



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
**FACULTAD DE QUÍMICA**

**DISOLVENTES EUTÉCTICOS A BASE DE TRIOCTILAMINA PARA  
EXTRACCIÓN DE METALES**

**TESIS**  
**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE**  
**INGENIERA QUÍMICA**

**PRESENTA**  
**ROCÍO AGUIRRE DOMÍNGUEZ**

**DIRECTOR DE TESIS**  
**DR. CAMIEL HERMAN CORNELIS JANSSEN**



**CIUDAD UNIVERSITARIA, CDMX.**

**2020**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

**JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:** Dr. JOSÉ AGUSTÍN GARCÍA REYNOSO  
**VOCAL:** Dra. CARMINA MONTIEL PACHECO  
**SECRETARIO:** Dr. CAMIEL HERMAN CORNELIS JANSSEN  
**1er. SUPLENTE:** M. en I. ALMA DELIA ROJAS RODRIGUEZ  
**2° SUPLENTE:** Dr. ALBERTO ROSAS ABURTO

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

**LABORATORIO 213, EDIFICIO E, FACULTAD DE QUIMICA, UNAM.**

**ASESOR DEL TEMA:**

**DR. CAMIEL HERMAN CORNELIS JANSSEN**

**SUSTENTANTE:**

**ROCÍO AGUIRRE DOMÍNGUEZ**

## **AGRADECIMIENTOS**

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

A mi asesor el Dr. Camiel H.C. Janssen por su asesoría y apoyo durante este trabajo de tesis

A los miembros del H. Jurado el Dr. José Agustín García Reynoso y a la Dra. Carmina Montiel Pacheco por sus comentarios y observaciones en la revisión de este trabajo.

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

A la Dra. Olivia Zamora Martínez del Laboratorio de Cromatografía de Líquidos del Instituto de Geología y del Laboratorio Nacional de Geoquímica y Mineralogía de la UNAM por el análisis de las muestras selectas mediante cromatografía de iones.

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

Al programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT IA103619) de la Dirección General de Asuntos del Personal Académico por el apoyo financiero para la realización de este trabajo de tesis.

## CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. Industria minera en México.....	1
1.2. Técnicas metalúrgicas.....	3
1.2.1. Pirometalurgia.....	4
1.2.2. Hidrometalurgia.....	6
1.2.3. Electrometalurgia.....	12
2. ANTECEDENTES.....	14
2.1. Líquidos iónicos.....	14
2.1.1. Propiedades de los líquidos iónicos.....	15
2.2. Líquidos iónicos práticos.....	16
2.3. Disolventes eutécticos.....	19
2.4. Efecto Hofmeister.....	24
2.5. Mecanismos de extracción de líquidos iónicos.....	25
2.5.1. Extracción neutral.....	25
2.5.2. Intercambio iónico.....	26
3. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS.....	28
3.1. Hipótesis.....	28
3.2. Objetivo General.....	28
3.3. Objetivo Particular.....	28
4. METODOLOGÍA.....	30
4.1. Reactivos.....	30
4.2. Equipos.....	30
4.3. Síntesis del Líquido Iónico.....	30
4.4. Síntesis de disolventes eutécticos.....	30
4.5. Extracciones de cobre.....	31
4.6. Extracción de cobre con co-extractante.....	31
4.7. Técnicas de análisis.....	32
5. RESULTADOS Y DISCUSION.....	34
5.1. Extracciones con nitrato de cobre a distintas concentraciones.....	34
5.2. Extracciones con sulfato de cobre a distintas concentraciones.....	38
5.3. Comparación de extracción de cobre al utilizar diferentes aniones a diferentes concentraciones.....	43

5.4	Comparación de extracción de iones nitrato y sulfato a diferentes concentraciones.....	48
5.5	Extracciones de cobre con co-extractante .....	53
5.6	Extracciones de los aniones de las extracciones con co-extractante .....	56
6	CONCLUSIONES.....	60
7	BIBLIOGRAFIA.....	62

## ÍNDICE DE TABLAS Y FIGURAS

### TABLAS

Tabla 1: Posición mundial de México como productor de diferentes minerales, metales y no metales. Fuente SGM. ....	1
Tabla 2: Principales productos de la minería mexicana en 2017. Fuente SE e INEGI. ....	3
Tabla 3: Ejemplos de distintos tipos de disolventes eutécticos .....	22

### FIGURAS

Figura 1: Distribución geográfica de los metales y otros elementos que se encuentran en México. Fuente: Servicio Geológico Mexicano. SE. ....	2
Figura 2: Proceso de lixiviación situ o lixiviado en terrenos. ....	7
Figura 3: Proceso de lixiviación en montón o pilas. ....	8
Figura 4: Proceso de lixiviación en cubas o tanques. ....	8
Figura 5: Ejemplos de cationes y aniones usados en líquidos iónicos. R <sub>n</sub> son cadenas orgánicas lineales. ....	14
Figura 6: Síntesis de benzoato de trihexilamina. ....	16
Figura 7: Ejemplos de PILs. a) tiocianato de etilamonio, b) nitrato de propilamonio, c) sebasato de tetrabutiltetradecilfosfonio, d) gluconato de tributiltetradecilfosfonio y e) octanoato de trihexilamina .....	17
Figura 8: Ejemplo de agentes coordinantes: a) 1,4,7,10,13,16-hexaoxaciclooctadecano, también conocido como 18-corona-6, el cual coordina a un ion de potasio y b) 1,4,7,10-tetraoxaciclododecano (12-corona-4) que coordina un ion de litio con dos compuestos dentados de 1,4,7,10-tetraoxaciclododecano. ....	18
Figura 9: Ejemplos de compuestos utilizados en disolventes eutécticos. Del lado derecho se encuentran, compuestos donadores de puente de hidrogeno y del lado izquierdo compuestos aceptores de puente de hidrogeno. ....	20
Figura 10: Interacciones dadas entre donadores (DH) y aceptores de hidrógeno (AH) en disolventes eutécticos con base de amonio cuaternario. ....	21
Figura 11: Serie de Hofmeister de aniones y cationes ordenados a partir de su carácter cosmotropico. <sup>6667</sup> .....	24
Figura 12: Ejemplo de mecanismo de extracción neutra entre fase acuosa y líquido iónico. ....	26
Figura 13: Ejemplo de intercambio iónico entre la fase del líquido iónico y la fase acuosa. ....	27

## RESUMEN

Los líquidos iónicos (LIs) son un nuevo grupo de disolventes, compuestos únicamente de iones. A su vez los disolventes eutécticos (DES) son familia de los LIs los cuales pueden ser parcialmente iónicos. Estos tienen el potencial para reemplazar disolventes clásicos en el proceso de extracción de metales desde las fases acuosas.

En este trabajo se realizó la síntesis de disolventes eutécticos y un líquido iónico con base de trioctilamina y ácido oleico en tres diferentes relaciones molares (1:1, 1:3, 3:1) para su uso en la extracción de cobre desde fase acuosas.

Se utilizaron dos sales de cobre ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  y  $\text{CuSO}_4$ ) en diferentes concentraciones para las extracciones. Al utilizar la sal de nitrato de cobre se obtuvo un mejor rendimiento de extracción de cobre con porcentajes de 90% a 95%, que, con sulfato de cobre, donde el rendimiento se encuentra entre 50% y 80% debido al efecto Hofmeister. El nitrato y el sulfato se encuentran en los extremos de la serie Hofmeister, lo que explica la diferencia en los porcentajes de extracción.

El cobre y los nitratos o sulfatos pueden ser extraídos por dos diferentes mecanismos: extracción neutral y de intercambio iónico. Se realizó un estudio para conocer el mecanismo de extracción de los cationes y aniones que son transferidos al líquido iónico o a los disolventes eutécticos. El cobre en presencia del ion nitrato tiende a llevar un mecanismo de extracción neutral, y se observó que el cobre en presencia de sulfatos generalmente se lleva a cabo por el mecanismo de extracción de intercambio iónico.

Por último, debido a los bajos rendimientos que presentan las extracciones de sulfato de cobre, se realizaron nuevas extracciones adicionando nitrato de sodio como co-extractante a diferentes concentraciones. Este co-extractante  $\text{NaNO}_3$  fue elegido con base en el efecto Hofmeister. Cuando aumenta la concentración del co-extractante, el cobre es extraído con un mejor rendimiento al líquido iónico o en los disolventes eutécticos, independiente de la relación molar entre la trioctilamina y el ácido oleico



Mediante el uso de este co-extractante en la extracción de sulfato de cobre se pueden igualar los rendimientos, como los que se obtuvieron por el nitrato de cobre. Los resultados obtenidos de este trabajo contribuyen al conocimiento sobre la influencia del efecto Hofmeister no solamente en la eficiencia de la extracción de metales sino también en el mecanismo de extracción de metales mediante el uso de líquidos iónicos y disolventes eutécticos.

## 1. INTRODUCCIÓN

### 1.1. Industria minera en México

México es un país minero, y un gran productor de metales preciosos ubicándose entre los 13 principales productores a nivel mundial de 24 minerales.<sup>1</sup> En la tabla 1 se muestra el lugar que ocupa México en la producción de diferentes metales y minerales a nivel mundial.

La industria minera cuenta con una gran cantidad de yacimientos a lo largo de la república, entre las que destacan: Sauzal, Franzillo, Tayolita, Cananea, La caridad, Las encinas, Charcas, Peñasquito, La herradura, Las cuevas, Molango y Limón Guajes.<sup>2</sup> En la figura 1 se muestra la distribución geográfica de los metales y otros elementos que se encuentran en México.<sup>3</sup>

<b>Posición de México a nivel mundial</b>	<b>Metal, mineral o no metal</b>
1°	Plata
2°	Fluorita
3°	Wollastonita
4°	Bismuto y celestita
5°	Molibdeno, plomo y diatomita
6°	Cadmio, selenio, zinc, feldespato y yeso
7°	Oro, barita y sal
9°	Cobre
10°	Tungsteno y manganeso
12°	Caolín y grafito
13°	Fierro

Tabla 1: Posición mundial de México como productor de diferentes minerales, metales y no metales. Fuente SGM.

Los estados de mayor producción en México son: Sonora, Zacatecas, Chihuahua, Durango, Coahuila, Guerrero, San Luis Potosí, Baja California Sur, Colima, Estado de México y Oaxaca. Estos estados producen mayormente plata, oro, cobre, zinc, hierro, plomo, yeso, fluorita y otros minerales.<sup>4</sup>



Figura 1: Distribución geográfica de los metales y otros elementos que se encuentran en México. Fuente: Servicio Geológico Mexicano. SE.

Los metales más extraídos en México son: oro, plata, cobre y zinc; representando la mayor parte de los productos de la minería mexicana en el 2017. También se extrajeron una gran variedad de minerales como el bismuto, fluorita, celestita, wollastonita, cadmio, molibdeno, plomo, zinc, diatomita, sal, barita, grafito, yeso, oro y cobre.<sup>4</sup> En la tabla 2 se muestran los porcentajes de obtención de diversos productos de la minería mexicana.

Principales productos de la minería mexicana en el 2017	
Minerales	%Obtención
Oro	16.9
Basalto	15.0
Cobre	14.5
Plata	14.4
Agregados de petróleo	10.5
Zinc	5.7
Arena	3.8

Tabla 2: Principales productos de la minería mexicana en 2017. Fuente SE e INEGI.

En los últimos años se ha presentado un aumento en la extracción de metales con respecto al 2016. Sin embargo, ha disminuido la producción de algunos metales, como el oro, plata y cobre,<sup>4</sup> los cuales tienen un gran valor económico para el país. Debido a la importancia de la industria minera para la República, se requiere el desarrollo de nuevas técnicas innovadoras que ayuden a la extracción de estos metales.

En la actualidad; en México y en el mundo, la extracción de metales se lleva a cabo mediante distintas técnicas, las cuales se describen a continuación.

### 1.2 Técnicas metalúrgicas

En la metalurgia se le conoce como *mena* a un mineral al que se le puede extraer un elemento químico de valor y se conoce como *ganga* al conjunto del mineral restante que no tiene gran valor.

Las menas más comunes son óxidos, sulfuros y silicatos, que son la manera más común en la que se encuentran algunos metales. Para la separación de las menas se necesitan de operaciones físicas que tienen como objetivo, la separación del metal y los compuestos de poco valor y obtener un concentrado de compuestos con alta recuperación en forma rentable.

Algunas de las principales operaciones físicas más importantes con las cuales se cuenta en las plantas son: trituración, clasificación por cribado, molienda, clasificación por ciclones, concentración por flotación, gravimétrica y magnética, espesamiento y filtración.

Las técnicas de extracción más usadas pueden ser clasificadas en 3 grandes ramas:

- Pirometalurgia
- Hidrometalurgia
- Electrometalurgia

La primera rama se encarga de la recuperación de metales a partir de técnicas con el uso de calor, la segunda rama requiere de soluciones acuosas y orgánicas para la extracción de metales, y en la última se necesita el uso de la energía eléctrica para llevar a cabo la extracción.

### 1.2.1 Pirometalurgia

Para llevar a cabo la pirometalurgia es necesario emplear técnicas como: calcinación, tostado, secado y la fusión. Todas estas técnicas se pueden diferenciar según la cantidad de energía requerida para la separación del metal y la ganga, las cuales no necesariamente son parte de un mismo proceso ya que cada uno se especializa en una tarea en específico.

#### **Secado**

El secado es una operación importante en el que se elimina principalmente el exceso de agua en un material, la cual se elimina en una mezcla de aire-agua. El secado se puede realizar con aire caliente o con aire a temperatura ambiente.<sup>5</sup> Este proceso es variable y depende de la velocidad, la temperatura del aire, así como la humedad del material, debido a que con la suma de estos factores se logra tener un buen rendimiento de eliminación de agua, la cual ser parcial o total.

Esta operación tiene como inconvenientes, que el proceso de secado representa un alto costo energético como de tiempo requerido para el secado del material.<sup>6</sup>

## **Calcinación**

La calcinación es una técnica que tiene como objetivo la eliminación de agua y dióxido de carbono, así como generar mayor permeabilidad en las menas densas y hacer magnético al material para su tratamiento en un separador magnético.

Para hacer el material magnético se calcinan las menas sin presencia de aire. Particularmente para las hematitas es necesaria la ausencia de aire y una elevada temperatura, sin llegar a la fusión del material.

Las menas que se calcinan normalmente son carbonatos, los cuales al calcinarse son transformados en óxidos, liberando dióxido de carbono y monóxido de carbono. Asimismo, se calcinan hematitas rojas, las cuales solo se calcinan cuando se desea reducir a óxido férrico para que sea magnético.

Algunas de las principales ventajas de esta técnica es que no produce residuos tóxicos y es un procedimiento rápido. Sin embargo, el proceso requiere mucha energía para llevarse a cabo, además de que se necesita tener cuidado con el tiempo y la temperatura de calcinación para no modificar estructuralmente el compuesto que se calcina.<sup>7</sup>

## **Tostación**

La tostación consiste en el calentamiento de una mena o un concentrado en estado sólido a elevada temperatura, hasta llegar a la fusión incipiente. Comúnmente se ocupa el oxígeno del aire para producir un cambio químico, como la oxidación y la eliminación de sustancias por volatilización

Este proceso tiene como objetivo liberar el metal que se encuentra en minerales sulfurosos y telurosos, para extraer más fácilmente el metal durante la lixiviación. El proceso consiste en la oxidación de sulfuros a óxidos o sulfatos, o la reducción de los silicatos y óxidos a un estado metálico crudo, teniendo como propósito hacer que los compuestos sean más solubles para la lixiviación.<sup>8</sup>

Entre las desventajas de la tostación se encuentra la generación de gases con gran contenido de azufre, mercurio, arsénico y antimonio, los cuales contaminan el medio

ambiente. También es un proceso sensible a la presencia de antimonio y plomo en el concentrado que se tostará, debido a que estos compuestos reducen la permeabilidad de la calcita.<sup>9</sup>

### 1.2.2 Hidrometalurgia

La hidrometalurgia es una de las técnicas más usadas para la extracción de metales oxidados como cobre, zinc, oro, plata, etc. Algunos de los métodos más usados para estos compuestos es la lixiviación, la extracción por solventes <sup>10</sup> y la flotación.

#### **Lixiviación**

La lixiviación es una técnica muy usada en la industria minera debido a que es uno de los primeros métodos de tratamiento.<sup>11</sup> Este proceso consta de tres factores importantes: poner la mena en contacto con el agente lixivante para permitir la disolución del metal, separar la solución del residuo sólido y precipitar el metal de la solución.

