{0.42} \mu_m^{0.08} \sigma_{int}^{0.04} \phi^{0.05}}{Da^{0.71} \rho_m^{0.54}}$$

- 4) Con las propiedades de la mezcla, las características del tanque y la velocidad de giro del agitador se obtiene el número de Reynolds del impulsor (**ecuación 26**).

$$Re = \frac{N * Da^2 * \rho_m}{\mu_m}$$

- 5) Con la curva de potencia del agitador seleccionado (**figura 33**) se determina el número de potencia del agitador (Np).
- 6) Con la ecuación se obtiene la potencia requerida para el mezclado (**ecuación 28**).

$$P = Np N^3 Da^5 \rho_m$$

#### 4.1.3.- Cálculo de tiempo de mezclado.

Para conocer el tiempo operación requerido se determinó el tiempo necesario para llevarse a cabo la transferencia de masa en los sistemas.

- 1) Con las propiedades de la mezcla, las características del tanque y la velocidad de giro del agitador se obtiene el número de Weber del impulsor (**ecuación 49**).

$$We = \frac{N^2 Da^3 \rho_c}{\sigma_{int}}$$

- 2) Se obtuvo el diámetro de gota medio de Sauter al equilibrio ( $d_{32}^*$ ) con la ecuación de Gnanasundaram (**ecuación 51**).

$$d_{32}^* = (C_6 * We^{-0.6} * e^{\lambda * \phi}) Da$$

- 3) Mediante la ecuación de Chang (**ecuación 53**) se obtuvieron funciones del diámetro de gota medio de Sauter en función del tiempo.

$$d_{32}(t) = \left( \frac{C_7}{N * t} \right)^{\frac{1}{6}} d_{32}^*$$

- 4) Con el diámetro de Sauter en función del tiempo, se obtuvieron los coeficientes de transferencia de masa (global y parciales) en función del tiempo a partir de los coeficientes de difusión y partición. Considerando un modelo de gota estancada por la alta viscosidad de los líquidos iónicos ( $C_8 = 6.58$ ) (**ecuación 61 y 67**) y un modelo de movimiento libre para el keroseno ( $C_8 = 17.9$ ) (**ecuación 63 y 68**).

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{k_d} + \frac{m}{k_c}$$

$$k_d = C_8 \frac{D_d}{d_{32}(t)}$$

Coficiente global de transferencia de masa

Coficientes parciales de transferencia de masa de fase dispersa

$$k_c = 2 \frac{D_d}{d_{32}(t)}, \quad k_c = \left( \frac{Da^2 N}{\nu} \right) \left( \frac{d}{Da} \right)^{0.33} \left( \frac{\Delta \rho}{\rho_d} \right)^{1.25} \left( \frac{\nu}{D_c} \right)^{0.33} \left( \frac{D_c}{D_a} \right)$$

Coficientes parciales de transferencia de masa de fase continua para gotas estancadas y gotas con movimiento libre

- 5) Con la **ecuación 48** y el diámetro de Sauter en función se obtuvo la función de la relación área-volumen en función del tiempo.

$$\frac{A}{V} = \frac{6\phi}{d_{32}(t)}$$

6) Mediante el balance de masa en estado transitorio (**ecuación 95**), el coeficiente de masa global y la relación área-volumen en función del tiempo, se obtuvo el tiempo requerido para alcanzar el 99% de extracción respecto al equilibrio.

$$\% \text{ Extracción} = 1 - \text{Exp}\left(-K \frac{A}{V} t\right) * 100$$

#### 4.1.4.- Cálculo de costo económico del mezclado mecánico.

Para obtener la energía requerida para el proceso de mezclado y extracción se utilizó la potencia de agitación calculada y el tiempo de operación para obtener el 99% de extracción respecto al equilibrio.

$$\text{Energía} = P * t$$

#### 4.1.5.- Cálculo de consumo energético de mezclado mecánico.

Para la evaluación económica se consideró el costo de las tarifas eléctricas en el sector industrial a fecha del año 2022.

#### 4.2.- Sistemas de mezclado por variación de temperatura.

En esta sección se describen los criterios de selección empleados para la evaluación de los sistemas de extracción de líquidos iónicos que muestran un comportamiento termomórfico con fases acuosas. También, se describe el cálculo de la energía requerida para estos procesos y los costos económicos asociados a estos consumos energéticos.

##### 4.2.1.- Recopilación de datos de los sistemas.

- 1) Consultando la literatura se recopilaron los datos de composición y temperatura de diversos sistemas de líquidos iónicos con comportamiento termomórfico con diversos disolventes/agua.
- 2) Se calcularon las fracciones volumen de los componentes de las mezclas de los sistemas a partir de sus densidades y/o pesos moleculares.

- 3) Se realizó una evaluación y se seleccionaron los sistemas que cumplieran los siguientes criterios:
- La fracción volumen del líquido iónico se encuentra entre 0.1 y 0.5.
  - La temperatura de solución crítica del sistema se encuentra por debajo de la temperatura de ebullición del disolvente/agua.
  - Los datos de calor específico ( $C_p$ ) y calor latente de sus componentes se encuentran disponibles en la literatura, para el rango de temperaturas de temperatura ambiente hasta la CST del sistema.
- 4) Se recopilaron los datos de composición y temperatura de solución crítica de la mezcla. Así como, los datos de calor específico y calor latente de sus componentes.

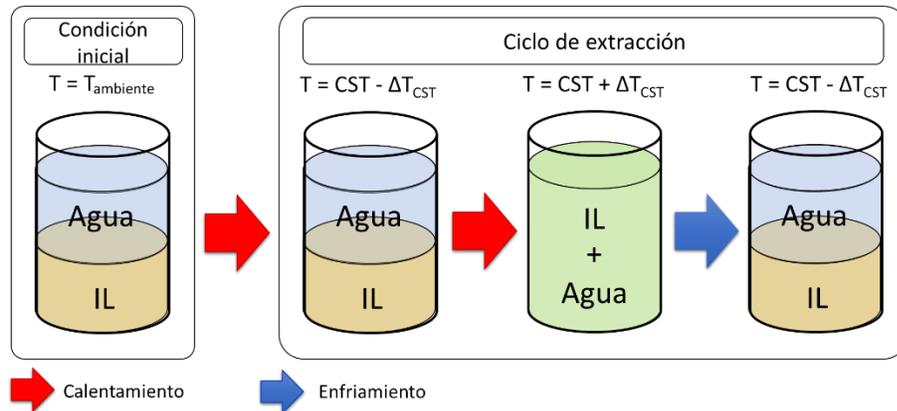
#### 4.2.2.- Cálculo de consumo energético de mezclado termomórfico.

- 1) Mediante un ajuste por mínimos cuadrados con los datos de calor específico de la literatura se ajustó una función polinómica de grado seis o menor para cada uno de los componentes de las mezclas.
- 2) Se establecieron los rangos de temperatura a los que la mezcla es sometida para el proceso de mezclado y extracción, en base a los procesos realizados en la literatura ilustrados en la **figura 16**. Para este proceso se consideran 3 etapas ilustradas en la **figura 45**:

1° etapa: calentamiento desde la temperatura ambiente hasta una temperatura cercana a la CST, considerando una diferencia con la CST de 5 grados ( $\Delta T_{CST}$ ).

2° etapa: se mezclan las fases calentándola desde la temperatura 5 grados por debajo de la CST, hasta una temperatura 5 grados por encima de la CST.

3° etapa: La mezcla se separa en dos fases al disminuir su temperatura desde una temperatura 5 grados por encima de la CST hasta una temperatura 5 grados por debajo de la CST.



**Figura 45.** Proceso de mezclado termomórfico.

- 3) Se calculó la energía requerida para el calentamiento y enfriamiento para cada etapa del proceso considerando un volumen de 5 m<sup>3</sup>. Esto se realizó mediante un cálculo para el calor sensible (**ecuación 5**) y el calor latente de fusión de cada componente de la mezcla.

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} c_p(T) dT$$

- 4) Se evaluó el consumo energético del proceso utilizando intercambiadores de calor para reducir los servicios de calentamiento y enfriamiento requeridos.

#### 4.2.3.- Cálculo de costo económico del mezclado termomórfico.

Para la evaluación económica se consideró el costo de gas natural para el proceso de calentamiento y agua de enfriamiento a 20°C con los precios del año 2022.

## 5.- Resultados y discusión.

Se han seleccionado distintos sistemas de extracción líquido-líquido con base en líquidos iónicos con agua, para su comparación energética utilizando un mezclado inducido por energía mecánica y un mezclado inducido por energía térmica (con CST).

La comparación energética más adecuada entre estos dos tipos de procesos es empleando las mismas sustancias. Sin embargo, la información de propiedades, datos y ecuaciones requeridas disponible en la literatura es limitada, especialmente para las capacidades caloríficas, las tensiones interfaciales, el coeficiente de difusión y los coeficientes de partición. Debido a esto, se han utilizado sistemas distintos en cada uno de los procesos.

### 5.1.- Sistemas de mezclado por agitación mecánica.

A continuación, se describen los resultados obtenidos de los sistemas de extracción líquido-líquido conformados por líquidos iónicos y disolventes convencionales con fases acuosas, mezclados mediante agitación mecánica.

#### 5.1.1.- Sistemas seleccionados.

Se han seleccionado seis diferentes líquidos iónicos con distintas viscosidades y un sistema convencional de keroseno para su comparación con estos.

Los líquidos iónicos más estudiados son los ILs conformados por el catión imidazolio y del anión bis(trifluorometilsulfonil)imida. En particular esta suficiente información disponible sobre sus propiedades fisicoquímicas, propiedades interfaciales y de transferencia de masa, por lo cual los líquidos iónicos seleccionados para este tipo de procesos consisten principalmente de este catión y anión. En la **tabla 8** se muestran los nombres y abreviaciones de estos líquidos iónicos que serán utilizados en esta sección.

Abreviaciones	Nombre
[C2C1IM]+ [NTf2]-	Bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-etil-3-metilimidazolio
[C4C1IM]+ [NTf2]-	Bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-butil-3-metilimidazolio
[C6C1IM]+ [NTf2]-	Bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-hexil-3-metilimidazolio
[C4C1Pyr]+ [NTf2]-	Bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-butil-1-meilpirrodilinio
[C4C1IM]+ [PF6]-	Hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio
[P6,6,6,14]+ [Cl]-	Cloruro de trihexil(tetradecil)fosfonio

**Tabla 8.** Líquidos iónicos utilizados para el cálculo de sistemas de extracción de mezcla mecánica.

### 5.1.2.- Consumo energético.

Los sistemas de extracción se han estudiado tomando los líquidos iónicos y el keroseno como fase dispersa, con una fracción volumen del 0.2. Esta fracción volumen se estableció debido a que algunas ecuaciones y datos de comparación utilizados en este proceso están limitados a composiciones bajas ( $\phi \leq 0.2$ ). La mayoría de los estudios en la literatura tienen como fracción volumen máxima este valor. Además, con una composición del 20% en volumen se asegura que no haya posibilidad tener una inversión de fase en la emulsión de la mezcla. Adicionalmente, el costo de los líquidos iónicos contribuye a que de preferencia su cantidad sea la menor posible en los procesos de extracción líquido-líquido.

En el caso de la fase continua, esta se ha tomado como agua pura o una disolución de ácido nítrico. De igual manera las temperaturas de operación son de 20 o 25 °C. No existe una regla clara para el uso de condiciones estándar, por lo que estos valores dependen de la disponibilidad de los datos.

En la **tabla 9** se muestran los datos de cada sistema, junto con las propiedades fisicoquímicas de cada una de las sustancias involucradas, como su densidad, viscosidad y tensión interfacial.

No.	Fase dispersa	Fase continua	Fracción volumen		T (°C)	Propiedades				$\sigma_{int}$ (mN/m)
			Dispersa	Continua		F. Dispersa		F. continua		
						$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\mu$ (mPa s)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\mu$ (mPa s)	
1	Keroseno	3 M HNO <sub>3</sub>	0.2	0.8	20	0.89	3.82	1.12	1.22	13.2
2	[C2C1IM]+ [NTf2] <sup>-</sup>	1 M HNO <sub>3</sub>	0.2	0.8	20	1.52	39.90	1.03	1.02	10.0
3	[C4C1IM]+ [NTf2] <sup>-</sup>	1 M HNO <sub>3</sub>	0.2	0.8	25	1.44	51.60	1.03	0.75	6.7
4	[C6C1IM]+ [NTf2] <sup>-</sup>	Agua	0.2	0.8	25	1.37	56.20	1.00	0.89	14.49**
5	[C4C1Pyr]+ [NTf2] <sup>-</sup>	Agua	0.2	0.8	25	1.39	76.70	1.00	0.89	6.7*
6	[C4C1IM]+ [PF6] <sup>-</sup>	Agua	0.2	0.8	25	1.36	203.00	1.00	0.89	10.1
7	[P6,6,6,14]+ [Cl] <sup>-</sup>	Agua	0.2	0.8	20	0.89	4030.40	1.00	0.97	6.0

\* Dato tomado del sistema 3, \*\* Dato a 30 °C.

**Tabla 9.** Sistemas de extracción mecánica, con sus parámetros de operación y propiedades fisicoquímicas.<sup>24,115–125</sup>

#### *Evaluación del efecto de parámetros en la potencia de agitación.*

La potencia que se requiere aplicar en un proceso de mezclado mediante energía mecánica se define como la cantidad de energía por unidad de tiempo que el sistema necesita para agitar y dispersar la una fase (dispersa) dentro de la otra (continua). Esta potencia, junto con el tiempo de mezcla necesario son los principales factores que afectan el consumo energético de los sistemas.

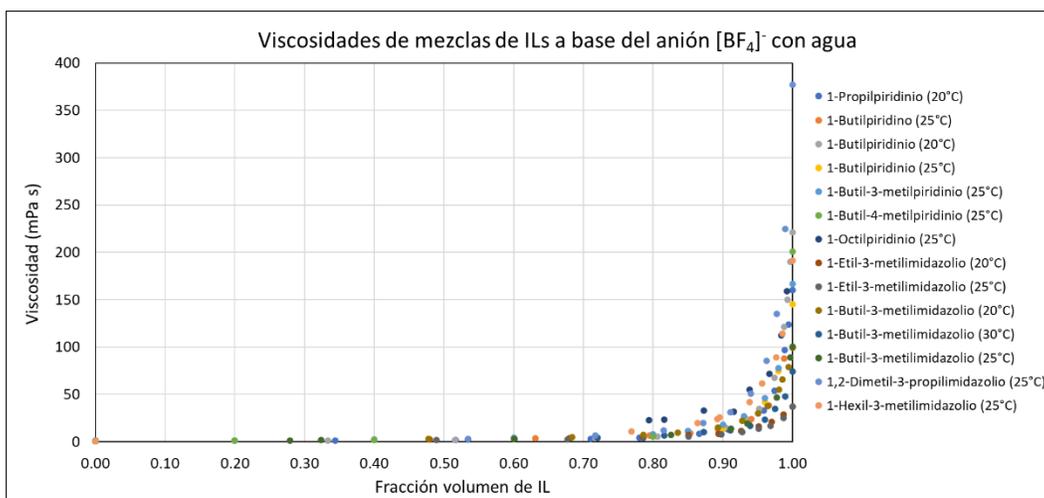
En esta sección se realiza el análisis de los factores de diseño y propiedades fisicoquímicas de las sustancias, para determinar cuáles son los más importantes que definen el comportamiento de los sistemas de mezclado con líquidos iónicos. Para su comparación se toma como referencia un sistema convencional ampliamente utilizado como el keroseno-agua.

Los líquidos iónicos son sustancias que pueden presentar altas viscosidades, como se muestra en la **tabla 9**. Estos líquidos iónicos tienen viscosidades que varían entre un rango de 40 mPa s (a 20°C) para el [C2C1IM]<sup>+</sup> [NTf2]<sup>-</sup> hasta 4030 mPa s (a 20°C) en el caso del [P6,6,6,14]<sup>+</sup> [Cl]<sup>-</sup>.

Intuitivamente se espera que la viscosidad sea una propiedad que afecte significativamente el consumo energético debido a la posible gran cantidad de

potencia necesaria para mover las fases líquidas. La gran mayoría de los líquidos iónicos tienen una alta viscosidad, lo que a primera vista puede ser una desventaja en extracciones líquido-líquido. Sin embargo, los datos y resultados obtenidos muestran que la viscosidad no juega un papel significativo al menos en el proceso de mezclado.

La viscosidad de los líquidos iónicos es alta en estado puro. Sin embargo, la viscosidad de sus mezclas con agua disminuye de manera significativa al reducir la fracción volumen del líquido iónico, como se observa en la **gráfica 9** donde se muestran las viscosidades de distintas mezclas de agua con líquidos iónicos con base en el anión tetrafluoroborato ( $[BF_4]^-$ ).



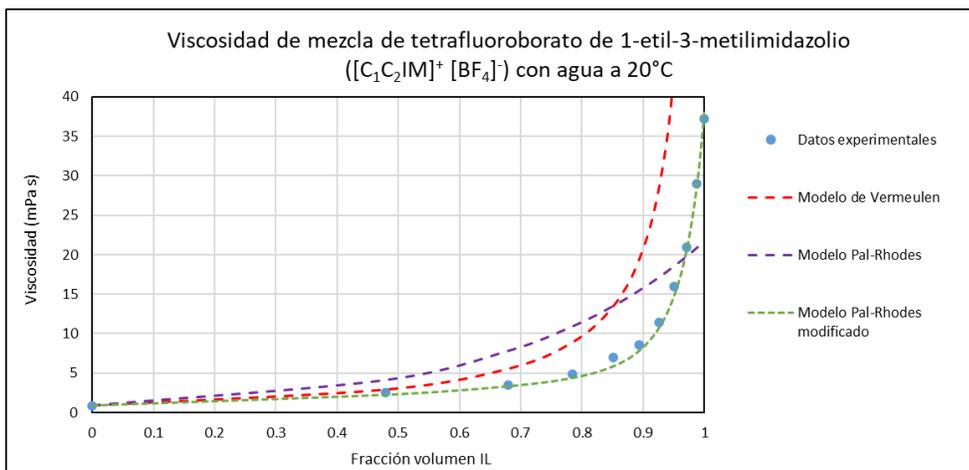
**Gráfica 9.** Viscosidades de mezclas de líquidos iónicos con base en el anión  $[BF_4]^-$  en función de la fracción volumen del IL.<sup>126–132</sup>

Empleando el modelo de Miller y Mann (**ecuación 6**) para la densidad y los modelos de Vermeulen y Pal-Rhodes modificado (**ecuaciones 8 y 96**) para las viscosidades del keroseno y los líquidos iónicos respectivamente, se estimaron las densidades y viscosidades de las mezclas de cada sistema con fases acuosas.

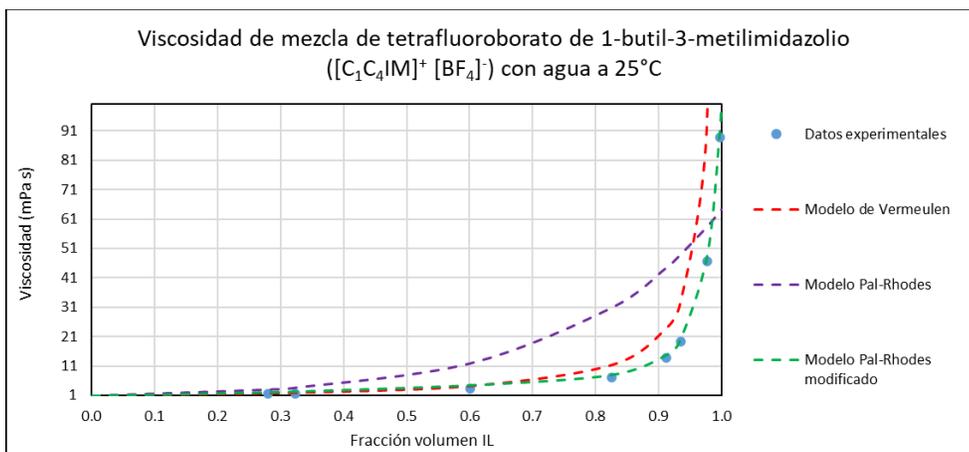
El modelo de Pal-Rhodes modificado se ajustó empleando datos experimentales disponibles en la literatura de líquidos iónicos que comparten el mismo catión, pero un diferente anión con los ILs de los sistemas de mezclado. Estos líquidos iónicos se componen de los aniones tetrafluoroborato y dicianoamida, ya que estos

presentan viscosidades similares a los ILs de los aniones bis(trifluorometilsulfonyl)imida y cloruro, respectivamente.

