



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**ESTUDIO DE LA INMOVILIZACIÓN DE  
AGENTES EXTRACTANTES PARA LA  
SEPARACIÓN DE VANADIO**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER TÍTULO DE  
QUÍMICO**

**PRESENTA**

**ARMANDO ARCINIEGA CORONA**



**MÉXICO, D.F.**

**2010**



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:** Profesor: JOSEFINA DE GYVES Y MARCINIAK

**VOCAL:** Profesor: LUZ ELENA VERA AVILA

**SECRETARIO:** Profesor: EDUARDO RODRIGUEZ DE SAN MIGUEL GUERRERO

**1er. SUPLENTE:** Profesor: MARTHA PATRICIA GARCÍA CAMACHO

**2° SUPLENTE:** Profesor: CAROLINA FLORES AVILA

**EL PRESENTE TRABAJO SE DESARROLLO EN EL LABORATORIO 113 DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO, FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM.**

**ASESOR:**

**EDUARDO RODRIGUEZ DE SAN MIGUEL GUERRERO**

**SUSTENTANTE:**

**ARMANDO ARCINIEGA CORONA**

## **AGRADECIMIENTOS**

**A LA UNAM POR ACEPTARME Y FORMARME DESDE LA PREPARATORIA**

**A LA FACULTAD DE QUÍMICA**

**A TODOS LOS PROFESORES QUE CONOCI DURANTE ESTE LARGO  
CAMINO**

**SE AGRADECE EL APOYO BRINDADO PARA LA REALIZACIÓN DE ESTE TRABAJO AL  
DEPARTAMENTO DE SUPERACIÓN ACADÉMICA POR INCLUIRME EN EL  
SUBPROGRAMA 127 FORMACIÓN BÁSICA EN INVESTIGACIÓN.**

**SE AGRADECE EL APOYO FINANCIERO OTORGADO POR LA DGAPA, A TRAVÉS DEL  
PROYECTO PAPIIT IN106506, PARA LA COMPRA DE REACTIVOS.**

**QUIERO AGRADECER ESPECIALMENTE:**

**A MIS PADRES:**

**POR SER LOS RESPONSABLES DE MI EXISTENCIA, POR SUS ENSEÑANZAS, POR SU APOYO INCONDICIONAL Y PRINCIPALMENTE POR HACERME COMO SOY.**

**A MIS HERMANOS:**

**PORQUE GRACIAS A SU APOYO HE LLEGADO A LA CONCLUSIÓN DE MIS ESTUDIO, PORQUE, A PESAR DE TENER CAMINOS DIFERENTES, HEMOS CRECIDO JUNTOS.**

**AL DOCTOR EDUARDO:**

**POR ADOPTARME EN SU GRUPO DE TRABAJO, POR CONFIAR EN MÍ, POR SU APOYO Y ENSEÑANZAS.**

**A LA DRA. JOSEFINA:**

**POR CONFIAR EN MÍ Y MOTIVARME A SEGUIR ADELANTE.**

**A LOS COMPAÑEROS DEL LAB. 113:**

**POR LOS BUENOS RATOS, POR LOS CONSEJOS Y POR CONVERTIRSE EN MIS AMIGOS**

**A TODOS LOS AMIGOS Y COMPAÑEROS QUE COMPARTIERON LAS AULAS, LABORATORIOS, BIBLIOTECA, JARDINERAS, ETC.**

**A LOS QUÍMICOS PORQUE LES DEBO MUCHO DE LO APRENDIDO.**

“LA NATURALEZA HA PUESTO EN NUESTRAS MENTES UN INSACIABLE  
DESEO DE VER LA VERDAD.”

--- **MARCO TULIO CICERON** ---

“NUNCA CONSIDERES EL ESTUDIO COMO UN DEBER, SINO COMO UNA  
OPORTUNIDAD PARA PENETRAR EN EL MARAVILLOSO MUNDO DEL SABER”

--- **ALBERT EINSTEIN** ---



## CONTENIDO

RESUMEN.....	1
1. INTRODUCCIÓN .....	2
2. OBJETIVOS.....	3
2.1    Objetivo general.....	3
2.2    Objetivos particulares .....	3
2.3    Hipótesis .....	3
3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	4
3.1. Vanadio. ....	4
3.1.2. Riesgos en la salud.....	6
3.1.3. Vanadio (V).....	7
3.2. Extracción .....	7
3.2.1. Definición .....	7
3.2.2. Extracción de metales .....	8
3.2.3. Obtención de vanadio.....	10
3.3. Membranas .....	11
3.3.1. Clasificación .....	11
3.3.2. Procesos de separación con membranas .....	12
3.4. Membranas líquidas .....	13
3.4.1. Membranas líquidas soportadas (MLS).....	14
3.5. Membranas poliméricas.....	15
3.5.1. Membranas poliméricas de inclusión (MPI) .....	16
3.6. Fenómenos de transporte .....	16
3.6.2. Transporte facilitado.....	17
3.7. Polisiloxano.....	18
4. DESARROLLO EXPERIMENTAL .....	21
4.1.1. Reactivos .....	21
4.1.2. Equipo .....	21
4.2.1. Procedimiento .....	22
4.2.2. Extracción líquido-líquido .....	22
4.2.3. Membranas líquidas soportadas.....	22
4.2.4. Membranas poliméricas de inclusión .....	23



4.2.5. Polisiloxanos .....	23
4.2.6. Experimentos de transporte.....	23
4.2.7. Experimentos de adsorción – desorción.....	23
4.2.8 Cuantificación de vanadio .....	24
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	25
5.1. Extracción líquido-líquido .....	25
5.1.2. T-BEP .....	28
5.1.3. Aliquat® 336 y Alamine® 336 .....	28
5.1.4. Cyanex® 272 y D2HEHPA .....	29
5.1.5. LIXes .....	30
5.2. Membranas .....	32
5.2.2. MLS .....	34
5.2.3. MPI.....	35
5.3. Polisiloxanos.....	36
5.3.2. Constantes de extracción.....	41
6. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS .....	47
6.1. Conclusiones .....	47
6.2. Perspectivas .....	48
7. APÉNDICES .....	51
7.1. Apéndice A: Sol-gel.....	51
7.2. Apéndice B: Espectroscopía de Absorción Atómica .....	53
7.2.2. Importancia de la flama .....	55
REFERENCIAS: .....	56



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Ejemplo de compuestos de vanadio encontrados en petróleo crudo [9].	5
Figura 2. Diagrama de especiación de vanadio (V).	7
Figura 3. Tipos de membranas líquidas más usuales [26].	13
Figura 4. Mecanismos de transporte en membranas.	18
Figura 5. Estructura habitual de un polisiloxano	19
Figura 6. Celda con agitación constante empleada en experimentos de transporte. Capacidad de media celda 100 mL, diámetro de membrana 2 cm.	24
Figura 7. Especiación de vanadio en medio de Sulfatos.	25
Figura 8. Especies de vanadio en medio amoniacal.	26
Figura 9. Interfase O/A. Los extractantes se “alinean” en la interfase.	27
Figura 10. Emulsión formada por dos fases inmiscibles. Las gotas orgánicas que contienen extractantes tienen un comportamiento tipo micela.	27
Figura 11. Cinética de transporte de vanadio en MLS y MPI empleando LIX®84I como agente extractante.	34
Figura 12. Esquema de la MLS. Los extractantes se acumulan en la interfase de despojo.	35
Figura 13. Glucosa-6- vanadato.	35
Figura 14. Estructura del triacetato de celulosa.	36
Figura 15. Extracción de vanadio en función de la concentración de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> en la fase de alimentación.	38
Figura 16. Despojo relativo en función de la concentración de NH <sub>4</sub> OH en la fase de despojo.	38
Figura 17. Extracción de vanadio.	39
Figura 18. Despojo relativo de vanadio en polisiloxanos que contienen LIX® 84-I	40
Figura 19. Extracciones sucesivas de vanadio con polisiloxanos que contienen LIX® 84-I.	40
Figura 20. Despojo de vanadio en extracciones sucesivas	41
Figura 21. Obtención de K <sub>E</sub> por método gráfico.	43
Figura 22. Extracciones sucesivas de vanadio	45
Figura 23. Despojo relativo de vanadio	45
Figura 24. Perfil de adsorción de una columna de polisiloxanos que contienen LIX® 84-I como agente extractante	48
Figura 25. Miligramos de vanadio despojados en función del volumen.	49
Figura 26. Proceso de absorción y emisión atómica	53
Figura 27. Proceso y componentes básicos de un espectrofotómetro de AA de flama.	54



## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Características de algunas especies de vanadio en disolución acuosa [2].....	4
Tabla 2. Análisis elemental de asfaltos de diferentes crudos [7]. .....	5
Tabla 3. Extractantes empleados para la extracción de vanadio. ....	11
Tabla 4. Principales aplicaciones de membranas en procesos de separación [25]. .....	12
Tabla 5. Resultados de la extracción líquido-líquido .....	25
Tabla 6. Extractantes y mecanismos de extracción. ....	33
Tabla 7. Polisiloxanos con LIX <sup>®</sup> 84-I .....	36
Tabla 8. Extracción y despojo de vanadio con polisiloxanos .....	37
Tabla 9. $K_E$ calculada para cada polímero en la primera serie de extracción. ....	42
Tabla 10. Capacidad y recuperación metales empleando polisiloxanos que contienen LIX <sup>®</sup> 84-I como agente extractante. ....	50



## Resumen

En este trabajo se busca el desarrollo de un método adecuado, basado en extracción, para la separación de vanadio. Para esto se evaluó la eficiencia de diferentes sustancias empleadas como agentes extractantes en extracciones líquido-líquido, con el objetivo de elegir el mejor sistema para su inclusión y/o inmovilización en: membranas líquidas soportadas (MLS), membranas poliméricas de inclusión (MPI) y en sorbentes a base de polisiloxanos.

Con los resultados de las extracciones, se proponen los mecanismos de extracción y despojo. Los extractantes estudiados son: Aliquat® 336, T-BEP, Cyanex ® 272, Alamine® 336, Aliquat® 336, D2EHPA, LIX® 84I, LIX ® 622 N y LIX ® 860 N-I. El extractante más eficiente es el LIX ® 84-I.

El LIX® - 84I se empleó para la elaboración de membranas, MLS y MPI, y se estudió la cinética de transporte a través de ellas. Los polisiloxanos sintetizados se emplearon en experimentos de adsorción y desorción.

Los polisiloxanos presentan los mejores resultados y son la opción más viable para el desarrollo de un método para la separación de vanadio.



## 1. INTRODUCCIÓN

La extracción líquido-líquido es una de las técnicas más utilizadas en la industria. Esta técnica se desarrolló durante la segunda guerra mundial. Actualmente es empleada ampliamente en la industria hidrometalúrgica, para la separación de metales.

Sin embargo, la extracción líquido-líquido tiene grandes desventajas, estando entre las principales el uso de disolventes orgánicos, la formación de nuevas fases y pérdida del agente extractante. Estas desventajas someten a los procesos a evaluaciones económicas y principalmente a regulaciones ambientales.

Por esta razón es importante encontrar y desarrollar nuevos métodos de separación en los cuales se minimice el uso de disolventes orgánicos, para de esta manera, economizar el proceso y tener un proceso amable con el medio ambiente.

Las membranas líquidas soportadas (MLS), las membranas poliméricas de inclusión (MPI) y materiales adsorbentes a base de polisiloxanos se presentan como buenas opciones para realizar este cambio. Desafortunadamente, todavía queda mucho camino por recorrer para que puedan presentarse como opciones viables en la industria.



## 2. OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo general

Estudiar la inmovilización de agentes extractantes solos o en disolución en soportes poliméricos para construir sistemas de separación basados en extracción y, con base en los resultados obtenidos, desarrollar un método para la separación de vanadio que minimice o elimine la utilización de disolventes orgánicos.

### 2.2 Objetivos particulares

- ❖ Evaluación del comportamiento de diferentes extractantes comerciales mediante la técnica de extracción líquido- líquido.
  
- ❖ Inclusión del extractante de más eficiencia en:
  - membranas:
    - líquidas soportadas
    - poliméricas de inclusión
  
  - Polímeros híbridos.
    - Polisiloxanos
  
- ❖ Determinación de condiciones óptimas para la extracción y despojo de vanadio para cada técnica

### 2.3 Hipótesis

El conocimiento de los mecanismos y la caracterización de los fenómenos involucrados en la extracción de vanadio de diversas fases extractivas, permitirá el desarrollo de métodos de separación eficientes que reemplacen a la técnica habitual (extracción líquido-líquido).



### 3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

#### 3.1. Vanadio.

En 1801 A. M. del Río dijo haber descubierto el elemento número 23 en una muestra mineral de plomo y debido al color que estas sales producían por acidificación lo llamo *erytronium*. Desafortunadamente se retractó cuando H. V. Collet-Destroils dijo que se trataba de un cromato de plomo. En 1830 N. G. Sefström lo “redescubrió” en algunas menas de hierro en Suiza. Por la riqueza y variedad de colores de los compuestos, decidió nombrarlo vanadio en honor a Vanadis, la diosa escandinava de la belleza. Un año más tarde F. Wöler demostró que el eytronium de del Río y el vanadio de Sefström era el mismo compuesto [1].

El **vanadio** es un elemento químico de número atómico 23 y masa atómica de 50.9415 g/mol. Está situado en el grupo VB de la tabla periódica de los elementos. Presenta varios estados de oxidación; 2<sup>+</sup>, 3<sup>+</sup>, 4<sup>+</sup> y 5<sup>+</sup>; siendo 4<sup>+</sup> y 5<sup>+</sup> los más estables. En la tabla 1 se muestran algunas características de algunas especies de vanadio en disolución acuosa.

Tabla 1. Características de algunas especies de vanadio en disolución acuosa [2].

Estado de oxidación	Especie	pH	Color
V(II)	$[V(H_2O)_6]^{2+}$	Ácido	Morado
V(III)	$[V(H_2O)_6]^{3+}$	Ácido	Verde
V(IV)	$VO^{2+}$	Ácido	Azul
	$VO_4^{4-}$		
V(V)	$VO_4^{3-}$	> 12.6	Acromático
	$V_2O_7^{4-}$	9.6 – 10	
	$VO_3^-$	7 – 7.5	
	$V_3O_9^{3-}$		
	$V_4O_{12}^{4-}$		
	$V_{10}O_{28}^{6-}$	2 – 6.5	
$VO_2^+$	1 – 2	Amarillo	

Existen dos isótopos naturales el  $^{51}V$  (99.75%) y el  $^{50}V$  (0.25%) el cual es radiactivo con  $t_{1/2} = 6 \times 10^{15}$  años. Su símbolo es **V** [3]. Es un metal ligeramente gris o blanco, dúctil y blando [4]. No es volátil y no es afectado por la humedad a temperatura ambiente. Reacciona con ácido sulfúrico caliente, HF, HNO<sub>3</sub> y



agua regia. No reacciona con agua de bromo, HCl o disoluciones alcalinas [3]. Su abundancia en la corteza terrestre se ha estimado en alrededor de 136 ppm (0.0136 % en masa); lo que lo hace el 19º elemento más abundante. Se encuentra en más de 60 minerales. Es el metal más abundante en el petróleo crudo (particularmente el extraído en Venezuela y Canadá) [1]. Se puede encontrar en concentraciones de 0.1 mg/kg hasta 1500 mg/kg (ppm), principalmente como ión vanadilo ( $VO^{2+}$ ), el cual forma complejos organometálicos con porfirinas. En la figura 1 se muestran algunos complejos de vanadilo encontrados en petróleo; asimismo la tabla 2 muestra la composición de asfaltos obtenidos de petróleo de diferentes lugares.

Tabla 2. Análisis elemental de asfaltos de diferentes crudos [7].

Fuente del Crudo	C	H	N	S	O	V	Ni
	% peso					mg/Kg	
Mezcla mexicana	83.77	9.91	0.28	5.25	0.77	180	22
Arkansas-Louisiana	85.78	10.19	0.26	3.41	0.36	7	0.4
Boscan	82.90	10.45	0.78	5.43	0.29	1380	109
California	86.77	10.94	1.10	0.99	0.20	4	6

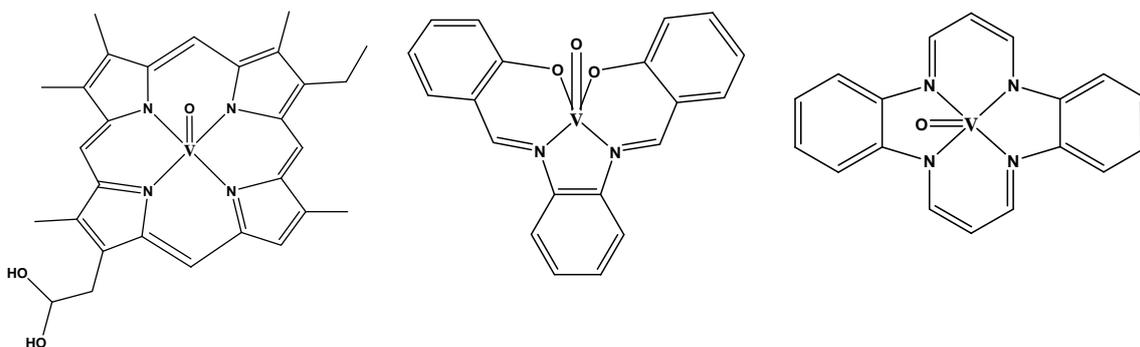


Figura 1. Ejemplo de compuestos de vanadio encontrados en petróleo crudo [9].