Algunos de los agentes lixiviantes más utilizados son: el agua, disoluciones salinas (sulfato férrico, carbonato de sodio, cloruro de sodio, sulfato de sodio, etc.), agua de cloro, ácidos y bases fuertes. Para la elección del lixivante se tiene que tomar en cuenta el tipo de mena a tratar, las posibilidades de regeneración, precio y corrosión del agente lixivante. Así como las condiciones de operación, el tiempo de contacto, la concentración, el pH y la temperatura.

Existen 3 tipos de lixiviación: la lixiviación en terrenos, también llamada lixiviación in situ, lixiviación en pilas y lixiviación en cuba.

#### *Lixiviación in situ:*

La lixiviación in situ o también llamada lixiviación en terrenos se lleva a cabo en pozos naturales o artificiales, en donde la mena es puesta en contacto con el agente lixivante. Como se muestra en la figura 2, el agente lixivante se pone en contacto con la mena a través de tubos que lo distribuyen, y por otro tubo sale el lixiviado.

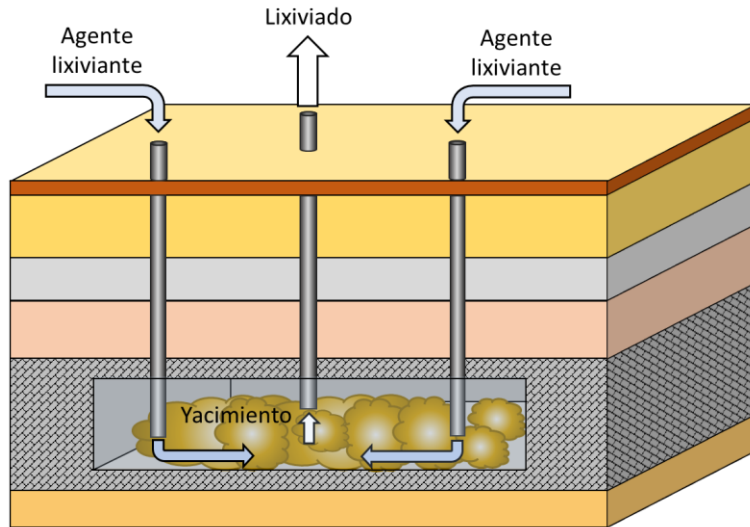


Figura 2: Proceso de lixiviación situ o lixiviado en terrenos.

En esta técnica se utilizan menas sulfuradas para la formación de sulfatos solubles, también deben ser porosas para que exista mayor área de contacto entre el lixivante y la mena, de tal modo que este pueda moverse dentro. En el caso en que la mena no sea porosa, tiene que ser triturada para aumentar el área de contacto.

Este proceso es un método económico, lento y no hay forma de regular la operación. Generalmente se usa para obtener metales de menas poco aprovechable, también conocidas como de baja ley.

#### *Lixiviación en montón o pilas*

La lixiviación en pilas se utiliza generalmente en piritas ferruginosas que contienen cobre en forma de sulfuro cuproso. El proceso se lleva a cabo en un área inclinada, la cual se allana y se recubre con asfalto. Sobre esta capa la mena de baja ley se amontona hasta una altura de aproximadamente 8 m según el tonelaje a procesar.

En la parte alta de la pila se hacen surcos o canales para que se mueva el agente lixivante que comúnmente es agua o ácido sulfúrico y por la parte inferior se recoge la solución lixiviada, tal como se muestra en la figura 3. En este tipo de lixiviación se usan menas de baja ley que contienen cobre y zinc en forma de sulfuros para ser convertidos en sulfatos. También puede ser utilizado en óxidos de uranio para solubilizarlos con ácido sulfúrico.



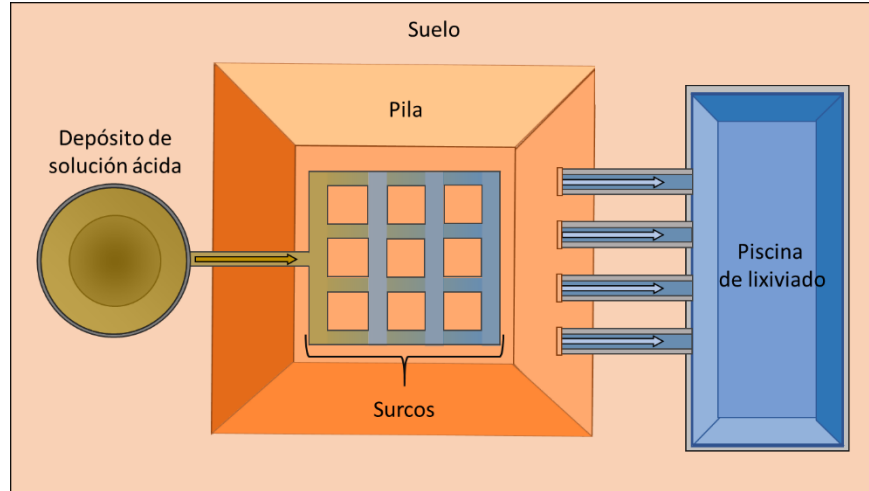


Figura 3: Proceso de lixiviación en montón o pilas.

#### Lixiviación en cubas o tanques

En la lixiviación en cubas o tanques, la mena es colocada en un tanque con un fondo que sirve como medio filtrante. Estos tanques suelen ser de una capacidad de 5000 toneladas, en donde la mena es colocada en una serie de tanques, distribuida de tal forma que en el primer tanque se encuentre la mayor cantidad de mena y en el último una menor cantidad para hacer pasar el agente lixivante por el primer tanque hasta llegar al último con una solución saturada del metal, como se puede observar en la figura 4.

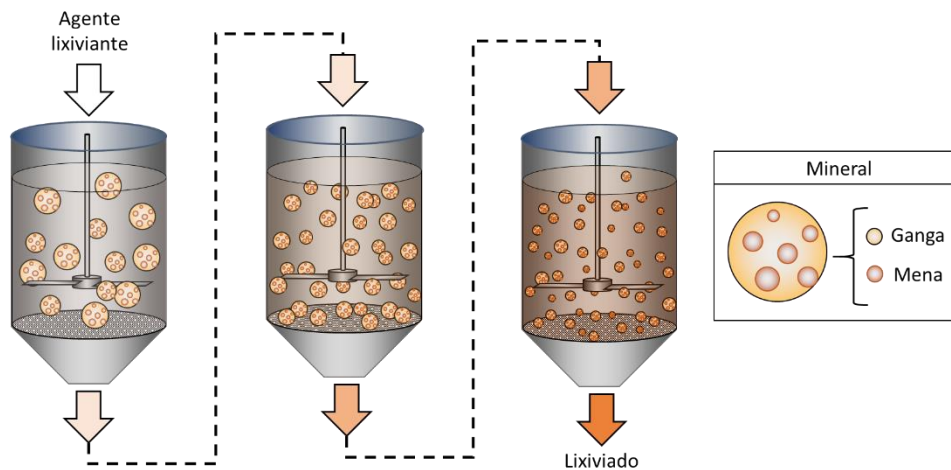


Figura 4: Proceso de lixiviación en cubas o tanques.

En este proceso se utilizan menas oxidadas o sulfuradas que hayan sido previamente tostadas, a estas se les añade como agente lixivante ácido sulfúrico. También puede ser utilizado en menas carbonatadas que contengan cobre, a las que se les añade amoníaco como disolvente.

El procedimiento es adecuado para menas que sean porosas y arenosas, que no se aglomeren con facilidad para evitar que obstruyan en el filtro, por lo que el tamaño de partícula es un factor importante para llevar a cabo el proceso de manera óptima. Entre las ventajas de la lixiviación en cuba se encuentra que en este proceso se utiliza una menor cantidad de agente lixivante y se obtiene una solución concentrada del metal.

### **Extracción por solventes**

La extracción por solventes es comúnmente utilizada en la metalurgia para la separación de concentrados provenientes de una lixiviación. En esta forma de extracción se necesita que el metal esté disuelto en una solución acuosa en forma de iones, para ser extraído a una solución orgánica que sea inmisible o poco soluble en la fase acuosa<sup>12</sup>.

Entre los tipos de extracción por solvente se encuentran la extracción líquido-líquido y extracción por membrana. Estas membranas pueden contener al solvente mismo. A continuación, se describen los diferentes tipos de extracción por solventes.

### **Extracción líquido- líquido**

La extracción líquido-líquido es un proceso que se utiliza en distintas industrias, entre ellas la industria minera, debido a que es un buen proceso de separación. Comúnmente este proceso requiere el uso de solventes orgánicos hidrofóbicos y una solución acuosa, los cuales son inmisible entre ellos.<sup>13</sup>

La extracción líquido-líquido convencional, es la forma más común de separación de una o varias sustancias disueltas en un disolvente o solución acuosa, esto

mediante su transferencia hacia otro disolvente inmiscible, en el cual sea más fácil su purificación.

En este proceso influyen distintas variables: el disolvente tiene que ser afín a la sustancia a extraer y el pH tiene que ser favorable para conseguir una mejor extracción de la especie neutra. También se tiene que tomar en cuenta la cantidad de extracciones que se desea realizar y la relación volumétrica entre el disolvente y la fase acuosa, para una mejor eficiencia, por lo general se utilizan cantidades pequeñas de disolvente y volúmenes de agua más grandes.<sup>14</sup>

Los solventes que se utilizan en las extracciones líquido-líquido deben tener características específicas. Entre estas se encuentran, la selectividad, no afectar el pH de la solución, ser estable en el proceso y ser inmiscible en las soluciones acuosas. Sin embargo, la mayoría de estas sustancias no cumplen con la mayoría de estos puntos.<sup>15</sup>

Una alternativa es la utilización de sales inorgánicas en solventes que son solubles en agua para evitar la mezcla de la fase orgánica con la fase acuosa. Esta técnica es usada para la separación de ésteres de ftalato que son compuestos que se encuentran en grandes cantidades en el medio ambiente. Algunos factores que afectan este tipo de extracción son: el pH, el tipo de disolvente, así como la cantidad utilizada, de igual manera se tiene que tener cuidado con el tipo y la cantidad de sal que es agregada a la fase orgánica.<sup>16</sup>

Otra forma de extracción líquido-líquido es a partir de líquidos iónicos. Esta es una nueva forma de extracción que se ha probado con algunos metales en solución acuosa como zinc, cobre, cadmio, hierro, etc. Los líquidos iónicos (LI) son sales que se encuentran en estado líquido a temperaturas por debajo de los 100°C. Estos LI son poco volátiles y poseen alta estabilidad química, lo que los hace buenos solventes para extracciones líquido-líquido. Además de que sus características pueden ser moldeadas debido a los iones que conforman el líquido iónico.<sup>17</sup>

## **Extracción por membrana**

La extracción por membrana es una técnica que se caracteriza por combinar la extracción y separación de forma simultánea sin necesidad de calentamiento. Para llevar a cabo esta técnica se ocupan solventes orgánicos volátiles<sup>18</sup>

Este tipo de extracción se pueden emplear una gran variedad de tipos de membranas, algunas de ellas son: la membrana líquida a granel, emulsionantes de membrana líquida, membrana líquida simple, entre otras. Las membranas líquidas generalmente consisten en un líquido que se encuentra en poros de soporte. Esta técnica es usada no solo en la separación de metales, también se usa para la separación de gases y compuestos orgánicos.

Algunas de las ventajas que tiene esta técnica es que la separación puede ser selectiva, según el tamaño del poro. Sin embargo, este es un proceso complicado, lo que hace difícil la separación de metales selectivamente. Generalmente se usan membranas de tipo (RO) osmosis inversa para la remoción de iones de fases acuosas.

Entre las desventajas se encuentra que es dependiente del pH de la solución, ya que si la solución se encuentra fuera del rango de pH se puede reducir la cantidad extraída.<sup>19</sup> Además, en el caso de remover iones de una fase acuosa, la presión osmótica puede ser muy alta según la concentración de los iones. Otra desventaja es que sólidos en la fase acuosa pueden bloquear la membrana evitando el paso del agua.

## **Flotación**

La flotación es una técnica en la que se realiza una separación mediante la gravedad. En esta técnica se pueden utilizar aglomerantes, tensoactivos y agentes espumantes que ayuden a la recolección del metal.

El proceso consiste en la creación de burbujas que eleven a las partículas metálicas hacia la superficie mediante un agitador, para posteriormente ser removidas.<sup>20</sup> En esta técnica se controla el tamaño de burbuja para la aglomeración y una buena separación de la mena.<sup>21</sup> Para una buena separación del metal se tiene que tener

en cuenta la hidrofobicidad y las propiedades aerofilicas del mineral, lo que permite que estas sean adheridas a las burbujas de aire para elevarse a la superficie.<sup>22</sup>

Existen tres tipos de flotación más comunes; la flotación de iones, la flotación sortiva y biosortiva, así como la flotación híbrida.

En la flotación de iones, el ion metálico es aglomerado con tensoactivos que tiene carga contraria al ion a eliminar, dejando en la superficie una espuma con el ion metálico que se desea eliminar.<sup>23</sup>

El segundo tipo de flotación es sortiva y biosortiva, en donde se usa un sorbente o biosorbente en la solución para recuperación del metal<sup>24</sup>, estos sorbentes son como el carbón activado, las zeolitas, entre otros. Los biosorbentes generalmente consisten de biomasa, como cascaras de ñame, bagazo de palma<sup>25</sup>, levadura<sup>26</sup>, entre otros.

El tercer tipo de flotación es la híbrida, en donde se combina una membrana y una celda de flotación en la que se crean microburbujas que ayudan a la eliminación de partículas sólidas que se encuentran en la celda.

Estas técnicas tienen la desventaja de que su proceso es lento. Además, requieren una molienda fina para un mejor rendimiento, debido a que, si las partículas son demasiado grandes, éstas no pueden elevarse hacia la superficie. También se obtienen gran cantidad de químicos residuales que no son fáciles de tratar.

Entre las ventajas de estas técnicas se encuentra que pueden procesar grandes cantidades de mena y la recuperación es selectiva con los iones de gran valor.<sup>21</sup>

### 1.2.3 Electrometalurgia

La electrometalurgia es un proceso en el que se utiliza energía eléctrica para la purificación de diversos metales en solución. Por ejemplo, zinc, cobre, aluminio, oro, entre otros metales pueden ser separados con esta técnica.<sup>27</sup> Esta técnica suele dividirse en electrodeposición y electroobtención, donde también existe una variante llamada electrodiálisis.

## **Electroobtención**

La electroobtención es una tecnología en la que se hace pasar corriente eléctrica a través de un ánodo inherente y un cátodo, los cuales están inmersos en una celda electrolítica que contiene ácido sulfúrico con aditivos e impurezas. Esta tecnología es comúnmente utilizada para la producción de cobre puro.<sup>28</sup>

## **Electrodeposición**

La electrodeposición es un proceso que utiliza energía eléctrica para reducir sobre la superficie del cátodo los cationes contenidos en la solución acuosa de la celda. En este proceso los cationes metálicos que están contenido en una solución acuosa se depositan en forma de capa sobre un objeto conductor que se desea recubrir, lo cual sería el cátodo de la celda mientras en el ánodo se forma el metal con el que se recubrirá el objeto conductor.<sup>29</sup>

## **Electrodiálisis**

En la electrodiálisis se tratan efluentes en la que se permite una separación de iones según su carga eléctrica y tamaño. La separación se produce por medio de membranas anódicas y catódicas. En este proceso es importante controlar los siguientes factores: caudal del anolito y catolito, densidad de corriente, conductividad, pH, área catódica y temperatura. Estos factores son importantes ya que influyen de manera directa en el rendimiento obtenido.<sup>30</sup>

En general los procesos electroquímicos poseen gran cantidad de ventajas, algunas de las principales son la compatibilidad ambiental, selectividad y la versatilidad. Debido a que estos procesos pueden ser reutilizables para diversos metales sin la necesidad de cambiar el sistema electroquímico.<sup>31</sup> Entre las desventajas se encuentra que el costo del proceso puede ser elevado, debido a la alta cantidad de energía que este proceso requiere.