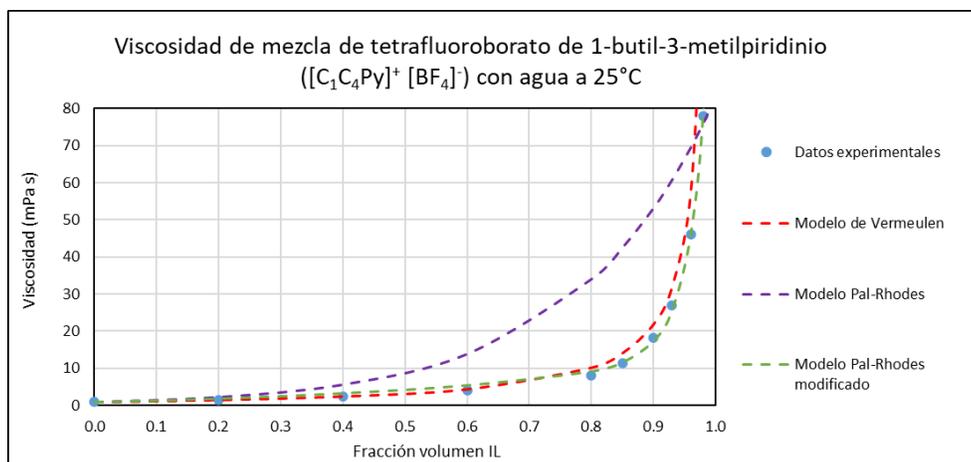
Los ajustes del modelo de Pal-Rhodes modificado se presentan en las **gráficas 10 a 14** en donde se compara con los modelos de Vermeulen y Pal-Rhodes original.



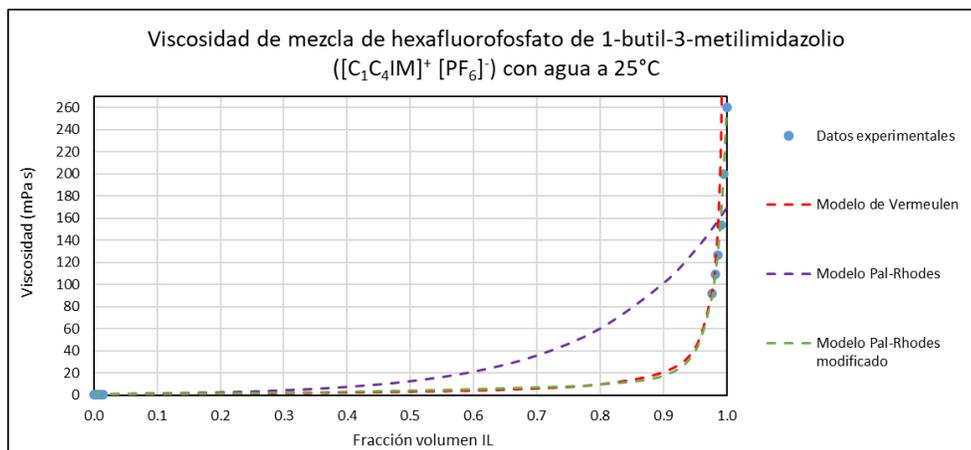
**Gráfica 10.** Viscosidad de la mezcla de tetrafluoroborato de 1-etil-3-metilimidazolio con agua en función de la fracción volumen del líquido iónico a  $20^\circ C$ <sup>133</sup> y su predicción con los modelos de viscosidad de Vermeulen, Pal-Rhodes ( $KoKf=0.01$ ,  $v=-596$ ) y Pal-Rhodes modificado ( $KoKf=0.13$ ,  $v=-15$ ,  $c=11$ ).



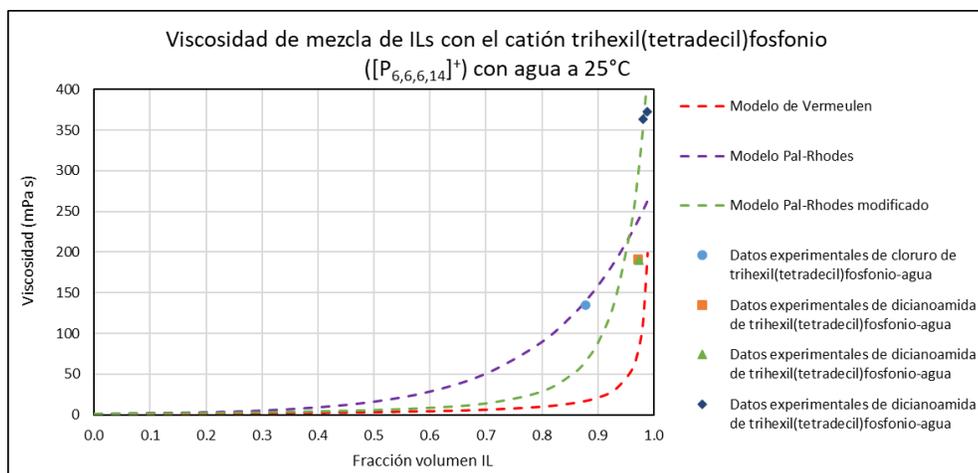
**Gráfica 11.** Viscosidad de la mezcla de tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio con agua en función de la fracción volumen del líquido iónico a  $25^\circ C$ <sup>126</sup> y su predicción con los modelos de viscosidad de Vermeulen, Pal-Rhodes ( $KoKf=0.02$ ,  $v=-260$ ) y Pal-Rhodes modificado ( $KoKf=0.96$ ,  $v=-3.46$ ,  $c=14.38$ ).



**Gráfica 12.** Viscosidad de la mezcla de tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilpiridinio con agua en función de la fracción volumen del líquido iónico a 25°C<sup>127</sup> y su predicción con los modelos de viscosidad de Vermeulen, Pal-Rhodes ( $KoKf=0.02$ ,  $v=-260$ ) y Pal-Rhodes modificado ( $KoKf=0.96$ ,  $v=-3.46$ ,  $c=14.38$ ).



**Gráfica 13.** Viscosidad de la mezcla de hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio con agua en función de la fracción volumen del líquido iónico a 25°C<sup>134,135</sup> y su predicción con los modelos de viscosidad de Vermeulen, Pal-Rhodes ( $KoKf=0.04$ ,  $v=-143$ ) y Pal-Rhodes modificado ( $KoKf=0.90$ ,  $v=-4.37$ ,  $c=14.24$ ).



**Gráfica 14.** Viscosidad de la mezcla de líquidos iónicos del catión trihexil(tetradecil)fosfonio con los aniones cloruro y dicianoamida con agua en función de la fracción volumen del líquido iónico a 25°C (●<sup>136</sup>, ■<sup>136</sup>, ▲<sup>137</sup>, ◆<sup>138</sup>) y su predicción con los modelos de viscosidad de Vermeulen, Pal-Rhodes ( $KoKf=0.02$ ,  $v=-383.17$ ) y Pal-Rhodes modificado ( $KoKf=0.69$ ,  $v=-6.10$ ,  $c=5.5$ ).

Las densidades y viscosidades estimadas de las mezclas de los sistemas de líquidos iónicos no muestran una gran diferencia con respecto a las propiedades del keroseno (**tabla 10**).

No.	Fase dispersa	Fase continua	Fracción volumen		T (°C)	Propiedades				$\sigma_{int}$ (mN/m)	Propiedades de mezcla	
						F. Dispersa		F. continua			$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\mu$ (mPa s)
			Dispersa	Continua		$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\mu$ (mPa s)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\mu$ (mPa s)			
1	Keroseno	3 M HNO <sub>3</sub>	0.2	0.8	20	0.89	3.82	1.12	1.22	13.2	1.07	1.87
2	[C2C1IM]+ [NTf2]-	1 M HNO <sub>3</sub>	0.2	0.8	20	1.52	39.90	1.03	1.02	10.0	1.13	1.46
3	[C4C1IM]+ [NTf2]-	1 M HNO <sub>3</sub>	0.2	0.8	25	1.44	51.60	1.03	0.75	6.7	1.11	1.39
4	[C6C1IM]+ [NTf2]-	Agua	0.2	0.8	25	1.37	56.20	1.00	0.89	14.49**	1.07	1.46
5	[C4C1Pyr]+ [NTf2]-	Agua	0.2	0.8	25	1.39	76.70	1.00	0.89	6.7*	1.08	1.33
6	[C4C1IM]+ [PF6]-	Agua	0.2	0.8	25	1.36	203.00	1.00	0.89	10.1	1.07	1.78
7	[P6,6,6,14]+ [Cl]-	Agua	0.2	0.8	20	0.89	4030.40	1.00	0.97	6.0	0.98	2.04

\* Dato tomado del sistema 3, \*\* Dato a 30 °C.

**Tabla 10.** Propiedades fisicoquímicas de las sustancias y propiedades de las mezclas de cada sistema de mezclado mecánicamente.

Como se muestra en la **ecuación 97** la potencia (P) de un sistema está relacionada con el número de potencia (Np), la velocidad de agitación (N), el diámetro del tanque (Da) y la densidad de la mezcla ( $\rho_m$ ) mediante la siguiente ecuación:

$$P = Np * N^3 * Da^5 * \rho_m \quad \text{(Ecuación 97)}$$

Dentro de esta ecuación no se muestra el efecto directo de la viscosidad, sin embargo, el número de potencia es una función del número de Reynolds, cuya ecuación contiene la viscosidad en el denominador. En todos los sistemas se obtiene un número de potencia de cinco, por lo cual el efecto de la viscosidad no modifica el número de potencia y este a su vez no afecta a la potencia de mezclado. Esto se debe a la alta turbulencia en cada uno de los sistemas (**tabla 11**).

No.	Fase dispersa	Fase continua	Fracción volumen		T (°C)	Propiedades de mezcla		Vol. Tanque (m3)	N min (rpm)	Re	Np	P (kW)
			Dispersa	Continua		$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\mu$ (mPa s)					
1	Keroseno	3 M HNO3	0.2	0.8	20	1.07	1.87	5	79	2.9E+05	5	1.1
								10	67	3.9E+05	5	2.2
2	[C2C1IM]+ [NTf2]-	1 M HNO3	0.2	0.8	20	1.13	1.46	5	105	5.1E+05	5	2.7
								10	89	6.9E+05	5	5.2
3	[C4C1IM]+ [NTf2]-	1 M HNO3	0.2	0.8	25	1.11	1.39	5	95	4.8E+05	5	2.0
								10	81	6.5E+05	5	3.9
4	[C6C1IM]+ [NTf2]-	Agua	0.2	0.8	25	1.07	1.46	5	97	4.5E+05	5	2.0
								10	82	6.1E+05	5	3.9
5	[C4C1Pyr]+ [NTf2]-	Agua	0.2	0.8	25	1.08	1.33	5	96	4.9E+05	5	2.0
								10	81	6.6E+05	5	3.8
6	[C4C1IM]+ [PF6]-	Agua	0.2	0.8	25	1.07	1.78	5	97	3.7E+05	5	2.0
								10	82	5.0E+05	5	3.9
7	[P6,6,6,14]+ [Cl]-	Agua	0.2	0.8	20	0.98	2.04	5	60	1.8E+05	5	0.4
								10	51	2.4E+05	5	0.8

**Tabla 11.** Propiedades de las mezclas de cada sistema de mezclado mecánicamente, número de Reynolds, número de potencia y potencia mínima para una turbina Rushton de seis palas.

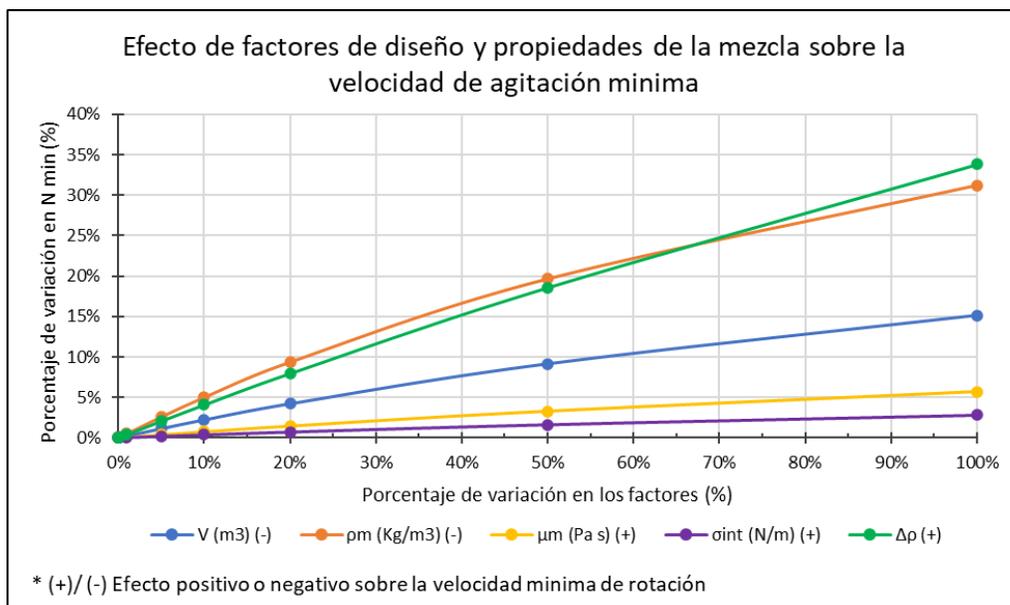
Como se muestra en la **ecuación 97**, los otros parámetros que afectan la potencia directamente son la velocidad de rotación, el diámetro del agitador y la densidad de la mezcla.

Mediante el análisis de la ecuación de Skelland y Ramsay (**ecuación 31**) para una turbina Rushton de 6 palas se puede conocer los efectos de cada uno de los factores de cada sistema sobre la velocidad de agitación mínima ( $N_{min}$ ) y a su vez el impacto que tienen sobre la potencia.

$$N_{min} = 0.53 * \left(\frac{Dt}{Da}\right)^{1.7} * \frac{g^{0.42} * \Delta\rho^{0.42} * \mu_m^{0.08} * \sigma_{int}^{0.04} * \phi^{0.05}}{Da^{0.71} * \rho_m^{0.54}} \quad \text{(Ecuación 31)}$$

Respecto a los parámetros de diseño se puede conocer el efecto del volumen del tanque (V) sobre la velocidad de agitación y la potencia, al considerar las proporciones geométricas estándares establecidas para el diseño del tanque (**figura 44**). Se pueden obtener el diámetro del tanque (Dt) y el diámetro del agitador (Da) en función de este volumen.

En la **gráfica 15** se muestran los porcentajes en que varía la velocidad de rotación mínima ( $N_{min}$ ), al aumentar el valor del volumen del tanque (V), densidad de la mezcla ( $\rho_m$ ), viscosidad de la mezcla ( $\mu_m$ ), tensión interfacial ( $\sigma_{int}$ ) y diferencia de las densidades de las sustancias puras ( $\Delta\rho$ ), en determinados porcentajes.



**Gráfica 15.** Efecto de parámetros de diseño y propiedades fisicoquímicas sobre la velocidad mínima de agitación.

Mediante los signos que se encuentran en las acotaciones en esta gráfica, se indica si estos factores aumentan (+) o disminuyen (-) la velocidad de rotación.

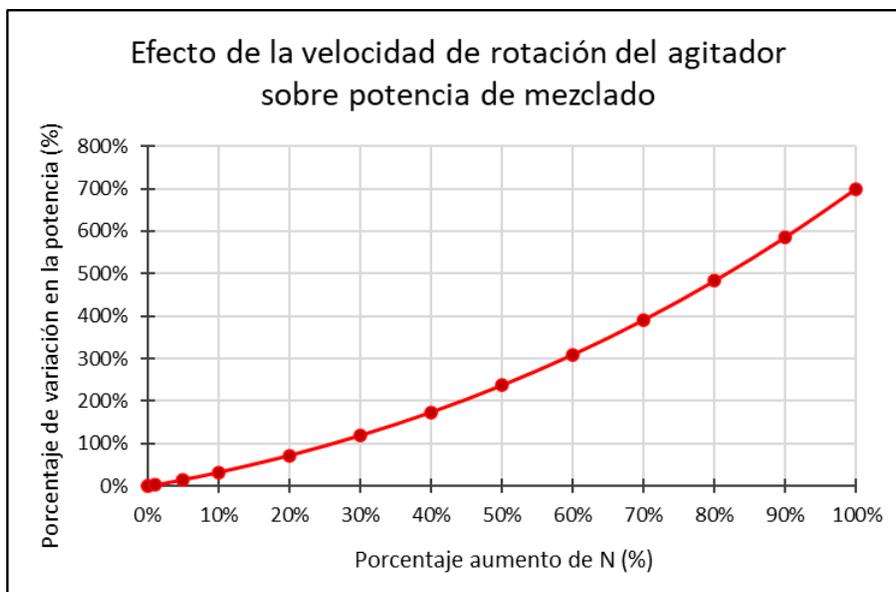
Cómo se observa en la **gráfica 15** la densidad de la mezcla y la diferencia de las densidades son los factores que más afectan en igual medida la velocidad de

rotación, en un 30% al duplicar su valor (un aumento del 100%). Sin embargo, cada uno de estos afectan  $N_{\min}$  de manera negativa y positiva respectivamente.

En el caso del volumen del tanque, la velocidad de rotación disminuye en un 15% al duplicar el volumen del tanque, como se puede corroborar en la **tabla 11** al duplicar el volumen de  $5 \text{ m}^3$  a  $10 \text{ m}^3$  para cada sistema de mezclado.

Finalmente, la viscosidad de la mezcla y la tensión interfacial afectan positivamente la velocidad de rotación. Sin embargo, como se observa en la **gráfica 15** el efecto de ambos factores no supera el 6% y el 3% respectivamente, al duplicar sus valores.

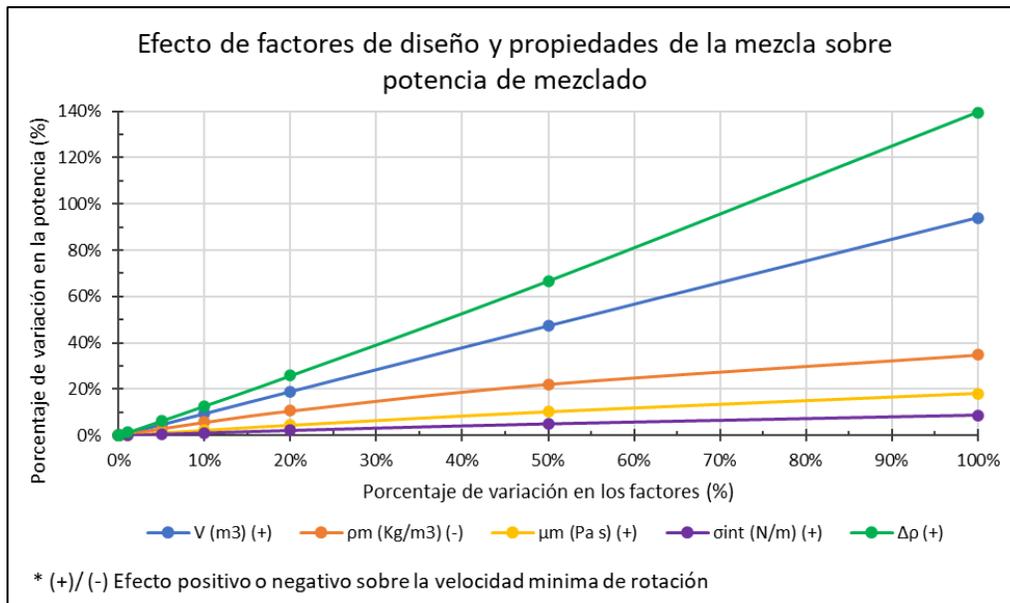
Como se observa en la **gráfica 16**, la velocidad de agitación afecta directa y significativamente la potencia requerida en el mezclado, debido a que en la **ecuación 97** la velocidad de rotación se encuentra elevada al cubo.



**Gráfica 16.** Efecto de la velocidad de rotación del agitador sobre la velocidad la potencia de mezclado.

Debido al gran efecto que tiene la velocidad de agitación sobre la potencia de los sistemas de mezclado, los factores de diseño y propiedades fisicoquímicas involucradas en la ecuación de velocidad de rotación mínima (**ecuación 31**), afectan la potencia de mezclado significativamente. Esto se puede observar al comparar la

**gráfica 15** con la **gráfica 17**, en donde se analiza el efecto dichos factores sobre la potencia mínima.



**Gráfica 17.** Efecto de parámetros de diseño y propiedades fisicoquímicas sobre la potencia mínima de mezclado.

Comparando las **gráficas 15 y 17** se observa que incrementar el volumen del tanque (V) disminuye la velocidad de rotación, sin embargo, en la **gráfica 17** este factor aumenta la potencia de mezclado. Nuevamente esto ocurre debido a que el volumen del tanque se encuentra relacionado con el diámetro del agitador y este afecta directa y significativamente a la potencia de mezclado estando elevado en la **ecuación 97** a la quinta potencia.