El vanadio es considerado como un metal traza esencial para plantas y animales ya que estimula la síntesis de clorofila y promueve el crecimiento de animales jóvenes [5]. Pequeñas cantidades de vanadio pueden mejorar significativamente las propiedades de algunas aleaciones ferrosas. El interés que se tiene por las aleaciones de vanadio reside en la propiedades del mismo



vanadio: baja densidad ( $6.1 \text{ g/cm}^3$ ), resistencia a la corrosión, fuerza alta a temperaturas intermedias ( $500^\circ \text{ C}$ ) y alta abundancia relativa. [6]

El vanadio es empleado para la fabricación de aceros resistentes a la corrosión y herramientas de alta velocidad como: ejes, bolas de rodamiento, resortes y engranajes. Combinado con aluminio y titanio se emplea para dar fuerza a cascos de misiles, componentes de reactores nucleares y motores de reacción. Láminas de vanadio son empleadas como agente adhesivo para los recubrimientos de acero con titanio en la industria aeroespacial y por el momento no existe un metal que lo sustituya en las aleaciones con titanio para esta industria. El pentóxido se utiliza como catalizador para la conversión de dióxido de azufre a trióxido. El vanadio se emplea como material objetivo en equipos de radiografías, es empleado como un desarrollador de fotografías, agente de secado en varias pinturas y barnices, y agente reductor. Se utiliza en la producción de plaguicidas y tinta negra, colorantes, tintas y pigmentos que son empleados en cerámica, impresión e industria textil [8].

### 3.1.2. Riesgos en la salud

La concentración de vanadio en agua y alimentos es de niveles de ppb y ppm, estas concentraciones se encuentran por debajo de niveles tóxicos. Las personas que se hallan en alto riesgo son las que trabajan en las minas y en los procesos de las menas, que estén en contacto con los óxidos, por ejemplo de las cenizas volátiles o en la producción de catalizadores. Se ha establecido que la dosis máxima permitida en el ambiente laboral es de  $0,05 \text{ mg m}^{-3}$  (jornada de 8 horas / 40 horas a la semana) [9].

Sin embargo, desde 1899 se ha empleado vanadio en concentraciones bajas para el tratamiento de anemia, tuberculosis, reumatismo crónico, diabetes mellitus y sífilis. Actualmente el sulfato de vanadilo se encuentra en multivitamínicos ya que favorece el crecimiento de la masa muscular. Un hecho importante en nuestros días ha sido el desarrollo de compuestos de vanadio para el tratamiento de diabetes mellitus.



### 3.1.3. Vanadio (V)

Todas las especies que se encuentran en agua natural (mares y ríos) son aniónicas; únicamente se encuentran los cationes  $\text{VO}^{3+}$  y  $\text{VO}_2^+$  cuando son estabilizados por ligantes. En la figura 2 se muestran las especies de vanadio en función del pH. Se observa que sólo a valores de pH menores de 2 se tiene la presencia de la única especie catiónica libre del V (V).

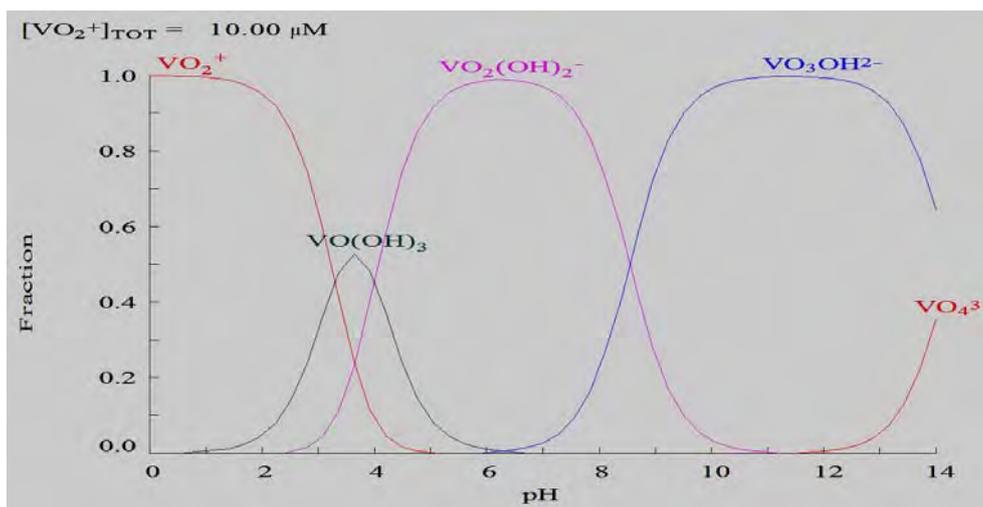


Figura 2. Diagrama de especiación de vanadio (V)

## 3.2. Extracción

### 3.2.1. Definición

La extracción es una operación de transferencia de materia que tiene por objeto aislar uno o más analitos de una muestra basada en la solubilidad de los componentes de la mezcla [10].

Por sus características físicas existen tres tipos de extracción [11]:

1. sólido-líquido: el analito o sustancia a separar se encuentra en un material sólido y se separa empleando un disolvente en el cual sea soluble. Este proceso también es conocido como lixiviación. Cuando el analito de interés no es soluble en este disolvente, pero las impurezas sí, el proceso es conocido como lavado.



2. líquido-sólido: también es conocida como extracción en fase sólida. En este caso el analito se encuentra en una disolución. La disolución se pone en contacto con un material adsorbente (columna, discos) el cual retiene el analito y permite la salida de los demás componentes de la disolución. El analito se recupera en un proceso de despojo del material adsorbente (extracción sólido-líquido) pasando un disolvente al cual es afín el analito.
  
3. líquido-líquido: La distribución líquido-líquido es un proceso de transferencia de una o varias sustancias desde una fase líquida a otra inmiscible con la primera. La fase orgánica es la que permite la separación del soluto mediante contacto directo con la fase acuosa. A esta fase inmiscible en agua se le denomina, según la IUPAC, extractante; el cual puede ser el mismo disolvente, mezcla de disolventes o la disolución de una sustancia. En este último caso, la sustancia disuelta es llamada agente extractante, la cual es la principal responsable de la transferencia del soluto. Al disolvente que contiene el agente extractante se le denomina diluyente. Aunque éste no interviene directamente en la extracción, mejora las condiciones físicas tales como densidad y viscosidad e incluso la selectividad del extractante [12].

### **3.2.2. Extracción de metales**

De las técnicas de extracción mencionadas anteriormente, la extracción sólido-líquido o lixiviación y la extracción líquido-líquido han sido usadas ampliamente en la industria. En el caso de la extracción líquido-líquido se extraen iones metálicos empleando un agente extractante que se combine con el ión metálico para generar un aducto con carga nula que sea afín a la fase orgánica [13].

La primera extracción de compuestos inorgánicos por extracción líquido-líquido fue la extracción de uridil con dietil éter, reportado por Peligot en 1842; el segundo caso, reportado por Rothe y Hariot en 1892, fue la extracción de hierro en medio HCl con éter. Desde esos tiempos se empleó este método para la separación del hierro. Sin embargo la extracción líquido-líquido no fue investigada hasta 1925 cuando Fisher descubrió la extracción de compuestos complejos. La extracción líquido-líquido tuvo un gran desarrollo en la segunda



guerra mundial, debido a que los químicos relacionados con el desarrollo energético encontraron grandes dificultades en los procesos de separación y purificación de los elementos, que se encuentran generalmente a nivel de trazas [14].

Cuando un metal requiere ser extraído de una fase, esta fase se pone en contacto con otra. El metal tiende a distribuirse en ambas fases. La distribución puede deberse a fenómenos físicos o químicos. El fenómeno físico involucra la extracción de moléculas simples sin carga, en el cual es válida la ley de distribución de Nernst y el coeficiente de distribución ( $K_D$ ) es independiente de la concentración del analito y de la relación entre las fases.  $K_D$  es simplemente la relación de la concentración del analito (A) en las dos fases:

$$K_D = \frac{[A]_{fase2}}{[A]_{fase1}}$$

En este caso la ley de Nernst sólo depende de la solubilidad del analito en las fases. En los procesos químicos, que son los más habituales, está involucrada una reacción química con alguna especie de las fases, donde el producto de esta reacción es soluble en la fase.

En disolución acuosa, medio más común para su extracción, los metales existen como iones hidratados que difícilmente dejarían el medio; para que los metales se transfieran a otra fase, generalmente un disolvente orgánico, es necesario neutralizar la carga. Esto puede suceder al reaccionar con otro ión de carga opuesta, por una asociación iónica con el extractante o reemplazando las moléculas de agua por las del disolvente orgánico. En todos los casos lo que se busca es convertir a la especie hidrofílica en una especie hidrofóbica. Por esta razón podemos decir que existen 3 mecanismos principales para la extracción de iones metálicos:

1. Formación de un compuesto covalente neutro.
2. Asociación iónica.
3. Solvatación del ión.



### 3.2.3. Obtención de vanadio

La mayor parte del vanadio se obtiene como subproducto en el proceso de las menas de uranio-vanadio, menas de hierro vanadíferas, rocas de fósforo y magnetitas titanóferas. Es recuperado de cromita, bauxita, menas de plomo y de cenizas volátiles producto de la combustión de combustibles fósiles [15]; recientemente se ha reportado la recuperación de vanadio de catalizadores empleados generalmente en los procesos de hidrodesulfuración [16,17]. En las minas de uranio el proceso se diseña para la obtención de ambos metales. Los procesos de extracción de vanadio involucran, en general, la lixiviación, extracción líquido-líquido, recobro, precipitación y tratamiento térmico del producto (hexavanadato de sodio) para la obtención de  $V_2O_5$  [15].

El proceso de lixiviado es el que impone las condiciones en las que se llevarán a cabo las extracciones líquido-líquido. Dependiendo del estado de oxidación del vanadio se emplean diferentes extractantes, por ejemplo, en su estado tetravalente no es extraído por aminas y en su estado (V) su extracción es menor que la del uranio. La extracción de vanadio (V) puede llevarse a cabo con óxidos de trialkil fosfinas en medio de nitratos a pH 1 – 2,5. Forma compuestos halogenuros estables que pueden ser extraídos por extractantes neutros. Puede ser extraído por ácidos dialquil fosfóricos y se han empleado oximas para el mismo fin [14]. En la tabla 3 se presenta un resumen de los extractantes reportados y los medios en los cuales se emplean, la especie extraída y el medio de despojo empleado.

Ritcey [10] describe el proceso y patentes empleados en al menos 5 plantas productoras de vanadio, destacando el uso de aminas terciarias y cuaternarias, solas o en combinación. Además del uso de amoniaco y sales de amonio (nitratos y cloruros) como agentes de despojo. Se ha reportado la extracción de vanadio de aceites de petróleo con piridinas [24].



**Tabla 3. Extractantes empleados para la extracción de vanadio.**

Extractante	Tipo	Medio/pH	Especie	Despojo
D2EHPA [2]	Ácido fosfórico	1.5 – 2.5 Ácido/sulfatos	$VO_2^+$ $VO^{2+}$	$H_2SO_4$
PIA-8 [2]	Ácido fosfónico	Ácido sulfúrico		$H_2SO_4$ 2 M
Cyanex 272 PC88A/TR-83 [2]	Combinación	Ácido/sulfatos		$NH_4OH$
LIX 63 [18]	Oxima	Ácido sulfúrico	V (IV)	$NH_4OH$
Alamine 336 [19,20]	Amina terciaria	3.0 –4.5 Ácido/Sulfatos		$NH_4OH$
Aliquat 336 [2]	Sal de amonio	3.0- 6.0 $HCl/H_2SO_4/HNO_3$	$V_2O_7^{4-}/V_4O_{12}^{4-}$	$NH_4OH$
Primene JMT [19,21]	Amina primaria	$H_2SO_4$	Polivanadatos	$NH_4OH$
Primene 81R [19]	Amina primaria	$H_2SO_4$	Polivanadatos	$NH_4OH$
TBP [2]	Fosfato	Disolución HCl		
TBP/TOPO [22]	Fosfato/ fosfina	Disolución HCl	$VOCl_2$	
Acetilacetona [2]	Cetona	$Na_2CO_3$		
$N_{235}$ [23]	Amina terciaria	NaOH		$NH_4NO_3$

En los espacios en blanco no se dispone de información.

### 3.3. Membranas

Es difícil encontrar una definición de membrana debido a la gran variedad morfológica, estructural y de composición que presentan los materiales y dispositivos denominados membrana. Una definición general y comúnmente aceptada es la siguiente: una membrana es una región material que actúa de barrera entre dos fases y presenta diferentes grados de permeabilidad para las distintas sustancias que componen las fases, así que restringe o permite el paso de los componentes de las fases a través de ella [25,26]. Los componentes emigrantes pueden ser de cualquier naturaleza y pueden estar asociados a procesos de separación en sistemas biológicos, físicos o químicos [27].

#### 3.3.1. Clasificación

La clasificación de las membranas resulta difícil y en algunos casos ambigua debido a lo arriba mencionado sobre las diversidad de ellas. Sin embargo, se han hecho clasificaciones que parten de lo más sencillo: permeables, semipermeables e impermeables; hasta las más complejas, en las cuales se incluyen estado físico, naturaleza, composición y función de las membranas.



Con base al tipo de membranas empleadas en este trabajo, sólo se muestra para su clasificación, las membranas sintéticas. Las cuales se subdividen en poliméricas, líquidas y compuestas.

### 3.3.2. Procesos de separación con membranas

Los procesos que emplean membranas son relativamente simples, ya que sólo se incluye a la membrana (agente separador) y 2 fluidos (fase de alimentación y fase de recobro). En la tabla 4 se muestran algunos métodos de separación que emplean membranas.

Tabla 4. Principales aplicaciones de membranas en procesos de separación [25].

PROCESO	APLICACIONES	FUERZA IMPULSORA
<b>Ultrafiltración</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Tratamiento de aguas residuales</li> <li>- Esterilización</li> <li>- Clarificación y concentración de productos alimentarios</li> <li>- Purificación de proteínas</li> <li>- Purificación de productos farmacéuticos</li> </ul>	Gradiente de presión
<b>Diálisis</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Riñón artificial</li> </ul>	Gradiente de concentración
<b>Osmosis inversa</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Desalinación</li> <li>- Obtención de agua ultrapura</li> <li>- Tratamiento de aguas residuales</li> </ul>	Gradiente de presión
<b>Electrodiálisis</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Desalinación</li> <li>- Industria farmacéutica</li> <li>- Recuperación de metales de efluentes industriales</li> </ul>	Potencial eléctrico
<b>Separación de gases</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Obtención de O<sub>2</sub></li> <li>- Separación de H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub></li> </ul>	Gradiente de presión
<b>Pervaporación</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Separación de azeótropos</li> </ul>	Diferencia de presión parcial
<b>Membranas líquidas</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Tratamiento de aguas residuales</li> <li>- Recuperación de metales</li> <li>- Separación de gases</li> </ul>	Gradiente de potencial químico

Dentro de las ventajas que tienen los métodos que emplean membranas son: la separación se lleva a cabo de forma continua, el consumo de energía es pequeño, los procesos son combinables con otros procesos de separación, el escalado es sencillo, las propiedades de la membrana son ajustables y en muchos casos no requiere aditivos. Estas ventajas son generales y no todas las membranas cumplen con ellas. Así como presentan ventajas, también se presentan desventajas como: el bloqueo de la membrana, ya sea por



polarización, concentración o ensuciamiento, corta vida media y baja selectividad.

### 3.4. Membranas líquidas

La imagen recurrente de membrana es la de un sólido, sin embargo, si se considera que una membrana es una barrera semipermeable, es posible emplear un líquido inmisible en las fases a manera de membrana. Las membranas líquidas emulan el proceso de extracción líquido-líquido con la ventaja de que los procesos de extracción y re-extracción se llevan a cabo simultáneamente y no es necesario alcanzar el equilibrio. Además, el estado físico de la membrana facilita los procesos de permeación, disolución y difusión. Existen varias configuraciones de membranas líquidas pero las más usuales son las membranas líquidas de volumen, las membranas líquidas de emulsión y las membranas líquidas soportadas. En la figura 3 se muestran las configuraciones más usuales de las membranas líquidas.

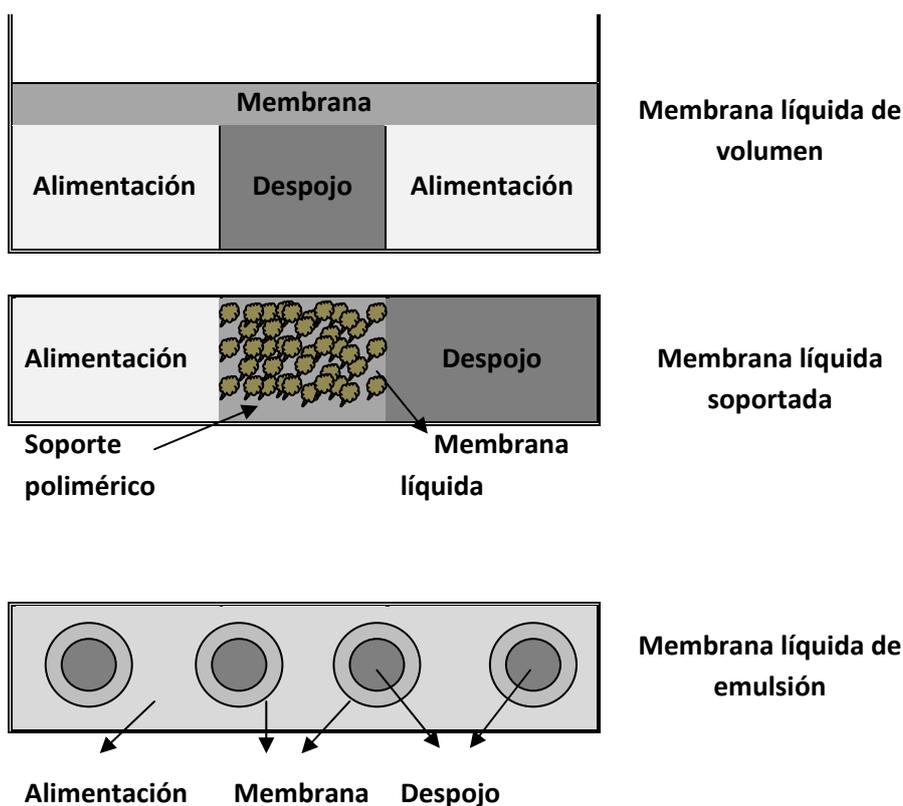


Figura 3. Tipos de membranas líquidas más usuales [26].