## 2. ANTECEDENTES

### 2.1. Líquidos iónicos

Los líquidos iónicos (LIs) están definidos como sales que por debajo de los  $100^{\circ}\text{C}$ <sup>32,33</sup> se encuentran en forma líquida y generalmente su límite superior se encuentra en  $400^{\circ}\text{C}$ <sup>34</sup>. Estas sales están conformadas enteramente de iones, en donde, los cationes generalmente son de naturaleza aromática con átomos de nitrógeno, fósforo o azufre. Los aniones suelen ser compuestos constituidos por diferentes elementos químicos ya sean orgánicos o inorgánicos.<sup>35</sup>

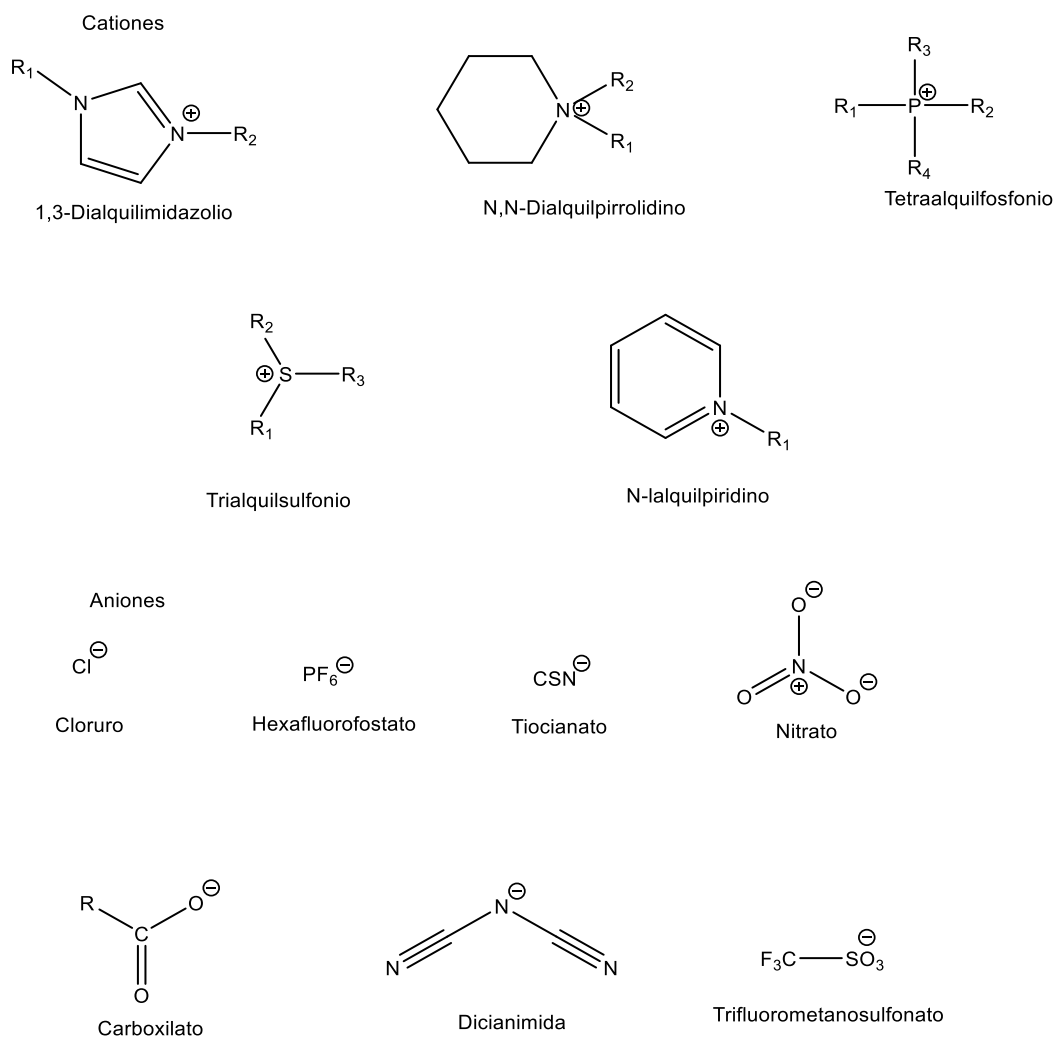


Figura 5: Ejemplos de cationes y aniones usados en líquidos iónicos.  $R_n$  son cadenas orgánicas lineales.

Algunos ejemplos de cationes y aniones se muestran en la figura 5, en donde se observan cationes compuestos cíclicos nitrogenados, así como compuestos a base de fósforo y azufre con cadenas lineales orgánicas. En los ejemplos de aniones se muestran diferentes compuestos como hexafluoruro de fósforo, dicianoimida, entre otros.

El descubrimiento de los LIs es atribuido a Paul Walden en 1914. Estos primeros LIs todavía no eran muy estables al aire y al agua pero con el tiempo se descubrieron otros LIs, los cuales tienen características que los hacen muy valiosos en diferentes aplicaciones.<sup>36</sup>

### 2.1.1 Propiedades de los líquidos iónicos

Debido a que los líquidos iónicos son sales, las presiones de vapor de esos líquidos son despreciables debido a que se encuentran por debajo del límite de detección. Por tal motivo los LIs son sustancias no volátiles, ni inflamables, además, poseen una alta estabilidad térmica y alta conductividad iónica.<sup>37</sup>

La estabilidad térmica tiene generalmente un límite superior entre los 350 y 400°C, dependiendo de la naturaleza de los iones que lo conformen. Su punto de fusión se encuentra por debajo de la temperatura ambiente y en algunos casos puede ser menor a los -100°C. Las propiedades del líquido iónico generalmente dependen de las características de los iones. Cuando la simetría de los iones es alta, se incrementa el punto de fusión del LI, mientras que, al disminuir la simetría, el punto de fusión disminuye, debido al empaquetamiento que da entre estos, haciendo que al tener mayor simetría sea fácil que la sal se cristalice.<sup>38</sup>

La densidad relativa de los LIs se encuentra entre 1.1 y 1.6, lo que indica que generalmente en una extracción bifásica se encuentran bajo la fase acuosa. Esta propiedad suele disminuir según el volumen del catión, así como, un aumento en el tamaño de las cadenas alquílicas del catión que disminuye de igual manera la densidad del líquido iónico.<sup>39</sup>



Su viscosidad es mayor que la del agua, puesto que, al ser iones las fuerzas atractivas son altas, pero no similares a las de la sal común. Estas fuerzas generan poca libertad de movimiento para los iones generando un aumento en la viscosidad. La cual depende principalmente de la estructura química y de las fuerzas electrostáticas. Sin embargo, debido a su higroscopicidad, la viscosidad puede disminuir por la presencia de agua en el LI.<sup>40</sup>

## 2.2 Líquidos iónicos próticos

Los líquidos iónicos son clasificados en 2 grandes familias: los líquidos iónicos próticos (PILs, por sus siglas en inglés) y los líquidos iónicos apróticos (AILs, por sus siglas en inglés), también conocidos como convencionales. Los AILs son conocidos como líquidos iónicos convencionales debido a que fueron los primeros líquidos iónicos estudiados.<sup>41</sup> Recientemente se ha encontrado mayor interés en los PILs, puesto que estos son más fáciles de sintetizar, debido a que las materias primas no requieren un tratamiento para la formación del catión.

Estos compuestos, al tener un par libre de electrones, pueden formar un enlace con un protón libre donado por un ácido que subsecuentemente forma parte del PIL como el anión. Un ejemplo de esto se muestra en la figura 6, donde se observa la síntesis del benzoato de trihexilamina, la cual parte del ácido benzoico, que dona su protón a la trihexilamina. Esta característica hace que el proceso sea más barato que los de AILs.

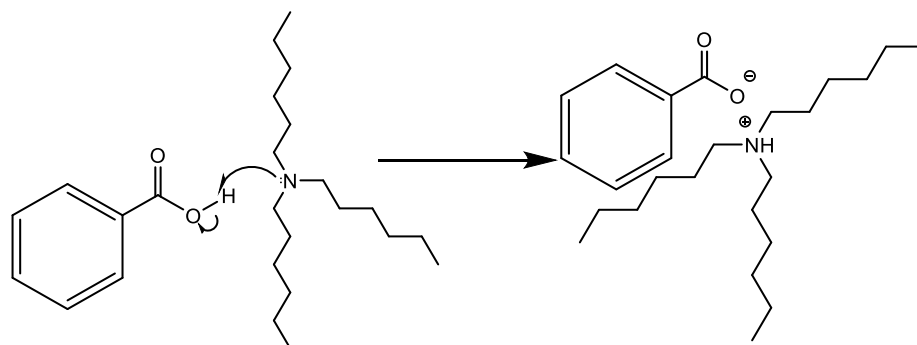


Figura 6: Síntesis de benzoato de trihexilamina.

El proceso de síntesis de los PILs consiste en la mezcla equimolar de un ácido y base de Bronsted, en donde se realiza una transferencia de protón del ácido a la base. Este protón sirve para promover la generación de puentes de hidrógeno.<sup>42</sup> Algunos ejemplos de PILs se encuentran en la figura 7.

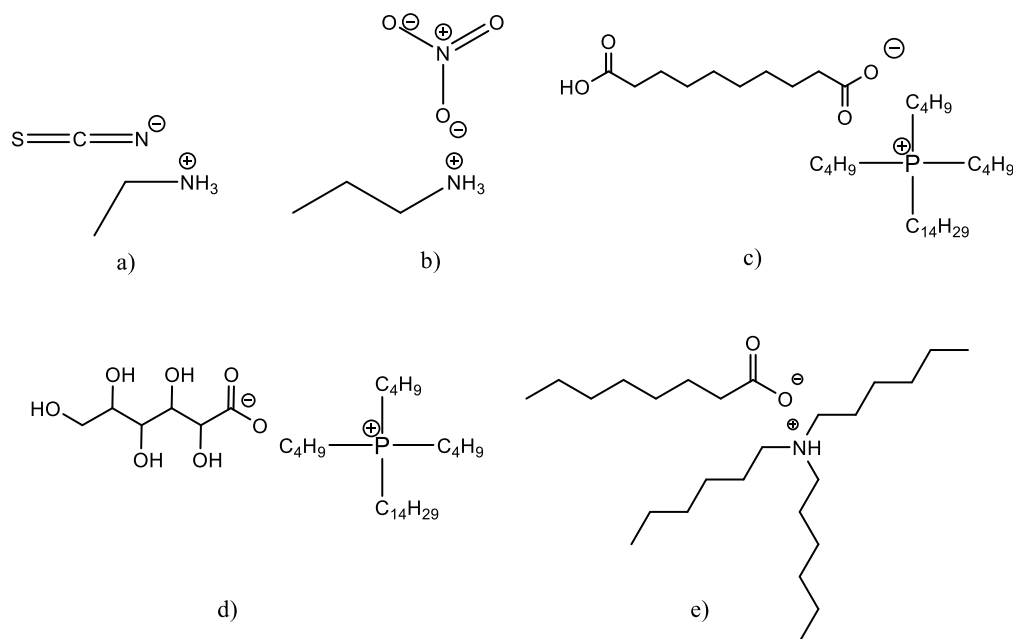


Figura 7: Ejemplos de PILs. a) tiocianato de etilamonio, b) nitrato de propilamonio, c) sebasato de tetrabutiltetradecilfosfonio, d) gluconato de tributiltetradecilfosfonio y e) octanoato de trihexilamina

Los LIs tienen propiedades específicas que los hacen valiosos para diferentes aplicaciones como los son las extracciones de metales en solución acuosa. Una de ellas es que pueden coordinar metales específicos, debido a los pares libres que estos compuestos poseen.<sup>43</sup> La coordinación de los metales se puede llevar a cabo mediante los orbitales  $\pi$  y d. Una propiedad es que los LIs pueden formar puentes de hidrógeno entre sus cationes y aniones, imitando una red que por ejemplo, se forma entre las moléculas de agua, debido a que pueden consistir de un aceptador de puente de hidrógeno y donador de puente de hidrógeno.<sup>44</sup>

Una ventaja de los PILs es que generalmente no necesitan un ligando, a comparación de los líquidos iónicos apróticos convencionales. Como se mencionó, los PILs pueden coordinar a los metales directamente. Por el contrario, las estructuras de los líquidos iónicos apróticos no permiten la coordinación directa de

metales. Por esta razón, se requiere el uso de un ligando, los cuales utilizan los compuestos dentados para la coordinación de metales en solución acuosa. Algunos ejemplos de estos compuestos se pueden ver en la figura 8, en donde se observa un 18-corona-6 coordinando un ion de potasio y un ion de litio coordinado por dos 12-corona-4.

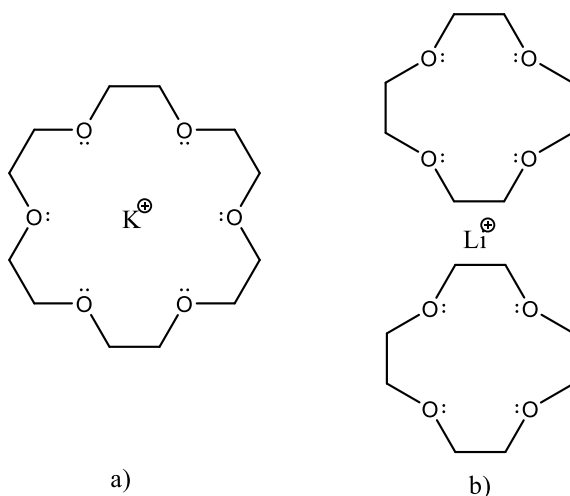


Figura 8: Ejemplo de agentes coordinantes: a) 1,4,7,10,13,16-hexaoxaciclooctadecano, también conocido como 18-corona-6, el cual coordina a un ion de potasio y b) 1,4,7,10-tetraoxaciclododecano (12-corona-4) que coordina un ion de litio con dos compuestos dentados de 1,4,7,10-tetraoxaciclododecano.

Existen LIs que como los PILs pueden coordinar directamente al metal. Se refieren a estos como “Task-specific ionic liquids” (TSILs, por sus siglas en ingles), que son LIs que tienen un grupo funcional en su estructura, la cual es capaz de coordinar un ion metálico específico debido a que se encuentra bidentado o polidentado.

Los TSILs se coordinan debido a los pares libres que se encuentran en su estructura, para lo cual se utilizan grupos funcionales compuestos como ácidos carboxílicos, o éteres de corona que son buenos coordinantes. Para ligandos que contienen átomos de nitrógeno o sulfuro como agentes coordinantes para extracción de metales pesados, el diseño de los TSILs contienen grupos funcionales como: tioéter, tiourea y urea.<sup>45</sup> Otros átomos que pueden coordinar a metales son oxígeno y fósforo.

Estos TSILs también son utilizados como catalizadores, disolventes y ligantes simultáneos. Para su producción es necesario incorporar un grupo funcional a un haluro orgánico como imidazolio, fosfina, etc. Este es un paso complejo, dado que el haluro tiene que ser reactivo ortogonalmente para que se pueda llevar a cabo la reacción. Posteriormente se realice el intercambio iónico para la producción del TSIL, se lleva a cabo una purificación para eliminar las sales formadas en el proceso.<sup>46</sup>

Sin embargo, los TSILs pueden ser utilizados generalmente como una mezcla con AIL debido a que, en estado puro, son más viscosos y tiene un punto de fusión más alto que los AIL. Además de ser compuestos más caros de producir que los de más líquidos iónicos.<sup>47</sup>

### 2.3 Disolventes eutécticos

Los disolventes eutécticos (DESS, por sus siglas en inglés) son una nueva generación de disolventes que pueden ser derivados de recursos renovables. Estos disolventes están compuestos de la mezcla de dos componentes, un aceptor y un donador de enlaces de hidrógeno. Generalmente los disolventes eutécticos tienen un punto de fusión más bajo que el de los componentes originales.<sup>48</sup>

Comúnmente las moléculas que componen a estos disolventes son: biodegradables, de bajo costo de producción y no-tóxicos. Algunos compuestos comunes son urea, ácidos, carboxílicos, glicerol, carbohidratos, entre otros.<sup>49</sup>

En la figura 9 se encuentran algunos de los compuestos más utilizados para la producción de disolventes eutécticos, en el lado izquierdo se encuentran sales de haluro que se emplean como aceptores de puente de hidrogeno y del lado derecho se encuentran los donadores de puente de hidrogeno.