Como se observa en la **gráfica 17**, al duplicar el volumen del tanque se incrementa la potencia de mezclado un 94% lo cual concuerda con los resultados obtenidos, que se pueden encontrar en la **tabla 11**.

El aumento de la densidad de la mezcla afecta la potencia de mezclado negativamente, teniendo porcentajes muy cercanos al duplicar el valor de este factor, disminuyendo la velocidad de rotación mínima en 31% y la potencia en 34%.

La viscosidad de la mezcla y la tensión interfacial de las sustancias tiene un efecto sobre la potencia de mezclado debido a su relación con la velocidad de rotación.

En la **gráfica 15**, al duplicar la viscosidad de la mezcla la velocidad de rotación se incrementa en 5.7%, lo cual a su vez aumenta la potencia mínima en 18.1%, como se muestra en la **gráfica 17**.

En el caso de la tensión interfacial, al duplicar su valor la velocidad rotación se incrementa en tan solo 2.8% e incrementa indirectamente la potencia en un 8.7%.

Finalmente, el factor que tiene el mayor y más significativo impacto en la potencia de mezclado es la diferencia entre las densidades de las sustancias puras que componen la mezcla ( $\Delta\rho$ ). Este factor incrementa en más del 100% (139.5%) la potencia de mezclado al duplicar su valor (aumentando  $\Delta\rho$  en un 100%).

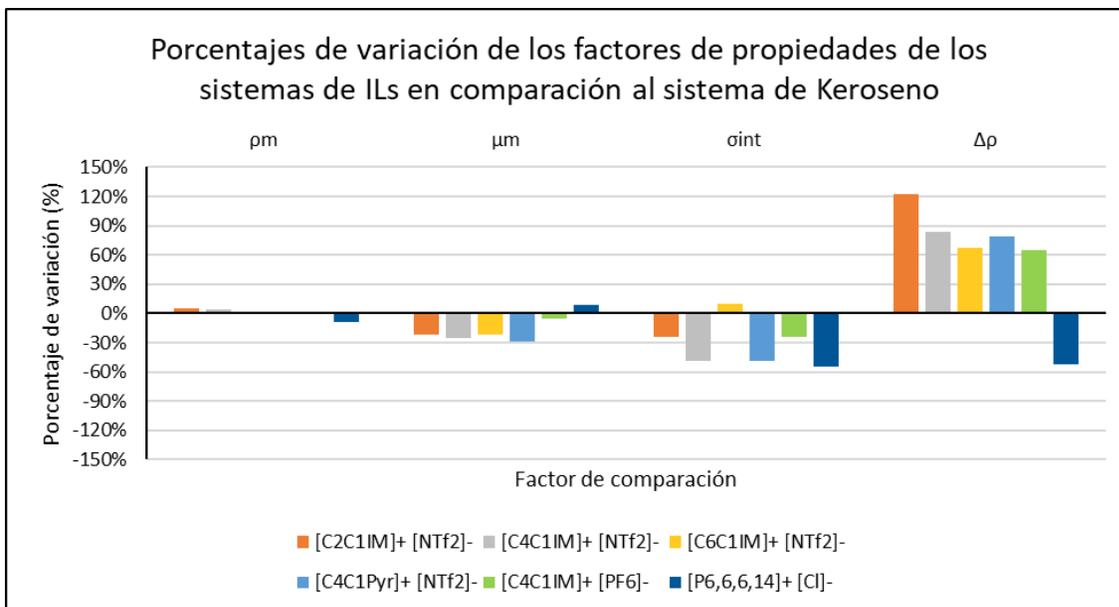
#### *Comparación de sistemas.*

Conociendo la magnitud que tienen los distintos factores de propiedades fisicoquímicas de los sistemas sobre la potencia de mezclado. Se realiza la comparación de estos factores de cada uno de los sistemas de líquidos iónicos con los respectivos factores del sistema convencional de keroseno.

Esta comparación se realiza calculando el porcentaje de variación de cada factor siguiendo la **ecuación 98**.

$$\text{Porcentaje de variación (\%)} = \frac{\text{Factor}_{IL/agua} - \text{Factor}_{keroseno/agua}}{\text{Factor}_{keroseno/agua}} * 100 \quad \text{(Ecuación 98)}$$

En la **gráfica 18** se muestran los porcentajes de variación de cada factor de los sistemas de líquidos iónicos con respecto al sistema de keroseno.



**Gráfica 18.** Comparación de los distintos factores de propiedades fisicoquímicas de cada sistema de líquidos iónicos con fases acuosas con los del sistema de keroseno.

En esta gráfica se puede observar la poca diferencia que existe entre las densidades de las mezclas de líquidos iónicos con fases acuosas, y la mezcla de keroseno con fases acuosas. Mediante esta comparación se puede deducir que este factor no contribuye en la diferencia de la potencia de los sistemas de líquidos iónicos con el sistema de keroseno, a pesar de que la densidad de la mezcla es uno de los factores que afecta significativamente (de manera negativa) la potencia de mezclado.

La viscosidad de las mezclas de líquido iónico con fases acuosas es aproximadamente 22% menor a la viscosidad de la mezcla de keroseno. Como se puede apreciar en la **gráfica 17**, esta variación disminuye la potencia de mezclado cerca de 4.5% para los sistemas de líquidos iónicos respecto al sistema de keroseno.

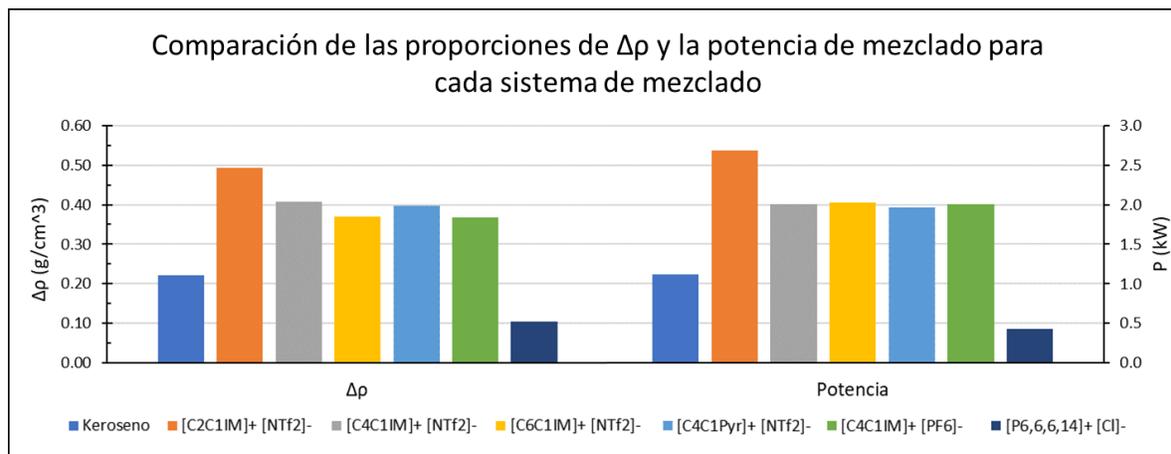
La tensión interfacial de la mitad de los sistemas de líquidos iónicos muestra una alta variación con respecto la tensión interfacial del sistema de keroseno, de hasta -54.5%. Sin embargo, este factor altera muy poco la potencia de mezclado, como se muestra en la **gráfica 17**. Con base en esta gráfica se puede determinar que las tensiones interfaciales de los sistemas de líquidos iónicos causan que la potencia sea como máximo 5% más baja a la del sistema de keroseno.

Finalmente, como se mencionó anteriormente, la diferencia entre las densidades ( $\Delta\rho$ ) es el factor que tiene un mayor efecto sobre la potencia de mezclado (**gráfica 17**) y, a su vez, es el factor que muestra una mayor diferencia entre los sistemas de líquidos iónicos con el sistema de keroseno (**gráfica 18**).

En la **gráfica 18** se muestra que la mayoría de los sistemas de líquidos iónicos presentan un  $\Delta\rho$  mayor al del sistema de keroseno alrededor del 70%.

El sistema de  $[C_2C_1IM]^+ [NTf_2]^-$  muestra el valor máximo de 122.0%, mientras que el sistema de  $[P_{6,6,6,14}]^+ [Cl]^-$  tiene el único valor negativo de -52.5%. Con base en las tendencias de la **gráfica 17**, estos valores representan respectivamente un incremento significativo de 173.15% y un decremento importante de 70.18% en la potencia de mezclado respecto al sistema de keroseno.

Debido al impacto que tiene la diferencia entre las densidades ( $\Delta\rho$ ) en la potencia y que este es el único factor que tiene un efecto significativo al diferenciar el sistema convencional con los sistemas de líquidos iónicos, se pueden relacionar directamente sus valores con los valores de potencia de mezclado de cada sistema como se muestra en la **gráfica 19**.



**Gráfica 19.** Comparación de la diferencia absoluta entre las densidades puras de las sustancias de la mezcla ( $\Delta\rho$ ) y la potencia de mezclado en cada uno de los sistemas de mezclado.

El  $[P_{6,6,6,14}]^+ [Cl]^-$  es altamente viscoso por sus largas cadenas alquílicas en su catión, sin embargo, esto causa que su densidad sea baja en comparación a los otros

líquidos iónicos. Esto da como resultado una menor diferencia entre su densidad con la del agua ( $\Delta\rho$ ), por lo que su consumo de potencia es incluso menor al sistema de keroseno. Por el contrario, el  $[C_2C_{11}IM]^+ [NTf_2]^-$  es el líquido iónico menos viscoso de los sistemas estudiados, pero su densidad es la más alta. Esto se debe al tamaño de sus iones y sus cortas cadenas alquílicas.

Esto muestra que la viscosidad de los líquidos iónicos puros no tiene un efecto significativo sobre la potencia en el proceso de mezclado como se estima intuitivamente, mientras que la diferencia de densidades entre las fases, si afecta significativamente. Se puede llegar a la conclusión de que la diferencia entre las densidades es el principal factor que se debe a considerar para elegir las sustancias de un sistema de mezclado con el fin de establecer un control sobre la potencia requerida.

#### *Tiempo de operación.*

La potencia es la energía requerida por unidad de tiempo para llevar a cabo el proceso de mezclado. Aparte de la potencia, se requiere el tiempo que las fases necesitan para ser mezcladas y llevar a cabo la extracción líquido-líquido. La combinación de estos dos parámetros dará finalmente el consumo energético.

El tiempo de operación debe ser el tiempo suficiente para que se lleve a cabo la transferencia de masa, el cual es el tiempo de contacto entre las fases dispersa y continua ( $t_c$ ). Este tiempo se debe extender hasta alcanzar un porcentaje requerido de extracción de los iones metálicos a la fase extractora, ya sea convencional o de líquido iónico.

Para el cálculo del tiempo de contacto se requieren distintos datos relacionados con la transferencia de masa, como son los coeficientes de difusión de algunos iones metálicos entre las fases líquidas y el coeficiente de partición. En la **tabla 12** se muestran los datos disponibles en la literatura de cada sistema de mezclado que se han obtenido experimentalmente. En algunos de estos procesos de extracción se han empleado los extractantes convencionales TBP y CMPO (**figuras 6 e y f**), mientras que en otros los agentes de extracción han sido los propios líquidos iónicos (IL).

No.	Fase dispersa	Fase continua	Fracción volumen		T (°C)	Metal	Extractante	Difusión (m <sup>2</sup> /s)		Coeficiente de partición (m)	Operación RD*m <sup>0.5</sup>
			Dispersa	Continua				Dispersa (Dd)	Continua (Dc)		
1	Keroseno	3 M HNO <sub>3</sub>	0.2	0.8	20	Y (III)	CMPO/TBP	4.00E-09	6.00E-10	1.4	3.61
2	[C2C1IM]+ [NTf2]-	1 M HNO <sub>3</sub>	0.2	0.8	20	Eu (III)	CMPO	7.80E-12	7.86E-08	3.0	0.03
3	[C4C1IM]+ [NTf2]-	1 M HNO <sub>3</sub>	0.2	0.8	25	Eu (III)	CMPO	2.95E-12	7.86E-08	403.0	2.47
4	[C6C1IM]+ [NTf2]-	Agua	0.2	0.8	25	Eu (III)	CMPO	2.95E-12*	7.86E-08	6.0	0.04
5	[C4C1Pyr]+ [NTf2]-	Agua	0.2	0.8	25	Co (II)	IL	1.10E-11	1.00E-09	0.2	0.02
6	[C4C1IM]+ [PF6]-	Agua	0.2	0.8	25	Eu (III)	CMPO	2.95E-12*	7.86E-08	10.0	0.06
7	[P6,6,6,14]+ [Cl]-	Agua	0.2	0.8	20	Co (II)	IL	1.10E-11**	1.00E-09	26.5	2.77

\* Dato tomado del sistema 3, \*\* Dato tomado del sistema 5.

**Tabla 12.** Extractantes, coeficientes de difusión y partición de distintos iones metálicos de los sistemas de extracción líquido-líquido.<sup>115,117,118,139-141</sup>

Se cuenta con todos los datos de coeficientes de partición de cada ion metálico en estos sistemas de extracción. Los coeficientes de difusión de líquidos iónicos son los datos más escasos en la literatura. Se ha tomado el dato de difusión del sistema 3 para llevar a cabo los cálculos de los sistemas 4 y 6, mientras que el coeficiente de difusión de cobalto (II) del sistema 5 se tomó para el sistema 7.

Realizando la operación propuesta por Brauter ( $R_D \cdot m^{0.5}$ ) se puede determinar que en todos los sistemas la resistencia al proceso de transferencia de masa se encuentra en ambas fases, con excepción del sistema de [C4C1IM]+ [PF<sub>6</sub>]- /Agua.

El tiempo de contacto para un determinado porcentaje de extracción (establecido en 99%), depende de varios factores como son la relación área-volumen ( $A/V$ ) y el coeficiente global de transferencia de masa ( $K$ ). Estos parámetros se encuentran en función del diámetro de gota ( $d_{32}$ ) como se muestra a continuación empleando la ecuación obtenida mediante el balance de materia en estado transitorio (**ecuación 95**).

$$\text{Extracción (\%)} = \left[ 1 - \text{Exp} \left( -K(d_{32}) * \frac{A}{V}(d_{32}) * tc \right) \right] * 100 \quad \text{(Ecuación 99)}$$

Los diámetros de gota medios de Sauter en el equilibrio ( $d_{32}^*$ ) muestran valores de entre 250  $\mu\text{m}$  y 460  $\mu\text{m}$  para todos los sistemas, con los cuales se obtuvieron las relaciones área-volumen y los valores de los coeficientes de transferencia de masa

parciales y globales correspondientes a estos diámetros, como se muestra en la **tabla 13**.

No.	Fase dispersa	Fase continua	Fracción volumen		T (°C)	Vol. Tanque (m3)	We	d32* (µm)	Relación A/V* (1/m)	Coeficientes de transferencia de masa (m/s)			tc mínimo con d32*	
			Dispersa	Continua						F. Dispersa (kd)	F. continua (kc)	Global (K)	(min)	(h)
1	Keroseno	3 M HNO3	0.2	0.8	20	5	3.5E+04	454	2646	1.6E-04	2.6E-06	4.4E-05	0.7	0.0
						10	5.0E+04	459	2614	1.6E-04	2.6E-06	4.4E-05	0.7	0.0
2	[C2C1IM]+ [NTf2]-	1 M HNO3	0.2	0.8	20	5	7.3E+04	290	4140	1.8E-07	5.4E-04	1.8E-07	104.8	1.7
						10	1.1E+05	293	4090	1.7E-07	5.4E-04	1.7E-07	107.4	1.8
3	[C4C1IM]+ [NTf2]-	1 M HNO3	0.2	0.8	25	5	9.2E+04	254	4794	7.8E-08	6.3E-04	7.4E-08	216.8	3.6
						10	1.3E+05	257	4736	7.7E-08	6.2E-04	7.3E-08	222.0	3.7
4	[C6C1IM]+ [NTf2]-	Agua	0.2	0.8	25	5	4.2E+04	404	2970	4.8E-08	3.9E-04	4.8E-08	538.3	9.0
						10	6.1E+04	409	2935	4.7E-08	3.8E-04	4.7E-08	551.4	9.2
5	[C4C1Pyr]+ [NTf2]-	Agua	0.2	0.8	25	5	8.9E+04	258	4653	2.8E-07	7.8E-06	2.8E-07	59.2	1.0
						10	1.3E+05	261	4598	2.8E-07	7.7E-06	2.8E-07	60.6	1.0
6	[C4C1IM]+ [PF6]-	Agua	0.2	0.8	25	5	6.1E+04	326	3685	6.0E-08	4.8E-04	6.0E-08	349.8	5.8
						10	8.7E+04	330	3641	5.9E-08	4.8E-04	5.9E-08	358.3	6.0
7	[P6,6,6,14]+ [Cl]-	Agua	0.2	0.8	20	5	3.9E+04	427	2813	1.7E-07	4.7E-06	8.7E-08	314.8	5.2
						10	5.6E+04	432	2779	1.7E-07	4.6E-06	8.6E-08	322.5	5.4

**Tabla 13.** Diámetros de gota de estado estacionario ( $d_{32}^*$ ) de las fases dispersas, relaciones área-volumen, coeficientes de transferencia de masa parciales y globales y tiempos mínimos de contacto para la transferencia de masa de cada sistema de extracción.

Los diámetros de gota obtenidos con el sistema de keroseno se encuentran cercanos a los diámetros reportados en la literatura con una turbina Rushton de seis palas obteniendo valores entre 290 y 460 µm para fracciones volumen de 0.07 y 0.1.<sup>142,143</sup> Para un sistema más viscoso de 17 mPa s de cera de abeja como fase dispersa en agua, los diámetros de gota se encuentran entre 200 y 500 µm con una fracción volumen del 0.18.<sup>144</sup>

En la **tabla 13** se observa que los diámetros de gota del keroseno son más grandes que los diámetros de la mayoría de los líquidos iónicos. No se ha encontrado en la literatura datos acerca del diámetro de gota de líquidos iónicos para tanques agitados para comprobar esta diferencia. Sin embargo, se ha reportado en la literatura que el diámetro del sistema de keroseno presenta diámetros de gota mayores a los diámetros del sistema de [C4C1IM]+ [PF6]<sup>-</sup> en una columna de extracción a nivel laboratorio.<sup>145</sup>

Utilizando estos diámetros de gota ( $d_{32}^*$ ) se obtiene el tiempo mínimo de contacto requerido para la transferencia de masa mediante la **ecuación 99**. A pesar de que los sistemas de keroseno presentan los mayores diámetros de gota, sus tiempos de contacto mínimos son significativamente menores a los tiempos de contacto mínimo

de los sistemas de líquidos iónicos. Esto se debe a la gran diferencia entre los coeficientes globales de transferencia de masa de ambos tipos de sistemas obtenidos con los modelos de gotas estancadas para el caso de líquidos iónicos y de gotas con movimiento libre para el sistema de keroseno.

La magnitud del coeficiente global de transferencia de masa del sistema de keroseno obtenido bajo el modelo de gotas con movimiento libre concuerda con el coeficiente global reportado en la literatura en extracciones de Eu (III) desde fases acuosas hacia keroseno.<sup>146</sup>

Como se puede observar, el tamaño del tanque no tiene un gran impacto en el diámetro de la gota y por ende tampoco en el tiempo de contacto mínimo, ya que este solo presenta un aumento del 2% al duplicar el volumen del tanque, mostrando un aumento de entre 12 segundos a 9 minutos.

El tiempo mínimo se obtiene al considerar el diámetro de gota al equilibrio ( $d_{32}^*$ ), sin embargo, alcanzar este tamaño de gota también requiere de tiempo, el cual se puede calcular mediante la ecuación de Chang (**ecuación 56**) (**tabla 14**).