En los procesos con membranas líquidas la fuerza impulsora para el transporte es una diferencia en el potencial químico; esto puede ser ocasionado por diferencia de concentraciones. Los posibles mecanismos de separación son:

- Permeación simple: los componentes de la fase de alimentación son solubles en la membrana. La selectividad está dada por la diferencia de solubilidad y difusividad de los componentes.
- Transporte facilitado: la membrana está constituida por una disolución de un agente extractante que forma un complejo neutro con la especie a separar.

### **3.4.1. Membranas líquidas soportadas (MLS)**

En este tipo de membranas la disolución orgánica del extractante, que constituye en sí la membrana, se adsorbe en los poros de un filtro microporoso que se interpone entre las fases de alimentación y recobro.

Por esta razón las MLS tienen tres componentes básicos:

- El soporte: es el medio de inmovilización, generalmente actúa por capilaridad. Los soportes son membranas de microfiltración con tamaño de poro de entre 0,1 y 1 micras. El polímero del soporte debe ser inerte.
- El disolvente: constituye la parte fundamental, ya que es el medio que disuelve al extractante, separa las fases de alimentación y despojo y la difusión se lleva a cabo a través de él. Idealmente debe ser inmisible a las fases de alimentación y recobro, tener baja viscosidad y pequeña presión de vapor.
- El extractante: es el principal responsable de la transferencia del soluto debido a procesos de solvatación, formación de complejos o aductos.

Las aplicaciones de las membranas líquidas soportadas son muy variadas, iniciando por la concentración y purificación de aminoácidos [28], separación de gases (transporte de oxígeno) [29], separación de iones metálicos [25-27, 30-



33], y métodos de preconcentración para la determinación de herbicidas [34], entre otros.

El principal inconveniente es la pérdida gradual de la fase orgánica debida a la formación de emulsiones en las interfases de la membrana con las disoluciones acuosas; la pérdida del extractante presupone un gasto económico y la posible contaminación cruzada de las fases. Para reducir estos problemas se han seguido tres estrategias principales:

- a) selección precisa de soporte y disolvente: aumentar la afinidad de la fase orgánica al soporte y disminuir la pérdida durante el uso.
- b) Promoción de enlaces covalentes del soporte a especies que interactúen con la especie en interés: esto convierte al soporte en una membrana de afinidad o intercambio iónico.
- c) Gelificación de la membrana.

### **3.5. Membranas poliméricas**

Las membranas poliméricas ofrecen el campo de estudio y desarrollo más amplio. Esto obedece a la versatilidad de los polímeros. Esta versatilidad trae tres contribuciones básicas que inciden en el comportamiento de la membrana:

- Se puede ejercer cierto control en la configuración molecular del polímero, actuando directamente en la permeabilidad y selectividad de la membrana.
- Los polímeros pueden adoptar diferentes formas con facilidad.
- La variedad existente de polímeros permite seleccionarlos para el diseño de la membrana.

Las membranas pueden clasificarse como porosas y densas (no porosas) desde el punto de vista estructural, siendo porosas las que contienen poros con diámetros superiores a los 20Å.



### 3.5.1. Membranas poliméricas de inclusión (MPI)

Son similares a las MLS pero el soporte, disolvente y extractante constituyen una fase única (disolución polimérica) que forma una película delgada y estable.

Las membranas poliméricas de inclusión tienen tres componentes principales [35].

- La base polimérica: es el soporte mecánico de la membrana. Generalmente son polímeros lineales termoplásticos que pueden ser disueltos por disolventes orgánicos. La fuerza mecánica y la flexibilidad de la membrana es consecuencia de la combinación de las fuerzas intermoleculares y el entrecruzamiento del polímero.
- Extractante: así como las MLS el extractante es un agente solvatante, complejante o intercambiador iónico. El complejo o par iónico formado es solubilizado en la membrana para facilitar el transporte de los iones metálicos a través de ella.
- Plastificante: la función del plastificante es la de interpenetrar en la red polimérica y neutralizar los grupos polares del polímero con los propios. De esta manera se reducen las fuerzas intermoleculares que dan rigidez a la membrana.

### 3.6. Fenómenos de transporte

Existen dos modelos principales para explicar los fenómenos de transporte: 1) modelo de disolución-difusión; 2) modelo de flujo a través de poros.

El modelo más aceptado en membranas líquidas y densas es el modelo de disolución y difusión. En este modelo se considera que las especies permeables se disuelven en la membrana y difunden a través de ella, teniendo como fuerza impulsora, un gradiente de potencial químico.

De esta manera, se puede decir que el flujo de una especie "i" a través de una membrana está dado por:



$$J_i = -U_i C_i \frac{d\mu_i}{dx}$$

Donde  $U_i$  es el coeficiente de proporcionalidad denominado “movilidad absoluta”,  $C_i$  es la concentración de la especie “i” y  $\mu_i$  es la variación del potencial electroquímico en una dirección (x) dada. El signo negativo indica que el flujo va en sentido contrario al gradiente. Si sustituimos la expresión de potencial electroquímico, tenemos:

$$J_i = -U_i C_i \left( V_i \frac{dP}{dx} + RT \frac{d \ln(a_i)}{dx} + z_i F \frac{d\Phi}{dx} \right)$$

Donde  $V_i$  es el volumen molar,  $a_i$  es la actividad,  $P$  es la presión,  $F$  es la constante de Faraday,  $z_i$  es la carga de la especie y  $\Phi$  es el potencial eléctrico. Con esta ecuación, se identifican tres tipos de fuerza impulsora: gradiente de presión, gradiente de actividades y/o concentraciones y gradiente de potencial eléctrico.

### 3.6.2. Transporte facilitado

Como se mencionó anteriormente, en el transporte facilitado existe la presencia de un agente transportador. Existen dos variedades de transporte facilitado:

- a. Acoplado: el analito A se transporta a través de la membrana y a su vez, otra especie B es transportada; ya sea en la misma dirección (co-transporte) o en dirección contraria (contra-transporte).
- b. No acoplado: únicamente el analito A se transporta por la membrana.

En el caso del transporte acoplado se pueden generar simultáneamente gradientes de concentración y campo eléctrico que permiten el transporte contra gradiente de concentración. De esta manera, los gradientes generados dependen de los mecanismos de los agentes acarreadores y/o extractantes. En la figura 4 se muestran los mecanismos de transporte.

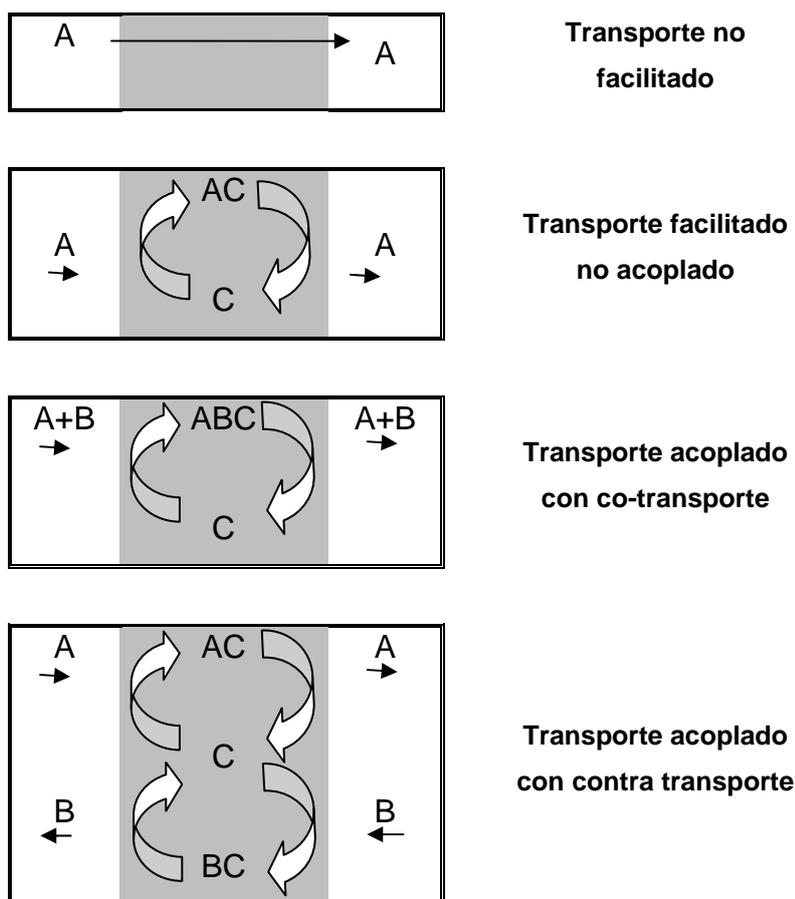
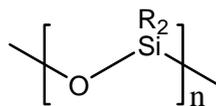


Figura 4. Mecanismos de transporte en membranas

Como se observa en la figura 4, la incorporación de un agente acarreador o extractante, involucra la formación de nuevas especies que se solubilizan en la membrana y difunden. En el caso del transporte de metales es necesaria la presencia de otras especies que neutralicen las cargas en la membrana y mantengan la carga en todo el dispositivo. De esta manera, si tenemos transporte de cationes, es necesario equilibrar la carga con otro catión que no sea de interés. Debido a las características ácidas de diversos extractantes, el ión que se intercambia casi indistintamente en los procesos de transporte de metales es el  $H^+$ .

### 3.7. Polisiloxano

Los siloxanos son compuestos de silicio en los cuales el silicio está enlazado con el oxígeno. Los polisiloxano son un polímeros de silicio, llamados comúnmente siliconas, cuya estructura principal está dada por la cadena que conforman los enlaces de Si – O – Si [36]. Tienen como fórmula general:  $[R_mSi(O)_{4-m/2}]$ . En la figura 5 se muestra un monómero de un polisiloxano.

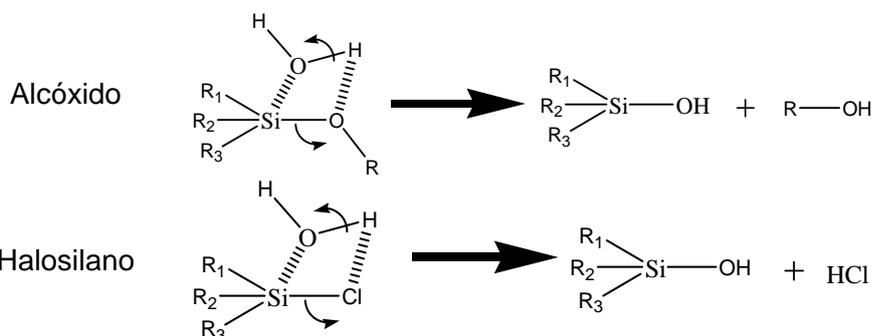


R = grupo metilo o fenilo.

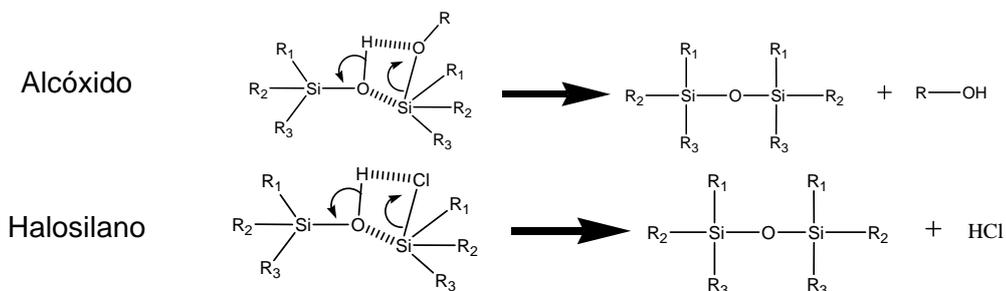
Figura 5. Estructura habitual de un polisiloxano

Los polisiloxanos se preparan fácilmente por la hidrólisis de clorosilanos [37] y/o tetra alcóxidos de silicio [38]. Generalmente se ven involucradas tres reacciones principales:

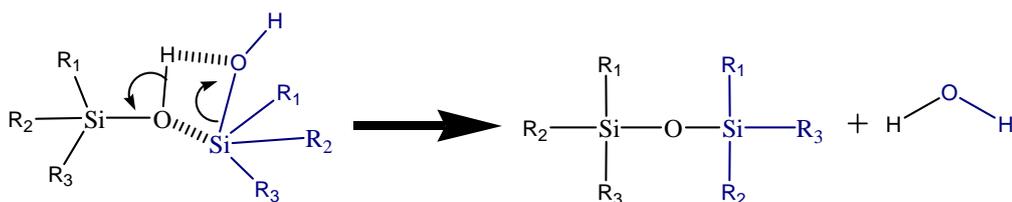
1. Hidrólisis: el silano o tetra alcóxido es atacado por una molécula de agua.



2. Esterificación: la molécula formada en el paso anterior interacciona con un silano o alcóxido para formar un éster.



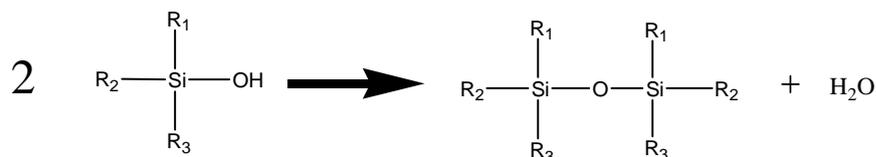
3. Deshidratación: en este caso, dos moléculas formadas en el proceso de hidrólisis interactúan entre sí para liberar una molécula de agua y formar un dímero.



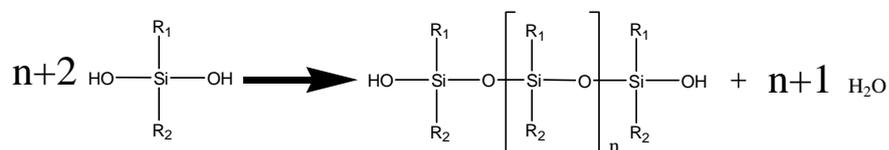


En todos los casos los sustituyentes R1, R2 y R3, pueden representar a cualquier grupo orgánico (alifático o aromático), a un grupo alcóxido, o halógeno. Dependiendo de la naturaleza de los sustituyentes R, la cantidad de oxígenos coordinados al silicio cambia. De esta manera tenemos [39,40]:

- Siloxanos coordinados con 1 oxígeno (M); cuando reaccionan entre sí sólo forman dímeros.



- Si tenemos coordinados 2 oxígenos (D), se puede obtener una cadena lineal monodimensional.



- Si los oxígenos coordinados son 3 (T) o cuatro (Q), tenemos la posibilidad de formar redes tridimensionales.

Los siloxanos M son empleados para detener el proceso de polimerización, a su vez, los siloxanos D son para formar cadenas y los T y Q son empleados como agentes entrecruzantes. De esta manera se han desarrollado polímeros con diferentes propiedades, las cuales dependen de los precursores seleccionados.

Gracias a las características obtenidas por los precursores, se han desarrollado muchos productos que funcionan como lubricantes, conductores de calor, abrasivos, polímeros funcionalizados, materiales híbridos, etcétera.

Una de las aplicaciones empleadas recientemente es la inclusión de agentes extractantes dentro de la red polimérica. Este método de inmovilización ha presentado buenos resultados en la extracción de metales como oro [41], titanio [42], cadmio [43,44] y plomo [43], por lo que genera buenas expectativas para la síntesis de nuevos materiales adsorbentes.



## 4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

### 4.1.1. Reactivos

- Vanadio: disolución 1000 ppm preparada con  $V_2O_5$ , J. T. Baker, 99.80 %.
- $H_2SO_4$ : Productos Químicos Monterrey S. A., 97,4%.
- Queroseno: destilado.
- Aliquat® 336 (cloruro de metil trioctil amonio): Aldrich.
- T-BEP (Fosfato de tris (2-butoxi etilo)): Rhodia Inc., pureza 94 %.
- Cyanex® 272 (ácido Bis (2,4,4-trimetilpentil) fosfórico): Cytec, muestra.
- Alamine® 336 (trialquil - C8 - C10 amina): Henkel, muestra.
- D2EHPA (Ácido di (2-etil hexil) fosfórico): Aldrich, 97 %.
- LIX® 84I (Oxima 2-hidroxi-5-nonil acetofenona): Cognis, muestra.
- LIX® 622 N (5-Nonilsalicil aldoxima): Cognis, muestra.
- LIX® 860 N-I (5-Nonilsalicil aldoxima): Cognis, muestra.
- $NH_4OH$ : J.T. Baker, 28,9 %.
- Triacetato de celulosa: Aldrich.
- Diclorometano: Sigma-Aldrich,  $\leq 99,5$  %.
- Etanol: J. T. Baker, absoluto anhidro.
- TEOS: Sigma-Aldrich, 98 %.
- Agua desionizada: desionizador Barnstead Thermolyne, modelo D0800.
- HF, J. T. Baker, 49,1 %.
- Filtros de microfiltración: Durapore®GVHP04700, tamaño de poro: 0,22  $\mu m$ .