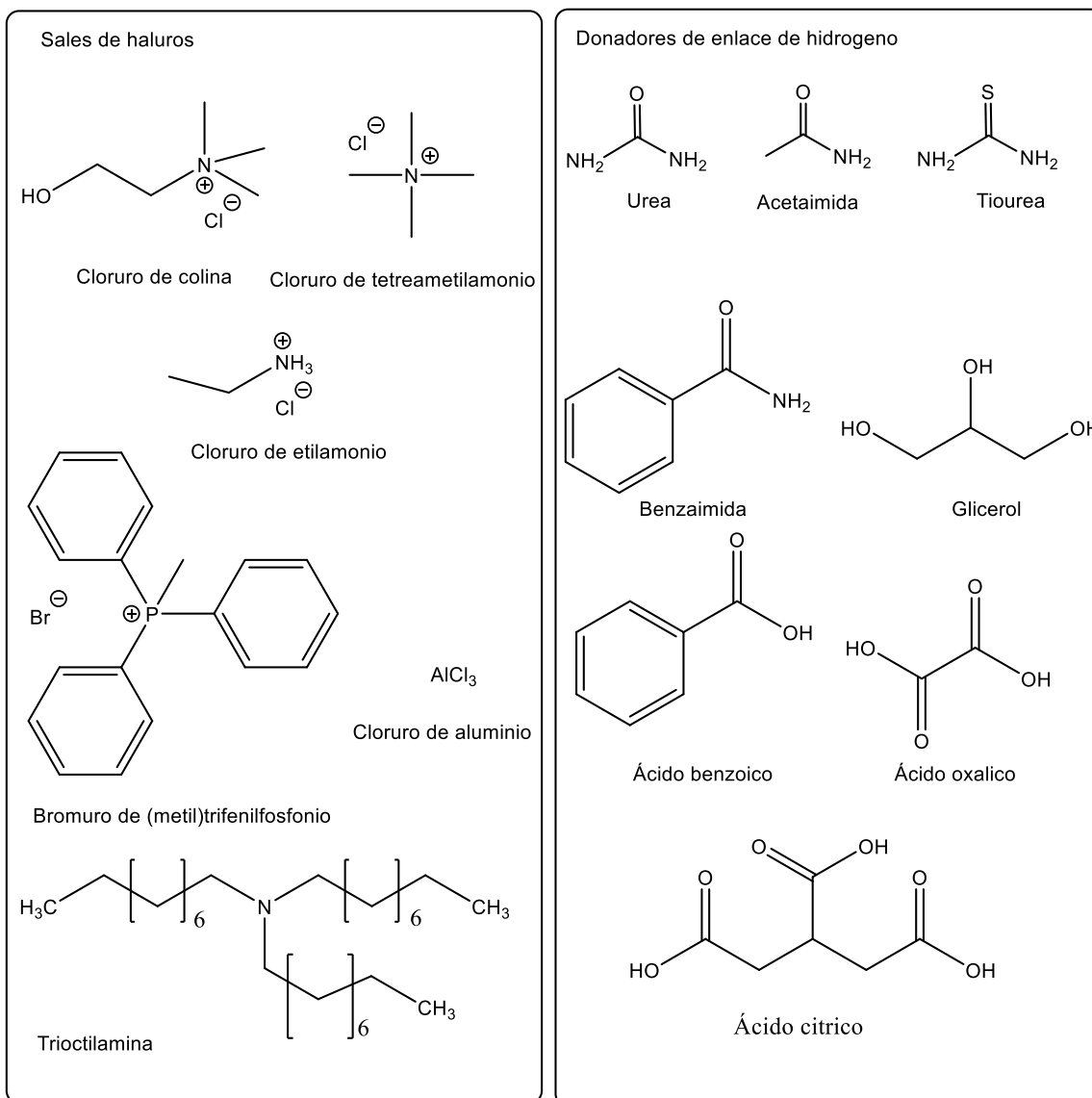


Figura 9: Ejemplos de compuestos utilizados en disolventes eutécticos. Del lado derecho se encuentran, compuestos donadores de puente de hidrogeno y del lado izquierdo compuestos aceptores de puente de hidrogeno.

La disminución en el punto de fusión es una característica asociada a la formación de cúmulos de moléculas o de enlaces de hidrógeno. El mecanismo más aceptado, se basa en la teoría que apoya el establecimiento de una fuerte interacción entre el donante de hidrogeno y el aceptor de hidrógeno. En la figura 10 se puede ver como es el tipo de interacción entre las moléculas de un disolvente eutéctico.

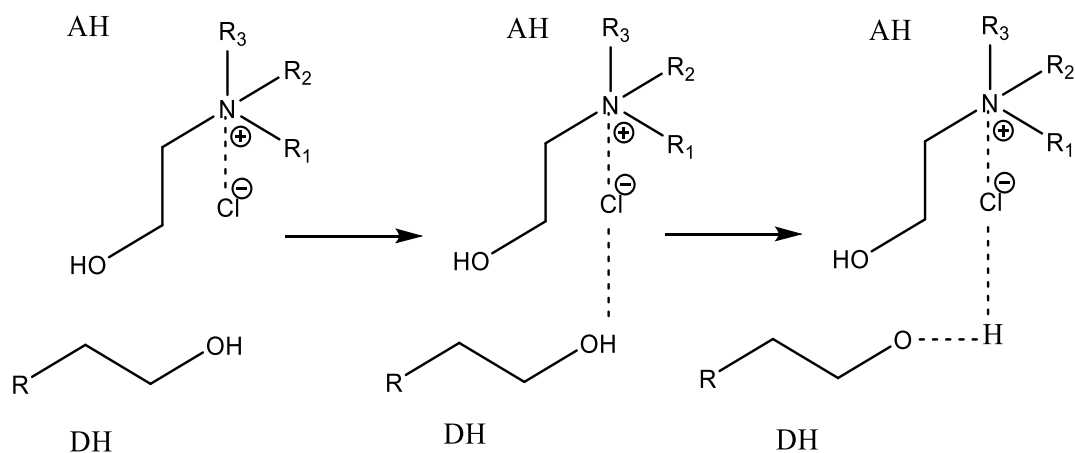


Figura 10: Interacciones dadas entre donadores (DH) y aceptores de hidrógeno (AH) en disolventes eutécticos con base de amonio cuaternario.

Existen 4 tipos de mezclas eutécticas: los DESs tipo I que se conforman de una sal de amonio cuaternario con haluros metálicos, los DESs de tipo II tienen una estructura similar, pero con un haluro metálico hidratado, el tipo III está conformado por una sal de amonio cuaternario y compuestos que sean donadores de hidrogeno, y los de tipo IV están compuestos de un haluro metálico combinado con un ácido de Lewis o de Bronsted.<sup>50,51</sup>

Las fórmulas generales de estos compuestos son definidas como:<sup>52,53</sup>

- DES tipo 1:  $Cat^+X^- zMCl_x$
- DES tipo 2:  $Cat^+X^- zMCl_x.yH_2O$
- DES tipo 3:  $Cat^+X^- zRZ$
- DES tipo 4:  $MCl_x + RZ = MCl_{x-1}^+ * RZ + MCl_{x+1}^-$

En donde  $Cat^+$  representa al catión que puede ser un amonio, fosfonio o sulfuro.  $X^-$  hace referencia a una especie aniónica de un ácido de Lewis. “z” es el número de moléculas que interactúan con el anión.  $MCl_x$  refiere a una sal, y  $RZ$  a compuestos orgánicos que tienen grupos funcionales como:  $COHN_2$ ,  $COOH$ ,  $OH$ .<sup>54</sup>

Algunos ejemplos de compuestos DESs se pueden observar en la tabla 3 que se muestra a continuación. El primer ejemplo es un DES de tipo I, el cual está formado

por cloruro de 1-butil,3-metilimidazolio con cloruro de aluminio en una relación molar 2:3, este tipo de DES se caracteriza por estar constituido por una sal de amonio cuaternario y una sal metálica que forma un complejo aniónico.<sup>55</sup>

El segundo ejemplo, es un DES tipo II conformado por cloruro de colina y cloruro de cromo hexahidratado con una relación molar de 1:2 <sup>56,57</sup> El tercero, muestra un DES tipo III constituido por bromuro de trifenilfosfonio con glicerol en un relación molar de 1:1.75<sup>58</sup>. Y en el ejemplo 4 se encuentra un DES tipo IV compuesto por cloruro de zinc y urea en relación molar 2:7.<sup>52</sup>

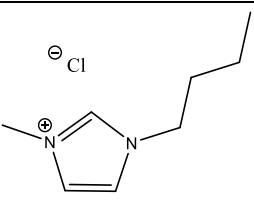
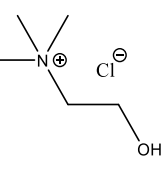
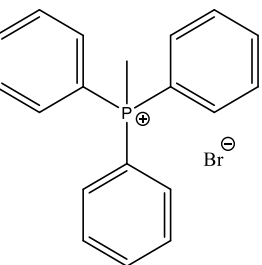
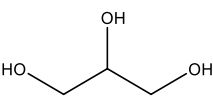
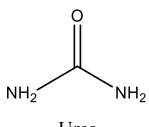
Disolventes eutécticos		Relación molar
Tipo I	 <p>Cloruro de 1-butil,3-metilimidazolio</p>	<p><math>\text{AlCl}_3</math></p> <p>Cloruro de aluminio</p> <p>2:3</p>
Tipo II	 <p>Cloruro de colina</p>	<p><math>\text{CrCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}</math></p> <p>Cloruro de cromo hexahidratado</p> <p>1:2</p>
Tipo III	 <p>Bromuro de metiltrifenilfosfonio</p>	 <p>Glicerol</p> <p>1:1.75</p>
Tipo IV	<p><math>\text{ZnCl}_2</math></p> <p>Cloruro de zinc</p>	 <p>Urea</p> <p>2:7</p>

Tabla 3: Ejemplos de distintos tipos de disolventes eutécticos

Algunas ventajas de estos disolventes, es que pueden sustituir a los compuestos orgánicos volátiles (VOC's), debido a que son compuestos poco volátiles y más amigables con el medio ambiente. Por ello tienen una alta rentabilidad en comparación con los VOC's, tienen una baja toxicidad, alta reciclabilidad y baja inflamabilidad.<sup>59</sup>

Debido a que las características de los DESs son muy similares a las características de los LI, han sido llamados como una subclase de estos. Sin embargo, no deberían ser considerados de esta manera ya que son clases de disolventes diferentes.<sup>60</sup> Entre las diferencias que se encuentran en los LIs y los DESs se destaca la composición, los componentes que lo conforman y las fuerzas intermoleculares que presentan.

- *Composición:* Los LIs son sales que se encuentran en forma líquida porque tienen bajos puntos de fusión<sup>61</sup> y los disolventes eutécticos son mezclas de diferentes compuestos que no necesariamente son sales<sup>62</sup>.
- *Componentes que lo conforman:* Los líquidos iónicos son sales y los DESs pueden ser sales, azúcares, ácidos orgánicos, aminoácidos, etc.<sup>63</sup>
- *Fuerzas intermoleculares:* Los LIs al ser sales, poseen interacciones iónicas y los DESs presentan interacciones de tipo puente de hidrógeno.<sup>60</sup>

Algunas de las aplicaciones más comunes para los disolventes eutécticos es el uso de estos como medio de reacciones orgánicas, extracciones, electroquímica y reacciones enzimáticas que se presentan alrededor de los 60°C.<sup>62</sup> También se ha estudiado el uso de estos disolventes como electrolito alternativo al agua, solvente orgánico convencional para estudios de conductividad eléctrica en polímeros, solubilización de fármacos, síntesis asistida y como electrolito de células sensibles a colorantes.<sup>54</sup>



## 2.4 Efecto Hofmeister

El efecto Hofmeister hace referencia a la capacidad que tiene las sales de precipitar las proteínas presentes en un huevo. Además, se manifiesta en sistemas y propiedades muy diversas. Estos efectos son explicados comúnmente mediante la capacidad de los electrolitos de modificar la estructura del agua que los rodea. Este efecto se puede ver manifestado en diversas propiedades como: conductividad, pH, solubilidad de una sal, coeficientes de actividad, tensión superficial, viscosidad, CMC, entre otras.<sup>64</sup>

En 1988 Hofmeister hizo un experimento con clara del huevo en el que, utilizó diferentes sales inorgánicas, y ordenó según su capacidad para precipitar la clara. A este orden se le conoce como serie de Hofmeister.<sup>65</sup>

Existen 2 tipos de iones que modifican la estructura del agua; los cosmotropicos y los caotropicos. Los primeros también son conocidos como “structure-maker” debido a que refuerzan las interacciones de hidrogeno que hay en el solvente, estas interacciones son ion-agua son más fuertes que las interacciones agua-agua. Los caotropicos o “structure-breaker” son aquellos en las que las interacciones son débiles con el agua, incluso menores que las del agua-agua.<sup>64</sup> En la figura 11 se encuentra la serie de Hofmeister ordenada según su carácter cosmotropico.

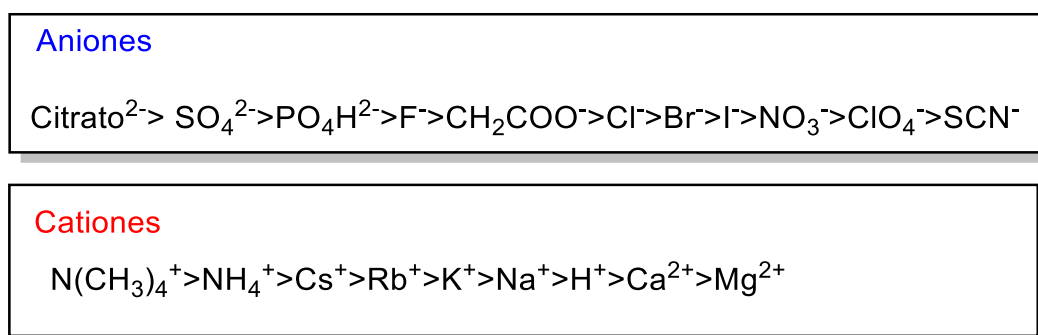


Figura 11: Serie de Hofmeister de aniones y cationes ordenados a partir de su carácter cosmotropico.<sup>66,67</sup>

En la serie Hofmeister del lado izquierdo se encuentran los aniones y cationes cosmotropicos que son iones pequeños con una alta densidad de carga, las cuales suelen tener una gruesa capa de hidratación. Por el contrario, los iones que se encuentran del lado derecho de la serie son conocidos como caotrópico, los cuales son iones grandes de baja densidad de carga y tiene una capa delgada de hidratación.<sup>67</sup>

En el tema de los líquidos iónicos el efecto Hofmeister está estrechamente relacionado con las extracciones de metales debido a que al utilizar sales inorgánicas de diferente naturaleza se puede tener una extracción mayor o menor según el anión que se encuentre en la solución. Estos aniones pueden estabilizar la interface entre el LI y la fase acuosa debido a su carácter caotrópico.<sup>43</sup>

## 2.5 Mecanismos de extracción de líquidos iónicos

En la extracción con líquidos iónicos y disolventes eutécticos, se pueden presentar dos tipos diferentes de extracción que son: la extracción neutral e intercambio iónico, los cuales se pueden presentar de manera aislada o combinada.

### 2.5.1 Extracción neutral

El mecanismo de extracción neutral se lleva a cabo en un sistema heterogéneo de dos fases (orgánica y acuosa). Este mecanismo ocurre cuando en la solución de la fase acuosa hay presencia de aniones hidrofílicos que puedan ser coordinantes como el cloruro, los aniones nitratos, entre otros.<sup>37</sup>

Este proceso ocurre cuando el líquido iónico posee pares de electrones libres para que el ion metálico sea atraído hacia la interfase en forma de complejo neutro. El complejo formado es entre los aniones de la sal metálica, el catión metálico y los iones que conforman al líquido iónico, haciendo a este complejo hidrofóbico por las largas cadenas que se encuentran en la estructura del LI.<sup>68</sup>

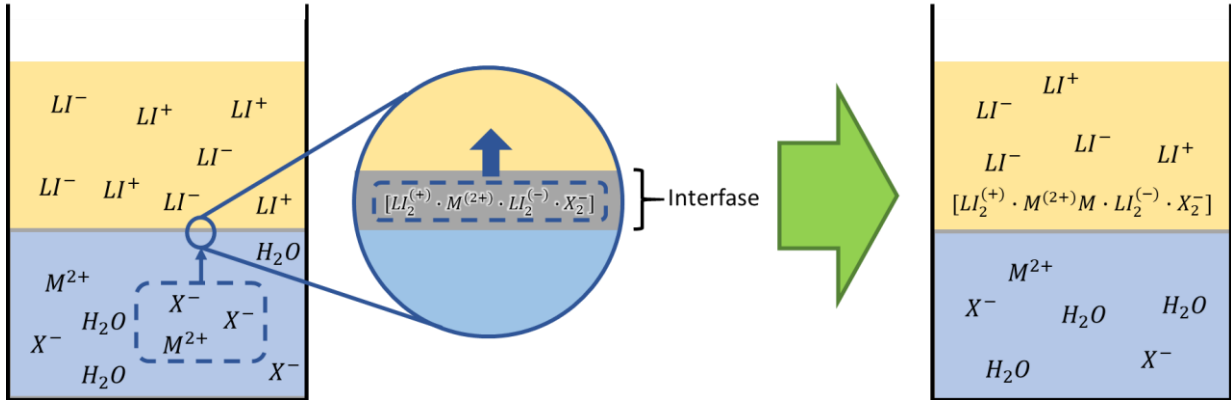


Figura 12: Ejemplo de mecanismo de extracción neutra entre fase acuosa y líquido iónico.