No.	Fase dispersa	Fase continua	Fracción volumen		T (°C)	Vol. Tanque (m3)	We	d32* (μm)	tc mínimo con d32*		t mezclado para d32*		t mezcla para d32*/ tc mínimo con d32* (%)
			Dispersa	Continua					(min)	(h)	(min)	(h)	
1	Keroseno	3 M HNO3	0.2	0.8	20	5	3.5E+04	454	0.7	0.0	48	0.8	7333%
									10	0.0	56	0.9	8476%
2	[C2C1IM]+ [NTf2]-	1 M HNO3	0.2	0.8	20	5	7.3E+04	290	104.8	1.7	201	3.3	192%
									10	1.8	237	3.9	220%
3	[C4C1IM]+ [NTf2]-	1 M HNO3	0.2	0.8	25	5	9.2E+04	254	216.8	3.6	218	3.6	100%
									10	3.7	256	4.3	115%
4	[C6C1IM]+ [NTf2]-	Agua	0.2	0.8	25	5	4.2E+04	404	538.3	9.0	217	3.6	40%
									10	9.2	256	4.3	46%
5	[C4C1Pyr]+ [NTf2]-	Agua	0.2	0.8	25	5	8.9E+04	258	59.2	1.0	219	3.7	371%
									10	1.0	259	4.3	427%
6	[C4C1IM]+ [PF6]-	Agua	0.2	0.8	25	5	6.1E+04	326	349.8	5.8	217	3.6	62%
									10	6.0	256	4.3	72%
7	[P6,6,6,14]+ [Cl]-	Agua	0.2	0.8	20	5	3.9E+04	427	314.8	5.2	353	5.9	112%
									10	5.4	416	6.9	129%

**Tabla 14.** Diámetros de gota de estado estacionario ( $d_{32}^*$ ) de las fases dispersas y el tiempo requerido para obtenerlo en los procesos de mezclado de cada sistema de extracción.

Como se logra apreciar en la **tabla 14**, el tiempo requerido para alcanzar el diámetro de estado estacionario  $d_{32}^*$  en la mayoría de los sistemas es varias veces mayor al tiempo mínimo de contacto para obtener el 99% de extracción, especialmente para el sistema de keroseno. Esto indica que existe una alta probabilidad de que el

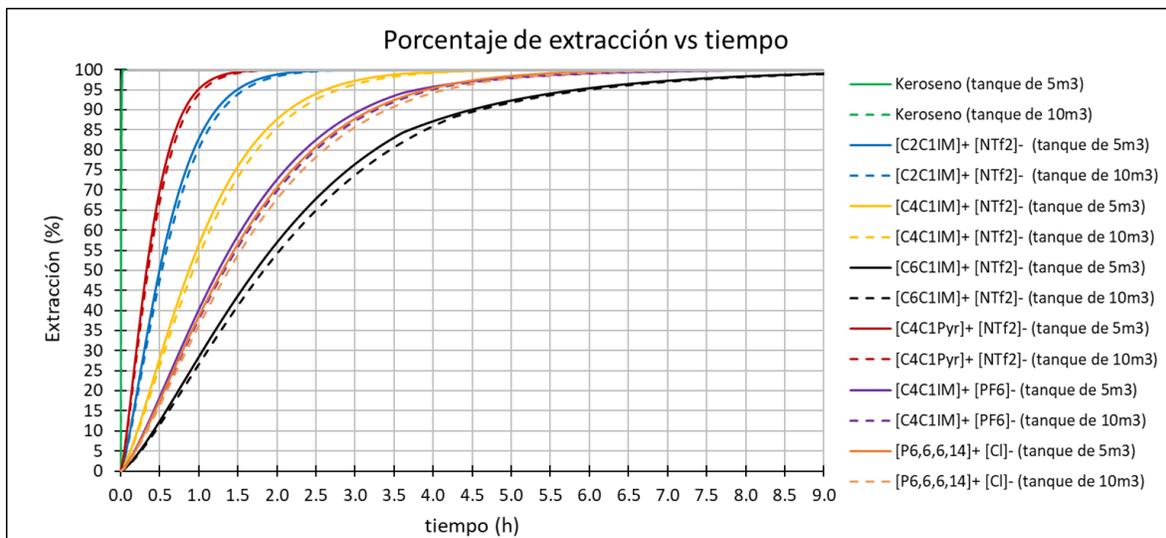
proceso de transferencia de masa se complete antes de alcanzar el diámetro de estado estacionario y que el tiempo requerido del proceso sea mayor al tiempo mínimo de contacto.

Para obtener el tiempo total requerido para el proceso (tiempo de operación) es necesario considerar la evolución del diámetro de gota a través del tiempo ( $d_{32}(t)$ ). Esto se debe a que el proceso de transferencia de masa ocurre mientras el diámetro de gota cambia debido al proceso de mezclado.

El tiempo de operación ( $t_{op}$ ) del proceso de mezclado se obtiene considerando el balance de materia en estado transitorio (**ecuación 95**), al igual que el tiempo mínimo de contacto. Sin embargo, en vez de utilizar el diámetro de gota en el estado estacionario ( $d_{32}^*$ ) se utiliza el diámetro  $d_{32}$  en función del tiempo empleando la ecuación de Chang (**ecuación 56**).

$$Extracción (\%) = \left[ 1 - \text{Exp} \left( -K(d_{32}(t)) * \frac{A}{V}(d_{32}(t)) * t \right) \right] * 100 \quad \text{(Ecuación 100)}$$

Como se observa en la **ecuación 100**, para obtener el tiempo de operación de cada sistema, se realizó el cálculo del coeficiente global de transferencia de masa ( $K$ ) y la relación área-volumen ( $A/V$ ) variando el tiempo, hasta alcanzar el porcentaje de extracción establecido, en este caso 99% (**gráfica 20**).



**Gráfica 20.** Tiempo de operación para cada sistema de extracción de mezcla mecánica.

Como se logra observar en la **gráfica 20**, el aumento de volumen de 5 m<sup>3</sup> a 10 m<sup>3</sup> no tiene un significativo efecto sobre el tiempo de operación, presentando solamente un aumento entre un 2% y 6%.

En la **tabla 15** se pueden observar los tiempos de operación y los diámetros de gota obtenidos al alcanzar el 99% de extracción para cada sistema.

No.	Fase dispersa	Fase continua	Fracción volumen		T (°C)	$\sigma_{int}$ (mN/ m)	Metal	Vol. Tanque (m <sup>3</sup> )	d32* ( $\mu$ m)	tc minimo con d32*		tiempo de operación (t op)		d32 final ( $\mu$ m)	Relación A/V final (1/m)
			Dispersa	Continua						(min)	(h)	(min)	(h)		
1	Keroseno	3 M HNO <sub>3</sub>	0.2	0.8	20	13.2	Y (III)	5	454	0.7	0.0	1.3	0.0	770	1559
								10	459	0.7	0.0	1.4	0.0	801	1499
2	[C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> IM] <sup>+</sup> [NTf <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	1 M HNO <sub>3</sub>	0.2	0.8	20	10.0	Eu (III)	5	290	104.8	1.7	123.0	2.1	332	3617
								10	293	107.4	1.8	130.0	2.2	342	3511
3	[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> IM] <sup>+</sup> [NTf <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	1 M HNO <sub>3</sub>	0.2	0.8	25	6.7	Eu (III)	5	254	216.8	3.6	216.0	3.6	264	4541
								10	257	222.0	3.7	230.0	3.8	272	4409
4	[C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> IM] <sup>+</sup> [NTf <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	Agua	0.2	0.8	25	14.49**	Eu (III)	5	404	538.3	9.0	538.0	9.0	404	2970
								10	409	551.4	9.2	551.0	9.2	409	2935
5	[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> Pyr] <sup>+</sup> [NTf <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	Agua	0.2	0.8	25	6.7*	Co (II)	5	258	59.2	1.0	82.0	1.4	321	3743
								10	261	60.6	1.0	87.0	1.5	330	3635
6	[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> IM] <sup>+</sup> [PF <sub>6</sub> ] <sup>-</sup>	Agua	0.2	0.8	25	10.1	Eu (III)	5	326	349.8	5.8	349.0	5.8	326	3685
								10	330	358.3	6.0	358.0	6.0	333	3598
7	[P <sub>6</sub> ,6,6,14] <sup>+</sup> [Cl] <sup>-</sup>	Agua	0.2	0.8	20	6.0	Co (II)	5	427	314.8	5.2	323.0	5.4	457	2628
								10	432	322.5	5.4	343.0	5.7	470	2551

**Tabla 15.** Tiempos de operación y diámetros medios de gota de Sauter finales para cada sistema de extracción de mezcla mecánica.

Como se observa en esta **gráfica 20** y la **tabla 15**, los sistemas compuestos por líquidos iónicos presentan tiempos de extracción considerablemente más prolongados al sistema de keroseno: de entre 63 y 411 veces en el caso del [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>Pyr]<sup>+</sup> [NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup> y el [C<sub>6</sub>C<sub>1</sub>IM]<sup>+</sup> [NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup> respectivamente, a pesar de que el keroseno tiene los mayores tamaños de gota. Esto se debe a que los coeficientes de difusión del Y (III) en el keroseno es entre 300 y 1300 veces mayor que los coeficientes de Eu (III) y Co (II) en los líquidos iónicos.

Estos valores de coeficientes de difusión de los iones metálicos en los líquidos iónicos no son exclusivos de estos sistemas. En la literatura se reportan valores de coeficientes de difusión de distintos iones metálicos como Fe (II), Co (II), Nd(III) y Eu (III), los cuales varían entre 10<sup>-12</sup> y 10<sup>-11</sup> m<sup>2</sup>/s.<sup>147</sup> Estos valores y su diferencia con el sistema convencional se puede deber a las altas viscosidades de los líquidos iónicos, debido a que el fenómeno de difusión se encuentra directamente relacionado a la viscosidad de las sustancias.

El sistema del líquido iónico  $[C_6C_{1IM}]^+ [NTf_2]^-$  es el sistema que requiere el mayor tiempo para alcanzar el 99% de extracción. Esto se debe a que en este sistema se extrae Eu (III) y el coeficiente de difusión de este ion metálico es el más pequeño entre los demás iones. Además, este sistema tiene unos de los mayores diámetros de gota (404 y 409  $\mu\text{m}$ ), debido a que su tensión interfacial es la mayor entre todos los sistemas.

La **tabla 15** muestra que en la mayoría de los casos el 99% de extracción de los iones metálicos se alcanza antes de obtener el diámetro de gota al equilibrio. El tiempo requerido de la transferencia de masa si se ve afectado por la dinámica del mezclado y debe ser considerada.

#### *Energía requerida.*

La energía requerida para los procesos de extracción de los distintos sistemas seleccionados se obtiene con la potencia requerida de agitación y el tiempo de operación para la transferencia de masa y obtención de la emulsión.

En la **tabla 16** se muestra la cantidad de energía eléctrica requerida para el proceso de extracción de cada sistema en megajoules.

No.	Fase dispersa	Fase continua	Fracción volumen		T (°C)	Metal	Extractante	Vol. Tanque (m <sup>3</sup> )	N min (rpm)	P (kW)	tiempo de operación (t <sub>op</sub> )		Energía (MJ)
			Dispersa	Continua							(min)	(h)	
1	Keroseno	3 M HNO <sub>3</sub>	0.2	0.8	20	Y (III)	CMPO/TBP	5	79	1.1	1.3	0.0	0.1
								10	67	2.2	1.4	0.0	0.2
2	[C2C1IM]+ [NTf2]-	1 M HNO <sub>3</sub>	0.2	0.8	20	Eu (III)	CMPO	5	105	2.7	123.0	2.1	19.8
								10	89	5.2	130.0	2.2	40.7
3	[C4C1IM]+ [NTf2]-	1 M HNO <sub>3</sub>	0.2	0.8	25	Eu (III)	CMPO	5	95	2.0	216.0	3.6	27.0
								10	81	3.9	230.0	3.8	55.8
4	[C6C1IM]+ [NTf2]-	Agua	0.2	0.8	25	Eu (III)	CMPO	5	97	2.0	538.0	9.0	65.4
								10	82	3.9	551.0	9.2	130.0
5	[C4C1Pyr]+ [NTf2]-	Agua	0.2	0.8	25	Co (II)	IL	5	96	2.0	82.0	1.4	9.7
								10	81	3.8	87.0	1.5	19.9
6	[C4C1IM]+ [PF6]-	Agua	0.2	0.8	25	Eu (III)	CMPO	5	97	2.0	349.0	5.8	42.0
								10	82	3.9	358.0	6.0	83.7
7	[P6,6,6,14]+ [Cl]-	Agua	0.2	0.8	20	Co (II)	IL	5	60	0.4	323.0	5.4	8.3
								10	51	0.8	343.0	5.7	17.1

**Tabla 16.** Sistema de extracción de mezcla mecánica y sus energías requeridas para el proceso de extracción hasta un 99%.

Como se puede observar en la **tabla 16**, el aumento del volumen del tanque si tiene un gran efecto sobre el costo energético a través de la potencia requerida. Al duplicar

este volumen de 5 m<sup>3</sup> a 10 m<sup>3</sup>, la energía requerida se duplica debido a la potencia de mezclado, mientras que el tiempo de mezclado solo incrementa entre 2% y 6%.

Los costos energéticos de los sistemas que se conforman de líquidos iónicos son significativamente más elevados que el costo energético del sistema convencional de keroseno. Estas grandes diferencias se deben principalmente a los altos tiempos de operación de estos sistemas en comparación con el sistema convencional. En la mayoría de los sistemas la potencia requerida es solo 1.8 veces la potencia requerida del sistema de keroseno.

Como ya se mencionó, la alta viscosidad de los líquidos iónicos no afecta en gran medida la potencia de mezclado (como si lo hace la diferencia de densidades entre los líquidos). Sin embargo, la viscosidad si afecta significativamente en la energía requerida de este tipo de sistemas, debido a su impacto en los tiempos de extracción de los iones metálicos.

## 5.2.- Sistemas de mezclado térmico.

A continuación, se describen los resultados obtenidos de los sistemas de extracción líquido-líquido conformados por líquidos iónicos con fases acuosas, que muestran un comportamiento termomórfico.

### 5.2.1.- Sistemas de mezclado térmico seleccionados.

De una lista de aproximadamente 100 líquidos iónicos que cuentan con una temperatura de solución crítica con distintos disolventes (agua, alcoholes e hidrocarburos) se evaluaron entre 500 mezclas termomórficas aquellos sistemas que cumplen con una composición de entre 10% y 50% volumen de líquido iónico y una CST por debajo del punto de ebullición del disolvente (como se describió en la metodología).

De las mezclas que cumplieron los dos criterios anteriores, se comprobó la existencia de datos en la literatura de capacidad calorífica de los componentes en los rangos de 20 °C o 25°C hasta la temperatura de solución crítica de cada sistema.

Se comprobó que 45 de estos sistemas cumplen con los requerimientos especificados, de los cuales 4 son con agua, 43 con alcoholes (como hexanol, octanol e isobutanol) y 3 con hidrocarburos (como tolueno y benceno).

Se seleccionaron los cuatro sistemas de líquidos iónicos que muestran un comportamiento termomórfico con temperaturas de solución crítica superiores (UCST) con agua, para realizar su comparación energética de proceso de mezclado por variación de temperatura, con el proceso de mezclado de líquidos iónicos con mezcla mecánica.

En la **tabla 17** se muestran los nombres y abreviaciones de estos líquidos iónicos que serán utilizados a lo largo del texto y en la **tabla 18** se muestran las composiciones y datos de las mezclas que presentan comportamiento termomórfico con agua. Los últimos dos de estos líquidos iónicos se conforman de cationes que se obtienen desde fuentes naturales.<sup>148</sup>

Abreviación	Nombre
[C6C1IM]+ [BF4]-	Tetrafluoroborato de 1-hexil-3-metilimidazolio
[C8C1IM]+ [BF4]-	Tetrafluoroborato de 1-metil-3-octilimidazolio
[Hbet]+ [NTF2]-	Bis(trifluorometilsulfonil)imida de betania
[Colina]+ [NTF2]-	Bis(trifluorometilsulfonil)imida de colina

**Tabla 17.** Líquidos iónicos utilizados para el cálculo de sistemas de extracción de mezcla térmica.

IL/Agua	CST (°C)	Fracción mol		Fracción masa		Fracción volumen		Densidad (g/cm <sup>3</sup> )			PMIL (g/mol)
		IL	Agua	IL	Agua	IL	Agua	T (°C)	IL	Agua	
[Hbet]+ [NTF2]-	55.5	0.04	0.96	0.50	0.50	0.39	0.61	60	1.5	1.0	398
[C6C1IM]+ [BF4]-	60.0	0.01	0.99	0.16	0.84	0.14	0.86	25	1.1	1.0	254
[C8C1IM]+ [BF4]-	67.0	0.03	0.97	0.33	0.67	0.31	0.69	25	1.1	1.0	282
[Choline]+ [NTF2]-	72.0	0.05	0.95	0.52	0.48	0.42	0.58	25	1.5	1.0	384

**Tabla 18.** Mezclas de sistemas de extracción térmica propuestos.<sup>52,149–154</sup>

Se ha comprobado que estos líquidos iónicos son útiles o muestran un potencial para su uso en extracciones de diversos iones metálicos desde fases acuosas, como se muestra en la **tabla 19**

Líquido iónico	Iones metálicos
[Hbet] <sup>+</sup> [NTf2] <sup>-</sup>	Sc (III), U (VI), In (III), Ti (III), Cu(II), Ga (III), Pd(II), Rh(III), Ru(III) <sup>35-37,52,57</sup>
[C6C1IM] <sup>+</sup> [BF4] <sup>-</sup>	Co (II), Cd (II), Zn (II), Cu (II), Pb (II), Mn (II) y Ni (II) <sup>155</sup>
[C8C1IM] <sup>+</sup> [BF4] <sup>-</sup>	Zn (II) y Cd (II) <sup>156</sup>
[Choline] <sup>+</sup> [NTf2] <sup>-</sup>	Nd (III) <sup>59</sup>

**Tabla 19.** Algunos iones metálicos extraídos con los líquidos iónicos seleccionados para los sistemas de mezcla termomórfica.

### 5.2.2.- Consumo energético:

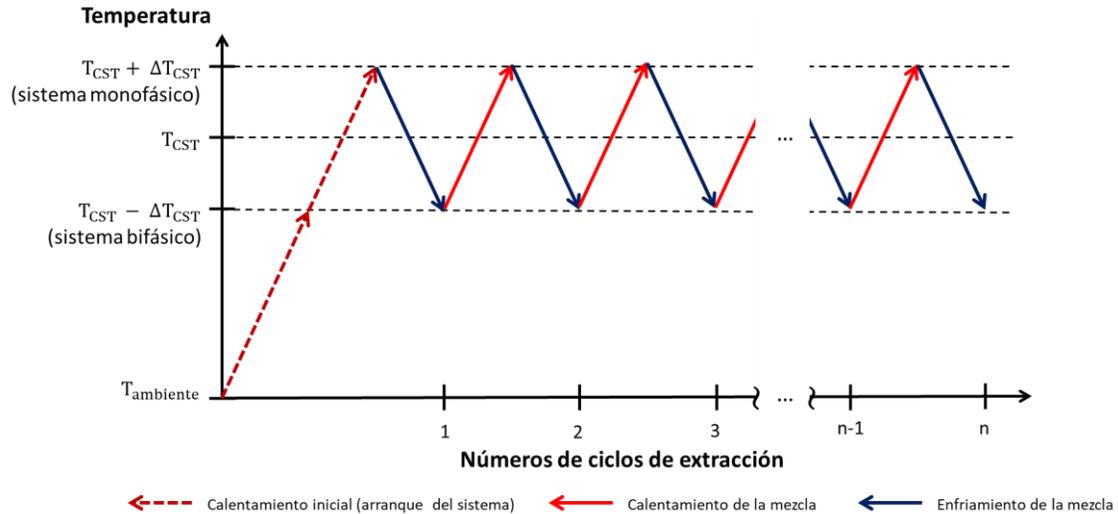
Como se describió en la metodología, para el sistema de extracción mediante temperatura de solución crítica se establece un proceso de calentamiento y enfriamiento continuo de cada una de las mezclas.

El proceso de extracción de los iones metálicos se lleva a cabo mediante el cambio de fase, pasando de un sistema bifásico por debajo de la temperatura de solución crítica superior a un sistema monofásico al superar esta temperatura.

Inicialmente los sistemas de mezclado deben ser calentados desde la temperatura ambiente ( $T_{amb}$ ) hasta una temperatura cercana a su temperatura de solución crítica ( $T_{cst}$ ) y posteriormente el proceso de extracción se realiza variando la temperatura dentro de un rango cercano a la temperatura de solución crítica por un número determinado de ciclos de extracción.

En todos los sistemas el rango de variación de la temperatura se estableció a una diferencia de temperatura de cinco grados inferior y superior de la temperatura de solución crítica ( $\Delta T_{cst}$ ).