### 4.1.2. Equipo

- Balanza analítica monoplato Mettler modelo AE 240.
- Agitador Burrel modelo 75.
- Baño de ultrasonido (Ultrasonic cleaner, Cole Parmer 08849-00)
- Molino de bolas (SPEX 8000 Mixer/Mill)
- Espectrofotómetro de absorción atómica Perkin-Elmer 3100, flama acetileno/óxido nitroso

### 4.2.1. Procedimiento

- Con base en la investigación bibliográfica se decidieron las condiciones de trabajo; todos los experimentos se realizaron con estas condiciones:
  - Fase de alimentación: disolución de vanadio 50 ppm en medio de ácido sulfúrico 1M.
  - Fase orgánica: disolución de extractantes 0,1 M en queroseno.
  - Fase de despojo: disolución de hidróxido de amonio 0,1 M.
- Se hicieron extracciones líquido-líquido con los extractantes Aliquat® 336, T-BEP, Cyanex ® 272, Alamine® 336, Aliquat® 336, D2EHPA, LIX® 84-I, LIX ® 622 N y LIX ® 860 N-I.
- El extractante más eficiente en las condiciones seleccionadas (LIX 84-I) se incluyó en las MLS, MPI y en los polisiloxanos.
- Con las membranas se llevaron a cabo experimentos de transporte.
- Con los polisiloxanos se hicieron experimentos de adsorción y desorción.
- Se estudiaron diferentes factores para optimar los dispositivos.

### 4.2.2. Extracción líquido-líquido

En un embudo de separación se pusieron en contacto 10 mL de la fase de alimentación (9,8  $\mu$ mol de V) y 10 mL de la fase orgánica (1 mmol de LIX® 84-I). Los embudos se agitaron por dos horas. En su caso, la emulsión formada se dejó reposar por veinticuatro horas hasta que se separaron las fases. Posteriormente la fase orgánica se puso en contacto con la fase de despojo. Se repitió el procedimiento.



#### 4.2.3. Membranas líquidas soportadas

Un filtro de microfiltración se puso en contacto por inmersión con una disolución de LIX® 84I 0,1 M durante 10 minutos.

#### 4.2.4. Membranas poliméricas de inclusión

Se tomaron: 0,3 g de triacetato de celulosa como soporte polimérico, 0,05 g de T-BEP como agente plastificante y 0,210 g (0,45 mmol) de LIX® 84I como agente extractante. Los reactivos fueron mezclados con 5 mL de diclorometano. La mezcla se agitó durante media hora hasta disolución de los componentes, se vertió en una caja petri y se dejó evaporar.

#### 4.2.5. Polisiloxanos

Los polímeros se prepararon mediante una reacción sol-gel<sup>1</sup>. Para ello, en un vaso de teflón se mezclaron 25 mL de una disolución etanólica del extractante (LIX® 84I) con concentraciones de: 0,1 M (polímero 1), 0,2 M (polímero 2), 0,3 M (polímero 3), 0,4 M (polímero 4), 0,5 M (polímero 5) y 0 como blanco (polímero 0); 10 mL de orto silicato de tetraetilo (TEOS); 10 mL de agua y 42  $\mu$ L de HF como catalizador. La mezcla se puso en baño de ultrasonido por 30 minutos. Se vertió en un vaso plástico y se permitió la evaporación hasta obtener peso constante. El sólido obtenido se molió y se tamizó para obtener un tamaño de partícula de 90 -250  $\mu$ m.

#### 4.2.6. Experimentos de transporte

Los experimentos se llevaron a cabo en una celda plástica, la cual se muestra en la figura 6. La fase de alimentación se coloca en un lado de la celda y del otro lado se coloca la fase de despojo, en los experimentos se emplearon 80 mL de cada una de las fases. La membrana actúa de barrera entre las fases. Se mantuvo la agitación constante y se tomó una alícuota de 1 mL de cada una de las fases cada 30 minutos durante 4 horas.

#### 4.2.7. Experimentos de adsorción – desorción

---

<sup>1</sup> Ver apéndice A



Los experimentos de adsorción – desorción se llevaron a cabo en lote. Se pesó 0,1 g del polímero, se puso en contacto con 10 mL de la fase de alimentación y se agitó por dos horas. Las fases se separaron por decantación. El polímero cargado se puso en contacto con 10 mL de la fase de despojo y se agitó por dos horas.

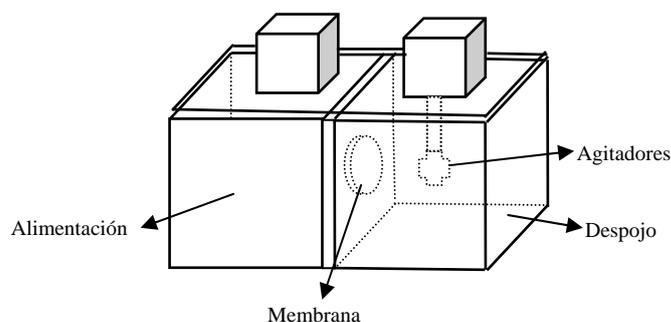


Figura 1. Celda con agitación constante empleada en experimentos de transporte. Capacidad de media celda 100 mL, diámetro de membrana 2 cm.

### 4.2.8 Cuantificación de vanadio

La cuantificación del vanadio se hizo en las fases acuosas por espectroscopía de absorción atómica de flama (F-AAS)<sup>2</sup>, empleando las condiciones recomendadas por el fabricante:

- Flama de óxido nitroso acetileno (roja).
- Longitud de onda 318,4 nm.
- Apertura de rendija 0,7 nm.

<sup>2</sup> Ver apéndice B



## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 5.1. Extracción líquido-líquido

Los resultados se condensan en la tabla 5. En la tabla se presentan los porcentajes de extracción, recuperación y despojo relativo.

Tabla 1. Resultados de la extracción líquido-líquido

Extractante	% Extracción	% Recuperación	% Despojo relativo
T-BEP	0	0	0
Aliquat® 336	3,85	0	0
Alamine® 336	11,58	0	0
Cyanex® 272	9,65	0	0
D2EHPA	11,60	0	0
LIX® 84I	73,22	72,45	98,94
LIX® 622 N	53,98	38,84	71,95
LIX® 860 N-I	52,60	34,22	65,05

Los resultados de las extracciones líquido-líquido están relacionados directamente con los mecanismos de cada extractante, así como con las especies de vanadio presentes en el medio. En la figura 7 se muestra el diagrama de las especies de vanadio. En estas condiciones, sólo existen dos especies: el ión vanadilo ( $\text{VO}_2^+$ ) y el sulfato de vanadilo ( $\text{VO}_2\text{SO}_4^-$ ).

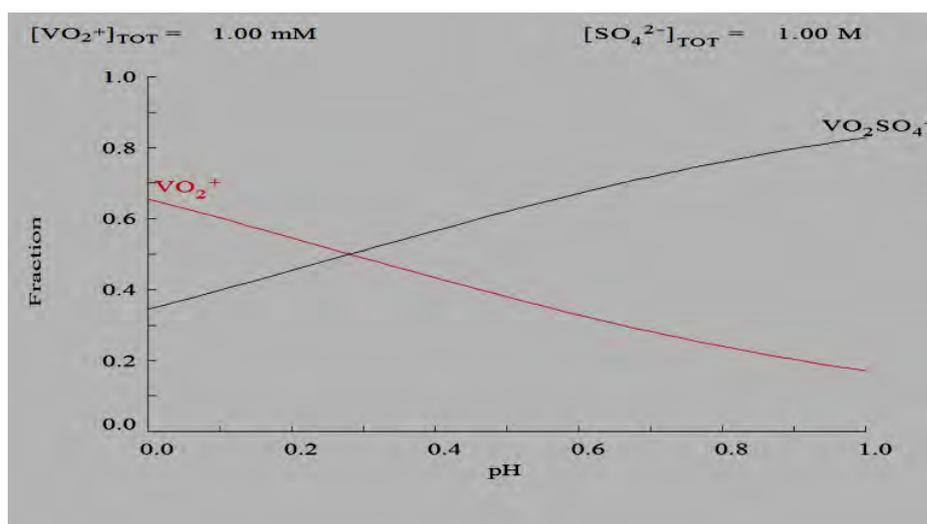


Figura 1. Especiación de vanadio en medio de Sulfatos.



Como medio de despojo se empleó  $\text{NH}_4\text{OH}$  0,1 M, las especies presentes en ese medio se muestran en la figura 8. La especie predominante es el anión  $\text{VO}_3\text{OH}^{2-}$ .

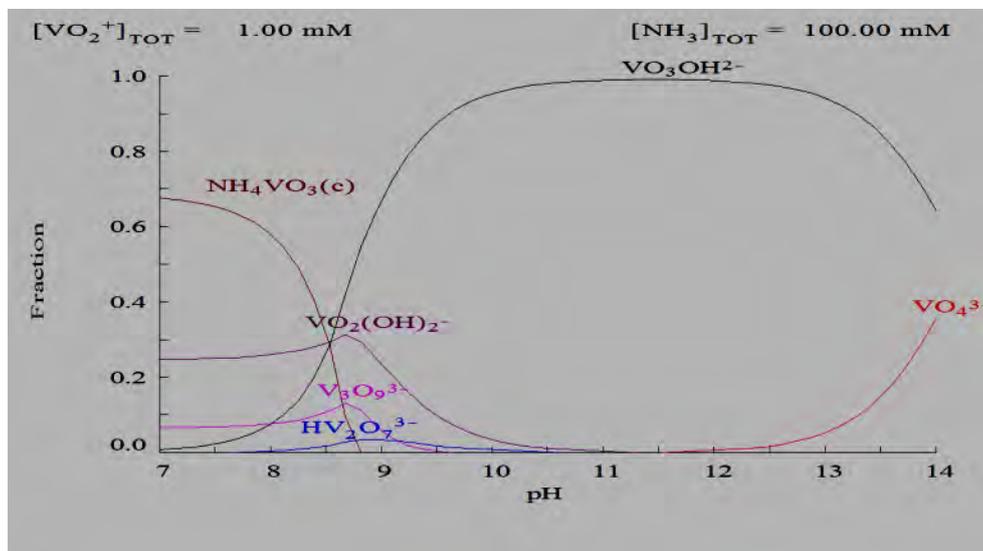


Figura 2. Especies de vanadio en medio amoniacal.

Los agentes extractantes están compuestos, generalmente, por un grupo polar “P” y de uno a tres grupos alifáticos unidos al grupo P. Los extractantes se encuentran en disolución.

Cuando la disolución orgánica del extractante se pone en contacto con una disolución acuosa, los grupos P tienden a alinearse en la interfase en donde se protonan o desprotonan, según el extractante y el pH del medio acuoso, y generan un incremento en la densidad de carga, ya sea positiva o negativa. Esta diferencia de carga, promueve la difusión de los iones metálicos a la interfase.

Algunos extractantes tienen modificadores que tienen un efecto sinérgico en la extracción. El modificador que se ha reportado en varios extractantes es el tridecanol. Éste contribuye al aumento en la densidad de carga, los grupos hidroxilo se alinean en la interfase fungiendo como grupos P en la molécula. En la figura 9 se muestra un esquema de la interfase O/A.

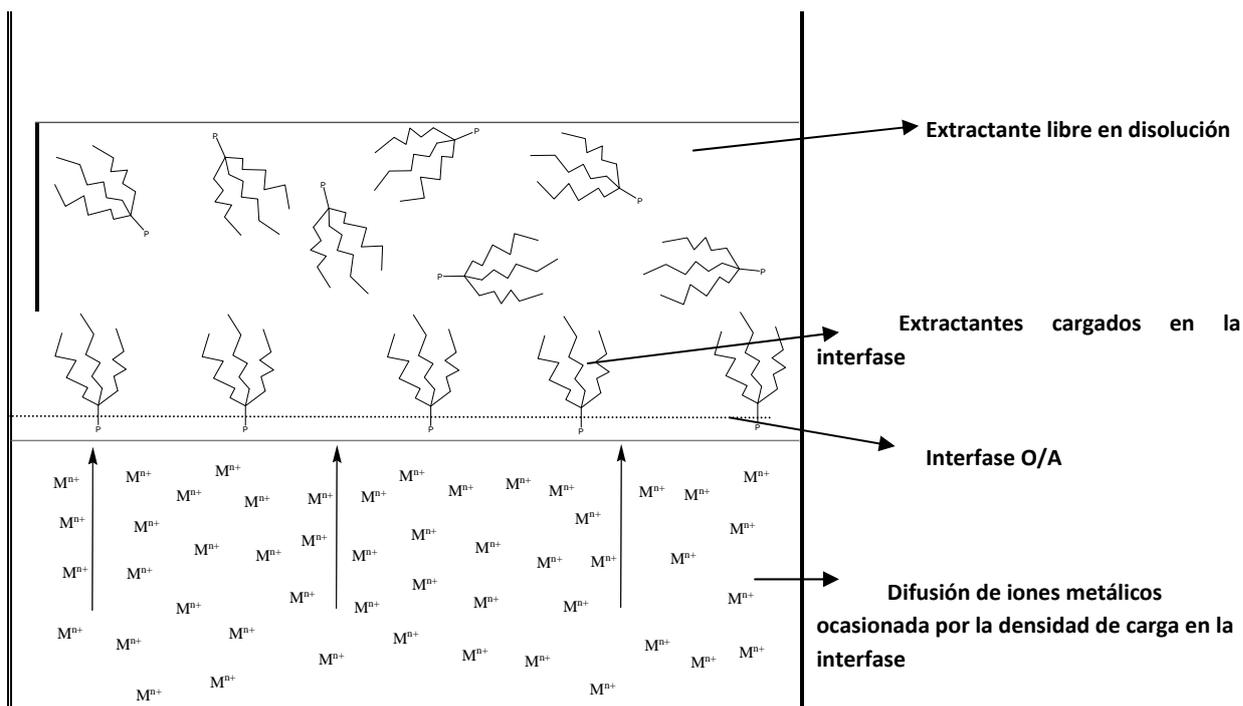


Figura 3. Interfase O/A. Los extractantes se “alinean” en la interfase

Sin embargo, si esperamos que la difusión de los iones se lleve a cabo de esta manera, el proceso sería lento. Todas las extracciones líquido-líquido mencionan la agitación como parámetro importante. En cuanto la agitación sea más “vigorosa”, podemos esperar mejores resultados.

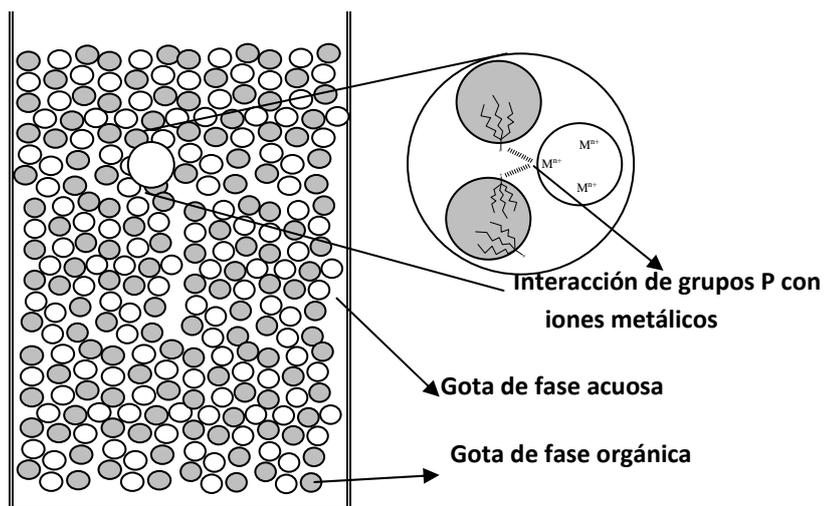


Figura 4. Emulsión formada por dos fases inmiscibles. Las gotas orgánicas que contienen extractantes tienen un comportamiento tipo micela.



Cuando agitamos las fases provocamos la formación de una emulsión, en cuanto la agitación sea más vigorosa, las gotas que forman la emulsión serán más pequeñas y como consecuencia aumenta la interfase. En la figura 10 se muestra un esquema de la emulsión formada al agitar las fases; en la emulsión se incrementa la interfase y como consecuencia, la posibilidad de que los grupos P interactúen con los iones metálicos aumenta.

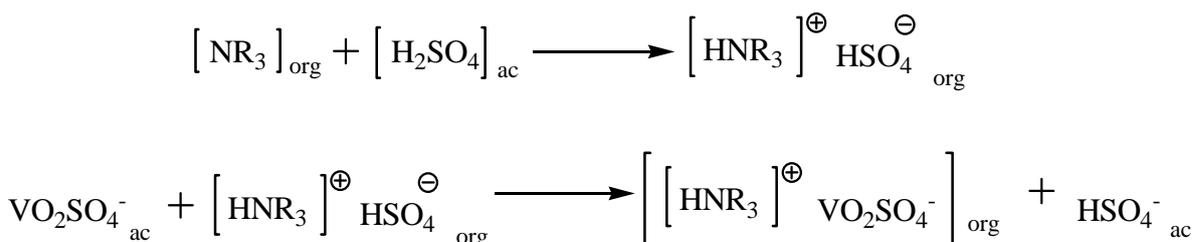
Una vez establecidas las especies presentes en nuestros medios y los fenómenos involucrados, podemos analizar los resultados y proponer los mecanismos de los procesos de extracción y despojo.

### 5.1.2. T-BEP

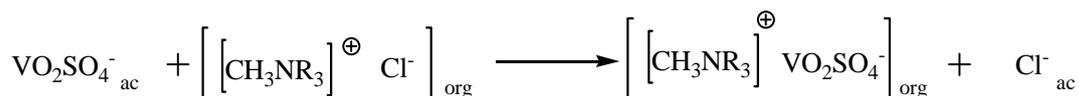
El T-BEP es un agente solvatante, al no existir una especie neutra de vanadio, no puede extraerlo.