En la figura 12, se representa el mecanismo de extracción neutral que se da en entre la fase del líquido iónico y la fase acuosa, en donde se forma un complejo metálico neutro que se mueve hacia la fase del LI por difusión, el cual generalmente está formado por aniones hidrofóbicos que rodean al ion metálico.

### 2.5.2 Intercambio iónico

El intercambio iónico se presenta en la extracción, cuando los cationes de la fase acuosa pasan hacia la fase del líquido iónico y en forma reciproca para balancear cargas, aniones del LI pasan a la fase acuosa. Este mecanismo se produce debido a que no se pueden generar cargas en las distintas fases. El intercambio iónico es un mecanismo indeseable debido a que el líquido iónico se va degradando a medida que se extrae el metal.

En la figura 9, se muestra un ejemplo de intercambio entre los iones de las fases acuosa y orgánica. Un ion metálico disuelto en la fase acuosa hacia el LI y para compensar la carga extra en la fase orgánica, pasan dos cationes componentes del LI hacia la fase acuosa, debido a que se debe compensar la carga neta del sistema.

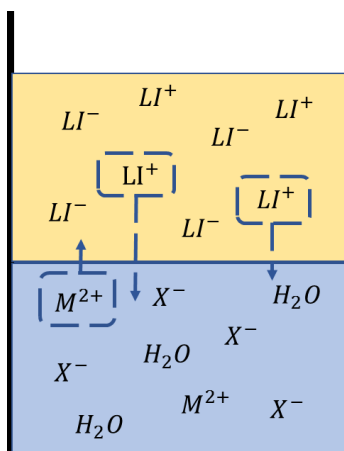


Figura 13: Ejemplo de intercambio iónico entre la fase del líquido iónico y la fase acuosa.

Para evitar la degradación del líquido iónico se ha aumentado la hidrofobicidad del LI mediante el uso de cationes con largas cadenas de alquilo o extractores binarios de alta hidrofobicidad. Sin embargo, añadir estos compuestos conlleva a un descenso en la extracción del metal. <sup>69</sup>

### 3 HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

#### 3.1 Hipótesis

La extracción de iones metálicos se puede llevar a cabo por medio de líquidos iónicos y diferentes disolventes eutécticos, de tal forma que la variación de la relación molar de trioctilamina y ácido oleico podrían influir en la extracción de iones cobre y en el mecanismo de extracción de nitrato de cobre y sulfato de cobre.

#### 3.2 Objetivo General

Obtener un grupo de solventes y extractantes basados en trioctilamina y ácido oleico para la recuperación de iones cúpricos

#### 3.3 Objetivo Particular

- ✓ Sintetizar un líquido iónico funcional para su uso en la extracción de cobre utilizando trioctilamina y ácido oleico
- ✓ Sintetizar disolventes eutécticos para su uso en la extracción de cobre utilizando trioctilamina y ácido oleico.
- ✓ Realizar extracciones de cobre para evaluar la eficiencia de los DESs y el líquido iónico mediante el uso de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , y  $\text{CuSO}_4$  desde fases acuosas.
- ✓ Comprobar la influencia de  $\text{NaNO}_3$  como co-extractante con el fin de promover mayor cantidad de cobre hacia la fase de orgánica utilizando el efecto Hofmeister.

- ✓ Determinar la eficiencia de las extracciones con cada una de las diferentes sales de cobre, para identificar las relaciones molares con mejor rendimiento utilizando graficas comparativas.
- ✓ Determinar el mecanismo de extracción para identificar una posible descomposición del LI o DES, mediante la comparación de aniones y cationes presentes en la fase acuosa.

## 4 METODOLOGÍA

### 4.1 Reactivos

Los reactivos se utilizaron sin purificación adicional y fueron de Sigma-Aldrich, High Purity, Mallinckrodt: trioctilamina (98%) (Sigma Aldrich), ácido oleico (>98%) (Droguería Cosmopolita), sulfato de cobre pentahidratado (98%) (High Purity), nitrato de sodio (Mallinckrodt) y nitrato de cobre (>99%) (Sigma Aldrich).

### 4.2 Equipos

Entre los equipos utilizados en la parte experimental del proyecto se encuentran: Balanza analítica (marca Ohaus, modelo Explorer), Centrifuga (marca International Equipment Company, modelo IEC Clinical Centrifuge), tubos graduados de centrifuga (marca Falcon, capacidad 15mL), Vortex (marca Scientific Industries, modelo Genie 2).

### 4.3 Síntesis del Líquido Iónico

El líquido iónico se preparó en un tubo graduado de centrifuga tipo Falcon de 15 mL. Primero se adicionó la trioctilamina y después el ácido oleico dentro del mismo tubo en la relación molar 1:1. Esta mezcla fue puesta en agitación constante por 20 min en un vortex (Scientific Industries, Genie 2), para llevar a cabo la formación el líquido iónico.

### 4.4 Síntesis de disolventes eutécticos

Los disolventes eutécticos fueron preparados en tubos graduados de centrifuga tipo Falcon de 15 mL. La trioctilamina y el ácido oleico fueron adicionados dentro del mismo tubo en las siguientes relaciones molares: 1:3 y 3:1. El tubo fue agitado de manera constante por 20 minutos utilizando un vortex (Scientific Industries, Genie 2) para obtener el disolvente eutéctico.

#### 4.5 Extracciones de cobre

Las extracciones se prepararon en tubos graduados de centrifuga tipo Falcon de 15 mL. Se realizó una mezcla con el LI o DES dentro del tubo con una fase acuosa que contenía  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  o  $\text{CuSO}_4$ . La mezcla fue puesta en agitación constante por 20 min en un vortex (Scientific Industries, Genie 2) para llevar a cabo la extracción. Después de los 20 min de agitación, las muestras son puestas en reposo.

Para una separación efectiva los tubos fueron centrifugados (IEC Clinical Centrifuge) por 3 min a 4000 revoluciones por minuto. Posteriormente fueron puestos en reposo en una gradilla para la separación de la fase acuosa y la del LI o DES. La fase acuosa y el líquido iónico o el disolvente eutéctico respectivamente fueron separados en dos tubos diferentes, utilizando agujas y jeringas desechables.

Para la cuantificación de los cationes de cobre, la fase acuosa tuvo que ser diluida en un rango entre 50 y 100 veces según el ion para lograr ser analizada bajo la técnica de ICP (plasma de acoplamiento inducido) en un equipo de Perkin Elmer 8300 DV. De igual manera para el análisis de los aniones que se encuentran presentes en la fase acuosa se hizo una dilución de la muestra original dependiendo del rango de detención del equipo para el ion y posteriormente se analizó mediante la técnica de IC (cromatografía de iones).

#### 4.6 Extracción de cobre con co-extractante

Las extracciones de cobre con co-extractante se prepararon con una mezcla del LI o DES, sulfato de cobre 100 mM y nitrato de sodio a diferentes concentraciones (100 mM, 200 mM, 500 mM) como co-extractante. La mezcla fue preparada en tubos de centrifuga tipo Falcon de 15 mL.

Posteriormente la mezcla fue puesta en agitación por 20 min en un vortex (Scientific Industries, Genie 2) para llevar a cabo la extracción de manera efectiva. Pasado el tiempo de mezclado el tubo fue puesto en reposo para separar la fase orgánica de



la fase acuosa. Para una mejor separación de las fases se utilizó una centrifuga (IEC Clinical Centrifuge) por 3 min a 4000 revoluciones por minuto.

Finalmente, la fase acuosa y del LI o DES fueron separadas y transferidas a 2 tubos diferentes para su posterior análisis. La fase acuosa fue diluida para ser analizada con la técnica de ICP (Índice de Plasma Acoplado) para obtener la concentración de cobre que quedó en la fase acuosa después de la extracción. De misma forma, se diluyo la fase acuosa para el análisis de la concentración de iones en la fase acuosa mediante la técnica de IC (Cromatografía de Iones).

#### 4.7 Técnicas de análisis

Se utilizaron dos técnicas para la cuantificación de iones en las fases acuosas de los experimentos realizados en este trabajo los cuales son ICP (índice de plasma acoplado) y CI (cromatografía de iones).

##### **ICP**

La técnica ICP proviene de la formación de un plasma mediante el acoplamiento de la energía suministrada a través de un generador de radiofrecuencia. El plasma se forma por la interacción entre el gas argón y los campos magnéticos de radiofrecuencia generados por una espiral de cobre que se encuentra al en la parte superior de la antorcha de cuarzo, que es donde se genera el plasma.<sup>70,71</sup>

Con el plasma se genera la excitación de un electrón de valencia de la muestra que se desea analizar, para medir la frecuencia e intensidad con un espectrómetro. Esta técnica es utilizada para identificar y cuantificar diferentes elementos de la tabla periódica, con excepción de nitrógeno, oxígeno, halógenos y gases nobles.<sup>72</sup>

Es muy utilizada debido a que esta técnica permite la cuantificación multielemental, la cual puede ser manera simultánea o secuencial.<sup>73</sup> La técnica de ICP, generalmente es empleada para diferentes aplicaciones como: análisis ambientales, farmacéuticos, metalúrgicos y petroquímicos, entre otros.<sup>74</sup>

## IC

La cromatografía de iones (IC) o de intercambio iónico (IEC), es una variante de la cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC). Esta técnica es utilizada para la determinación de cationes y aniones a bajas concentraciones, así como, la separación de diferentes compuestos como: ácidos orgánicos, ácidos aromáticos, aminoácidos, proteínas, entre otros.<sup>75</sup>

La técnica se basa en la separación de sustancias a través de una columna o lamina de intercambio iónico, en donde los iones son desplazados con una fase móvil.<sup>76</sup> Esta fase móvil tiene competencia con la muestra para interactuar con los grupos funcionales que se encuentran en la columna.<sup>77,78</sup> Dependiendo de la atracción de la muestra hacia la fase estacionaria, la fase móvil puede determinar la migración de los iones dependiendo del tipo y concentración de esta.<sup>79</sup>

## 5 RESULTADOS Y DISCUSION

Los resultados mostrados se dividen en 6 secciones, en la primera se muestran los porcentajes de extracción de los iones de nitrato de cobre a diferentes concentraciones, en la segunda se presentan los porcentajes de extracción utilizando sulfato de cobre a distintas concentraciones. En la tercera se hace una comparación en los porcentajes de extracción de cobre al utilizar sulfato y nitrato de cobre.

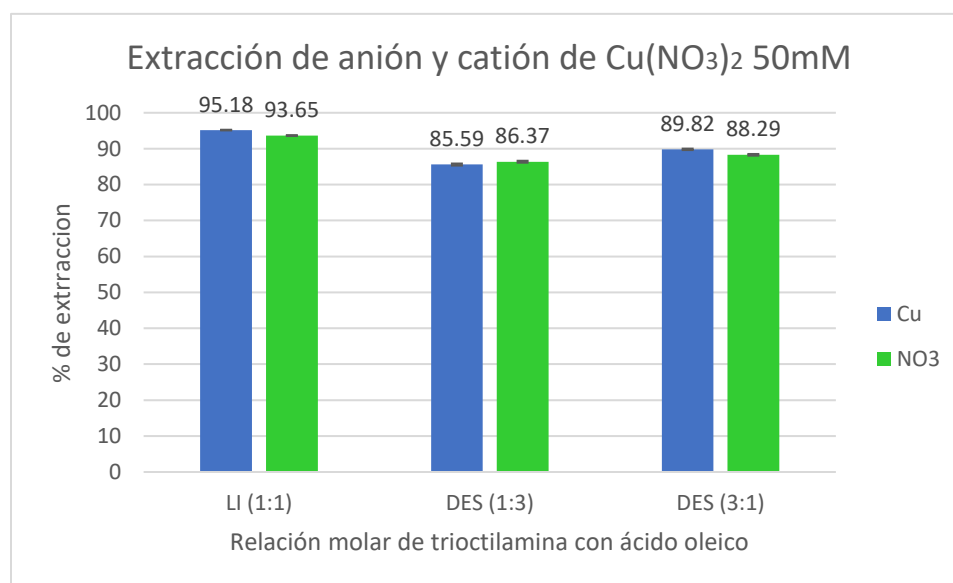
De igual manera, en la cuarta sección se hace una comparación de la extracción del anión de la sal de cobre utilizada. En la quinta sección se presentan los porcentajes de extracción del ion cobre al utilizar nitrato de sodio como co-extractante y en la sexta sección se muestra una comparación de los porcentajes de extracción de los aniones de la sección anterior.

Así mismo se realizó el cálculo del error de los porcentajes de extracción, basados en la incertidumbre del equipo de medición que corresponde a un 2%, el cual se muestra en las gráficas y fue utilizado para determinar el mecanismo de extracción predominante.

### 5.1 Extracciones con nitrato de cobre a distintas concentraciones

Los resultados de la gráfica 1, muestran la cantidad de iones cobre y nitrato extraídos desde una solución de nitrato de cobre 50mM con trioctilamina y ácido oleico en 3 relaciones molares diferentes (1:1, 1:3, 3:1). En donde la primera relación molar es un líquido iónico y las relaciones molares 1:3 y 3:1 son disolventes eutécticos.

En esta misma gráfica se puede observar que la extracción de los cationes y los aniones es muy similar en cada una de las relaciones molares utilizadas debido a que la diferencia entre el porcentaje de extracción del ion cobre y el ion nitrato está alrededor del 3%. Esto nos indica que la extracción se llevó a cabo bajo el mecanismo de extracción neutral, en donde ambos iones pasan a la fase del LI en la misma medida. Lo cual es deseable para que no se presente degradación de los DESs y el líquido iónico.

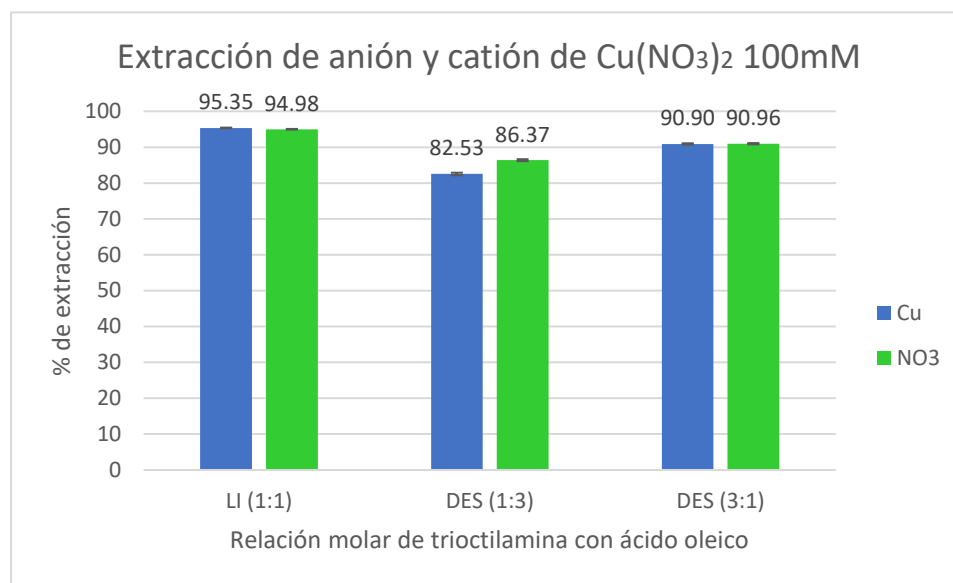


Gráfica 1: Extracción de iones cobre y nitrato, utilizando  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  50 mM y diferentes relaciones molares de trioctilamina y ácido oleico (1:1, 1:3, 3:1).

En esta serie de experimentos se puede notar que la relación más eficiente es la relación molar 1:1 con una extracción de cobre mayor al 93% para los iones cobre y nitrato, seguida de la relación molar 3:1 que tuvo una extracción de casi 89% para ambos aniones y cationes, y finalmente la relación molar 1:3 con una extracción 85.59% de cobre y 86.37% de iones nitrato.

Estos resultados indican que al utilizar nitrato de cobre 50mM las extracciones de cobre son de tipo neutral en cada una de las relaciones molares utilizadas.

Al aumentar la concentración de nitrato de cobre ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ) a 100mM se obtienen los resultados que se encuentran en la gráfica 2, en donde se observa que en la relación molar 1:1 y la relación molar 3:1 las eficiencias de las extracciones de ambos iones ( $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{NO}_3^-$ ) son muy similares. Esto indica que estas 2 relaciones molares extraen el cobre por el mecanismo de extracción neutral.