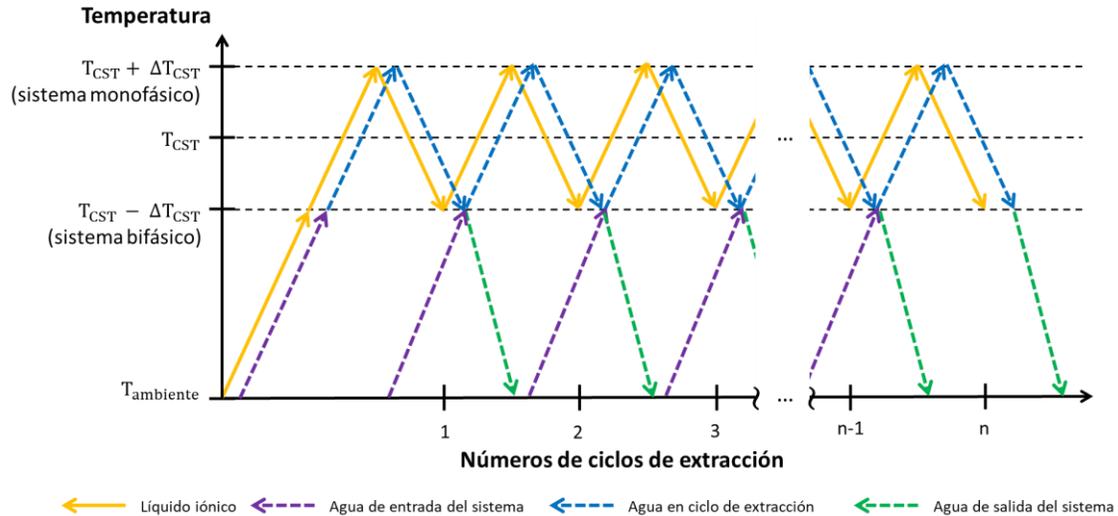
En la **figura 46** se presenta un esquema del proceso de calentamiento y enfriamiento de las mezclas de líquidos iónicos con agua para llevar a cabo el proceso de extracción de iones metálicos desde las fases acuosas, contemplando un número  $n$  de ciclos de extracción.



**Figura 46.** *Proceso de calentamiento de mezclas termomórficas de líquidos iónicos con agua.*

Esta figura se complementa con la **figura 45** de la sección de metodología, contemplando las tres etapas descritas en dicha sección y considerando que cada ciclo de extracción se lleva a cabo uno tras otro.

Este esquema solo ilustra el proceso de mezclado al variar la temperatura. Sin embargo, es necesario contemplar que el agua del proceso es constantemente remplazada en cada ciclo de extracción con el agua de alimentación que se encuentra cargada con los iones metálicos. Esta agua se encuentra en la temperatura del medio ambiente. Simultáneamente, el agua del ciclo anterior (el refinado) es retirada como se ilustra en la **figura 47**. Una parte de la energía de esta agua del ciclo anterior puede ser recuperada para calentar el agua del nuevo ciclo de extracción.



**Figura 47.** Proceso de calentamiento y extracción con sistemas de mezclado termomórfico considerando corrientes de entrada y salida de solución cargada de iones metálicos.

Considerando un tanque de  $5 \text{ m}^3$ , con los datos de calor específico del agua y cada uno de los líquidos iónicos, se obtuvo la energía requerida para calentar las sustancias entre los distintos rangos de temperatura, considerando la etapa 1 de “ $T_{\text{ambiente}}$ ” a “ $T_{\text{CST}} - \Delta T_{\text{CST}}$ ” (calentamiento), la etapa 2 de “ $T_{\text{CST}} - \Delta T_{\text{CST}}$ ” a “ $T_{\text{CST}} + \Delta T_{\text{CST}}$ ” (calentamiento) y la etapa 3 de “ $T_{\text{CST}} + \Delta T_{\text{CST}}$ ” a “ $T_{\text{CST}} - \Delta T_{\text{CST}}$ ” (enfriamiento) (**tabla 20**).<sup>28,157–159</sup>

IL/Agua	CST (°C)	Fracción volumen		$\Delta T_{\text{CST}}$	Vol. Tanque (m <sup>3</sup> )	Energía (MJ)						Porcentaje de la energía total (%)	
		IL	Agua			Etapa 1 (T <sub>amb</sub> → T <sub>CST</sub> - $\Delta T_{\text{CST}}$ )		Etapa 2 (T <sub>CST</sub> - $\Delta T_{\text{CST}}$ → T <sub>CST</sub> + $\Delta T_{\text{CST}}$ )		Etapa 3 (T <sub>CST</sub> + $\Delta T_{\text{CST}}$ → T <sub>CST</sub> - $\Delta T_{\text{CST}}$ )		IL	Agua
						IL	Agua	IL	Agua	IL	Agua		
[Hbet]+ [NTF2]-	55.5	0.39	0.61	5	5	137	382	45	125	-45	-125	26	74
[C6C1IM]+ [BF4]-	60.0	0.14	0.86	5	5	49	626	14	179	-14	-179	7	93
[C8C1IM]+ [BF4]-	67.0	0.31	0.69	5	5	128	606	32	144	-32	-144	17	83
[Choline]+ [NTF2]-	72.0	0.42	0.58	5	5	212	570	46	122	-46	-122	27	73

**Tabla 20.** Costo energético del calentamiento y enfriamiento de las sustancias que conforman las mezclas termomórficas para las distintas etapas.

Como se observa en la **tabla 20** el costo energético del calentamiento de los componentes de las mezclas en cada uno de los sistemas es significativamente mayor para el caso del agua que para los líquidos iónicos, abarcando en promedio el 80% de la energía requerida para el calentamiento o enfriamiento de cada etapa. Esto se debe principalmente a que en las composiciones de las mezclas más del

50% del volumen es agua y el calor específico del agua es aproximadamente el doble de los calores específicos de los líquidos iónicos en unidades de volumen ( $\text{J}/\text{cm}^3 \text{K}$ ) (**tabla 21**).

Sustancia	T (°C)	PM (g/mol)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	Calor específico (Cp)		
				(J/mol K)	(J/g K)	(J/cm <sup>3</sup> K)
Agua	25	18.0	1.0	75	4.2	4.2
[C6C1IM]+ [BF4]-	25	254.1	1.1	431	1.7	1.9
[C8C1IM]+ [BF4]-	25	282.1	1.1	498	1.8	1.9
[Choline]+ [NTF2]-	25	384.0	1.5	534	1.4	2.1

**Tabla 21.** Calores específicos del agua y los líquidos iónicos puros en distintas unidades.

Debido al mayor costo de calentamiento del agua, considerando 50 ciclos de extracción, el consumo energético para un tanque de 5 m<sup>3</sup> es bastante elevado para cada uno de los sistemas de mezclado. Esta abarca en promedio el 95% de la energía de calentamiento y 80% de la energía de enfriamiento (**tabla 22**).

IL/Agua	CST (°C)	Fracción volumen		$\Delta T$ CST	Vol. Tanque (m <sup>3</sup> )	Energía para 50 ciclos (MJ) (porcentaje de la energía total)					
		IL	Agua			Calentamiento			Enfriamiento		
						IL	Agua	Total	IL	Agua	Total
[Hbet]+ [NTF2]-	55.5	0.39	0.61	5	5	2382 (9%)	25343 (91%)	27725	-2245 (26%)	-6261 (74%)	-8506
[C6C1IM]+ [BF4]-	60.0	0.14	0.86	5	5	769 (2%)	40226 (98%)	40995	-720 (7%)	-8946 (93%)	-9666
[C8C1IM]+ [BF4]-	67.0	0.31	0.69	5	5	1705 (4%)	37513 (96%)	39218	-1577 (18%)	-7224 (82%)	-8801
[Choline]+ [NTF2]-	72.0	0.42	0.58	5	5	2517 (7%)	34574 (93%)	37091	-2306 (28%)	-6077 (72%)	-8382

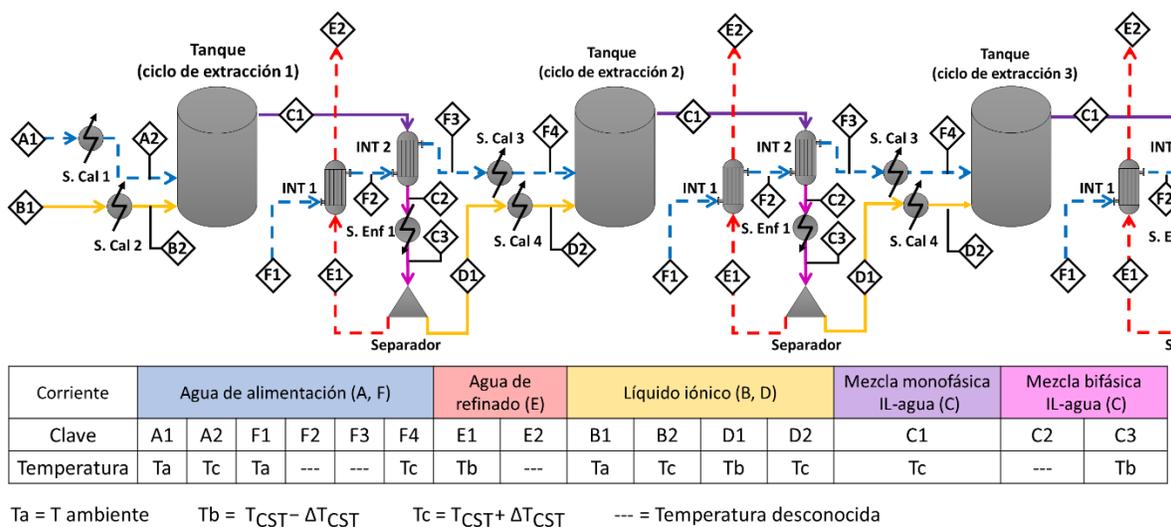
**Tabla 22.** Costo energético de 50 ciclos de extracción para los sistemas de mezclado termomórficos.

El gran costo energético de los sistemas se debe al calentamiento del agua de alimentación que se reemplaza en cada ciclo de extracción. Esta debe ser calentada cada vez desde la temperatura ambiente ( $T_{\text{ambiente}}$ ) hasta 5 °C por arriba de la temperatura de solución crítica como se muestra en la **figura 47** (flecha morada y flecha azul).

Ante los altos costos energéticos de los sistemas de mezclado termomórficos, se propone el uso de intercambiadores de calor proceso-proceso para el aprovechamiento de la energía térmica de todas las corrientes involucradas en el sistema de mezclado.

### Uso de intercambiadores de calor:

La utilización de intercambiadores de calor que permitan aprovechar la energía térmica liberada por las mezclas líquido iónico-agua en su enfriamiento de “ $T_{CST} + \Delta T_{CST}$ ” a “ $T_{CST} - \Delta T_{CST}$ ” (**figura 46** línea azul) y la energía térmica disponible por el agua que sale del sistema a una temperatura (**figura 47** línea verde) “ $T_{CST} - \Delta T_{CST}$ ” (**figura 48**).



**Figura 48.** Diagrama lineal de proceso para mezclado termomórfico integrando intercambiadores de calor.

En esta figura, se muestra un diagrama lineal del proceso para comprender el requerimiento energético en este proceso de mezclado, comprendiéndose que el tanque de agitación es el mismo y se llevan a cabo recirculaciones por cada ciclo de extracción.

Los calentadores 1 y 2 (S. Cal 1 y S. Cal 2) suministran la energía requerida para el arranque del sistema subiendo la temperatura de ambos componentes de la mezcla desde la temperatura ambiente a una temperatura de cinco grados por encima de la CST (“ $T_{CST} + \Delta T_{CST}$ ”).

Los intercambiadores 1 y 2 (INT 1 e INT 2), permiten aprovechar la energía disponible de la mezcla líquido iónico-agua y el agua de refinado, para calentar el agua de alimentación. Para estos intercambiadores se estableció un  $\Delta T_{min}$  de 5 grados.

El enfriador (S. Enf 1) retira la carga térmica requerida para que la mezcla alcance una temperatura 5 grados por debajo de la CST (“ $T_{CST} - \Delta T_{CST}$ ”) en caso de que esta temperatura no fuera alcanzada en el intercambiador 2.

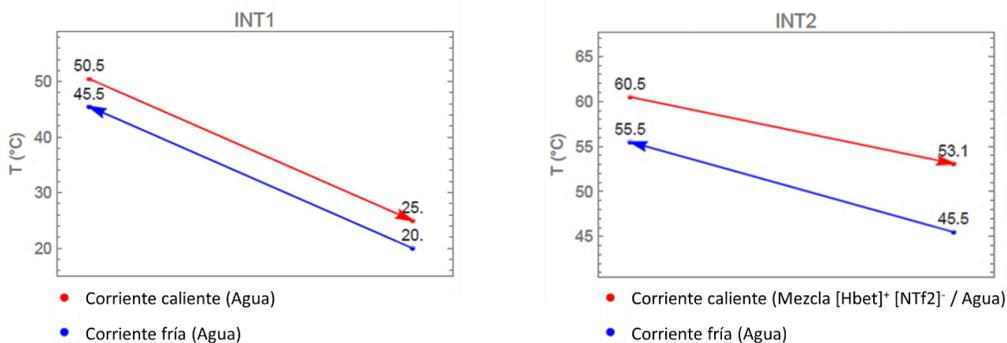
Finalmente, los calentadores 3 y 4 (S. Cal 3 y S. Cal 4) calientan el agua de alimentación y la fase del líquido iónico hasta “ $T_{CST} + \Delta T_{CST}$ ” para su mezclado en cada ciclo de extracción.

A continuación, se muestran los datos de equipos de calentamiento y enfriamiento (**tablas 23 a 26**) y los perfiles de temperaturas para los intercambiadores (**figuras 49 a 52**) de cada uno de los sistemas de mezclado termomórficos.

En estas tablas  $T_{ec}$  y  $T_{sc}$  representan las temperaturas de entrada y salida de la coraza de los intercambiadores, mientras que  $T_{et}$  y  $T_{st}$  son las temperaturas de entrada y de salida del lado de los tubos de estos equipos.

Mezcla: $[Hbet]^+ [NTF_2]^-$ / Agua					
Equipo	Carga térmica (MJ)	$T_{ec}$ (°C)	$T_{sc}$ (°C)	$T_{et}$ (°C)	$T_{st}$ (°C)
S. Cal 1	506.85	20.0	60.5	---	---
S. Cal 2	181.88	20.0	60.5	---	---
S. Cal 3	62.62	55.5	60.5	---	---
S. Cal 4	44.91	50.5	60.5	---	---
S. Enf 1	-44.93	53.1	50.5	---	---
INT 1	319.05	50.5	25.0	20.0	45.5
INT 2	125.19	60.5	53.1	45.5	55.5

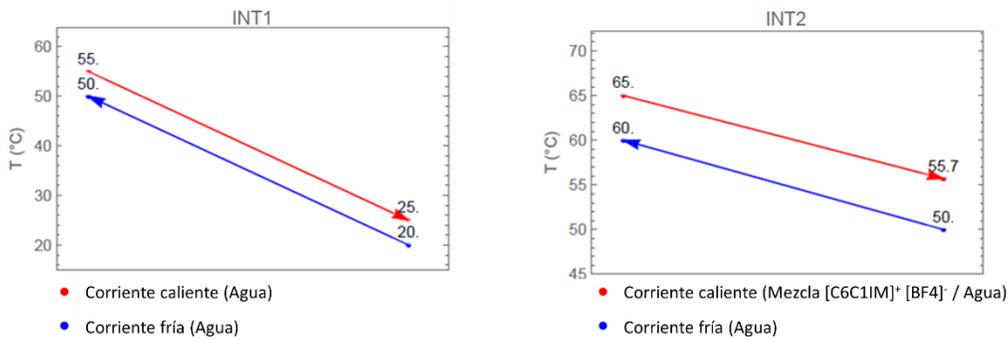
**Tabla 23.** Datos de equipos de calentamiento y enfriamiento para el sistema de  $[Hbet]^+ [NTF_2]^-$  / Agua para un tanque de  $5m^3$ .



**Figura 49.** Perfiles de temperatura de los intercambiadores del sistema de  $[Hbet]^+ [NTF_2]^-$  / Agua a contracorriente.

Mezcla: $[C_6C_1IM]^+ [BF_4]^- / Agua$					
Equipo	Carga térmica (MJ)	Tec (°C)	Tsc (°C)	Tet (°C)	Tst (°C)
S. Cal 1	804.53	20.0	65.0	---	---
S. Cal 2	63.48	20.0	65.0	---	---
S. Cal 3	89.49	60.0	65.0	---	---
S. Cal 4	14.4	55.0	65.0	---	---
S. Enf 1	-14.47	55.7	55.0	---	---
INT 1	536.19	55.0	25.0	20.0	50.0
INT 2	178.85	65.0	55.7	50.0	60.0

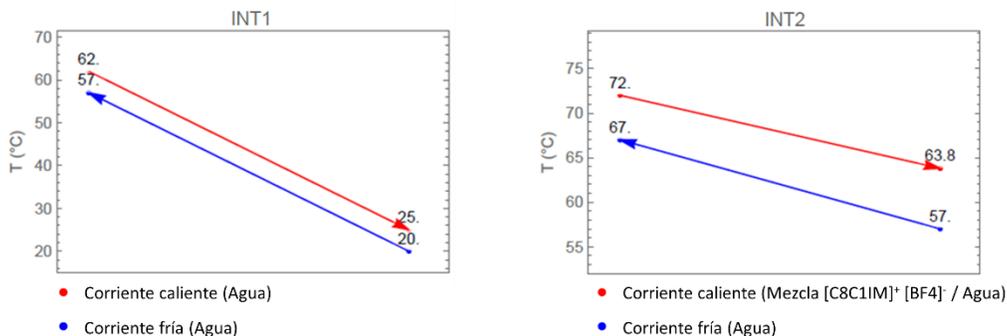
**Tabla 24.** Datos de equipos de calentamiento y enfriamiento para el sistema de  $[C_6C_1IM]^+ [BF_4]^- / Agua$  para un tanque de  $5m^3$ .



**Figura 50.** Perfiles de temperatura de los intercambiadores del sistema de  $[C_6C_1IM]^+ [BF_4]^- / Agua$  a contracorriente.

Mezcla: $[C_8C_1IM]^+ [BF_4]^- / Agua$					
Equipo	Carga térmica (MJ)	Tec (°C)	Tsc (°C)	Tet (°C)	Tst (°C)
S. Cal 1	750.25	20.0	72.0	---	---
S. Cal 2	159.88	20.0	72.0	---	---
S. Cal 3	72.26	67.0	72.0	---	---
S. Cal 4	31.54	62.0	72.0	---	---
S. Enf 1	-31.63	63.8	62.0	---	---
INT 1	533.60	62.0	25.0	20.0	57.0
INT 2	144.39	72.0	63.8	57.0	67.0

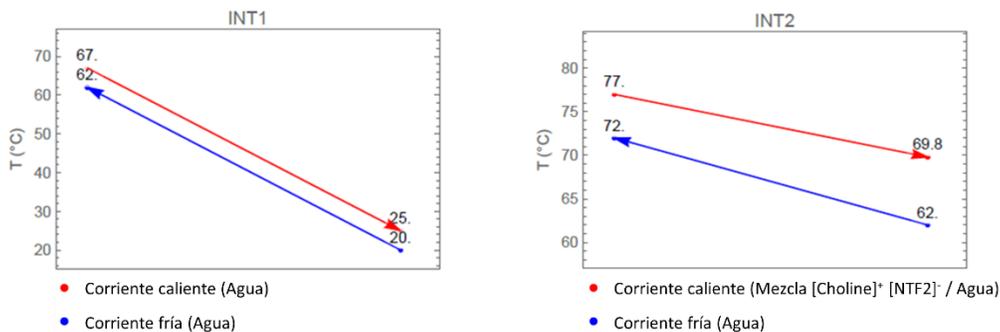
**Tabla 25.** Datos de equipos de calentamiento y enfriamiento para el sistema de  $[C_8C_1IM]^+ [BF_4]^- / Agua$  para un tanque de  $5m^3$ .



**Figura 51.** Perfiles de temperatura de los intercambiadores del sistema de  $[C_8C_{11}IM]^+ [BF_4]^- / Agua$  a contracorriente.

Mezcla: $[Choline]^+ [NTF_2]^- / Agua$					
Equipo	Carga térmica (MJ)	Tec (°C)	Tsc (°C)	Tet (°C)	Tst (°C)
S. Cal 1	691.47	20.0	77.0	---	---
S. Cal 2	257.87	20.0	77.0	---	---
S. Cal 3	60.79	72.0	77.0	---	---
S. Cal 4	46.11	67.0	77.0	---	---
S. Enf 1	-46.20	69.8	67.0	---	---
INT 1	509.23	67.0	25.0	20.0	62.0
INT 2	121.45	77.0	69.8	62.0	72.0

**Tabla 26.** Datos de equipos de calentamiento y enfriamiento para el sistema de  $[Choline]^+ [NTF_2]^- / Agua$  para un tanque de  $5m^3$ .