### 5.1.3. Aliquat® 336 y Alamine® 336

En el caso de las aminas Aliquat® 336 y Alamine® 336 observamos que la mayor extracción se lleva a cabo con la Alamine® 336. El mecanismo de extracción habitual en aminas es el de intercambio aniónico. Así se espera que, en el caso del extractante Alamine® 336, existan dos equilibrios:



Y en el caso de Aliquat® 336, únicamente se espera un equilibrio:



Con base en estos equilibrios se esperaría que la extracción con Aliquat® 336 sea más eficiente, sin embargo esto no se observa. La razón de este comportamiento puede explicarse si establecemos que: 1) La reacción ácido-



base entre la amina y el ácido es rápida y 2) La estabilidad de los aductos formados depende de la distancia a la que se encuentran las cargas, y la distancia está relacionada directamente con el impedimento estérico. El grupo metilo es mucho más grande que el protón y el impedimento es mayor.

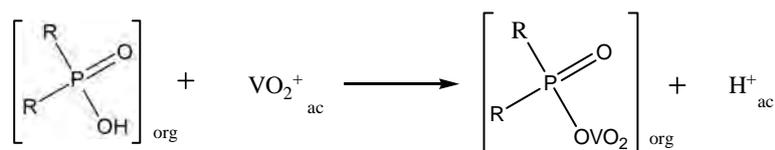
En el despojo se ha cambiado el medio, y el equilibrio que se espera es el siguiente:



Sin embargo el procedimiento de despojo propuesto no funciona ya que en ningún caso se puede cuantificar vanadio. Bal *et al.* [45] reportan la formación de una tercera fase, sólida, en la fase orgánica después de extraer vanadio con Aliquat® 336 en n-heptano y queroseno. Esta tercera fase se genera debido a la polimerización de las especies de vanadio, generando decavanadatos tipo  $(\text{R}_3\text{R}'\text{N})_4(\text{HV}^{\text{IV}}_3\text{V}^{\text{V}}_7\text{O}_{26})$  y  $(\text{R}_3\text{R}'\text{N})_4(\text{HV}^{\text{IV}}_7\text{V}^{\text{V}}_3\text{O}_{24})$ . En nuestro caso, la especie que se extrae es el sulfato de vanadilo. Con base en lo reportado por Bal, se propone la posible formación de una especie polimérica, que se encontraría rodeada por los iones amonio. Por esta razón, debido al impedimento estérico, no sería viable un ataque de los iones hidroxilo al vanadio y como consecuencia no puede extraerse.

#### 5.1.4. Cyanex® 272 y D2HEHPA

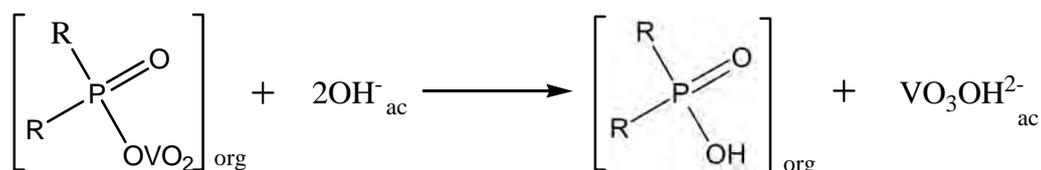
Los extractantes Cyanex® 272 y D2EHPA tienen el mismo mecanismo de extracción, el cual es una reacción ácido-base:





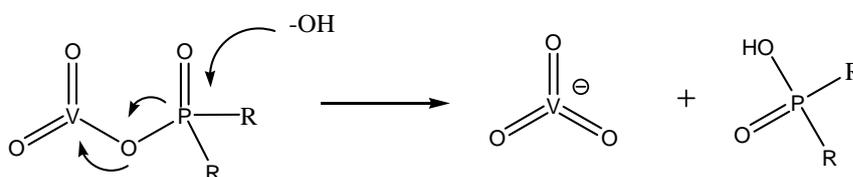
La baja extracción y la diferencia en la extracción presentada por los extractantes están relacionadas con los pKa de disociación. El pKa del D2HEPA es de 1,27 [46] y el del Cyanex® 272 es de 3,73 [47].

En el proceso de despojo se propone el equilibrio siguiente:



Los resultados obtenidos demuestran que esto no se lleva a cabo. En la fase de despojo no se cuantifica vanadio. Una explicación probable a este comportamiento sería:

1. La reacción está guiada por un ataque nucleofílico del grupo hidroxilo al fósforo.



El ataque está desfavorecido debido al impedimento estérico

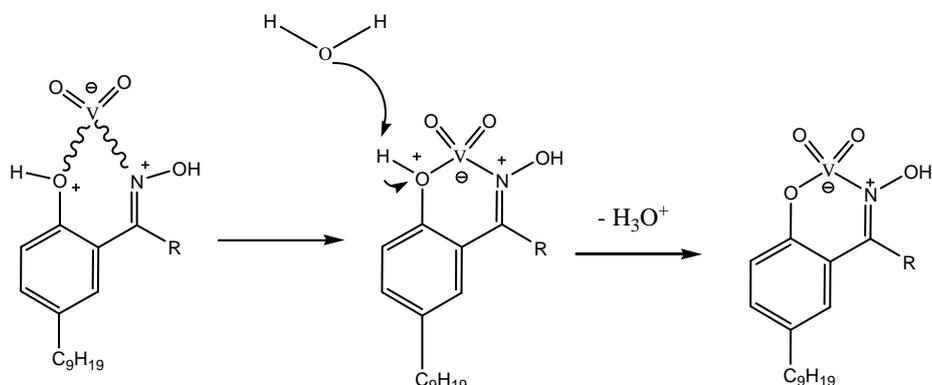
2. La especie formada con el vanadio es sumamente estable y por lo tanto prefiere la fase orgánica.

### 5.1.5. LIXes

En el caso de los extractantes denominados LIX, podemos observar que el comportamiento es muy similar; los LIXes 622N y 860-I tienen la misma estructura, pero el LIX® 622N está modificado por la adición de tridecanol en el disolvente que lo contiene; se espera que la adición de estos modificadores tenga un efecto sinérgico que mejore la eficiencia de extracción. Los LIXes han sido diseñados para la extracción de cobre, pero en el caso de la extracción de vanadio, observamos que la adición del modificador tridecanol no tiene un efecto sinérgico. En el mecanismo de extracción propuesto, el extractante es

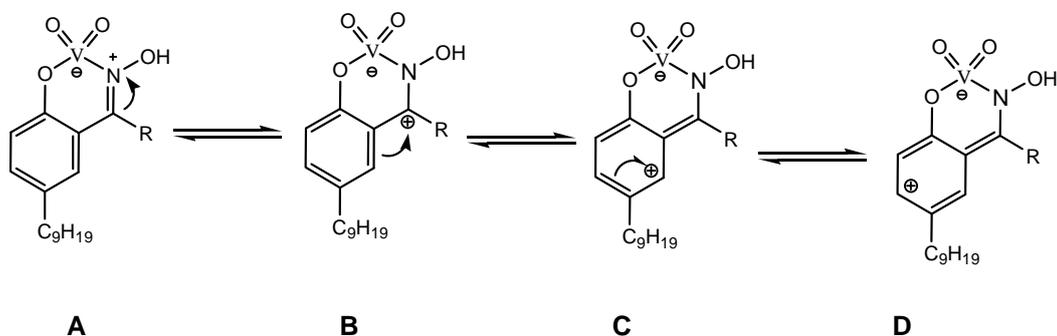


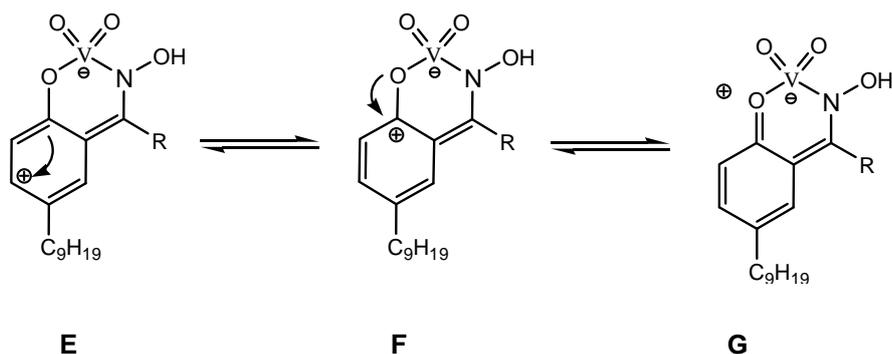
un agente quelatante que se coordina con el ión vanadilo y se involucra una reacción ácido-base ya que el oxígeno unido al anillo aromático cede el protón.



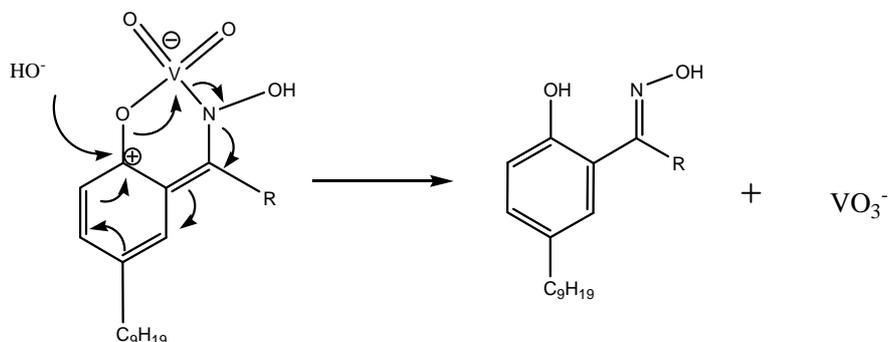
El LIX® 84-I difiere de los LIXes 622N y 860-I únicamente en que éstos son aldoximas – el grupo R representa un hidrógeno – y el 84-I es una cetoxima – el grupo R es un grupo metilo. La diferencia en la extracción, alrededor del 20 %, del LIX 84-I con los otros LIXes se debe a que el grupo metilo tiene un efecto inductivo para soportar la deficiencia de carga en las estructuras resonantes. Para establecer un mecanismo de despojo, debemos considerar la resonancia de la molécula formada por la interacción del LIX con el vanadio.

En las estructuras resonantes observamos que cuando el sustituyente R es un grupo metilo, se tiene la formación de un carbocatión terciario. Cuando R = H se forma un carbocatión secundario, el cual es menos estable.





En el medio de despojo la configuración más importante es la configuración F. Con esta configuración tenemos la formación de un carbocatión terciario y vinílico, el cuál es muy estable por la contribución inductiva de los sustituyentes y los dobles enlaces. Esta estabilidad promueve una sustitución nucleofílica aromática.



Mediante este paso se recupera el extractante. El VO<sub>3</sub><sup>-</sup> formado es atacado por otro ión hidroxilo y de esta manera tenemos la especie VO<sub>3</sub>OH<sup>2-</sup> que se observa en la figura 8.

En la tabla 6 se presenta un resumen de los extractantes empleados en este trabajo, su estructura y los mecanismos de extracción propuestos.

## 5.2. Membranas

Como las membranas se emplearon para los experimentos de transporte, los resultados obtenidos se condensan en el gráfico que se muestra en la figura 11. En el gráfico se observa que en los experimentos realizados con MLS no hay transporte, en el minuto 150 hay un descenso en la cantidad de vanadio en la fase de alimentación, que no se ve reflejada en la fase de despojo. En el minuto 210 aumenta la concentración de vanadio en la fase de alimentación. Este aumento nos indica la descomposición de la membrana. En la fase de



despojo, durante todo el intervalo, no se encontró vanadio; ya sea porque no se transporta o porque la cantidad transportada no es cuantificable.

Tabla 2. Extractantes y mecanismos de extracción.

Extractante	Estructura	Mecanismo
T-BEP Fosfato de tris(2-butoxi etilo)		Agente solvatante
Cyanex ® 272 Ácido Bis(2,4,4-trimetilpentil) fosfórico		Reacción ácido base
D2HEPA Ácido di (2-etil hexil) fosfórico		Reacción ácido base
Alamina ® 336 Mezcla de aminas terciarias octil y decil		Ácido base intercambio aniónico
Aliquat ® 336 Cloruro de metil trioctil amonio		Intercambio aniónico
LIX ® 84 I Oxima 2-hidroxi-5-nonil acetofenona		Agente quelatante ácido base
LIX ® 860N-I 5-Nonilsalicil aldoxima		Agente quelatante ácido base
LIX ® 622 N 5-Nonilsalicil aldoxima		Agente quelatante ácido base

En los experimentos realizados con las MPI se observa que la fase de alimentación presenta un descenso inicial del 13.77 % el cual se mantiene constante durante todo el intervalo. En la fase de despojo tampoco se encuentra vanadio cuantificable.

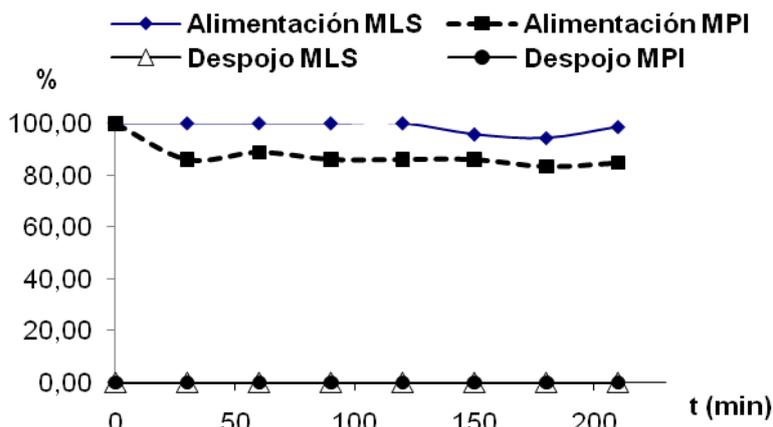


Figura 5. Cinética de transporte de vanadio en MLS y MPI empleando LIX®84I como agente extractante.

### 5.2.2. MLS

Las MLS emulan el proceso de extracción líquido-líquido, sólo que los procesos de extracción y despojo se llevan a cabo simultáneamente. En las extracciones líquido-líquido llevadas a cabo obtenemos buenos resultados. Se esperaría que la MLS tenga un buen desempeño.

Cuando empleamos las MLS, limitamos el área de contacto y, además, los grupos P se alinean en las dos interfases formadas, reduciendo el número de acarreadores disponibles. Entonces la deficiencia de la MLS se debe a varios factores: 1) el área de contacto está limitada; 2) Las reacciones más rápidas son las reacciones ácido-base, en la interfase de despojo, tenemos un exceso de iones hidroxilo que reaccionan con el protón ácido del LIX® 84-I impidiendo que se transporte a la interfase de alimentación; 3) El ión vanadilo se encuentra en concentración baja respecto al ión hidroxilo; 4) El quelato formado por el ión vanadilo y que logra viajar a la interfase de despojo, ya no regresa a la interfase de alimentación, ya que en la interfase de despojo se desprotona y ya no es capaz de pasar a través de la fase orgánica; 5) De acuerdo con el modelo de transporte acoplado, no existe un catión que se transporte desde la fase de despojo hacia la fase de alimentación para mantener el equilibrio de carga. Y como consecuencia promueve la movilidad de los iones. En la figura 12 se observa un esquema de la MLS empleada.

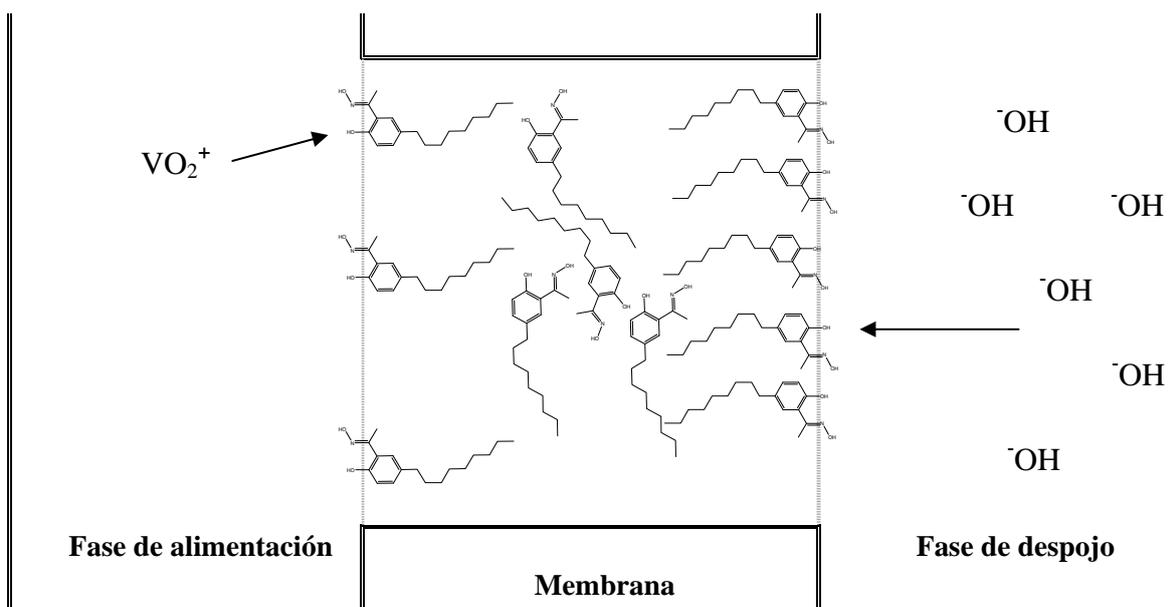


Figura 6. Esquema de la MLS. Los extractantes se acumulan en la interfase de despojo.

### 5.2.3. MPI

Con las MPI tenemos un descenso del 13,77 % de la concentración de vanadio en la fase de alimentación, sin embargo, la concentración de vanadio permanece constante; en la fase de despojo no hay vanadio cuantificable, lo que nos indica dos cosas: 1) El vanadio es afín a la membrana y 2) La membrana se satura.

Rehder [9] menciona que el vanadio tiene una función catalizadora en la oxidación de glucosa con NADP, mediada por la formación de glucosa-6-vanadato (figura 13) que es un éster de vanadio.