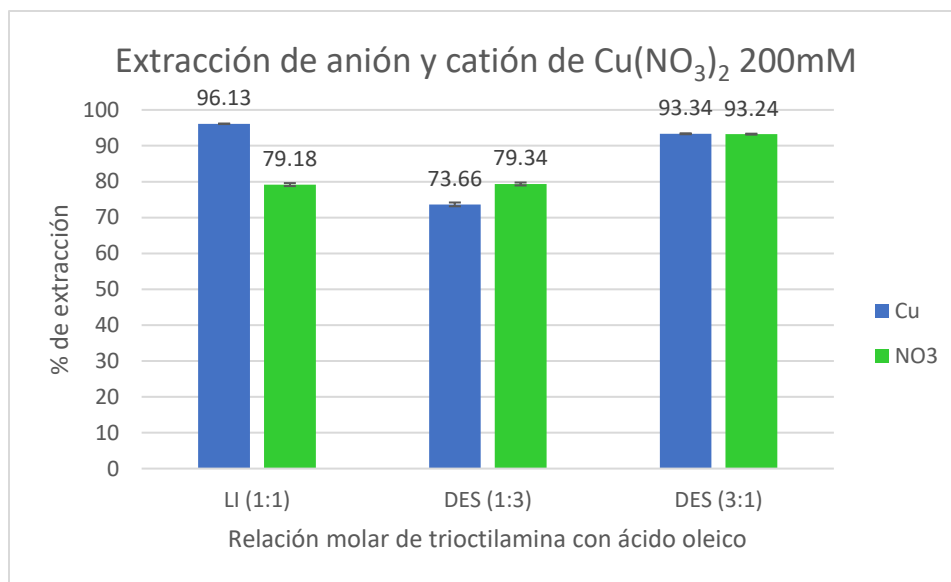
Gráfica 2: Extracción de iones cobre y nitrato, utilizando  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  100 mM y diferentes relaciones molares de trioctilamina y ácido oleico (1:1, 1:3, 3:1).

En la relación molar 1:3, la diferencia entre los iones cobre y el ion nitrato es un poco mayor que en las otras 2 relaciones molares. Debido a que la diferencia es del 3% se considera que la extracción se lleva a cabo por extracción neutral, ya que el intercambio iónico es mínimo.

Sin embargo, en esta relación molar el ion nitrato tuvo un porcentaje de extracción mayor al ion cobre, pero nuevamente dentro del rango de error analítico. Por tal razón, también en la relación molar 1:3 la extracción del  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  fue llevado a cabo mediante el mecanismo de extracción neutral.

De igual manera que en la gráfica 1, en la gráfica 2 los resultados exhiben un mecanismo de extracción de tipo neutral para cada una de las relaciones molares de trioctilamina con ácido oleico.

En la gráfica 3, se observan los resultados de la extracción del ion cobre y el ion nitrato con trioctilamina y ácido oleico en diferentes relaciones molares (1:1, 1:3, 3:1) utilizando nitrato de cobre ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ) 200mM.



Gráfica 3: Extracción de iones cobre y nitrato, utilizando  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  200 mM y diferentes relaciones molares de trioctilamina y ácido oleico (1:1, 1:3, 3:1).

En esta misma gráfica se muestra que la extracción de cobre es superior en 2 de las 3 relaciones molares, teniendo porcentajes de extracción mayores al 90% en las relaciones molares 1:1 y 3:1. Con respecto al nitrato, la extracción es menor en la relación molar 1:1 con 79.18%. En la relación molar 1:3 aumenta la extracción ligeramente hasta 79.34% y finalmente en la relación molar 3:1 llega la extracción hasta 93.24%.

En los resultados de la relación molar 3:1, la extracción de ambos iones es muy similar, lo que indica que se llevó a cabo una extracción neutra. Por el contrario, en la relación molar 1:1 y 3:1 las eficiencias de extracción tienen una diferencia de 16.95% y de 5.68% respectivamente, mostrando una combinación en los mecanismos de extracción en donde predomina la extracción neutra, con un ligero intercambio iónico.

En las extracciones es común que se lleven a cabo ambos mecanismos de extracción. Sin embargo, generalmente predomina un solo mecanismo. En el caso de la extracción con relación molar 1:1 es posible que, al tener una mayor concentración de cobre en la fase acuosa, la extracción sea preferente hacia el metal que hacia el anión nitrato.

Por otro lado, en la extracción 1:3 en donde la extracción mayoritaria fue del anión nitrato, es posible que, al tener menor cantidad de amina, la preferencia por el cobre disminuya. Sin embargo, esto no es aún comprobable, debido a que no hay estudios con respecto a este fenómeno, el cual podía ser aclarado en futuras investigaciones.

En la relación molar 1:3 también se tiene una variación superior al que se considera como el error de análisis del ICP e IC. Sin embargo, la diferencia es poca, por lo que a extracción se lleva mayormente por un mecanismo de tipo neutral y una pequeña parte por intercambio iónico.

Con este disolvente eutéctico 1:3 la extracción de cobre con respecto al ion nitrato que es ligeramente mayor, teniendo 79.34% de extracción. En esta relación molar se obtuvo un menor porcentaje en cada uno de los experimentos a diferentes concentraciones de nitrato de cobre. Sin embargo, utilizando nitrato de cobre a una concentración de 200mM se obtuvo una menor cantidad de cobre extraído al DES con esta relación molar. Es posible que aumentando las concentraciones de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  se empiecen a ver efectos de saturación en el DES.

## 5.2 Extracciones con sulfato de cobre a distintas concentraciones

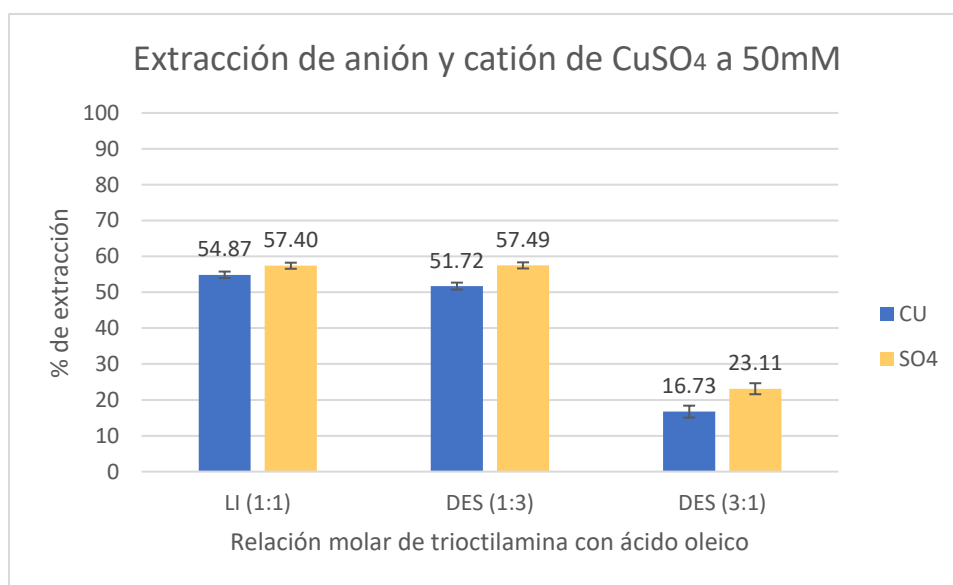
En la gráfica 4 se muestran los resultados de la extracción de trioctilamina con ácido oleico en diferentes relaciones molares (1:1, 1:3, 3:1) utilizando sulfato de cobre 50mM para la extracción de ambos iones.

En esta grafica se observa que los resultados de las extracciones con iones sulfato no se ve muy favorecida en ninguna de las relaciones molares de trioctilamina con ácido oleico. La diferencia entre la cantidad de extracción con la relación molar 3:1 es bastante, teniendo una diferencia de entre 35% y 39% de extracción de cobre

con respecto a las relaciones molares 1:3 y 1:1 respectivamente. En esta relación molar hay una diferencia de 6.38%, esto indica que la mayoría de la extracción se llevó a cabo por el mecanismo de extracción neutral.

En la relación molar 1:3 hay un aumento en la extracción de cobre llegando a un 51.72% y de igual manera el ion sulfato aumento hasta llegar 57.49%. La diferencia entre estos iones indica que casi toda la de extracción se llevó a cabo fue de extracción neutral.

En la relación molar 1:1 las extracciones de ambos iones son muy similares, teniendo 54.87% para ion cobre y 57.40% para el ion sulfato, aquí se observa que la diferencia es mínima entre la extracción de los iones, llevándose a cabo mediante extracción neutral.



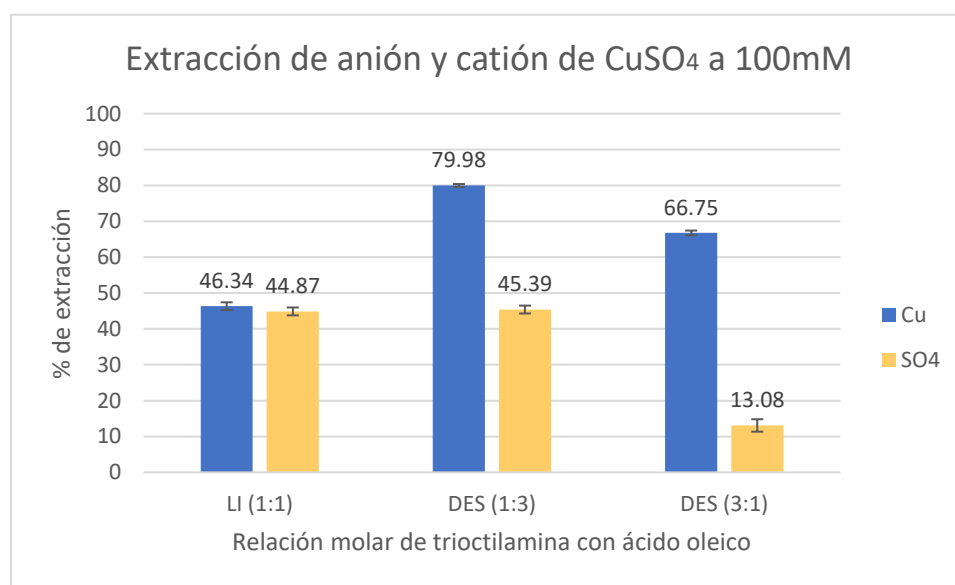
Gráfica 4: Extracción de iones cobre y sulfato, utilizando sulfato de cobre ( $\text{CuSO}_4$ ) 50mM y diferentes relaciones molares de trioctilamina con ácido oleico (1:1, 1:3, 3:1).

La extracción de los aniones sulfato es más alta que la del cobre en cada una de las relaciones molares, teniendo un mecanismo de extracción neutral como mecanismo predominante en cada relación molar. Por otro lado, para el disolvente eutéctico 3:1, se encuentra que se lleva a cabo mediante los dos mecanismos de extracción, intercambio iónico y extracción neutra, en donde predomina igualmente la extracción neutral.



En la gráfica 5 se muestra la extracción de los iones cobre y sulfato, desde una fase acuosa que contiene 100mM de sulfato de cobre y trioctilamina con ácido oleico en tres diferentes relaciones molares (1:1,1:3, 3:1).

Aquí se observa que la cantidad de cobre extraído es mayor al aumentar la concentración de sulfato de cobre de 50mM a 100mM. La eficiencia de la extracción es la más alta en la relación 1:3 en donde el cobre extraído fue de 79.98%, seguido por la relación molar 3:1, teniendo 66.75% y finalmente en la relación 1:1 donde se obtuvo una extracción de cobre de 46.34%.



Gráfica 5: Extracción de iones cobre y sulfato, utilizando sulfato de cobre ( $\text{CuSO}_4$ ) 100mM y diferentes relaciones molares de trioctilamina con ácido oleico (1:1,1:3, 3:1).

El incremento de la concentración de la sal de cobre ( $\text{CuSO}_4$ ) a 100mM, aumenta la extracción de cobre en las relaciones 1:3 y 3:1, pero con el costo del mecanismo de intercambio iónico en ambas relaciones molares. El intercambio iónico es muy notorio en la relación 3:1 y también es bastante perceptible en la relación molar 1:3 pero en menor medida, cuando se comparan los resultados de la gráfica 4 con los de la gráfica 5.

Por otro lado, el mecanismo de extracción de la relación molar 1:3 se refleja un mecanismo mixto, entre el intercambio iónico y la extracción neutral, al contrario de

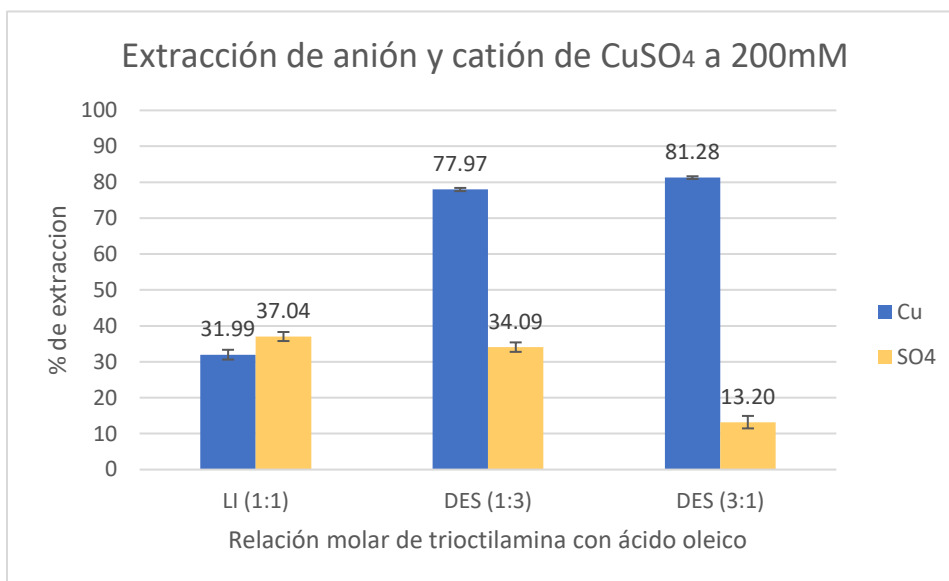
la relación 1:1 que tiene un mecanismo de extracción neutra. La relación molar influye en los diferentes mecanismos, dando como resultado extracción neutral en la relación 1:1, una extracción mixta para la relación 1:3 e intercambio iónico para la relación molar 3:1.

Asimismo, se observa que la relación molar 1:1 no presenta un cambio en el mecanismo de extracción al aumentar la concentración del sulfato de cobre de 50 a 100mM. En la relación molar 1:3 se encuentra un cambio en el mecanismo, dado que al aumentar la concentración esta relación molar paso de una extracción neutral a una extracción mixta, en donde se refleja un poco más un mecanismo de intercambio iónico.

Este cambio en el mecanismo de extracción se debe al incremento en la extracción de cobre, lo que disminuye la extracción de los aniones sulfatos. Esto se debe a que los aniones sulfato se encuentran en el extremo de serie hofmeister, del lado de los aniones cosmotropicos, lo que resulta en una menor extracción de sulfatos y para compensar las cargas que pasan a los DESs, se transfieren los iones trioctilamonio a la fase acuosa.

La gráfica 6, muestra la extracción de iones de cobre y sulfato, utilizando una solución con 200mM de sulfato de cobre con trioctilamina con ácido oleico en diferentes relaciones molares (1:1, 1:3, 3:1).

En esta gráfica se observa un aumento en la extracción de cobre en la relación molar 3:1. En esta relación molar el cobre aumenta a 81.28% de extracción mientras que el ion sulfato fue extraído con una eficiencia de solo 13.20% de extracción. La diferencia de cantidad extraída entre los iones muestra un mecanismo de extracción de intercambio iónico.



Gráfica 6: Extracción de iones cobre y sulfato, utilizando sulfato de cobre ( $\text{CuSO}_4$ ) 200mM y diferentes relaciones molares de trioctilamina con ácido oleico (1:1,1:3, 3:1).

De igual manera en la relación molar 1:3 existe una gran diferencia entre las extracciones de los iones cobre y sulfatos, teniendo 77.97% y 34.09% respectivamente para cada uno de los iones mencionado, indicando que en esta relación molar 1:3 también existe un intercambio iónico entre la fase acuosa y la fase orgánica.

En la relación molar 1:1 la diferencia entre las extracciones de los iones es muy similar, teniendo una diferencia del 5% entre ambos iones. Solamente en esta relación molar con 200mM de  $\text{CuSO}_4$  se llevó a cabo una extracción vía el mecanismo neutral.

Con estos resultados se destaca que en la mayoría de las extracciones con las relaciones molares 1:3 y 3:1 de trioctilamina con ácido oleico se obtuvo un mecanismo de extracción con intercambio iónico, en comparación con la relación

1:1 en la que en todas las concentraciones de sulfato de cobre se obtuvo un mecanismo de extracción de tipo neutral.