**Figura 52.** Perfiles de temperatura de los intercambiadores del sistema de  $[Choline]^+ [NTF_2]^- / Agua$  a contracorriente.

Con los datos de los equipos se puede obtener la cantidad de energía de calentamiento y enfriamiento requerida para realizar el proceso de mezclado con los sistemas termomórficos. En la **tabla 27** se muestra la comparación de energía requerida para los sistemas sin intercambiadores y con intercambiadores.

IL/Agua	CST (°C)	Fracción volumen		$\Delta T_{CST}$	Vol. Tanque (m3)	Energía para 50 ciclos (MJ)					
		IL	Agua			Sin intercambiadores		Con intercambiadores		Ahorro energético (%)	
						Calentamiento	Enfriamiento	Calentamiento	Enfriamiento	Calentamiento	Enfriamiento
[Hbet]+ [NTF2]-	55.5	0.39	0.61	5	5	27725	-8506	5958	-2247	79%	74%
[C6C1IM]+ [BF4]-	60.0	0.14	0.86	5	5	40995	-9666	5958	-724	85%	93%
[C8C1IM]+ [BF4]-	67.0	0.31	0.69	5	5	39218	-8801	5996	-1582	85%	82%
[Choline]+ [NTF2]-	72.0	0.42	0.58	5	5	37091	-8382	6188	-2310	83%	72%

**Tabla 27.** Comparación del costo energético de 50 ciclos de extracción para los sistemas de mezclado termomórficos sin y con intercambiadores de calor.

Como se muestra en la **tabla 27** el uso de intercambiadores en el sistema de mezclado termomórfico es indispensable para reducir en gran medida el alto costo energético que este tipo de proceso requiere. Mediante el uso de estos intercambiadores se ahorra al menos el 79% de los servicios de calentamiento y por lo menos el 72 % de los servicios de enfriamiento.

Con el uso de intercambiadores, la diferencia en la energía de calentamiento para cada uno de los sistemas de mezclado con los distintos líquidos iónicos se vuelve insignificante a pesar de los distintos valores de temperatura de solución crítica. Esto se debe a que el principal costo energético con los intercambiadores es la variación de diez grados de la temperatura de la mezcla IL-agua al calentar de " $T_{CST} - \Delta T_{CST}$ " a " $T_{CST} + \Delta T_{CST}$ ".

### 5.3.- Comparación energética entre métodos de mezclado.

A continuación, se muestran la comparación de energía requerida de calentamiento para ambos métodos de mezclado (mezcla mecánica y termomórfica). Esta comparación se considera que se lleva a cabo 50 ciclos de mezclado continuos para ambos sistemas en un tanque de 5 m<sup>3</sup>.

#### 5.3.1.- Sistemas de mezcla mecánica.

Para los sistemas de mezcla mecánica se considera que cada ciclo de mezclado y extracción se realizan de manera intermitente, tomando en cuenta la potencia y tiempos anteriormente calculados para obtener el consumo energético total para 50 ciclos de mezclado (**tabla 28**).

No.	Fase dispersa	Fase continua	Fracción volumen		T (°C)	Vol. Tanque (m <sup>3</sup> )	P (kW)	tiempo de operación (t op)		Energía (MJ)	Energía para 50 ciclos (MJ)
			Dispersa	Continua				(min)	(h)		
1	Keroseno	3 M HNO <sub>3</sub>	0.2	0.8	20	5	1.1	1.3	0.0	0.1	4
2	[C2C1IM]+ [NTf2]-	1 M HNO <sub>3</sub>	0.2	0.8	20	5	2.7	123.0	2.1	19.8	991
3	[C4C1IM]+ [NTf2]-	1 M HNO <sub>3</sub>	0.2	0.8	25	5	2.0	216.0	3.6	27.0	1349
4	[C6C1IM]+ [NTf2]-	Agua	0.2	0.8	25	5	2.0	538.0	9.0	65.4	3269
5	[C4C1Pyr]+ [NTf2]-	Agua	0.2	0.8	25	5	2.0	82.0	1.4	9.7	484
6	[C4C1IM]+ [PF6]-	Agua	0.2	0.8	25	5	2.0	349.0	5.8	42.0	2102
7	[P6,6,6,14]+ [Cl]-	Agua	0.2	0.8	20	5	0.4	323.0	5.4	8.3	416

**Tabla 28.** Costo energético de 50 ciclos de extracción para los sistemas de mezcla mecánica considerando un tanque de 5 m<sup>3</sup>.

### 5.3.2.- Sistemas de mezcla termomórfica.

En el caso de los sistemas de mezcla termomórfica se considera que cada ciclo de mezclado consiste en la transición de fase debido al proceso de calentamiento y enfriamiento. Para este sistema se emplea la alternativa con intercambiadores de calor, ya que el aprovechamiento total de la energía térmica en este método de mezclado es indispensable para su viabilidad (**tabla 29**).

IL/Agua	CST (°C)	Fracción volumen		$\Delta T_{CST}$	Vol. Tanque (m <sup>3</sup> )	Energía para 50 ciclos de mezclado (MJ)	
		IL	Agua			Calentamiento	Enfriamiento
[Hbet]+ [NTF2]-	55.5	0.39	0.61	5	5	5958	-2247
[C6C1IM]+ [BF4]-	60.0	0.14	0.86	5	5	5958	-724
[C8C1IM]+ [BF4]-	67.0	0.31	0.69	5	5	5996	-1582
[Choline]+ [NTF2]-	72.0	0.42	0.58	5	5	6188	-2310

**Tabla 29.** Costo energético de 50 ciclos de mezclado para los sistemas de mezcla termomórfica considerando un tanque de 5 m<sup>3</sup>.

Para este sistema se considera que el fenómeno de transferencia de masa para la extracción de iones metálicos ocurre en tiempos sumamente cortos como se ha comprobado experimentalmente. Esto puede deberse a que, al obtener un sistema homogéneo entre el agua y el líquido iónico, el área de transferencia de masa se vuelve infinita y el fenómeno de difusión de los iones metálicos no se ve afectado por las altas viscosidades del líquido iónico.

### 5.3.3.- Comparación energética.

Considerando el costo de energía requerido para el calentamiento de los sistemas termomórficos y la energía eléctrica requerida para el proceso de mezclado de los sistemas mecánicos se obtiene su comparación para 50 ciclos de mezclado.

En la **tabla 30** se muestra cuantas veces la energía requerida es mayor para el calentamiento del sistema termomórfico respecto al sistema de mezclado mecánico.

Relación de energía de calentamiento de mezcla termomórfica /energía de mezclado de mezcla mecánica para 50 ciclos de mezclado				
Sistemas de mezcla mecánica (keroseno o IL / fase acuosa)	Sistemas de mezcla termomórfica (IL/agua)			
	[Hbet]+ [NTF2]- (CST 56°C)	[C6C1IM]+ [BF4]- (CST 60°C)	[C8C1IM]+ [BF4]- (CST 67°C)	[Choline]+ [NTF2]- (CST 72°C)
Keroseno	1361.3	1361.5	1370.1	1413.8
[C2C1IM]+ [NTf2]-	6.0	6.0	6.0	6.2
[C4C1IM]+ [NTf2]-	4.4	4.4	4.4	4.6
[C6C1IM]+ [NTf2]-	1.8	1.8	1.8	1.9
[C4C1Pyr]+ [NTf2]-	12.3	12.3	12.4	12.8
[C4C1IM]+ [PF6]-	2.8	2.8	2.9	2.9
[P6,6,6,14]+ [Cl]-	14.3	14.3	14.4	14.9

**Tabla 30.** Comparación de la energía requerida para el calentamiento de los sistemas termomórficos respecto a los sistemas de mezcla mecánica considerando un tanque de 5 m<sup>3</sup>.

Como se observa en esta tabla, tan solo la energía requerida para el mezclado termomórfico es sumamente mayor que la energía de los sistemas de mezcla mecánica, especialmente a comparación del sistema convencional de keroseno.

En el caso de los sistemas de líquidos iónicos, las diferencias entre la energía requerida de ambos métodos de mezclado son ampliamente variable dependiendo del sistema de mezcla mecánica siendo el costo energético del calentamiento del método de mezclado térmico de entre 1.8 a 15 veces mayor, con un promedio de 7.1.

En el caso de los sistemas termomórficos, no existe una diferencia en sus costos energéticos respecto a un mismo sistema de mezcla mecánica, sin importar que cada uno tiene una temperatura de solución crítica diferente, las cuales varían hasta en 16°C.

Estos resultados sugieren que los sistemas de mezcla térmica no compiten contra los sistemas de mezcla mecánica ya que son altamente demandantes en cuestiones energéticas. Sin embargo, es importante realizar una estimación de costos respecto a estos métodos de mezclado. Un aspecto no tomado en cuenta con los sistemas

que poseen una temperatura de solución crítica es que estos pueden utilizar un diferente tipo de energía: la energía térmica.

#### 5.3.4.- Comparación económica.

Para el cálculo de costos se considera el precio promedio de gas natural y energía eléctrica promedio anual del 2022 de algunas de las ciudades de los principales estados mineros del país (que contribuyen más con el PIB en minería) como son: Hermosillo (Sonora), Ciudad Juárez (Chihuahua), Chihuahua (Chihuahua), Piedras negras (Coahuila) y Monterrey (Nuevo León).

Con el costo promedio de la energía eléctrica del año 2022 de 1.15 MXN/kWh equivalente a 0.32 MXN/MJ<sup>160</sup>, se obtuvieron los costos de los sistemas de mezclado y extracción de los sistemas de energía mecánica (**tabla 31**).

Costo energético y económico de 50 ciclos de mezclado por energía mecánica		
Sistemas de mezcla mecánica (keroseno o IL / fase acuosa)	Energía (MJ)	Costo (MXN)
Keroseno	4	2
[C2C1IM]+ [NTf2]-	991	406
[C4C1IM]+ [NTf2]-	1350	554
[C6C1IM]+ [NTf2]-	3269	1340
[C4C1Pyr]+ [NTf2]-	484	198
[C4C1IM]+ [PF6]-	2102	862
[P6,6,6,14]+ [Cl]-	416	170

**Tabla 31.** Costos de energía eléctrica requerida para 50 ciclos de extracción de mezclado y extracción con los sistemas de mezcla mecánica considerando un tanque de 5 m<sup>3</sup>.

Para los sistemas de mezcla térmica con intercambiadores de calor, se utilizó el precio el gas natural en el año 2022 que es de 0.12 MXN/MJ.<sup>161</sup> En el caso los servicios de enfriamiento se consideró el precio de agua de enfriamiento de 0.06 USD por 1000 galones en 1979<sup>162</sup>, actualizando este costo al año 2022 se obtiene un precio de 1.21 MXN por 1000 L. Cuando se considera que esta agua se calienta

en el proceso de 20°C a 25°C, el costo de este recurso se encuentra en 0.06 MXN/MJ (**tabla 32**).

IL/Agua	Energía (MJ)		Costo (MXN) (porcentaje del total)		
	Calentamiento	Enfriamiento	Calentamiento	Enfriamiento	Total
[Hbet]+ [NTF2]-	5958	-2247	715 (85%)	129 (15%)	844
[C6C1IM]+ [BF4]-	5958	-724	715 (94%)	42 (6%)	757
[C8C1IM]+ [BF4]-	5996	-1582	720 (89%)	91 (11%)	811
[Choline]+ [NTF2]-	6188	-2310	743 (85%)	133 (15%)	875

**Tabla 32.** Costos de energía térmica requerida para 50 ciclos de extracción de mezclado con los sistemas de mezcla termomórfica con intercambiadores de calor considerando un tanque de 5 m<sup>3</sup>.

Considerando los distintos precios de cada método de mezclado, se obtuvo una relación entre los costos de operación de los sistemas de mezclado térmico y los sistemas de mezclado por energía mecánica para los 50 ciclos de mezclado (**tabla 33**).

Relación de costos de mezcla termomórfica /costos de mezclado de mezcla mecánica para 50 ciclos de mezclado				
Sistemas de mezcla mecánica (keroseno o IL / fase acuosa)	Sistemas de mezcla termomórfica (IL/agua)			
	[Hbet]+ [NTF2]- (CST 56°C)	[C6C1IM]+ [BF4]- (CST 60°C)	[C8C1IM]+ [BF4]- (CST 67°C)	[Choline]+ [NTF2]- (CST 72°C)
Keroseno	470.5	421.7	451.7	487.9
[C2C1IM]+ [NTF2]-	2.1	1.9	2.0	2.2
[C4C1IM]+ [NTF2]-	1.5	1.4	1.5	1.6
[C6C1IM]+ [NTF2]-	0.6	0.6	0.6	0.7
[C4C1Pyr]+ [NTF2]-	4.3	3.8	4.1	4.4
[C4C1IM]+ [PF6]-	1.0	0.9	0.9	1.0
[P6,6,6,14]+ [Cl]-	5.0	4.4	4.8	5.1

**Tabla 33.** Comparación de los costos para los procesos de mezclado de los sistemas termomórficos respecto a los sistemas de mezcla mecánica considerando un tanque de 5 m<sup>3</sup>.

Como se observa en la **tabla 33**, a pesar de que los sistemas termomórficos requieren una gran cantidad de energía respecto a los sistemas de extracción mecánicos (**tabla 30**), los costos de los sistemas termomórficos son en promedio solo 2.3 veces más costosos que los sistemas de mezclado tradicional de líquidos

iónicos. Esto se debe a que los precios de los combustibles fósiles son por lo general más baratos que la energía eléctrica.

De los sistemas comparados de líquidos iónicos, el método de mezclado mediante calentamiento resulta tener el mismo costo o menor con un tercio de los sistemas de mezcla por agitación mecánica.

Las diferencias entre los costos entre ambos métodos de mezclado pueden ser justificados gracias a las ventajas que muestra la mezcla termomórfica frente al mezclado mecánico, debido a que estos sistemas muestran unos tiempos de extracción significativamente menores a los sistemas de extracción tradicionales con líquidos iónicos. Mientras que, al comparar con los sistemas con disolventes convencionales como el keroseno, los líquidos iónicos muestran mejores rendimientos de extracción.

Una alternativa para reducir estos costos en los sistemas termomórficos es el aprovechamiento de la energía solar, la cual muestra un alto potencial en los principales estados mineros de México en el norte del país en donde la radiación solar es alta (**figura 25**).

La energía solar puede ser aprovechada mediante colectores solares, los cuales en los últimos años han mostrado tener una buena aceptación a nivel industrial y aprovechan la energía solar de manera directa. Estos dispositivos son adecuados debido a que alcanzan temperaturas superiores a los 100 °C, la cual son más que suficientes y adecuadas para los sistemas de mezcla termomórfica.

Estos dispositivos pueden representar por lo menos un ahorro de hasta el 48% en energía térmica en los servicios de calentamiento al compararse con el uso de gas natural y porcentajes más altos al compararse con otros combustibles fósiles como: combustóleo, gas LP o Diesel.<sup>163</sup>

Considerando la utilización de estos dispositivos, los sistemas de mezclado termomórfico con líquidos iónicos pueden presentar costos de operación más competitivos frente a sus homólogos de mezcla mecánica, siendo tan solo 1.4 veces más costosos que estos (**tabla 34**).

Relación de costos de mezcla termomórfica (empleando energía solar) /costos de mezclado de mezcla mecánica para 50 ciclos de mezclado				
Sistemas de mezcla mecánica (keroseno o IL / fase acuosa)	Sistemas de mezcla termomórfica con energía solar (IL/agua)			
	[Hbet]+ [NTF2]- (CST 56°C)	[C6C1IM]+ [BF4]- (CST 60°C)	[C8C1IM]+ [BF4]- (CST 67°C)	[Choline]+ [NTF2]- (CST 72°C)
Keroseno	279.3	230.4	259.3	289.3
[C2C1IM]+ [NTf2]-	1.2	1.0	1.1	1.3
[C4C1IM]+ [NTf2]-	0.9	0.8	0.9	1.0
[C6C1IM]+ [NTf2]-	0.4	0.3	0.3	0.4
[C4C1Pyr]+ [NTf2]-	2.5	2.1	2.3	2.6
[C4C1IM]+ [PF6]-	0.6	0.5	0.5	0.6
[P6,6,6,14]+ [Cl]-	2.9	2.4	2.7	3.0

**Tabla 34.** Comparación de los costos para los procesos de mezclado de los sistemas termomórficos empleando energía solar, respecto a los sistemas de mezcla mecánica considerando un tanque de 5 m<sup>3</sup>.

Como se observa en esta **tabla 34**, al considerar el sistema de colectores solares los costos de mezclado termomórficos pueden ser incluso más bajos a los de algunos sistemas de mezcla mecánica para sistemas de líquidos iónicos.

De los sistemas comparados de líquidos iónicos, el método de mezclado mediante calentamiento resulta tener el mismo costo o menor con la mitad de los sistemas de mezcla por agitación mecánica.

## 6.- Conclusiones.

En este proyecto de investigación se desarrollaron dos modelos para calcular la energía requerida para mezclar dos fases mediante un agitador o por variación de temperatura a través de una temperatura de solución crítica.

Mediante el primer modelo se obtuvo la potencia de agitación, tiempo de operación y energía requerida para el proceso de extracción líquido-líquido en tanques de mezclado mediante agitación mecánica.

Los parámetros clave que juegan un papel primordial en los procesos de extracción líquido-líquido son la densidad, viscosidad y tensión interfacial. Estas propiedades fisicoquímicas de las mezclas no presentan grandes diferencias entre el sistema de keroseno y los diferentes líquidos iónicos con las fases acuosas.

El principal factor que determina la potencia requerida para la agitación en sistemas de extracción de líquidos iónicos es la diferencia de densidad entre el agua y estos disolventes. Al presentar una densidad considerablemente más alta que la fase acuosa, cuatro de los sistemas de líquidos iónicos evaluados requieren aproximadamente el doble de potencia respecto al sistema de keroseno.

Las altas viscosidades de los líquidos iónicos no afectan significativamente la potencia del agitador, sin embargo, si juegan un papel importante en el tiempo requerido de operación para llevar a cabo el proceso de transferencia de masa.

Para obtener un menor costo energético para procesos de extracción líquido-líquido que utilizan agitación mecánica, el modelo muestra que es recomendable poner énfasis en el desarrollo de líquidos iónicos con una densidad y viscosidad más baja.

En el caso de los sistemas de mezclado por variación de temperatura, los parámetros clave que influyen en los requerimientos energéticos son el calor específico de las sustancias y las proporciones de la composición de las mezclas IL/agua.

Debido a que el calor específico del agua es significativamente mayor al de los ILs, en estos procesos el agua requiere en promedio el 95% de la energía de

calentamiento y el 80% de la energía de enfriamiento. Además, el agua debe ser remplazada y calentada desde la temperatura ambiente hasta la CST de los sistemas en cada ciclo de extracción.

Evaluando el consumo energético por agitación mecánica para extracciones de diversos iones metálicos desde fases acuosas hacia una fase orgánica convencional de keroseno y seis líquidos iónicos, se mostró que estos últimos requieren significativamente más energía que el sistema convencional, en promedio 315 veces más. Esto se debe principalmente a las grandes diferencias en los tiempos de operación de los sistemas de ILs con el sistema convencional.

En el caso de los sistemas de mezclado térmico de líquidos iónicos con agua, el costo energético es en promedio 40 veces mayor al costo energético del mezclado por energía mecánica.

Debido a los altos costos energéticos de los sistemas termomórficos, la utilización de intercambiadores de calor en el proceso de mezclado de estos sistemas es indispensable. Estos dispositivos permiten reducir en promedio el 83% de los servicios de calentamiento y 80% de los servicios de enfriamiento.

Económicamente, por la diferencia entre precios de la energía eléctrica y el gas natural, en promedio los procesos con sistemas termomórficos cuestan 2.3 veces más que los procesos con mezcla mecánica. Sin embargo, considerando el uso de alternativas para el ahorro de energía térmica como es la energía solar, esta diferencia se reduce a solo 1.4 veces.

Es posible reducir los costos económicos de los procesos de extracción líquido-líquido con líquidos iónicos y fases acuosas entre 10% y 70% empleando el mezclado térmico como alternativa al mezclado por agitación. Para esto, es indispensable el uso de dispositivos como son los intercambiadores de calor y alternativas de ahorro energético como es la utilización de energía solar mediante colectores solares.