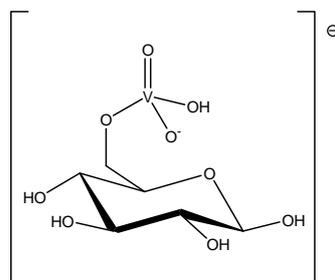


Figura 7. Glucosa-6- vanadato



Por esta razón es posible la formación de ésteres de vanadio con polialcoholes. Asimismo, menciona la formación de compuestos estables y cristalinos con ácidos carboxílicos, como butírico, láctico y cítrico. El polímero empleado para la fabricación de la membrana es el triacetato de celulosa. En este polímero, los grupos hidroxilo de la celulosa han sido cambiados por grupos acetato (figura 14). En la figura observamos que existe gran cantidad de oxígenos que podrían coordinar al vanadio y formar estructuras estables.

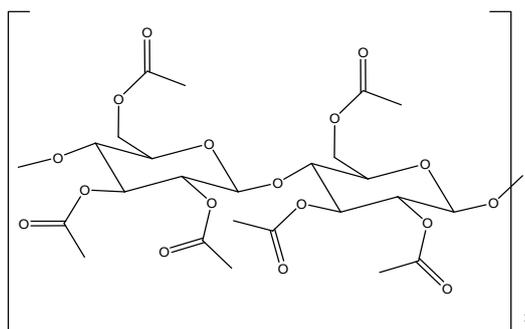


Figura 8. Estructura del triacetato de celulosa

### 5.3. Polisiloxanos

Se obtuvieron seis polímeros diferentes, los resultados se condensan en la tabla 7. Los polímeros se emplearon en los experimentos de adsorción - desorción.

Tabla 3. Polisiloxanos con LIX®84-I

Polímero	masa	[LIX® 84-I] mmol/g
0	2,8815	0,0000
1	3,6272	0,6892
2	4,2511	1,1762
3	4,9184	1,5249
4	5,5857	1,7903
5	6,2443	2,0018

Inicialmente se verificó la eficiencia de los polímeros; tomamos los polímeros 1, 5 y 0; el de más baja concentración, el más concentrado y el blanco, en la tabla 8 se muestran los resultados obtenidos.



Tabla 4. Extracción y despojo de vanadio con polisiloxanos

Polímero	Extracción %	Extracción (mg V/ g)	mmol extraídos	Recobro %	mmol recobrados	Recobro relativo (%)
0	0,00	0,0000	0,00000	0	0,000000	0,00
1	26,26	1,4648	0,00289	15,57	0,001715	59,28
5	56,28	3,1453	0,00620	34,33	0,003781	61,00

Los resultados muestran que, a pesar de tener extracciones bajas, el sistema funciona debido a que se tiene extracción y despojo de vanadio en las condiciones fijadas inicialmente además de que el blanco no adsorbe vanadio. Si se comparan estos resultados con la extracción líquido-líquido, se observa que la eficiencia en la extracción aumenta; es decir, en la extracción líquido-líquido se extraen 0,139 mg de V (0,00745 mmol) al usar 1 mmol de extractante. En el caso de los polímeros empleados se tienen 0,069 y 0,200 mmol de extractante (polímero 1 y 5). Si se tomara el polímero necesario para tener 1 mmol de LIX® 84-I, se extraerían 0,0419 mmol de vanadio con el polímero 1 y 0,031 mmol de vanadio con el polímero 2. Estos valores implican extraer 5 y 4 veces más vanadio empleando la misma cantidad de extractante.

Los polímeros presentan buenos resultados ya que simulan la extracción líquido- líquido; las partículas del polímero tienen un comportamiento similar a las esferas formadas en la emulsión.

Posteriormente se estudió la eficiencia del sistema modificando la concentración del  $H_2SO_4$  de la fase de alimentación y posteriormente la concentración de  $NH_4OH$  de la fase de recobro. En estos experimentos se mantuvieron las condiciones mencionadas en el procedimiento; sólo se empleó el polímero 5. Los resultados se muestran en las figuras 15 y 16. En la figura 15 se observa que al aumentar la concentración del ácido sulfúrico, disminuye el porcentaje de extracción; esto se explica porque, como se vió en la figura 7, en el medio de alimentación se encuentra al ión vanadilo libre y como sulfato. Al aumentar la concentración de los iones bisulfato, la posibilidad de encontrar iones vanadilo libres disminuye.

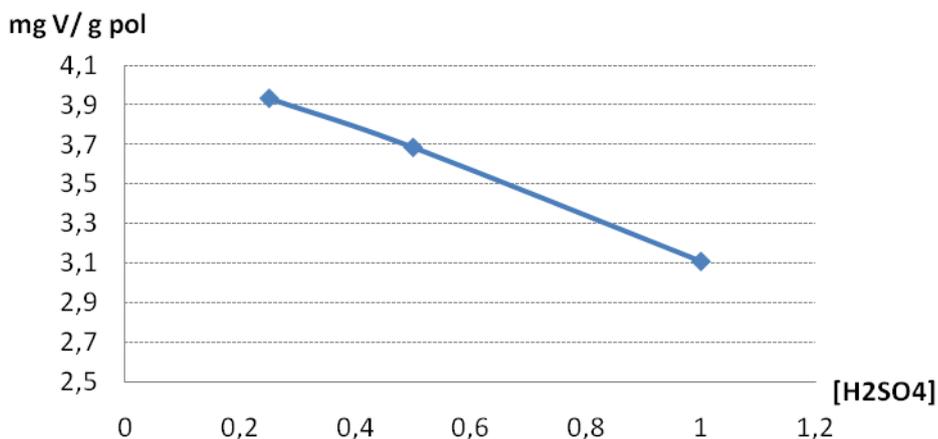


Figura 9. Extracción de vanadio en función de la concentración de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en la fase de alimentación

El despojo se reporta como despojo relativo, es decir, la relación entre el vanadio adsorbido y el recuperado. En la figura 16 se muestra el gráfico del despojo relativo de vanadio; cuando la concentración de amoniaco es de 0,5 M se tiene una extracción relativa del 99,20 % y cuando la concentración es 1 M se tiene un despojo del 100%.

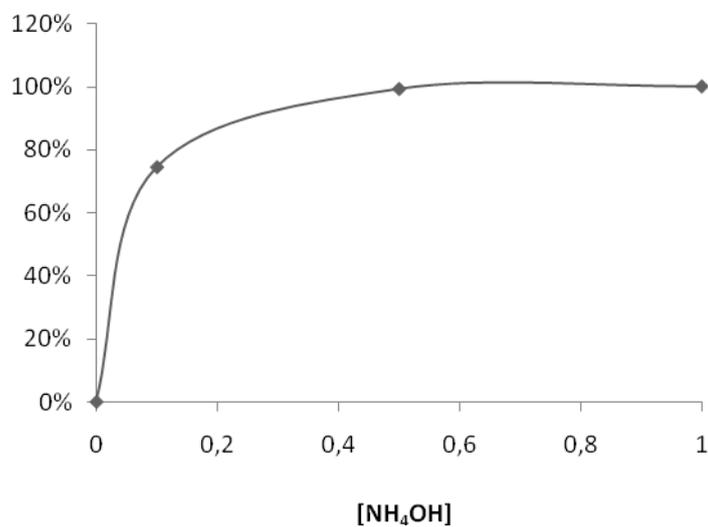


Figura 10. Despojo relativo en función de la concentración de NH<sub>4</sub>OH en la fase de despojo

En función de los resultados obtenidos se modificaron las condiciones para los experimentos siguientes: fase de alimentación de vanadio 50 ppm en medio de



ácido sulfúrico 0,25 M; fase de despojo una disolución de  $\text{NH}_4\text{OH}$  0,5 M; 0,1 g de polímero y en todos los experimentos se emplean 10 mL de las fases.

Los experimentos reportados arriba, se hicieron con tubos de polietileno. Con este tipo de tubos se evidencia la fuga del extractante, ya que el extractante forma un compuesto colorido con el vanadio, las paredes de los tubos cambian de color al ponerse en contacto con la fase de alimentación. Para los experimentos subsecuentes se emplearon tubos de ensayo de vidrio, ya que estos tubos no retienen en sus paredes el extractante perdido.

Los resultados de extracción obtenidos con todos los polímeros se muestran en la figura 17, en la cual se confirma que el blanco no adsorbe vanadio. Se puede observar que a partir del polímero 3 la extracción de vanadio con los polímeros subsecuentes se mantiene constante.

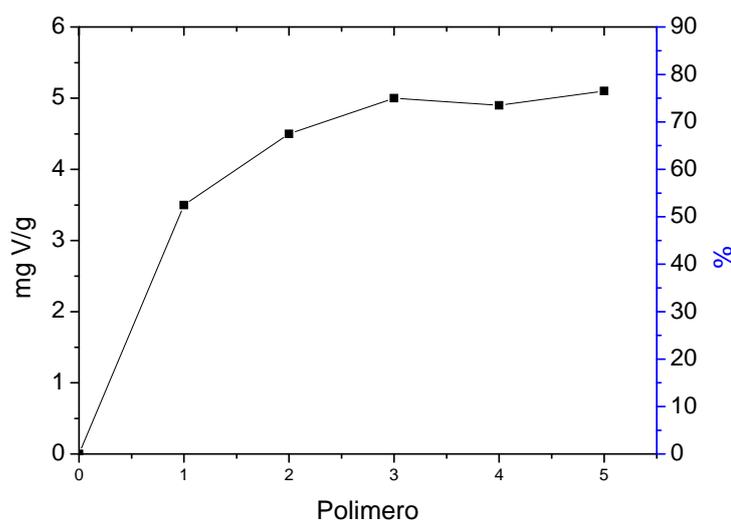


Figura 11. Extracción de vanadio

En la figura 18 se muestran los resultados del despojo relativo. Se observa que la recuperación del vanadio desciende respecto a la concentración de extractante. Este descenso en la recuperación de vanadio se debe a la pérdida de extractante mencionada. Con los tubos de vidrio, durante el proceso de extracción, se observa la formación de gotas de material orgánico en la superficie de la fase de alimentación. El vanadio retenido en las gotas se pierde en el proceso de separación de fases. En estos experimentos, sólo se



cuantifica el vanadio despojado del polímero. Por los resultados mostrados en la figura 16 podemos suponer que es un despojo del 99 %.

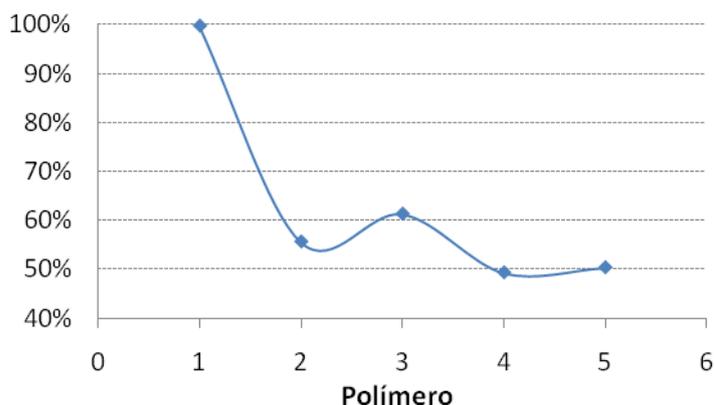


Figura 12. Despojo relativo de vanadio en polisiloxanos que contienen LIX® 84-I

Cuando se hacen extracciones sucesivas es evidente la pérdida del extractante. En la figura 19 se muestra el gráfico en el cual se observa que la capacidad del polímero se reduce durante su uso. Después de la tercera extracción, el polímero tiende a estabilizarse y mantiene su capacidad en el intervalo de 1 – 3 mg V por gramo de polímero.

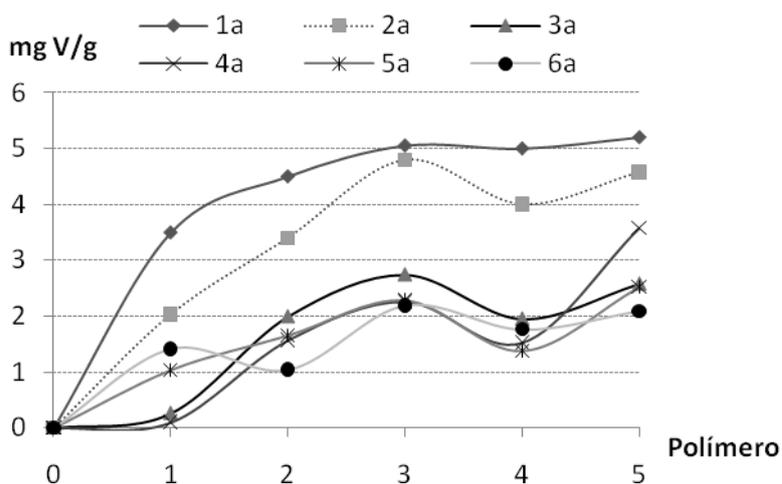


Figura 13. Extracciones sucesivas de vanadio con polisiloxanos que contienen LIX® 84-I



Parece ser que los polisiloxanos son capaces de retener una cantidad única de extractante sin importar la concentración empleada en la síntesis. Si esto es verdadero, entonces esperamos que el despojo relativo de los polímeros tienda a estabilizarse e igualarse.

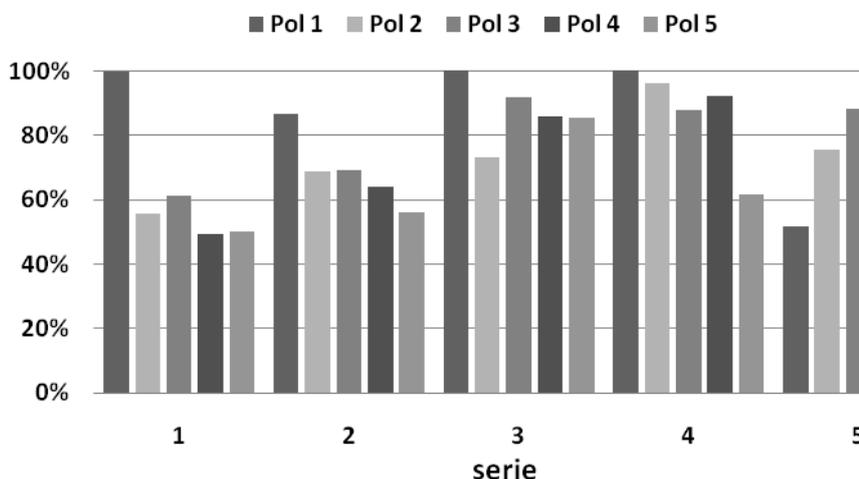
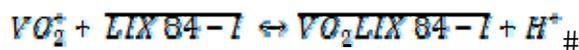


Figura 14. Despojo de vanadio en extracciones sucesivas

En la figura 20 se observa que en el primer despojo, el polímero 1 tiene un mayor despojo relativo; en las extracciones subsecuentes, el polímero 1 sigue siendo el polímero con mayor despojo relativo, sin embargo el despojo de todos los polímeros aumenta. En general, se observa la tendencia a aumentar el despojo, este comportamiento nos indica que la pérdida de extractante se minimiza. Pero, en la quinta serie, se observa un descenso en la extracción de todos los polímeros. Este descenso puede estar relacionado con la vida útil de los mismos.

### 5.3.2. Constantes de extracción

Según el mecanismo de extracción propuesto, la reacción que se lleva a cabo es:



la  $K_E$  se define como:

$$K_E = \frac{[VO_2LIX\ 84 - I] [H^+]}{[LIX\ 84 - I] [VO_2^+]} \#$$



En este caso, se puede calcular la  $K_E$  de dos maneras diferentes.

1) Durante la serie de experimentos realizados, se notó que la concentración de vanadio en la fase de alimentación no cambiaba durante días, por lo que se puede suponer que se ha alcanzado el equilibrio; por esta razón es posible calcular la  $K_E$  directamente de cada uno de los experimentos. Se considera que  $[H^+]$  permanece constante y  $[VO_2LIX\ 84 - I]$  y  $[LIX\ 84 - I]$  se calculan por diferencia. Los resultados se condensan en la tabla 9.

Tabla 5.  $K_E$  calculada para cada polímero en la primera serie de extracción.

Polímero	$K_E$ calculada
1	41,937
2	43,871
3	48,399
4	39,226
5	40,911

**$K_E$  Promedio  
42,869 ± 3,519**

2) Empleando un método gráfico, en este caso, a la ecuación de  $K_E$  se le aplica el logaritmo y se obtiene:

$$\log K_E = \log [VO_2LIX\ 84 - I] - \log [VO_2^+] - \log [LIX\ 84 - I] + \log [H^+]_{\#}$$

Al definir "D" como:

$$D = \frac{[VO_2LIX\ 84 - I]}{[VO_2^+]_{\#}}$$

Y al reordenar la expresión se obtiene:

$$\log D + \log [H^+] = \log K_E + \log [LIX\ 84 - I]_{\#}$$

El término  $[H^+]$  se mantiene constante en los experimentos, por ello se reescribe la ecuación: #

$$\log (D \cdot [H^+]) - \log K_E + \log [LIX\ 84 - I]$$

Esta es la ecuación de una recta, en la figura 21 se muestra el gráfico. De la ecuación obtenida, la ordenada al origen (1,6333) es el valor del log de  $K_E$  y el valor de la pendiente indica la relación estequiométrica de la reacción. Al aplicar la operación inversa, el valor de  $K_E = 42,983$ ; este valor se encuentra



dentro del intervalo calculado. El valor de la pendiente es de 0,977; este valor confirma que la relación estequiométrica es 1:1. #

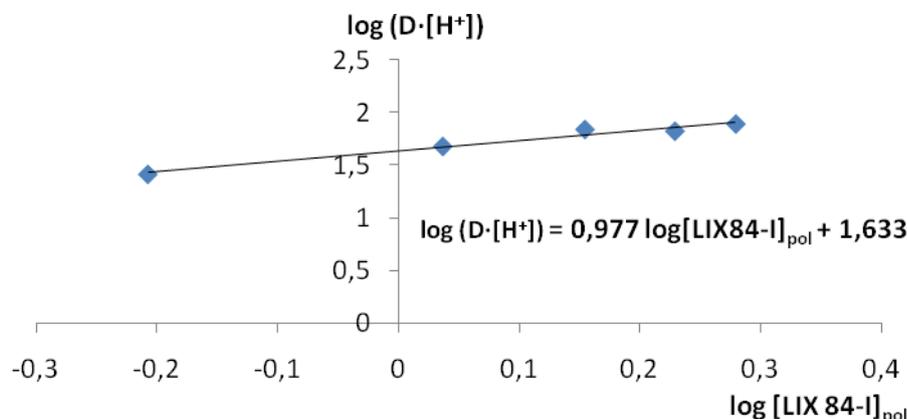
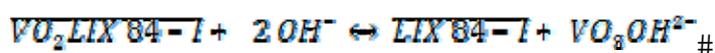


Figura 15. Obtención de  $K_E$  por método gráfico.