Aquí también se muestra que la cantidad de cobre extraído aumento conforme se incrementa la concentración de la sal de cobre, obteniendo mejores rendimientos en las relaciones 3:1 y 1:3. Mientras, para la relación molar 1:1 se presentó un descenso en la extracción de cobre a medida que se aumentaba la concentración de la sal.

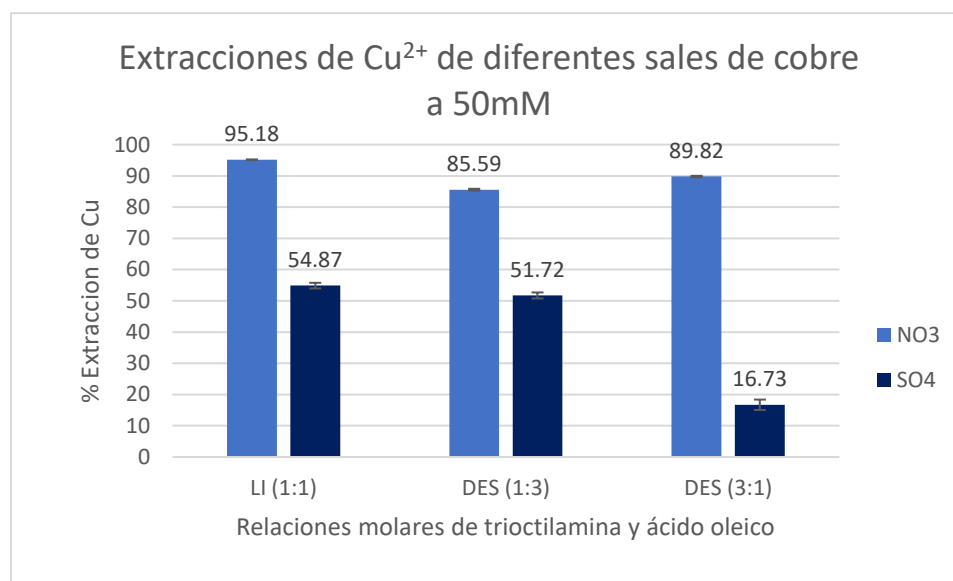
Estos resultados obtenidos están de acuerdo con lo esperado ya que, con el incremento en la concentración de sulfato de cobre, se aumenta la cantidad de cobre extraído. Sin embargo, no se esperaba que en el líquido iónico (1:1), el incremento en la concentración tuviera poca influencia.

### 5.3 Comparación de extracción de cobre al utilizar diferentes aniones a diferentes concentraciones

En la gráfica 7 se presenta una comparación entre las extracciones de cobre que se obtuvieron al utilizar nitrato de cobre de 50 mM y sulfato de cobre de 50mM en las diferentes relaciones molares de trioctilamina y ácido oleico.

Comparando las eficiencias de ambas extracciones, las que contenían nitrato en la fase acuosa tiene un mayor porcentaje de extracción de cobre. En la relación molar 1:1 la extracción de cobre es mayor teniendo un 95.18% cuando se encuentran iones nitrato en la solución acuosa. Al tener iones sulfato la extracción disminuye hasta 54.87%.

En la relación molar 1:3 la extracción de cobre sigue siendo superior al tener aniones nitrato en la fase acuosa llegando a 89.59% y a 51.72% con la presencia de aniones sulfato. Por otro lado, en la relación molar 3:1 la extracción de cobre disminuyó a 16.73% teniendo iones sulfato en la fase acuosa, estos iones son menos estabilizadores que los iones nitrato, que ayudan a que la extracción sea eficiente extrayendo hasta 89.82%.



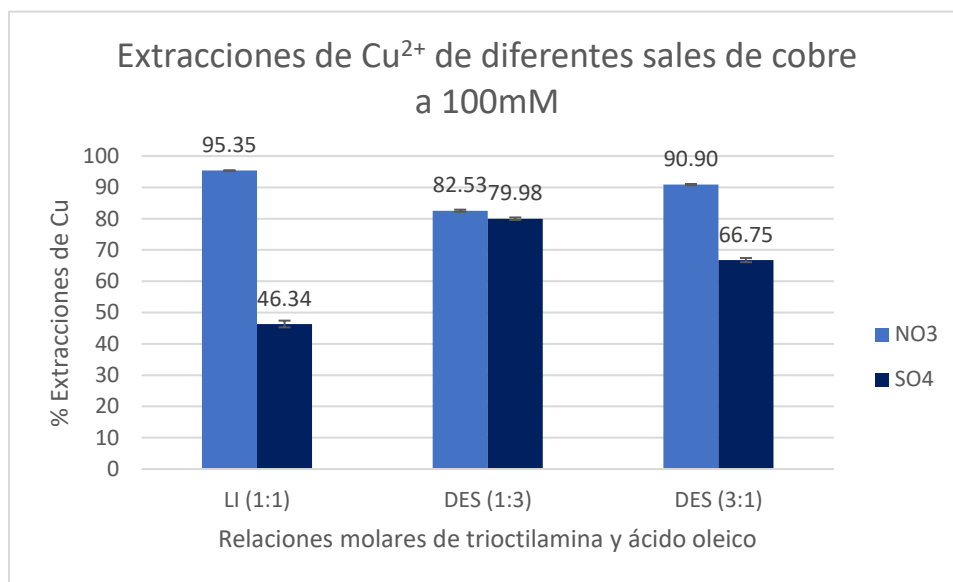
Gráfica 7 Extracciones de cobre utilizando diferentes sales de cobre ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  y  $\text{CuSO}_4$ ) a una concentración de 50mM, utilizando diferentes relaciones molares de trioctilamina y ácido oleico (1:1, 1:3, 3:1).

Los resultados de esta grafica muestran que la eficiencia varia al utilizar diferentes aniones que acompañen al catión que se desea extraer, en este caso el cobre es mejor extraído cuando hay presencia de aniones nitrato, que al tener aniones sulfato. En los aniones de la serie de Hofmeister (Figura 11), los nitratos pueden estabilizar la interfase entre el LI o DES y la fase acuosa debido a su carácter caotrópico, contrario a los aniones sulfato que desestabilizan la interfase provocando una menor eficiencia en la extracción de cobre.

Asimismo, se observa que con los aniones sulfato disminuye la presencia de cobre en las diferentes relaciones molares de trioctilamina y ácido oleico. Principalmente en la relación molar 3:1, donde la extracción de cobre es mínima, por lo que se considera que se podría utilizarse un co-extractante para aumentar la cantidad de

cobre extraído. Los resultados sobre este uso de un co-extractante se encuentra en la gráfica 13.

En la gráfica 8, se observan los resultados que se obtuvieron de la extracción de cobre, aumentando la concentración a 100mM de nitrato de cobre y sulfato de cobre en las diferentes relaciones molares de trioctilamina y ácido oleico (1:1, 1:3, 3:1).



Gráfica 8 Extracciones de cobre utilizando diferentes sales de cobre ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  y  $\text{CuSO}_4$ ) a una concentración de 100mM, utilizando diferentes relaciones molares de trioctilamina y ácido oleico (1:1, 1:3, 3:1).

Aquí se muestra que la extracción de cobre sigue siendo mayor al utilizar nitrato de cobre, comparando con la extracción que se obtiene al utilizar sulfato de cobre. En la relación molar 1:1 la extracción de cobre es mayor, con un porcentaje de 95.35% de extracción al utilizar nitrato de cobre como fase acuosa, al cambiar a sulfato de cobre, se puede observar que la cantidad de cobre extraído disminuye hasta 46.34%.

Para la relación molar 1:3, la diferencia entre ambas extracciones es mínima, teniendo una diferencia de solo 2.55%. Utilizando nitrato de cobre se obtiene una extracción de 82.53% y con sulfato de cobre 79.98%, estos valores son muy parecidos debido a que la concentración de cobre es mayor, lo que favorece el movimiento de iones hacia la fase del disolvente eutéctico.

Al contrario, en la relación molar 3:1, la diferencia entre ambas extracciones aumenta a 24.15%, al utilizar nitratos el porcentaje de extracción llega a 90.90% y 66.75% al utilizar aniones sulfato. En esta relación nuevamente hay una diferencia marcada entre ambas extracciones, debido a que los aniones sulfato no logran estabilizar la interface entre el disolvente eutéctico y el agua disuelto en él, como los aniones nitrato.

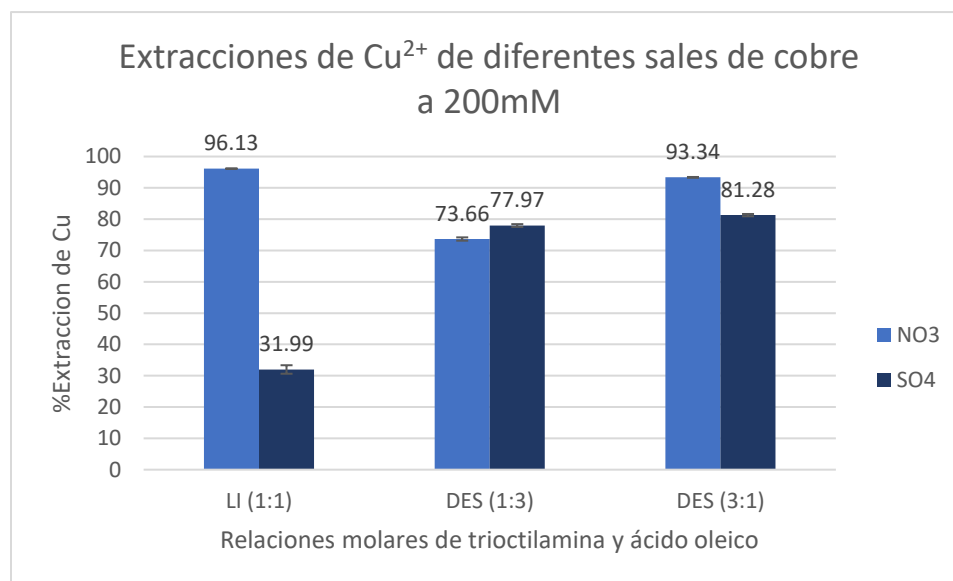
Esto puede deberse al efecto que presentan algunos aniones como el nitrato y el sulfato, también llamado efecto Hofmeister, el cual nos dice que los nitratos pueden estabilizar la fase del LI o DES, siendo este anión más afín a la fase orgánica. Por otro lado, el sulfato tiene características opuestas, desestabilizando la interfase del LI o DES, provocando las variaciones en los porcentajes de extracción y la deficiencia en las extracciones de cobre.

Al comparar estos resultados con los resultados que se encuentran en la gráfica 9, podemos notar que hay gran diferencia en las extracciones en las que se ocupó sulfato de cobre, debido a que hay un aumento en las relaciones 1:3 y 3:1. En la relación molar 1:3 hay un incremento de 28.26% con respecto a los resultados del cobre extraído al utilizar sulfato de cobre 50mM y 100mM. De igual manera en la relación molar 3:1 hay aumento considerable de 50.02%, la cual es mayor que en la relación molar 1:3.

En la gráfica 9, se muestran los resultados de las extracciones al aumentar la concentración de nitrato de cobre y sulfato de cobre a 200mM, utilizando las diferentes relaciones molares de trioctilamina y ácido oleico.

Aquí se observa que, al aumentar la concentración de la fase acuosa, la extracción aumenta en la mayoría de los casos. En la relación 1:1 la extracción de cobre es menor al utilizar sulfato de cobre 200mM teniendo un porcentaje de extracción de 31.99% y 96.13% utilizando nitrato de cobre 200mM.

En la relación molar 1:3 la extracción de cobre es mayor al utilizar sulfato de cobre, que cuando se utiliza nitrato de cobre, teniendo 77.99% y 73.66% respectivamente. A diferencia de cuando se tiene una concentración de 100mM en donde las eficiencias extracción de cobre al utilizar nitrato de cobre son mayores que cuando se utiliza sulfato de cobre.



Gráfica 9 Extracciones de cobre utilizando diferentes sales de cobre ( $Cu(NO_3)_2$  y  $CuSO_4$ ) a una concentración de 200mM, utilizando diferentes relaciones molares de trioctilamina y ácido oleico (1:1, 1:3, 3:1).

En la relación 3:1, hay un aumento en la extracción con sulfato de cobre llegando hasta 81.20%, siendo este el porcentaje más alto de todas las extracciones de sulfato de cobre. Con respecto a la extracción con nitrato de cobre, el cobre extraído se mantiene en un porcentaje mayor al 90%.

Cuando se utiliza una concentración de 200mM para las sales de nitrato de cobre y sulfato de cobre, se observa que en las extracciones de nitrato de cobre solo se tiene una disminución en la relación molar 1:3, ya que en las demás relaciones molares los porcentajes de extracción son muy similares a la extracción con 100mM.

En los resultados con sulfato de cobre se exponen extracciones mayores en las relaciones 1:3 y 3:1, logrando eficiencias similares a las nitrado de cobre. Por otro



lado, en la relación molar 1:1 la eficiencia de la extracción disminuye al utilizar sulfato de cobre.

Comparando los resultados las gráficas 7, 8 y 9 se encuentra que hay una tendencia creciente en la relación 3:1 en donde la extracción de cobre aumenta de 16% al utilizar sulfato de cobre 50mM a 81% al subir la concentración a 200mM. Con estos mismos resultados se observa una tendencia decreciente en la relación molar 1:1. Al utilizar sulfato de cobre 50mM se tiene una extracción de 54%, y al aumentar la concentración a 200mM la extracción de cobre disminuyó hasta 32%.

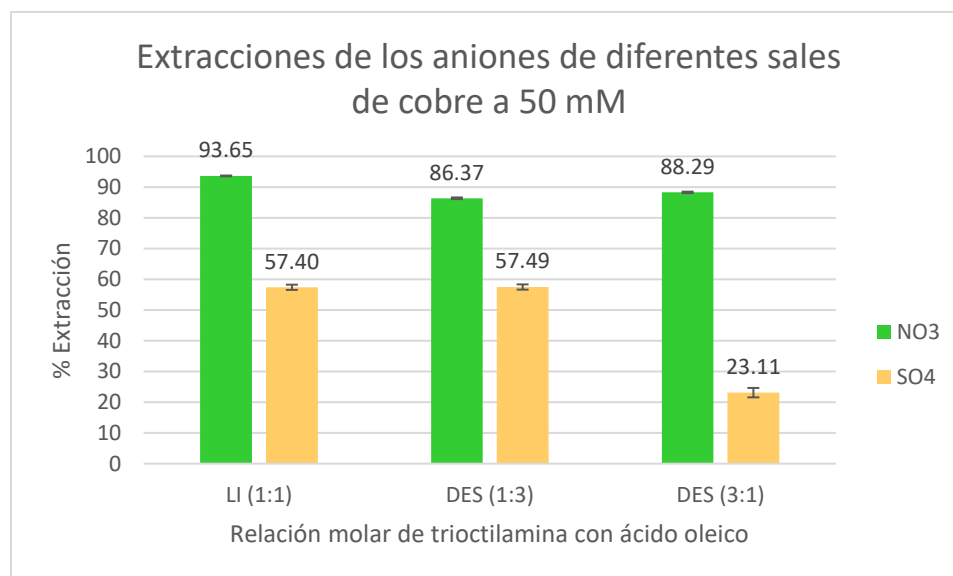
Por otro lado, en la relación molar 1:3, no se encuentra una tendencia en las extracciones de cobre al aumentar la concentración de la solución de sulfato de cobre. En esta relación molar se observa una eficiencia máxima de 79.98% a una concentración de 100mM y una disminución de eficiencia en las concentraciones de esta en las concentraciones de 50mM y 200mM de sulfato de cobre. Las diferentes concentraciones en la presencia de nitrato de cobre no tienen gran influencia en la eficiencia de la extracción de cobre.

#### 5.4 Comparación de extracción de iones nitrato y sulfato a diferentes concentraciones

En la gráfica 10, se presenta una comparación entre la extracción de los iones sulfato y los iones nitratos del cobre a una concentración de 50mM en la fase acuosa.

Aquí se observa que los iones nitrato tienden a moverse con mayor facilidad hacia la fase del líquido iónico y de los disolventes eutécticos, en donde se pueden obtener extracciones cercanas al 90% en cada una de las relaciones molares de

trioctilamina y ácido oleico. Por otro lado, las extracciones de los iones sulfato son siempre menores al 60% en cada una de las relaciones molares.



Gráfica 10 Extracciones de los aniones de diferentes sales de cobre ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  y  $\text{CuSO}_4$ ) a una concentración de 50 mM, utilizando diferentes relaciones molares de trioctilamina y ácido oleico (1:1, 1:3, 3:1).