Los costos energéticos que tienen los sistemas de extracción líquido-líquido de basados en líquidos iónicos, de mezclado mecánico y térmico, son bastante

elevados en comparación a los sistemas de disolventes orgánicos convencionales. Sin embargo, se debe considerar que las extracciones por mezclado térmico ocurren de manera casi instantánea con equipos más sencillos. Los líquidos iónicos pueden jugar un papel importante en el desarrollo de estos nuevos sistemas de mezclado. Además, en futuras evaluaciones de estos sistemas es necesario enfatizar las diversas ventajas que estos ofrecen, como: ahorros en sistemas de seguridad necesarios por la alta inflamabilidad de los disolventes convencionales, reducción de las pérdidas de reactivos resultado de las altas volatilidades de estos disolventes (contraria a los ILs) y aumentos en las eficiencias de extracción.

## 7.- Referencias bibliográficas.

- (1) Mancheño, M.; Izquierdo, M.; Martín, A.; García, A.; Gutiérrez, A.; Peinado, L.; De las Heras, M. *Exposición Laboral a Disolventes*; Madrid, 2008.
- (2) Joshi, D. R.; Adhikari, N. An Overview on Common Organic Solvents and Their Toxicity. *J Pharm Res Int* 2019, 1–18.
- (3) Morales, X. *Los Disolventes En La Química Verde*, IPN, México, 2013.
- (4) Bonventre, J. A. Solvents. In *Encyclopedia of Toxicology: Third Edition*; Elsevier, 2014; Vol. 4, pp 356–357.
- (5) Rydberg, Jan. *Solvent Extraction Principles and Practice*; M. Dekker, 2004.
- (6) Ritcey, G. M. Solvent Extraction in Hydrometallurgy: Present and Future. 2006, 11 (2), 1–3.
- (7) Kislik, V. S. *Solvent Extraction: Classical and Novel Approaches*; Elsevier, 2012.
- (8) Mihay, I.; Ov, I.; Distin, P. A. Gallium Solvent Extraction in Hydrometallurgy: An Overview. *Hydrometallurgy* 1992, 28, 3–27.
- (9) Miller, J. D.; Mooiman, M. B. A Review of New Developments in Amine Solvent Extraction Systems for Hydrometallurgy. *Sep Sci Technol* 1984, 19 (11–12), 895–909.
- (10) Zhang, J.; Zhao, B. *Separation Hydrometallurgy of Rare Earth Elements*; Springer, 2016.p
- (11) Aguilar, M.; Cortina, J. L. *Solvent Extraction and Liquid Membranes: Fundamentals and Applications in New Materials*; CRC Press, 2008.
- (12) Ouchi, M.; Inoue, Y.; Liu, Y.; Hakushi, T. Solvent Extraction of Aqueous Metal Picrates with (3m+n)-Crown-m (M=4-12, N=0-4) and the Related Glymes. In *Solvent Extraction 1990*; Sekine, T., Kusakabe, S., Eds.; 1992; pp 363–367.
- (13) Paatero, E.; Sjoblom, J. Phase Behaviour in Metal Extraction Systems. *Hydrometallurgy* 1990, 231–256.
- (14) Kerton, F. M.; Marriott, R. *Alternative Solvents for Green Chemistry, 2° Edition.*; Royal Society of Chemistry, 2015.

- (15) Caminiti, R.; Gontrani, L. *Soft and Biological Matter: The Structure of Ionic Liquids*; Piazza, R., Schall, P., Netz, R., Hu, W., Wong, G., Eds.; Springer, 2014.
- (16) Chen, Z.; Zhang, S. Extraction of Heavy Metal Ions Using Ionic Liquids. In *Encyclopedia of Ionic Liquids*; Springer Singapore, 2019; pp 1–8.
- (17) Dai, S.; Ju, Y. H.; Barnes, C. E. Solvent Extraction of Strontium Nitrate by a Crown Ether Using Room-Temperature Ionic Liquids. *J. Chem. Soc* 1999, 1201–1202.
- (18) Sun, X.; Luo, H.; Dai, S. Ionic Liquids-Based Extraction: A Promising Strategy for the Advanced Nuclear Fuel Cycle. *Chem Rev* 2012, 112 (4), 2100–2128.
- (19) Meindersma, G. W.; Maase, M.; De Haan, A. B. Ionic Liquids. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; 2012; Vol. 19, pp 547–575.
- (20) Walden, P. Ueber Die Molekulargrösse Und Elektrische Leitfähigkeit Einiger Geschmolzenen Salze. *Bulletin de l'Académie Impériale des Sciences de St.-Pétersbourg* 1914, 8 (6), 405–422.
- (21) Sun, P.; Armstrong, D. W. Ionic Liquids in Analytical Chemistry. *Anal Chim Acta* 2010, 661 (1), 1–16.
- (22) Plechkova, N. *Ionic Liquids: From Knowledge to Application*; American Chemical Society: Washington, DC, 2009; Vol. 16.
- (23) Kirchner, B. *Ionic Liquids*; Springer Berlin, Heidelberg, 2010.
- (24) Gardas, R. L.; Ge, R.; Manan, N. A.; Rooney, D. W.; Hardacre, C. Interfacial Tensions of Imidazolium-Based Ionic Liquids with Water and n-Alkanes. *Fluid Phase Equilib* 2010, 294 (1–2), 139–147.
- (25) Dupont, D.; Depuydt, D.; Binnemans, K. Overview of the Effect of Salts on Biphasic Ionic Liquid/Water Solvent Extraction Systems: Anion Exchange, Mutual Solubility, and Thermomorphic Properties. *Journal of Physical Chemistry B* 2015, 119 (22), 6747–6757.
- (26) Toh, S. L. I.; McFarlane, J.; Tsouris, C.; DePaoli, D. W.; Luo, H.; Dai, S. Room-Temperature Ionic Liquids in Liquid-Liquid Extraction: Effects of Solubility in Aqueous

Solutions on Surface Properties. *Solvent Extraction and Ion Exchange* 2006, 24 (1), 33–56.

(27) Cerdeiriña, C. A.; Tovar, C. A.; Carballo, E.; Romani, L.; Del Carmen Delgado, M.; Torres, L. A.; Costas, M. Temperature Dependence of the Excess Molar Heat Capacities for Alcohol-Alkane Mixtures. Experimental Testing of the Predictions from a Two-State Model. *Journal of Physical Chemistry B* 2002, 106 (1), 185–191.

(28) Jagadeeswara Rao, C.; Venkata Krishnan, R.; Venkatesan, K. A.; Nagarajan, K.; Srinivasan, T. G. Thermochemical Properties of Some Bis(Trifluoromethyl-Sulfonyl)Imide Based Room Temperature Ionic Liquids. In *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*; 2009; Vol. 97, pp 937–943.

(29) Giernoth, R. Task-Specific Ionic Liquids. *Angewandte Chemie - International Edition* 2010, 49 (16), 2834–2839.

(30) Janssen, C. H. C.; Sánchez, A.; Witkamp, G. J.; Kobrak, M. N. A Novel Mechanism for the Extraction of Metals from Water to Ionic Liquids. *ChemPhysChem* 2013, 14 (16), 3806–3813.

(31) Dai, S.; Ju, Y. H.; Barnes, C. E. Solvent Extraction of Strontium Nitrate by a Crown Ether Using Room-Temperature Ionic Liquids. *J. Chem. Soc* 1999, 1201–1202.

(32) Shimojo, K.; Nakashima, K.; Kamiya, N.; Goto, M. Crown Ether-Mediated Extraction and Functional Conversion of Cytochrome c in Ionic Liquids. *Biomacromolecules* 2006, 7 (1), 2–5.

(33) Stojanovic, A.; Keppler, B. K. Ionic Liquids as Extracting Agents for Heavy Metals. *Sep Sci Technol* 2012, 47 (2), 189–203.

(34) Luo, H.; Dai, S.; Bonnesen, P. V.; Buchanan, A. C. Separation of Fission Products Based on Ionic Liquids: Task-Specific Ionic Liquids Containing an Aza-Crown Ether Fragment. *J Alloys Compd* 2006, 418 (1–2), 195–199.

(35) Davris, P.; Balomenos, E.; Pantias, D.; Paspaliaris, I. Developing New Process for Selective Extraction of Rare Earth Elements from Bauxite Residue Based on Functionalized Ionic Liquids. In *Minerals, Metals and Materials Series*; Springer International Publishing, 2018; Vol. Part F4, pp 149–156.

- (36) Mori, T.; Takao, K.; Sasaki, K.; Suzuki, T.; Arai, T.; Ikeda, Y. Homogeneous Liquid–Liquid Extraction of U(VI) from HNO<sub>3</sub> Aqueous Solution to Betainium Bis(Trifluoromethylsulfonyl)Imide Ionic Liquid and Recovery of Extracted U(VI). *Sep Purif Technol* 2015, 155, 133–138.
- (37) Volia, M. F.; Tereshatov, E. E.; Boltoeva, M.; Folden, I. M. Indium and Thallium Extraction into Betainium Bis(Trifluoromethylsulfonyl)Imide Ionic Liquid from Aqueous Hydrochloric Acid Media. *New Journal of Chemistry* 2020, 44 (6), 2527–2537.
- (38) Janssen, C. H. C.; Macías-Ruvalcaba, N. A.; Aguilar-Martínez, M.; Kobrak, M. N. Copper Extraction Using Protic Ionic Liquids: Evidence of the Hofmeister Effect. *Sep Purif Technol* 2016, 168, 275–283.
- (39) Egorov, V. M.; Djigailo, D. I.; Momotenko, D. S.; Chernyshov, D. V.; Torocheshnikova, I. I.; Smirnova, S. V.; Pletnev, I. V. Task-Specific Ionic Liquid Trioctylmethylammonium Salicylate as Extraction Solvent for Transition Metal Ions. *Talanta* 2010, 80 (3), 1177–1182.
- (40) Burns, R. A. *Fundamentos de Química*, 5<sup>o</sup> Edición.; Pearson, 2011.
- (41) Maron, S. H.; Prutton, C. F. *Fundamentos de Fisicoquímica*; Editorial limusa: México, 1993.
- (42) Dickson, T. R. *Introducción a La Química*; Editorial reverté: Barcelona, 1953.
- (43) Castellan, G. W. *Fisicoquímica*, 2<sup>o</sup> Edición.; Pearson educación: México, 1998.
- (44) Atkins, P.; De Paula, J. *Química Física*, 8<sup>o</sup> Edición.; Editorial médica panamericana: Buenos aires, 2008.
- (45) Genaro, A. R. *Remington Farmacia*, 20<sup>o</sup> Edición.; Editorial médica panamericana: Buenos aires, 2003.
- (46) Qiao, Y.; Ma, W.; Theyssen, N.; Chen, C.; Hou, Z. Temperature-Responsive Ionic Liquids: Fundamental Behaviors and Catalytic Applications. *Chem Rev* 2017, 117 (10), 6881–6928.

- (47) Królikowska, M. (Solid+liquid) and (Liquid+liquid) Phase Equilibria of (IL+water) Binary Systems. The Influence of the Ionic Liquid Structure on Mutual Solubility. *Fluid Phase Equilib* 2014, 361, 273–281.
- (48) Padiuszyński, K.; Chiyen, J.; Ramjugernath, D.; Letcher, T. M.; Domańska, U. Liquid-Liquid Phase Equilibrium of (Piperidinium-Based Ionic Liquid+an Alcohol) Binary Systems and Modelling with NRHB and PCP-SAFT. *Fluid Phase Equilib* 2011, 305 (1), 43–52.
- (49) Łachwa, J.; Szydłowski, J.; Makowska, A.; Seddon, K. R.; Esperança, J. M. S. S.; Guedes, H. J. R.; Rebelo, L. P. N. Changing from an Unusual High-Temperature Demixing to a UCST-Type in Mixtures of 1-Alkyl-3-Methylimidazolium Bis((Trifluoromethyl)Sulfonyl)Amide and Arenes. *Green Chemistry* 2006, 8 (3), 262–267.
- (50) Kohno, Y.; Ohno, H. Temperature-Responsive Ionic Liquid/Water Interfaces: Relation between Hydrophilicity of Ions and Dynamic Phase Change. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2012, 14 (15), 5063–5070.
- (51) Kohno, Y.; Saita, S.; Men, Y.; Yuan, J.; Ohno, H. Thermoresponsive Polyelectrolytes Derived from Ionic Liquids. *Polym Chem* 2015, 6 (12), 2163–2178.
- (52) Hoogerstraete, T. Vander; Onghena, B.; Binnemans, K. Homogeneous Liquid-Liquid Extraction of Metal Ions with a Functionalized Ionic Liquid. *Journal of Physical Chemistry Letters* 2013, 4 (10), 1659–1663.
- (53) Forsyth, S. A.; Pringle, J. M.; MacFarlane, D. R. Ionic Liquids - An Overview. *Aust J Chem* 2004, 57 (2), 113–119.
- (54) Shimojo, K.; Nakashima, K.; Kamiya, N.; Goto, M. Crown Ether-Mediated Extraction and Functional Conversion of Cytochrome c in Ionic Liquids. *Biomacromolecules* 2006, 7 (1), 2–5.
- (55) Kohno, Y.; Saita, S.; Murata, K.; Nakamura, N.; Ohno, H. Extraction of Proteins with Temperature Sensitive and Reversible Phase Change of Ionic Liquid/Water Mixture. *Polym Chem* 2011, 2 (4), 862–867.
- (56) Depuydt, D.; Liu, L.; Glorieux, C.; Dehaen, W.; Binnemans, K. Homogeneous Liquid-Liquid Extraction of Metal Ions with Non-Fluorinated Bis(2-Ethylhexyl)Phosphate

Ionic Liquids Having a Lower Critical Solution Temperature in Combination with Water. *Chemical Communications* 2015, 51 (75), 14183–14186.

(57) Sasaki, K.; Takao, K.; Suzuki, T.; Mori, T.; Arai, T.; Ikeda, Y. Extraction of Pd(II), Rh(III) and Ru(III) from HNO<sub>3</sub> Aqueous Solution to Betainium Bis(Trifluoromethanesulfonyl)Imide Ionic Liquid. *Dalton Transactions* 2014, 43 (15), 5648–5651.

(58) Ao, Y.; Chen, J.; Xu, M.; Peng, J.; Huang, W.; Li, J.; Zhai, M. Fast Selective Homogeneous Extraction of UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> with Carboxyl-Functionalised Task-Specific Ionic Liquids. *Sci Rep* 2017, 7.

(59) Onghena, B.; Jacobs, J.; Van Meervelt, L.; Binnemans, K. Homogeneous Liquid-Liquid Extraction of Neodymium(III) by Choline Hexafluoroacetylacetonate in the Ionic Liquid Choline Bis(Trifluoromethylsulfonyl)Imide. *Dalton Transactions* 2014, 43 (30), 11566–11578.

(60) Grabda, M.; Oleszek, S.; Panigrahi, M.; Kozak, D.; Eckert, F.; Shibata, E.; Nakamura, T. Theoretical Selection of Most Effective Ionic Liquids for Liquid-Liquid Extraction of NdF<sub>3</sub>. *Comput Theor Chem* 2015, 1061, 72–79.

(61) Caballero, J. A.; Ravagnani, M. S. S. *Redes de Cambiadores de Calor*; Universidad de Alicante: España, 2012.

(62) Limón, L.; Jiménez, A.; Rodríguez, E.-. Efecto Del Valor de La Mínima Diferencia de Temperatura ( $\Delta T_{min}$ ) En El Rediseño de Redes de Intercambiadores de Calor. *Información Tecnológica* 2000, 11 (1), 183–191.

(63) Esquerra Pizà, P. *Dispositivos y Sistemas Para El Ahorro de Energía*; Editorial marcombo: Barcelona, 1988.

(64) Serth, R. W. *Process Heat Transfer: Principles and Applications*; Elsevier Academic Press, 2007.

(65) Shah, R. K.; Sekuli, D. P. *Fundamentals of Heat Exchanger Design*; John Wiley & Sons, Inc., 2003.

(66) Moran, M. J.; Shapiro, H. N.; Velasco Callau, M. del C. *Fundamentos de Termodinámica Técnica, 2ª Edición.*; Editorial reverté: Barcelona, 2004.

- (67) Bueno Márquez, Pedro. Preparar y Acondicionar Los Equipos Principales e Instalaciones Auxiliares de La Planta Química.; Editorial IC: Málaga, 2014.
- (68) Mendoza, H. E. Desarrollo de Un Procedimiento de Cálculo Mejorado Para Diseño y/o Evaluación Térmica de Intercambiadores de Calor de Carcasa y Haz de Tubos, Universidad Central de Venezuela, Venezuela, 2006.
- (69) Zamora, M. Termo I: Un Estudio de Los Sistemas Termodinámicos; Universidad de Sevilla: Sevilla, 1999; Vol. 1.
- (70) Cengel, Y. A.; Boles, M. A. Termodinámica, 7° Edición.; McGraw-Hill: México, 2011.
- (71) Petchers, Neil. Combined Heating, Cooling & Power Handbook : Technologies & Applications : An Integrated Approach to Energy Resource Optimization; Fairmont Press: New York, 2003.
- (72) SENER. Balance Nacional de Energía 2020; México, 2021.
- (73) SENER. Sistema de Información Energética. <https://sie.energia.gob.mx/bdiController.do?action=about> (consultado 2022-03-25).
- (74) SINEM. Sistema integral sobre economía minera (SINEM). [https://www.sgm.gob.mx/SINEMGobMx/mineria\\_mexico.jsp](https://www.sgm.gob.mx/SINEMGobMx/mineria_mexico.jsp) (consultado 2022-03-26).
- (75) Solargis. Mapas de Recursos Solares de México. The World Bank, Solar resource data: Solargis. 2017.
- (76) Polo, P. Energía Solar Térmica En Procesos Industriales. Anales sectoriales interempresas 2021.
- (77) Solarthermalworld. Industrial sector sees record-breaking capacity additions in 2019. <https://solarthermalworld.org/news/industrial-sector-sees-record-breaking-capacity-additions-2019/> (consultado 2022-03-26).
- (78) Carrión-Chamba, W.; Murillo-Torres, W.; Montero-Izquierdo, A. A Review of the State-of-the-Art of Solar Thermal Collectors Applied in the Industry. Ingenius 2022, 2022 (27), 59–73.

- (79) UHL, V. W.; GRAY, J. B. *Mixing Theory and Practice*; Academic press: New York, 1966; Vol. 1.
- (80) McCabe, W. L.; Smith, J. C.; Harriott, P. *Operaciones Unitarias En Ingeniería Química*, 7° Edición.; McGraw-Hill: México, 2007.
- (81) Geankoplis, C. J. *Procesos de Transporte y Operaciones Unitarias*, 3° Edición.; Editorial continental: México, 1998.
- (82) Vian, Á.; Ocón, J.; Gutiérrez, L.; Martínez, J. M.; Medina, S.; Moreno, P. *Elementos de Ingeniería Química*; Editorial Aguilar: Madrid, 1976.
- (83) Zlokarnik, M. *Stirring: Theory and Practice*; Wiley-VCH, 2001.
- (84) Laity, D. S.; Treybal, R. E. Dynamics of Liquid Agitation in the Absence of an Air-liquid Interface. *AIChE Journal* 1957, 3 (2), 176–180.
- (85) Holland, F. A.; Chapman, F. S. *Liquid Mixing and Processing in Stirred Tanks*; Reinhold publishing corporation: New York, 1966.
- (86) Skelland, A.; Kanel, J. S. Minimum Impeller Speeds for Complete Dispersion of Non-Newtonian Liquid-Liquid Systems in Baffled Vessels. *Ind. Eng. Chem. Res* 1990, 29, 1300–1306.
- (87) Nagata, S. *Mixing Principles and Applications*; Kodansha Ltd: Tokyo, 1975.
- (88) Skelland, A. H. P.; Seksarla R. Minimum Impeller Speeds for Liquid-Liquid Dispersion in Baffled Vessels. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev* 1978, 17 (1), 58–81.
- (89) Skelland, A. H. P.; Ramsay, G. G. Minimum Agitator Speeds for Complete Liquid-Liquid Dispersion. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1987, 26 (1), 77–81.
- (90) Cheng, D.; Cheng, J.; Yong, Y.; Yang, C.; Mao, Z. S. CFD Prediction of the Critical Agitation Speed for Complete Dispersion in Liquid-Liquid Stirred Reactors. *Chem Eng Technol* 2011, 34 (12), 2005–2015.
- (91) Harnby, N.; Edwards, M. F.; Nienow, A. W. *Mixing in the Process Industries*; Butterworth-Heinemann, 1997.