Para el despojo, según el mecanismo propuesto, se espera que la reacción sea:



Y  $K_{Despojo}$  se define como:

$$K_{Despojo} = \frac{[\overline{LIX84-I}] [VO_3OH^{2-}]}{[\overline{VO_2LIX84-I}] [OH^-]^2} \quad \#$$

Desafortunadamente, debido a que el extractante no se mantiene en la matriz polimérica, no es posible calcular la  $K_{Despojo}$  experimentalmente, ya que en estas condiciones se ha perdido extractante y esta pérdida afecta los resultados. Pero es posible hacer un estudio teórico para estimar la constante de despojo.

Se conocen las expresiones de la constante de extracción, despojo y la constante de formación del compuesto  $VO_3OH^{2-}$

$$K_E = \frac{[\overline{VO_2LIX84-I}] [H^+]}{[VO_2^+] [\overline{LIX84-I}]} \quad \#$$

$$K_{Despojo} = \frac{[\overline{LIX84-I}] [VO_3OH^{2-}]}{[\overline{VO_2LIX84-I}] [OH^-]^2} \quad \#$$



$$K_f = \frac{[VO_3OH^{2-}][H^+]^3}{[VO_2^+]} = 10^{-16,86} \quad \#$$

Al dividir  $K_{Despojo}$  entre la  $K_f$  se tiene:

$$\frac{K_{Despojo}}{K_f} = \frac{[LIX\ 84 - I] [VO_3OH^{2-}] [VO_2^+]}{[VO_2LIX\ 84 - I] [OH^-]^2 [VO_3OH^{2-}] [H^+]^3} \quad \#$$

Reacomodando la expresión:

$$\frac{K_{Despojo}}{K_f} = \frac{1}{K_E K_W^2} \quad \#$$

Cuando se despeja la expresión  $K_{Despojo}$ :

$$K_{Despojo} = \frac{K_f}{K_E K_W^2} = \frac{10^{-16,86}}{42,983 * 10^{-28}} = 3.16 * 10^{10}$$

Esta constante calculada tiene un valor mucho mayor a la constante de extracción, podría considerarse contradictorio si se considera que los porcentajes de despojo reportados son bajos. Sin embargo, la baja recuperación es debida a la pérdida del extractante. Brinker y Scherer [48] mencionan la hidrólisis de los polisiloxanos en medios básicos. En estas condiciones, el polímero es atacado y como consecuencia las redes que lo forman se rompen. En cada despojo, el polímero es degradado y como consecuencia, el extractante es liberado progresivamente.

Por lo mencionado anteriormente, el tamaño del grano tiene gran importancia. Debido al impedimento estérico los silicios susceptibles a ataques nucleofílicos, por el ión hidroxilo, son los silicios que se encuentran sobre la superficie del grano. Si esto es cierto, los granos de mayor tamaño tienen mayor tiempo de vida.

Para verificar esta hipótesis se hicieron experimentos con el polímero 1. Se repitieron las condiciones anteriores, se empleó el polímero con tamaño de grano entre 90 -250  $\mu\text{m}$ . Y el polímero cuyo tamaño de grano es superior a los 250  $\mu\text{m}$ . Con estos polímeros se hicieron extracciones sucesivas.

Los resultados se muestran en la figura 22.

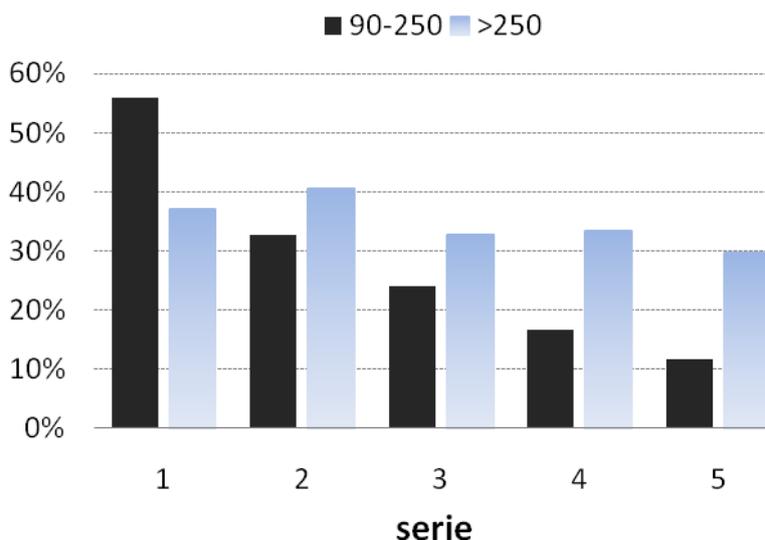


Figura 16. Extracciones sucesivas de vanadio

En la figura 22 se observa que en la primera serie, el polímero 90-250 tiene una extracción mayor. Pero desde la segunda extracción, la capacidad del polímero va decreciendo. El polímero >250 tiene un comportamiento constante, la reducción de su capacidad en las extracciones subsecuentes es mínima.

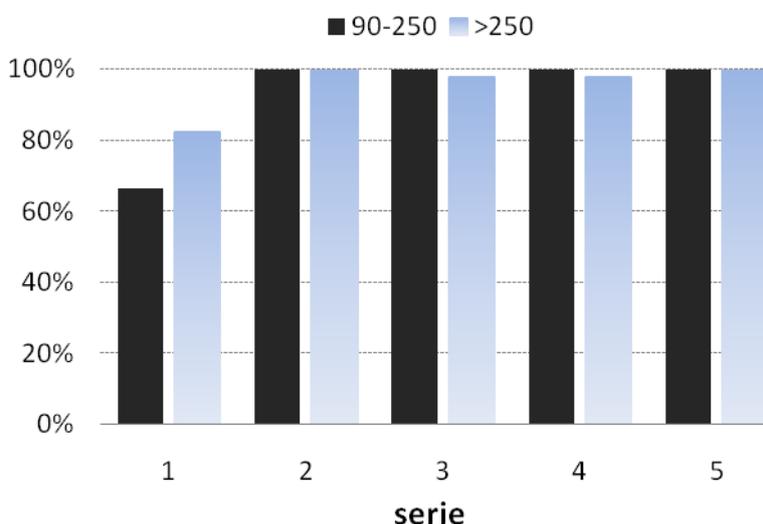


Figura 17. Despojo relativo de vanadio

En la figura 23 se muestra el despojo relativo en los polímeros. Se observa que la pérdida de extractante es más significativa en el polímero 90-250 ya que la recuperación desciende hasta en un 33% y en el polímero >250 sólo hay una



pérdida del 17 %. En los despojos subsecuentes tenemos una recuperación, prácticamente, del 100%. Pero en el caso del polímero 90-250 no podemos asegurar que la recuperación sea debida al despojo del  $\text{NH}_4\text{OH}$ , porque la cuantificación de vanadio puede deberse a la hidrólisis del polímero mismo. Pero si la cuantificación de vanadio se debiera a la hidrólisis del polímero, los porcentajes de extracción se verían menguados en el polímero >250.



## 6. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

### 6.1. Conclusiones

De los extractantes empleados en este trabajo, el LIX® 84-I es el más eficiente para la recuperación de vanadio en medio de ácido sulfúrico, y el  $\text{NH}_4\text{OH}$  es un medio de despojo adecuado.

Se propusieron mecanismos de extracción y despojo que nos brindan una explicación lógica del comportamiento observado.

Las membranas no son una buena técnica para la separación de vanadio en el medio de sulfatos de alimentación y de  $\text{NH}_4\text{OH}$  de despojo estudiados.

La extracción en fase sólida empleando polisiloxanos, que contengan al extractante LIX® 84-I, es una técnica eficiente para la separación de vanadio. Empleando esta técnica, se determinó que la extracción tiene una dependencia inversa a la concentración de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  en el medio de alimentación y una dependencia directa de la concentración de  $\text{NH}_4\text{OH}$  en el medio de despojo.

Se determinó que el despojo de vanadio en un 99,2% se lleva a cabo con una concentración de  $\text{NH}_4\text{OH}$  de 0,5 M.

Durante el trabajo experimental es evidente que existe pérdida de extractante y esta pérdida tiene un límite, en el cual la concentración de LIX® 84-I se mantiene constante. Por esta razón la síntesis del polímero debe hacerse con una disolución etanólica de LIX® 84-I cuya concentración sea menor a 0,1 M.

Con referencia a los objetivos planteados en este trabajo, se desarrolló un método para la separación de vanadio, de un medio de ácido sulfúrico, empleando polisiloxanos.



## 6.2. Perspectivas

Empleando membranas es necesario cambiar la fase de despojo, para que en la interfase de despojo, se mantenga la especie neutra del extractante. El p-nitrofenol es una especie, cuya estructura es semejante a la del LIX® 84-I, tiene un  $pK_a=7,15$ . Para que el LIX® 84-I no se desprotone, es necesario que la fase de despojo tenga un pH menor de 7.

Si se encuentra la fase de despojo adecuada, se podrían emplear las MPI cambiando el triacetato de celulosa por otro polímero. Uno de los que se han empleado y estudiado en los últimos años es el PVC.

Una de las aplicaciones de los polímeros empleados en este trabajo, es la fabricación de columnas de adsorción. Se fabricó una columna empleando 0,25 g de polímero 1 que se había empleado en experimentos anteriores. Con ayuda de una bomba peristáltica (GILSON – miniplus3) se pasaron por la columna 20 mL de la fase de alimentación y posteriormente 20 mL de la fase de despojo. En la figura 24 y 25 se muestran los resultados obtenidos.

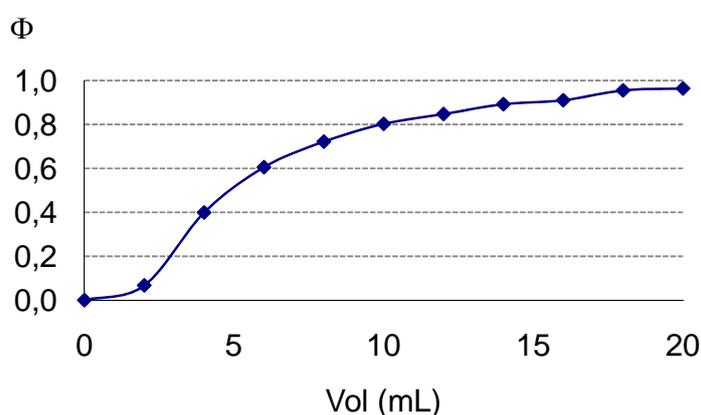


Figura 24. Perfil de adsorción de una columna de polisiloxanos que contienen LIX® 84-I como agente extractante

En la figura 24,  $\Phi$  representa la fracción no retenida de vanadio (relación entre las concentraciones de vanadio, al inicio y después de pasar por la columna) en función del volumen de muestra pasado por la columna.

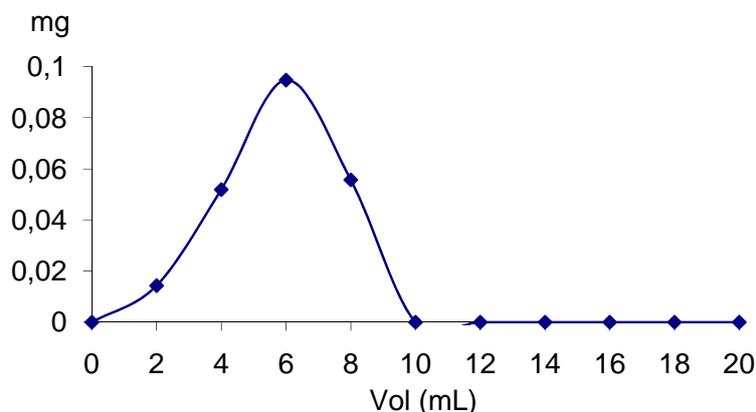


Figura 25. Miligramos de vanadio despojados en función del volumen.

En la figura 25 observamos que el despojo de vanadio es mayor cuando se han pasado 6 mL y que ya no es cuantificable por AAS-F cuando se han pasado 10 mL.

De esta forma a través de estos resultados preliminares se observa que, con un estudio más detallado, incluyendo el tamaño del grano, las columnas constituyen una opción interesante para la separación de vanadio.

Verificar la selectividad del sistema es uno de los propósitos posteriores. La empresa COGNIS, la cual es la proveedora del extractante LIX ® 84-I, reporta en su MCT Redbook del 2007 que el LIX ® 84-I extrae metales a pH mayores de 2. En este documento indica que a pH = 2 existe extracción de Cu (II), Fe (III) y Mo (VI). Asimismo metales como Zn, Sn, Ca, Mg, As, Co, y Ni comienzan su extracción a pH mayor de 3.

Si deseamos emplear estos nuevos polímeros para la recuperación de vanadio de cenizas volátiles y catalizadores, es importante hacer la separación frente a los metales que contaminen vanadio recuperado. Como se mencionó, los metales que representan un riesgo son Cu (II), Fe (III) y Mo (VI). En el caso del hierro y cobre, éstos se encuentran en cenizas volátiles y en menor grado el molibdeno, sin embargo si deseamos emplear los polímeros en la recuperación de vanadio de



catalizadores, éstos están constituidos de una mezcla de vanadio, molibdeno y en algunos caso tungsteno.

Se hicieron los experimentos de adsorción y desorción con el polímero 1 reciclado empleando estos metales, poniendo en cada caso, V, V – Cu, V – Fe y V – Mo. La concentración de los metales fue de  $1 \times 10^{-5}$  M. Los resultados se condensan en la tabla 10, en la cual podemos observar que se presenta cierta competencia entre los metales especialmente por parte del molibdeno. Sin embargo parece ser que en el momento del despojo, el molibdeno presenta un efecto sinérgico.

Con estos resultados, es factible el desarrollo de un método para la separación de estos cuatro metales empleando los polisiloxanos. Sin embargo es necesario estudiar las condiciones para tener un despojo selectivo.

Tabla 10. Capacidad y recuperación metales empleando polisiloxanos que contienen LIX® 84-I como agente extractante.

Serie	Capacidad		% despojo	
	mgV/g pol	mg M/gpol	vanadio	Metal
V	2,071	-----	82,41	-----
V-Fe	1,960	0,2861	90,55	0
V-Cu	1,848	0,0283	88,08	6,81
V-Mo	1,496	2,5050	92,38	1

M representa los metales Fe, Cu o Mo según el caso.



## 7. APÉNDICES

### 7.1. Apéndice A: Sol-gel

El objetivo de la tecnología sol-gel es emplear procesos químicos de baja temperatura para la producción de compuestos y películas en los que se controle la forma, superficie y composición que, para ser empleados, no requieran o se minimicen procesos posteriores [49].

La técnica de sol-gel implica la formación de un sol<sup>1</sup> de los reactivos (óxidos o hidróxidos) seguido de la formación de un gel<sup>2</sup>, formado en un proceso de copolimerización de los iones silicato o aluminato [50]. El control de diversas etapas del proceso brinda grandes ventajas; principalmente el grado de pureza y homogeneidad de los productos.

El proceso sol-gel se compone de 4 pasos principales [49]:

1. Mezclado: en este paso se promueve la formación de un sol al mezclar mecánicamente partículas o alcóxidos precursores en agua para iniciar con la hidrólisis y polimerización.
2. Formación del gel: en este paso, las partículas coloidales se entrecruzan formando una red tridimensional. Las características de la red dependen del tamaño de la partícula y entrecruzamiento previo a la formación del gel.
3. Envejecimiento: en este paso, existe un cambio continuo de la estructura y propiedades del gel. El proceso de reducción de tamaño del gel y la expulsión del disolvente es conocido como sinéresis.
4. Secado: remoción total del disolvente.

El proceso sol-gel es ampliamente empleado en la fabricación de cerámicos multicomponentes en forma de grageas, fibras, películas finas y superficies abrasivas [51].

<sup>1</sup> Un sol es una dispersión discreta o suspensión de partículas coloidales (10-1000 Å).

<sup>2</sup> Sólido coloidal amorfo que contiene un fluido dispersado en una red tridimensional.



## **Estudio de la inmovilización de agentes extractantes para la separación de vanadio**

Este proceso facilita la incorporación de especies orgánicas, inorgánicas y biológicas dentro de la matriz del gel y da origen a nuevos materiales híbridos que abren nuevas posibilidades para su aplicación en óptica no lineal, conversión de energía solar y biotecnología, entre otras [52].



## 7.2. Apéndice B: Espectroscopía de Absorción Atómica

La espectroscopía atómica ha desarrollado 3 técnicas para su uso analítico: emisión atómica, absorción atómica y fluorescencia atómica. Para entender las técnicas, es necesario entender los procesos atómicos involucrados.

El átomo está formado por un núcleo, formado de protones y neutrones, rodeado por electrones. Cada átomo, dependiendo del elemento que se trate, tiene un número definido de electrones; los electrones ocupan orbitales de forma ordenada y determinada. La configuración de más baja energía en la que se acomodan los electrones es denominada “estado basal”. Si el átomo recibe la cantidad exacta de energía, un electrón de la capa externa puede absorber esta energía y como consecuencia ser promovido a otra configuración electrónica menos estable denominada “estado excitado”. Posteriormente, el electrón regresa a su estado basal emitiendo radiación cuya energía es equivalente a la absorbida inicialmente. En la figura 26 se ejemplifican los procesos de absorción y emisión.

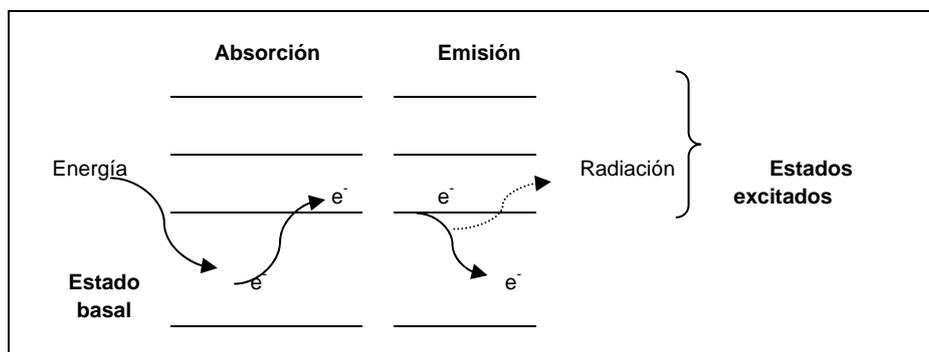


Figura 1. Proceso de absorción y emisión atómica

La energía emitida está relacionada directamente con la transición electrónica que ocurre. Cada elemento tiene una configuración electrónica única, así que, la energía emitida y/o absorbida es característica de cada elemento [53].

La espectroscopía de Absorción Atómica es una técnica basada en la absorción de radiación de átomos libres, en su estado basal. Al irradiar estos átomos con alguna radiación, cuya energía corresponda a la de una transición electrónica, el número de átomos en estado basal descenderá. La absorción de energía depende de la concentración de átomos en estado basal presentes.



Por esta razón puede hacerse un análisis cuantitativo al relacionar la cantidad de radiación absorbida con la concentración del analito [54].

El factor de transmisión "T" es la relación entre la intensidad transmitida, I, y la intensidad incidente, I<sub>0</sub>.

$$T = \frac{I}{I_0}$$

La absorbencia está definida como:

$$A = -\log T = \log \frac{I_0}{I}$$

La ley de Beer-Lambert relaciona la absorbencia con la longitud,  $l$ , de la trayectoria recorrida en un medio, la concentración del analito, C, y una constante de proporcionalidad  $a$ , esta constante es característica de cada analito [54].

$$A = lCa$$

Empleando el logaritmo del factor de transmisión es posible obtener una relación lineal con la concentración del analito, la cual se mantiene constante durante un intervalo de concentraciones.

Los equipos de absorción atómica están constituidos principalmente por una fuente primaria de radiación, sistema de atomización e introducción de muestra y un detector. En la figura 27 se muestra el proceso de absorción atómica en flama.

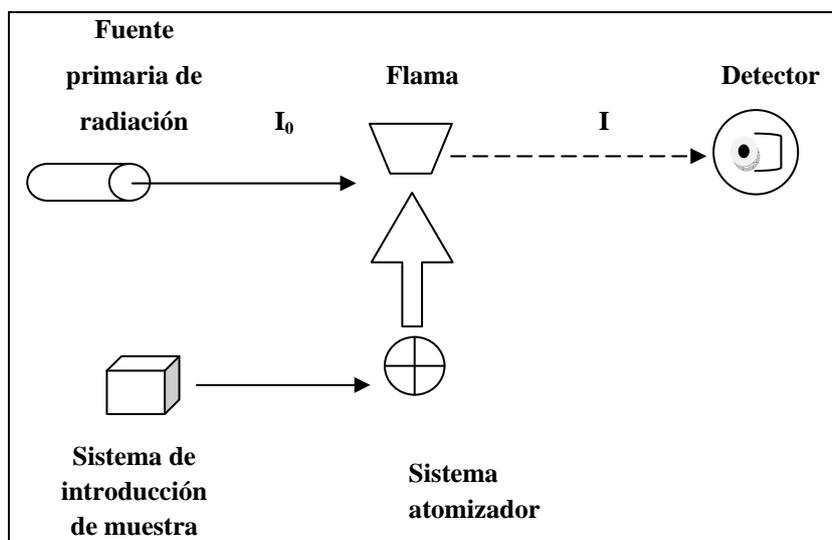


Figura 2. Proceso y componentes básicos de un espectrofotómetro de AA de flama.



### 7.2.2. Importancia de la flama

Para que la absorción atómica se lleve a cabo, es necesaria la formación de átomos libres. Este proceso se lleva a cabo en la flama. En el proceso se han identificado 7 pasos:

- 1) Nebulización: parte de la disolución, la cual se transforma en un espray. Se lleva a cabo en el sistema atomizador.
- 2) Desolvatación: se eliminan las moléculas de agua formando un sólido.
- 3) Licuefacción: el sólido es fundido.
- 4) Vaporización: el líquido pasa a fase gaseosa.
- 5) Atomización: existe una ruptura homolítica de la molécula.
- 6) Excitación: el átomo gana energía
- 7) Ionización: el átomo pierde electrones.

De los procesos descritos anteriormente, la licuefacción, la vaporización y la atomización, son quienes requieren mayor energía. La atomización es el proceso más importante debido a que nos genera los átomos que presentan el fenómeno de absorción.

En la absorción atómica, las flamas frías son susceptibles a mayores interferencias debido a que no tienen la energía suficiente para la atomización; reduciendo de esta manera la sensibilidad del método.

Actualmente se emplean dos tipos de flama; la flama de aire-acetileno y la flama de  $N_2O$ -acetileno. De entre estas, la flama de  $N_2O$ -acetileno es la flama más caliente; su temperatura oscila entre los 2600 -2800 °C. Esta flama se emplea para la cuantificación de elementos refractarios, como es el caso del analito de estudio.



## REFERENCIAS:

- [1] Greenwood, N. N., Earnshaw A.; Chemistry of elements; Butterworth-Heinemann; Gran Bretaña; 1998
- [2] Li Zeng, Chu Yong Cheng, A literature review of the recovery of molybdenum and vanadium from spent hydrodesulphurisation catalysts. Part II: Separation and purification, *Hydrometallurgy* 98 (2009) 10–20
- [3] The Merck Index; 14<sup>a</sup> edición; USA; 2006; p1705.
- [4] Sax, Irving N.; Dangerous Properties of Industrial Materials; Van Nostrand Reinhold Company Inc.; USA; 1984; p 2717
- [5] Tietz, T. E.; Wilson, J. W.; Behavior Of Metals; Behavior and Properties of Refractory Metals; Stanford University Press; ,SA; 1965; p. 331
- [6] A.C. Fabio. Bernhard Welz, Amorima, Costa, António C.S., Lepric, Fabio G., Goreti. R. Vale, Maria, Ferreira, Sergio L.C, Determination of vanadium in petroleum and petroleum products using atomic spectrometric techniques, *Talanta* 72 (2007) 349–359
- [7] Asphalt (Bitumen), Concise International Chemical Assessment, Document; OMS; Genova, 2004
- [8] Processing of vanadium: a review, *Minerals Engineering* 16 (2003) 793–805
- [9] Rehder, Dieter; Bioinorganic Vanadium Chemistry; John Wiley & Sons; Alemania; 2008
- [10] Costa López, J.; Costa, J.; Cervera March, S.; Cunill García F.; Esplugas Vidal, S.; Mans Teixido, C.; Mata Álvarez, J.; Curso de ingeniería química: introducción a los procesos, las operaciones unitarias y los fenómenos de transporte en la ingeniería química; Ed. Reverté; España; 2002; p 49.
- [11] Cañizares Macias, Ma. Del Pilar; Duarte Lisci, Georgina A.; Fundamentos De Química Analítica; UNAM; México; 2007; pp. 285-286.
- [12] Valcarcel Cases, M.; Gomez Valcarcel M.; Gómez Hens A.; Técnicas analíticas de separación; Ed. Reverté; España; 1988; pp. 173-175.
- [13] Christian, Gari D.; Química Analítica; Mc Graw Hill; México; 2009; pp. 544-546.
- [14] Sekyue, Tatsuya; Hasegawa, Yuko; Solvent Extraction Chemistry fundamental and applications; Marcel Dekker, inc.; USA; 1977, pp. 3- 7
- [15] Ritcey, G. M.; Ashbrook, A. W.; Solvent Extraction, principles and applications to process metallurgy; tomo II; Elsevier; Holanda; 1979; pp. 524- 531
- [16] Li Zeng, Chu Yong Cheng, A literature review of the recovery of molybdenum and vanadium from spent hydrodesulphurisation catalysts, Part I: Metallurgical processes, *Hydrometallurgy* 98 (2009) 1–9
- [17] Vanadium recovery from oil fly ash by leaching, precipitation and solvent extraction processes, R. Navarro a, J. Guzman a,1, I. Saucedo a, J. Revilla b, E. Guibal, *Waste Management* 27 (2007) 425–438
- [18] Pingwei Zhang, Katsutoshi Inoue, Kazuharu Yoshizuka, Hiromi Tsuyama, Extraction and selective stripping of molybdenum(VI) and vanadium(IV) from sulphuric acid solution containing aluminum(III), cobalt(II), nickel(II) and iron(III) by LIX 63 in Exxsol D80, *Hydrometallurgy* 41 (1996) 45-53
- [19] Lozano, L.J., Godínez C., Comparative study of solvent extraction of vanadium from sulphate solutions by primene 81R and alamine 336, *Minerals Engineering* 16 (2003) 291–294
- [20] Cosar T., Zidayadanogullari R., Separation of Molybdenum, Vanadium and Nickel by Liquid-Liquid Extraction, *Turk J Chem.* 22 (1998), 379-386.



- [21] Nekovář, P., Schrötterová D, Extraction of V(V), Mo(VI) and W(VI) polynuclear species by primene JMT, , Chemical Engineering Journal 79 (2000) 229–233
- [22] Sato Taichi, Ikoma Shuji, Nakamura Takato, Solvent Extraction of Vanadium(IV) from Hydrochloridic acid solutions by neutral organophosphorus compounds, *Hydrometallurgy*, 6 (1980) 13–23
- [23] He, Dongsheng, Feng Qiming, Zhang Guofan, An environmentally-friendly technology of vanadium extraction from stone coal Yiping Lu, Leming Ou, *Minerals Engineering* 20 (2007) 1184–1186
- [24] Treybal, Robert; Extracción en fase líquida; Unión tipográfica Editorial Hispano Americana; México; 1968; p. 681.
- [25] Hidalgo Muñoz, Manuela; Especiación de metales preciosos en sistemas líquido-líquido y su aplicación en procesos de separación mediante membranas líquidas soportadas; Tesis Doctoral; UAB; España; 1991
- [26] Macanás de Benito, Jorge; Desarrollo de nuevas membranas compuestas para la separación de iones metálicos y aplicaciones electroquímicas; Tesis Doctoral; UAB; España; 2006.
- [27] Rodríguez de San Miguel Guerrero, Eduardo; Extracción de cationes metálicos de medios concentrados en ácido con membranas líquidas soportadas; tesis doctoral; UNAM; 1998.
- [28] P. Dzygiel, P. Wiczorek, L. Mathiasson, J.A. Jönson, Enrichment of Amino Acids by Supported Liquid Membrane Extraction Using Aliquat 336 as a Carrier, *ANALYTICAL LETTERS*, 31(7), 1261-1274 (1998)
- [29] A. Figoli, W.F.C. Sager, M.H.V. Mulder, Facilitated oxygen transport in liquid membranes: review and new concepts, *Journal of Membrane Science* 181 (2001) 97–110
- [30] Wladyslaw Walkowiak, Cezary A. Kozłowski, Macrocycle carriers for separation of metal ions in liquid membrane processes - a review, *Desalination* 240 (2009) 186 – 197
- [31] S.A. Ansari, P.K. Mohapatra, D.R. Raut, M. Kumar, B. Rajeswari, V.K. Manchanda, Performance of some extractants used for 'actinide partitioning' in a comparative hollow fibre supported liquid membrane transport study using simulated high level nuclear waste, *Journal of Membrane Science* 337 (2009) 304–309
- [32] Patthaveekongka Weerawat, Vijitchalermpong Nattaphol and Pancharoen Ura, Selective Recovery of Palladium from Used Aqua Regia by Hollow Fiber Supported with Liquid Membrana, *Korean J. Chem. Eng.*, 20(6), 1092-1096 (2003)
- [33] A. Ramanujam, P. V. Achuthan, P. S. Dhami, R. Kannan, V. Gopalakrishnan, V. P. Kansra, R. H. Iyer, K. Balu, Separation of carrier-free  $^{90}\text{Y}$  from high level waste by supported liquid membrane using KSM-17, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Vol. 247, No. 1 (2001) 185.191
- [34] L. Chimuka, M. M Nindi and J. A. Jönsson, Supported Liquid Membrane Enrichment Studies of Natural Water Samples Applied to Liquid Chromatographic Determination of Triazine Herbicides, *J. Environ. Anal. Chem.* 1997. Vol. 68(4). pp. 429-445
- [35] Nghiem, Long D. Mornane Patrick. Potter, Ian D. Perera, Jilka M. Cattrall, Robert W. Kolev, Spas D. Extraction and transport of metal ions and small organic compounds using polymer inclusion membranes (PIMs). *Journal of Membrane Science* 281 (2006) 7–41.
- [36] Clarson, Stephen J.; Semlyen, J. Anthony; Siloxane Polymers; Ellis Horwood and Prentice Hall; USA, 1993; pp. 1-2.
- [37] Brooks, Michael A.; Silicon in Organic, Organometallic, and Polymer Chemistry; John Wiley & Sons; 1999; pp. 9, 258
- [38] Brinker, Jeffrey; Scherer, George w.; Sol-gel Science; Academic Press Inc.; USA; 1990



- [39] Kirk-Othomer encyclopedia of chemical technology; 5<sup>th</sup> Edition; John Wiley & Sons; USA; pp. 547-548
- [40] Büchner, W.; Shliebs, R.; Winter, G.; Büchel, K. H.; Industrial Inorganic Chemistry; VCH; Alemania; 1989; p 289.
- [41] Arámbula Villazana, Vianey; Recuperación de oro empleando un polisiloxano obtenido mediante sol-gel conteniendo extractantes selectivos; Tesis De Maestría; 2006; Facultad De Química UNAM
- [42] Mendoza Reyes León G.; Recuperación selectiva de titanio por extracción en fase sólida con un sorbente conteniendo ácido di-(2-etilhexil) fosfórico (D2EHPA) Como extractante; tesis de licenciatura; 2007; Facultad De Química UNAM
- [43] Veliz Fuentes, Felix Ricardo; Síntesis y caracterización de un silsesquioxano dopado con ácido bis(2-etilhexil)fosfórico (D2EHPA) para la recuperación de cadmio de medios de nitrato; Tesis de Maestría; 2005; Facultad de Química, UNAM
- [44] Sánchez Castellanos, Mariano; Separación de Pb(II) y Cd(II) utilizando D2EHPA y un silsesquioxano como material adsorbente, Tesis de Licenciatura; 2003; Facultad de Química, UNAM
- [45] Bal Y., Bal K-E., Cote G., Lallam A., Characterization of the solid third phases that precipitate from the organic solutions of Aliquat<sup>®</sup> 336 after extraction of molybdenum(VI) and vanadium(V), Hydrometallurgy 75 (2004) 123–134
- [46] Ballinas Casarrubias, Ma. De Lourdes; Contribución al estudio de la permeación de In (III) en membranas líquidas soportadas utilizando D2EHPA como acarreador químico; Tesis de Maestría; 1998; Facultad de Química, UNAM.
- [47] Xun Fu, Zhengshui Hu, Yide Liu, Golding J. A., Extraction of sodium in bis(2-4-4-trimethylpentyl) phosphinic acid CYANEX 272: Basic constants and extraction equilibria, Solvent Extr. Ion Exch., 8(4&5) (1990): 573-595
- [48] Brinker, Jeffrey C.; Scherer, George W.; Sol-Gel Science; Academic Press Inc.; USA, 1990; pp. 134 – 136.
- [49] Kirk-Othomer Encyclopedia of Chemical Technology; 5<sup>th</sup> Edition; Vol. 23; John Wiley & Sons; USA; 2007; pp. 53-57.
- [50] Rao, C. N. R.; Gopalakrishnan, J.; New Directions in Solid State Chemistry; Cambridge University Press; Gran Bretaña; 1997; p127.
- [51] West, Anthony R.; Solid state Chemistry and its Applications; John Wiley & Sons; Gran Bretaña; 1984; pp. 18-19.
- [52] Bruce, Duncan W.; O'Hare, Dermont; Inorganic Materials; John Wiley & Sons; Gran Bretaña; 1992; pp. 524- 525.
- [53] Beaty, Richard D.; Kerber, Jack D.; Concepts, Instrumentation and Techniques in Atomic Absorption Spectrophotometry; Perkin Elmer Corporation; USA; 1993
- [54] Kellner, R.; Mermet, J. M.; Otto, M.; Valcárcel, M.; Widmer, H. M.; Analytical Chemistry: A Modern Approach to Analytical Science; Wiley-VCH; Alemania; 2004; pp. 654-657.