- (92) Querol Solà, N. Estudio Experimental Sobre El Proceso de Diseño, Formulación y Fabricación En Fase Inversa de Emulsiones Concentradas Monomodales y Bimodales de Betún En Agua, Universidad de Lleida, Lérida, 2018.
- (93) Aulton M. E. *Pharmaceutics: The Science of Dosage Form*, 2° Edition.; Elsevier Health Sciences: London, 2001.
- (94) Pacek, A. W.; Nienow', A. W.; Moore, I. P. T. On the Structure of Turbulent Liquid-Liquid Dispersed Flows in an Agitated Vessel. *Chemical Engineering Science* 1994, 49 (20), 3485–3498.
- (95) Bello, B. A. Encapsulamiento de Fragancias Mediante Un Proceso Semicontinuo de Polimerización, Universidad Nacional Autónoma de México, México, 2020.
- (96) McClements, D. J. *Food Emulsions Principles, Practices, and Techniques*, 2° Edition.; CRC Press: United States of America, 2005.
- (97) Leal-Calderon, F.; Bibette, J.; Schmitt, V. *Emulsion Science: Basic Principles*, 2° Edition.; Springer: New York, 2007.
- (98) Singh, K. K.; Mahajani, S. M.; Shenoy, K. T.; Ghosh, S. K. Representative Drop Sizes and Drop Size Distributions in A/O Dispersions in Continuous Flow Stirred Tank. *Hydrometallurgy* 2008, 90 (2–4), 121–136.
- (99) Angle, C. W.; Hamza, H. A. Predicting the Sizes of Toluene-Diluted Heavy Oil Emulsions in Turbulent Flow Part 2: Hinze-Kolmogorov Based Model Adapted for Increased Oil Fractions and Energy Dissipation in a Stirred Tank. *Chem Eng Sci* 2006, 61 (22), 7325–7335.
- (100) Saadat Gharehbagh, F.; Mousavian, S. M. A. Dispersion Parameters and Effect of Impeller Speed, Holdup and Volume Fraction of Dispersed Phase on Separation Efficiency, Mass Transfer Coefficient of Dispersed Phase and Distribution Coefficient on Mixer-Settler Set. *J. Chem. Chem. Eng* 2010, 29 (3), 139–153.
- (101) Cullen, P. J.; Romañach, R. J.; Abatzoglou, N.; Rielly, C. D. *Pharmaceutical Blending and Mixing*; John Wiley & Sons, 2015.
- (102) Gnanasundaram, S.; Degaleesan, T. E.; Laddha, G. S. Prediction of Mean Drop Size in Batch Agitated Vessels. *Can J Chem Eng* 1979, 57, 141–144.

- (103) Qi, L.; Meng, X.; Zhang, R.; Liu, H.; Xu, C.; Liu, Z.; Klusener, P. A. A. Droplet Size Distribution and Droplet Size Correlation of Chloroaluminate Ionic Liquid-Heptane Dispersion in a Stirred Vessel. *Chemical Engineering Journal* 2015, 268, 116–124.
- (104) Paul, E. L.; Atiemo-Obeng, V. A.; Kresta, S. M. *Handbook of Industrial Mixing*; John Wiley & Sons, Inc.: New Jersey, 2004.
- (105) Rueger, P. E. *Liquid-Liquid Dispersion in Batch and in-Line Rotor Stator Mixers*, University of Maryland, College Park, 2013.
- (106) Treybal, R. E. *Operaciones de Transferencia de Masa*, 2° Edición.; Mcgraw-Hill: México, 2000.
- (107) Vasquez, V.; Bautista, R. G. Mass Transfer Correlation Coefficients for Two-Phase Systems: A General Review for Liquid-Liquid. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review* 1997, 17 (4), 239–255.
- (108) Schugerl, K. *Solvent Extraction in Biotechnology*; Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH: New York, 1994.
- (109) Azizi, F.; Al Taweel, A. M. Inter-Phase Mass Transfer in Turbulent Liquid-Liquid Dispersions: A Comparative Analysis of Models. *Chemical Engineering Journal* 2012, 179, 231–241.
- (110) Wegener, M.; Paul, N.; Kraume, M. Fluid Dynamics and Mass Transfer at Single Droplets in Liquid/Liquid Systems. *Int J Heat Mass Transf* 2014, 71, 475–495.
- (111) Ghotli, R. A.; Abdul Aziz, A. R.; Ibrahim, S. Liquid-Liquid Mass Transfer Studies in Various Stirred Vessel Designs. *Reviews in Chemical Engineering* 2015, 31 (4), 329–343.
- (112) Dutta, B. K. *Principles of Mass Transfer and Separation Processes*; PHI Learning Private Limited, 2009.
- (113) Connors, K. *Curso de Análisis Farmacéutico: Ensayo Del Medicamento*; Editorial Reverté: España, 1981.
- (114) Skelland, A. H. P.; Moeti, L. T. Mechanism of Continuous-Phase Mass Transfer in Agitated Liquid-Liquid Systems. *Ind. Eng. Chem. Res* 1990, 29, 2258–2267.

- (115) Christensen, K.; Rutledge, V.; Garn, T.; Law, J. Fundamental Drop Dynamics and Mass Transfer Experiments to Support Solvent Extraction Modeling Efforts; U.S., 2011.
- (116) Makino, T.; Kanakubo, M.; Masuda, Y.; Umecky, T.; Suzuki, A. CO<sub>2</sub> Absorption Properties, Densities, Viscosities, and Electrical Conductivities of Ethylimidazolium and 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Ionic Liquids. *Fluid Phase Equilib* 2014, 362, 300–306.
- (117) Matsumiya, M.; Suda, S.; Tsunashima, K.; Sugiya, M.; Kishioka, S. ya; Matsuura, H. Electrochemical Behaviors of Multivalent Complexes in Room Temperature Ionic Liquids Based on Quaternary Phosphonium Cations. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 2008, 622 (2), 129–135.
- (118) Li, Q.; Angeli, P. Intensified Eu(III) Extraction Using Ionic Liquids in Small Channels. *Chem Eng Sci* 2016, 143, 276–286.
- (119) Kanakubo, M.; Harris, K. R. Density of 1-Butyl-3-Methylimidazolium Bis(Trifluoromethanesulfonyl)Amide and 1-Hexyl-3-Methylimidazolium Bis(Trifluoromethanesulfonyl)Amide over an Extended Pressure Range up to 250 MPa. *J Chem Eng Data* 2015, 60 (5), 1408–1418.
- (120) Harris, K. R.; Kanakubo, M. Temperature and Pressure Dependence of the Viscosity of the Ionic Liquids 1-Hexyl-3-Methylimidazolium Tetrafluoroborate and 1-Ethyl- And 1-Hexyl-3-Methylimidazolium Bis(Trifluoromethylsulfonyl)Amides. *J Chem Eng Data* 2021, 66 (12), 4618–4628.
- (121) Vranes, M.; Dozic, S.; Djeric, V.; Gadzuric, S. Physicochemical Characterization of 1-Butyl-3-Methylimidazolium and 1-Butyl-1-Methylpyrrolidinium Bis(Trifluoromethylsulfonyl)Imide. *J Chem Eng Data* 2012, 57 (4), 1072–1077.
- (122) Salgado, J.; Regueira, T.; Lugo, L.; Vijande, J.; Fernández, J.; García, J. Density and Viscosity of Three (2,2,2-Trifluoroethanol + 1-Butyl-3-Methylimidazolium) Ionic Liquid Binary Systems. *Journal of Chemical Thermodynamics* 2014, 70, 101–110.
- (123) Neves, C. M. S. S.; Carvalho, P. J.; Freire, M. G.; Coutinho, J. A. P. Thermophysical Properties of Pure and Water-Saturated Tetradecyltrihexylphosphonium-Based Ionic Liquids. *Journal of Chemical Thermodynamics* 2011, 43 (6), 948–957.

- (124) Carrera, G. V. S. M.; Afonso, C. A. M.; Branco, L. C. Interfacial Properties, Densities, and Contact Angles of Task Specific Ionic Liquids. In *Journal of Chemical and Engineering Data*; 2010; Vol. 55, pp 609–615.
- (125) Zhu, J.; Chen, J.; Li, C.; Fei, W. Viscosities and Interfacial Properties of 1-Methyl-3-Butylimidazolium Hexafluorophosphate and 1-Isobutenyl-3-Methylimidazolium Tetrafluoroborate Ionic Liquids. *J Chem Eng Data* 2007, 52 (3), 812–816.
- (126) Bou Malham, I.; Turmine, M. Viscosities and Refractive Indices of Binary Mixtures of 1-Butyl-3-Methylimidazolium Tetrafluoroborate and 1-Butyl-2,3-Dimethylimidazolium Tetrafluoroborate with Water at 298 K. *Journal of Chemical Thermodynamics* 2008, 40 (4), 718–723.
- (127) Khupse, N. D.; Kumar, A. Dramatic Change in Viscosities of Pure Ionic Liquids upon Addition of Molecular Solvents. *J Solution Chem* 2009, 38 (5), 589–600.
- (128) Zhou, Q.; Wang, L. S.; Chen, H. P. Densities and Viscosities of 1-Butyl-3-Methylimidazolium Tetrafluoroborate + H<sub>2</sub>O Binary Mixtures from (303.15 to 353.15) K. *J Chem Eng Data* 2006, 51 (3), 905–908.
- (129) Ge, M. L.; Ren, X. G.; Song, Y. J.; Wang, L. S. Densities and Viscosities of 1-Propyl-2,3-Dimethylimidazolium Tetrafluoroborate + H<sub>2</sub>O at T = (298.15 to 343.15) K. *J Chem Eng Data* 2009, 54 (4), 1400–1402.
- (130) Antón, V.; Artigas, H.; Muñoz-Embid, J.; Artal, M.; Lafuente, C. Thermophysical Properties of Two Binary Aqueous Mixtures Containing a Pyridinium-Based Ionic Liquid. *Journal of Chemical Thermodynamics* 2016, 99, 116–123.
- (131) Mokhtarani, B.; Sharifi, A.; Mortaheb, H. R.; Mirzaei, M.; Mafi, M.; Sadeghian, F. Density and Viscosity of Pyridinium-Based Ionic Liquids and Their Binary Mixtures with Water at Several Temperatures. *Journal of Chemical Thermodynamics* 2009, 41 (3), 323–329.
- (132) Rilo, E.; Vila, J.; Pico, J.; García-Garabal, S.; Segade, L.; Varela, L. M.; Cabeza, O. Electrical Conductivity and Viscosity of Aqueous Binary Mixtures of 1-Alkyl-3-Methyl Imidazolium Tetrafluoroborate at Four Temperatures. In *Journal of Chemical and Engineering Data*; 2010; Vol. 55, pp 639–644.

- (133) Zhang, S.; Li, X.; Chen, H.; Wang, J.; Zhang, J.; Zhang, M. Determination of Physical Properties for the Binary System of 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Tetrafluoroborate + H<sub>2</sub>O. *J Chem Eng Data* 2004, 49 (4), 760–764.
- (134) Li, W.; Zhang, Z.; Han, B.; Hu, S.; Xie, Y.; Yang, G. Effect of Water and Organic Solvents On-the Ionic Dissociation of Ionic Liquids. *Journal of Physical Chemistry B* 2007, 111 (23), 6452–6456.
- (135) Ali, M.; Sarkar, A.; Tariq, M.; Ali, A.; Pandey, S. Dilute Aqueous 1-Butyl-3-Methylimidazolium Hexafluorophosphate: Properties and Solvatochromic Probe Behavior. *Green Chemistry* 2007, 9 (11), 1252–1258.
- (136) Neves, C. M. S. S.; Carvalho, P. J.; Freire, M. G.; Coutinho, J. A. P. Thermophysical Properties of Pure and Water-Saturated Tetradecyltrihexylphosphonium-Based Ionic Liquids. *Journal of Chemical Thermodynamics* 2011, 43 (6), 948–957.
- (137) Rodríguez-Escontrela, I.; Rodríguez-Palmeiro, I.; Rodríguez, O.; Arce, A.; Soto, A. Liquid-Liquid-Liquid Equilibria for Water+[P66614][DCA]+dodecane Ternary System. *Fluid Phase Equilib* 2015, 405, 124–131.
- (138) Diogo, J. C. F.; Caetano, F. J. P.; Fareleira, J. M. N. A.; Wakeham, W. A.; Afonso, C. A. M.; Marques, C. S. Viscosity Measurements of the Ionic Liquid Trihexyl(Tetradecyl)Phosphonium Dicyanamide [P 6,6,6,14][Dca] Using the Vibrating Wire Technique. *J Chem Eng Data* 2012, 57 (4), 1015–1025.
- (139) Rout, A.; Venkatesan, K. A.; Srinivasan, T. G.; Vasudeva Rao, P. R. Extraction and Third Phase Formation Behavior of Eu(III) in CMPO-TBP Extractants Present in Room Temperature Ionic Liquid. *Sep Purif Technol* 2011, 76 (3), 238–243.
- (140) Łukomska, A.; Wiśniewska, A.; Dąbrowski, Z.; Domańska, U. Liquid-Liquid Extraction of Cobalt(II) and Zinc(II) from Aqueous Solutions Using Novel Ionic Liquids as an Extractants. *J Mol Liq* 2020, 307.
- (141) Sun, T.; Zhang, Y.; Wu, Q.; Chen, J.; Xia, L.; Xu, C. Comparative Study on the Extraction of Trivalent Americium and Europium by CMPO in Imidazolium-Based Ionic Liquids and Dodecane. *Solvent Extraction and Ion Exchange* 2017, 35 (6), 408–422.

- (142) Giapos, A.; Pachatouridis, C.; Stamatoudis, M. Effect of the Number of Impeller Blades on the Drop Sizes in Agitated Dispersions. *Chemical Engineering Research and Design* 2005, 83 (12 A), 1425–1430.
- (143) Sechremeli, D.; Stampouli, A.; Stamatoudis, M. Comparison of Mean Drop Sizes and Drop Size Distributions in Agitated Liquid-Liquid Dispersions Produced by Disk and Open Type Impellers. *Chemical Engineering Journal* 2006, 117 (2), 117–122.
- (144) Nishikawa, M.; Mori, F.; Fujieda, S. Average Drop Size in a Liquid-Liquid Phase Mixing Vessel. *Journal of Chemical Engineering of Japan* 1987, 20 (1), 82–88.
- (145) Yung, K. K. L.; Smith, C. D.; Bowser, T.; Perera, J. M.; Stevens, G. W. The Use of an Ionic Liquid in a Karr Reciprocating Plate Extraction Column: Drop Size Distribution. *Separation Science and Technology (Philadelphia)* 2012, 47 (12), 1733–1739.
- (146) Asadollahzadeh, M.; Torkaman, R.; Torab-Mostaedi, M. Continuous Extraction of Europium(III) by Ionic Liquid in the Rotating Disk Column with an Asymmetrical Structure Aimed at the Evaluation of Reactive Mass Transfer. *ACS Omega* 2020, 5 (30), 18700–18709.
- (147) Rudnev, A. V. Electrodeposition of Lanthanides from Ionic Liquids and Deep Eutectic Solvents. *Russian Chemical Reviews* 2020, 89 (12), 1463–1482.
- (148) Parajó, J. J.; Macário, I. P. E.; De Gaetano, Y.; Dupont, L.; Salgado, J.; Pereira, J. L.; Gonçalves, F. J. M.; Mohamadou, A.; Ventura, S. P. M. Glycine-Betaine-Derived Ionic Liquids: Synthesis, Characterization and Ecotoxicological Evaluation. *Ecotoxicol Environ Saf* 2019, 184.
- (149) Nockemann, P.; Thijs, B.; Pittois, S.; Thoen, J.; Glorieux, C.; Van Hecke, K.; Van Meervelt, L.; Kirchner, B.; Binnemans, K. Task-Specific Ionic Liquid for Solubilizing Metal Oxides. *Journal of Physical Chemistry B* 2006, 110 (42), 20978–20992.
- (150) Vakili-Nezhaad, G.; Vatani, M.; Asghari, M.; Ashour, I. Effect of Temperature on the Physical Properties of 1-Butyl-3-Methylimidazolium Based Ionic Liquids with Thiocyanate and Tetrafluoroborate Anions, and 1-Hexyl-3-Methylimidazolium with Tetrafluoroborate and Hexafluorophosphate Anions. *Journal of Chemical Thermodynamics* 2012, 54, 148–154.

- (151) Mokhtarani, B.; Mojtahedi, M. M.; Mortaheb, H. R.; Mafí, M.; Yazdani, F.; Sadeghian, F. Densities, Refractive Indices, and Viscosities of the Ionic Liquids 1-Methyl-3-Octylimidazolium Tetrafluoroborate and 1-Methyl-3-Butylimidazolium Perchlorate and Their Binary Mixtures with Ethanol at Several Temperatures. *J Chem Eng Data* 2008, 53 (3), 677–682.
- (152) Costa, A. J. L.; Soromenho, M. R. C.; Shimizu, K.; Marrucho, I. M.; Esperança, J. M. S. S.; Lopes, J. N. C.; Rebelo, L. P. N. Density, Thermal Expansion and Viscosity of Cholinium-Derived Ionic Liquids. *ChemPhysChem* 2012, 13 (7), 1902–1909. <https://doi.org/10.1002/cphc.201100852>.
- (153) Maia, F. M.; Rodríguez, O.; Macedo, E. A. LLE for (Water+ionic Liquid) Binary Systems Using [Cxmim][BF<sub>4</sub>] (X=6, 8) Ionic Liquids. *Fluid Phase Equilib* 2010, 296 (2), 184–191.
- (154) Nockemann, P.; Binnemans, K.; Thijs, B.; Parac-Vogt, T. N.; Merz, K.; Mudring, A. V.; Menon, P. C.; Rajesh, R. N.; Cordoyiannis, G.; Thoen, J.; Leys, J.; Glorieux, C. Temperature-Driven Mixing-Demixing Behavior of Binary Mixtures of the Ionic Liquid Choline Bis(Trifluoromethylsulfonyl)Imide and Water. *Journal of Physical Chemistry B* 2009, 113 (5), 1429–1437.
- (155) Flieger, J.; Tatarczak-Michalewska, M.; Blicharska, E.; Madejska, A.; Flieger, W.; Adamczuk, A. Extraction of Cobalt (II) Using Ionic Liquid-Based Bi-Phase and Three-Phase Systems without Adding Any Chelating Agents with New Recycling Procedure. *Sep Purif Technol* 2019, 209, 984–989.
- (156) De Los Ríos, A. P.; Hernández-Fernández, F. J.; Alguacil, F. J.; Lozano, L. J.; Ginestá, A.; García-Díaz, I.; Sánchez-Segado, S.; López, F. A.; Godínez, C. On the Use of Imidazolium and Ammonium-Based Ionic Liquids as Green Solvents for the Selective Recovery of Zn(II), Cd(II), Cu(II) and Fe(III) from Hydrochloride Aqueous Solutions. In *Separation and Purification Technology*; 2012; Vol. 97, pp 150–157.
- (157) Waliszewski, D. Heat Capacities of the Mixtures of Ionic Liquids with Methanol at Temperatures from 283.15 K to 323.15 K. *Journal of Chemical Thermodynamics* 2008, 40 (2), 203–207.

- (158) Paulechka, Y. U.; Kabo, A. G.; Blokhin, A. V.; Kabo, G. J.; Shevelyova, M. P. Heat Capacity of Ionic Liquids: Experimental Determination and Correlations with Molar Volume. *J Chem Eng Data* 2010, 55 (8), 2719–2724.
- (159) Kocian, Š.; Štejfa, V.; Rohlíček, J.; Červinka, C. Phase Behavior and Heat Capacities of Biocompatible Ionic Liquids and Low-Temperature Molten Salts. *Cryst Growth Des* 2021, 21 (12), 6810–6823.
- (160) CFE. Tarifas industriales de la Comisión Federal de Electricidad. <https://app.cfe.mx/Aplicaciones/CCFE/Tarifas/TarifasCREIndustria/Tarifas/DemandalnIndustrialSub.aspx> (consultado 2023-01-02).
- (161) CRE. Comisión Reguladora de Energía - Índices de referencia de precios de gas natural. <https://www.cre.gob.mx/IPGN/index.html> (consultado 2023-01-02).
- (162) Peters, M. S.; Timmerhaus, K. D. *Plant Design and Economics for Chemical Engineers*, 3<sup>rd</sup> Edition.; McGraw-Hill: New York, 1991.
- (163) Ortega, H. *Energía Solar Térmica Para Procesos Industriales En México: Estudio Base de Mercado*; Mexico, 2018.