En la relación molar 1:1 se encuentra que los iones sulfato tiene una extracción de 57.40%, la cual es menor que la extracción de iones nitrato que tiene 93.65%. En la relación molar 1:3, la extracción de los iones sulfato es de 57.49%, un valor prácticamente igual al de la relación 1:1. Sin embargo, la extracción de iones nitrato tiene un ligero cambio pasando a 86.37%.

Para la relación molar 3:1, se encuentra un cambio ligero en la extracción de los aniones nitratos, que pasan de 86.37% a 88.29%, por otro lado, la extracción de los aniones sulfato tiene un descenso en el porcentaje de extracción pasando a 23.11% cuando una relación molar de 3:1 en compa es utilizada.

Estas diferencias entre las extracciones de los aniones nitrato y sulfato se puede explicar mediante el efecto Hofmeister. Los aniones nitrato son mayor preferencia por la fase del líquido iónico que los aniones sulfato, debido a que los aniones nitrato estabilizan la interfase ente el LI o DES y la fase acuosa. Además, se observa que la relación molar 3:1 tiene una extracción menor para los aniones sulfato.

Cuando estos resultados son comparados con los resultados que se encuentran en la gráfica 7, se puede observar que la cantidad de cobre extraído es muy similar a la cantidad de aniones extraídos que se encuentran en la fase del líquido iónico, así como, en los disolventes eutécticos. Por lo que la relación molar tiene influencia en la extracción de sulfatos, pero no se observa esta influencia en las extracciones con nitratos.

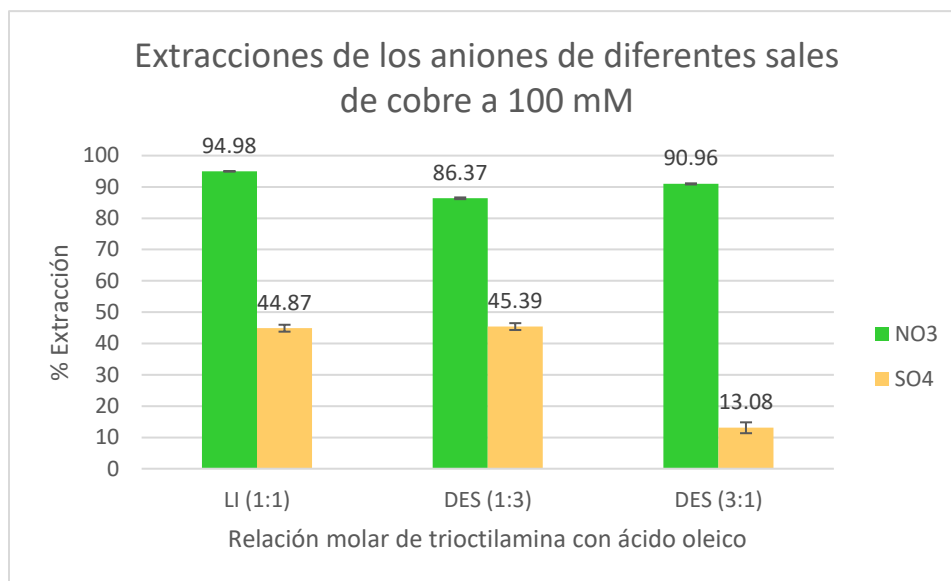
En la gráfica 11, se muestran una comparación de los resultados de las extracciones de los aniones nitrato y sulfatos. Cuando se utiliza una concentración de 100mM de nitrato de cobre ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ) o sulfato de cobre ( $\text{CuSO}_4$ ).

En esta gráfica se puede apreciar que las extracciones de los aniones nitrato son mucho más altas que las extracciones de los aniones sulfato que se encuentran por debajo del 50%, en cada una de las relaciones molares de trioctilamina y ácido oleico. En estas extracciones los aniones nitrato tienen un porcentaje de extracción mayores al 85%, en los DESs y el LI.

Los aniones sulfato tienen un porcentaje máximo de extracción de 45% en la relación molar 1:3 similar a la relación 1:1 y un mínimo en la relación molar 3:1 que tiene solamente 13% de extracción.

Este descenso en los aniones sulfatos es debido a que estos compuestos no son tan buenos estabilizantes de interfaces como los aniones nitrato, tal como es determinado en la serie Hofmeister. Debido a esto el sulfato tiene muy bajas extracciones, como se muestra en la relación molar 3:1 que es la más baja. Por lo contrario, la relación molar 1:1 tiene la extracción más alta de aniones nitrato, que muestra su gran afinidad a la fase orgánica.

Además, la presencia de los aniones nitrato en la fase del LI es muy conveniente para ser extraído al LI o DES debido a que es un buen estabilizador, como se menciona en la serie Hofmeister. Por esta razón, las extracciones de los aniones nitrato son muy constantes en cada relación molar.



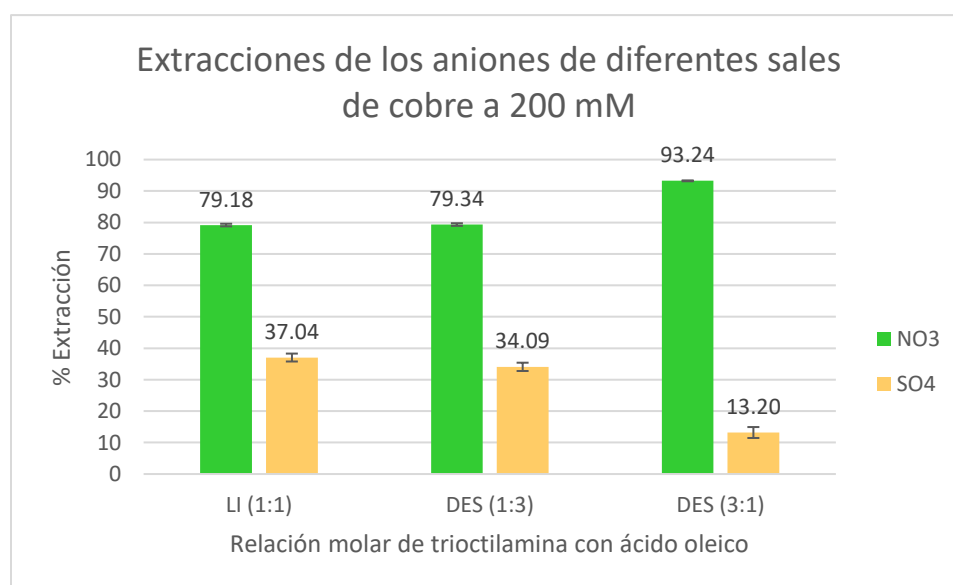
Gráfica 11 Extracciones de los aniones de diferentes sales de cobre ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  y  $\text{CuSO}_4$ ) a una concentración de 100mM, utilizando diferentes relaciones molares de trioctilamina y ácido oleico (1:1, 1:3, 3:1).

Cuando se comparan estos resultados con los mostrados en la gráfica 8, se puede observar que en la relación 1:1, las eficiencias de extracción son muy similares, mientras que las extracciones de cobre son prácticamente iguales a las extracciones de sus aniones. Por otro lado, en las relaciones 1:3 y 3:1 de la gráfica 8, la extracción de cobre proveniente del sulfato de cobre es mayor en estas dos relaciones molares en comparación con los aniones sulfatos que se extrajeron en las mismas relaciones molares.

En la gráfica 12, se aprecia una comparación entre los resultados obtenidos de la cantidad de aniones nitrato y sulfato que se encuentran en la fase del líquido iónico, así como, en los disolventes eutécticos de trioctilamina y ácido oleico, cuando se aumenta la concentración de nitrato de cobre o sulfato de cobre a 200mM.

En esta grafica la cantidad extraída de iones nitrato y sulfatos disminuyen con respecto a la gráfica 11 en donde las extracciones de nitrato estaban por arriba del 85% en cada uno de los casos. En la relación molar 1:1 la cantidad de aniones nitrato que se encuentran en la fase orgánica bajan a 79.18%, de igual manera, la extracción de los aniones sulfato disminuye, llegando hasta 37.04%.

En la relación molar 1:3, la extracción de los aniones es muy similar a la relación 1:1, con un porcentaje de 79.34% de nitratos y 34.09% de aniones sulfato. Para la relación molar 3:1 la extracción de nitrato aumenta hasta 93.24%, este valor es mucho mayor que en las extracciones de 50mM o de 100mM. En la extracción de aniones sulfato, el porcentaje disminuyó hasta 13.20%, encontrándose como el valor más bajo en todas las relaciones molares de cada concentración.



Gráfica 12 Extracciones de los aniones de diferentes sales de cobre ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  y  $\text{CuSO}_4$ ) a una concentración de 200mM, utilizando diferentes relaciones molares de trioctilamina y ácido oleico (1:1, 1:3, 3:1).

A una concentración de 200mM la cantidad extraída de aniones disminuye considerablemente. Ambos aniones tienen un descenso en su porcentaje de extracción con respecto a las gráficas anteriores. Las relaciones molares que muestran bajas en la extracción de aniones nitrato son la relación 1:1 y 1:3. Sin

embargo, en la relación 3:1, el porcentaje de extracción tiene un aumento en la extracción.

Para los aniones sulfato, a medida que la concentración de la disolución aumenta, la cantidad de aniones disminuye. Principalmente en la relación molar 3:1, que es la relación molar con menor porcentaje de extracción de sulfatos, seguido de las relaciones 1:1 y 1:3 con porcentajes mayores respectivamente.

El descenso de la cantidad de sulfato extraído de la fase acuosa es conveniente debido a que, al tener una menor cantidad de iones sulfato, aumenta la cantidad de cobre extraído. El efecto Hofmeister menciona que los aniones sulfato tiene la característica de ser cosmotropicos, los cuales tiene una fuerte interacción con agua, lo que genera menor extracción de este anión.

Esta disminución de los porcentajes de sulfato puede deberse al aumento de la cantidad de cobre extraído por el incremento en la concentración. Esto se debe a que el cobre es más afín a la fase del LI y los disolventes eutécticos, consiguiendo saturar la fase orgánica, lo que impide el paso de los aniones que se encuentran en la fase acuosa.

Por tal motivo en esta grafica la cantidad de aniones nitrato y sulfato descienden su extracción en comparación con los resultados de las gráficas anteriores en donde la cantidad de ambos aniones era mayor en la fase orgánica.

### 5.5 Extracciones de cobre con co-extractante

Para promover la extracción de cobre en los experimentos que se llevaron a cabo con sulfato de cobre, se adicionó nitrato de sodio ( $\text{NaNO}_3$ ) como co-extractante a diferentes concentraciones, 100mM, 200mM y 500mM. El cual tiene la intención de promover la extracción de cobre con los iones nitrato, dejando al ion sulfato en la fase acuosa junto con el ion sodio.

En la gráfica 13, se muestran los resultados del análisis de las extracciones de cobre con nitrato de sodio como co-extractante a 100mM, 200mM y 500mM. En esta gráfica se observa que hay un incremento en la extracción de cobre en cada una de

las relaciones molares de trioctilamina con ácido oleico, la cual va aumentando al establecer una mayor concentración nitrato de sodio, en comparación las extracciones de sulfato de cobre.

En las extracciones que contienen nitrato de sodio 100mM se aprecia un aumento considerable con respecto a los resultados de la gráfica 5. Este aumento es más notorio en la relación molar 1:1, dado que pasa del 46.34% de extracción a un 70% de extracción de cobre. Sin embargo, no se aprecia un aumento en las relaciones molares 1:3 y 3:1, las cuales tienen un descenso de 15% en sus eficiencias iniciales mostradas en la gráfica 7.

En la relación molar 1:1 se tiene mayor incremento en comparación con los DESs, ya que al adicionar el nitrato de sodio 100mM, la relación 1:1 paso del 46% al 70% de extracción, la relación molar 1:3 alcanzó un 65% de extracción de cobre y la relación mola 3:1 obtuvo solo un 49.67% de eficiencia.

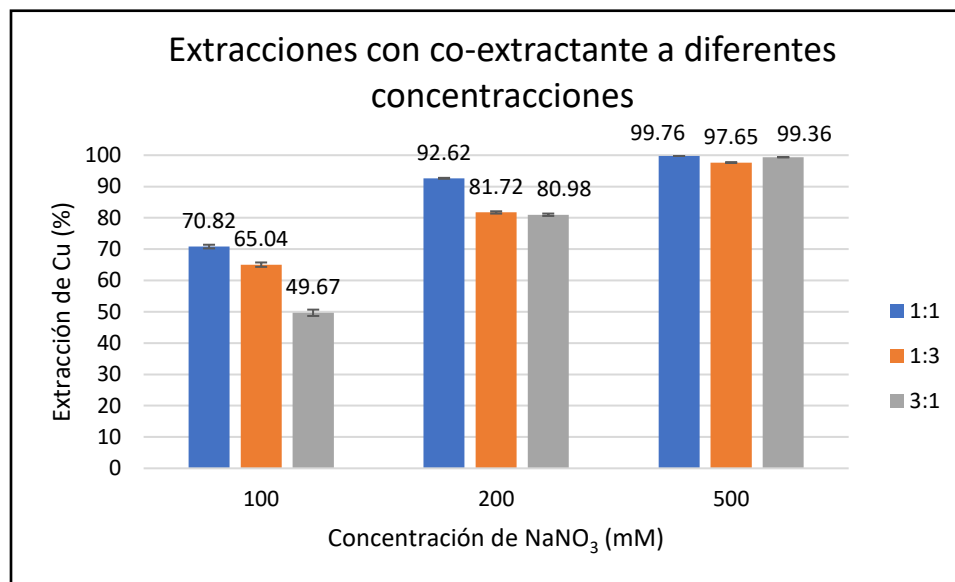
En los resultados, en donde se agregó nitrato de sodio 200mM, se encuentra un incremento de poco más del 20% con respecto a la relación 1:1 en el experimento que tiene nitrato de sodio ( $\text{NaNO}_3$ ) en una concentración de 100mM.

En la relación 1:3 también se observa un aumento en la extracción de solo 16% con respecto a los resultados que se obtuvieron con el co-extractante 100mM. Para la relación molar 3:1 el aumento de la extracción es poco menos del doble comparada con la primera extracción de 49.67% y la segunda de 80.98%.

Al agregar nitrato de sodio con una concentración de 500mM, los resultados de la extracción crecen hasta un porcentaje de casi 99% en cada una de las relaciones molares de trioctilamina y ácido oleico. En la relación molar 1:1 hay un incremento notable con respecto a los resultados sin co-extractante, aumentando del 46% hasta el 99.36%.

Los resultados de la extracción de sulfato de cobre con el co-extractante de nitrato de sodio de 500mM, lograr superar al resultado más altos obtenidos anteriormente, al lograr porcentajes de 99% en casi todas las relaciones molares.

En esta gráfica 13, se tiene un aumento gradual en la extracción de cobre a medida que aumenta la concentración del co-extractante nitrato de sodio llegando a niveles parecidos a una extracción con únicamente nitrato de cobre a una concentración de 100mM.



Gráfica 13: Porcentaje de extracción de cobre con trioctilamina y ácido oleico en 3 relaciones molares, con NaNO<sub>3</sub> como co-extractante a una concentración de 100mM, 200mM y 500mM

Esto puede ser explicado a través del efecto Hofmeister, que nos indica que existe una serie de cationes y aniones con diferentes propiedades que ayudan a la estabilización de la interface entre el LI o DE provocando una mayor extracción del metal como son con aniones nitrato en comparación con los aniones sulfato que presentan una extracción de cobre menor.

En este caso, el efecto Hofmeister parece ser más fuerte en la relación molar 1:1 que tiene un mayor crecimiento en el porcentaje de extracción de cobre al aumentar la concentración de nitrato de sodio. Por otra parte, se observa que en la relación molar 1:3 y 3:1, la cantidad de cobre extraído es muy similar cuando se utiliza nitrato de sodio (NaNO<sub>3</sub>) 200mM.

Estos resultados, se vuelven muy parecidos a los resultados de la gráfica 4 cuando se adiciona a la fase acuosa nitrato de sodio (NaNO<sub>3</sub>) 200mM. Al aumentar la concentración a 500mM las extracciones superan a los mostrados en la gráfica 4:



debido a que los porcentajes superan el 97% en cada relación molar de trioctilamina con ácido oleico.

Sin embargo, existen pequeñas diferencias en los porcentajes de extracción de la gráfica 4 y la gráfica 13 en donde los porcentajes de extracción son mayores cuando se utiliza solamente  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  a 100mM que al tener un co-extractante de  $\text{NaNO}_3$  a 200mM Debido a que en la gráfica 15 la sal utilizada tiene iones sulfatos que no estabilizan la interfase que existe entre el LI y los DE haciendo menos eficiente el intercambio iónico a pesar de tener la misma concentración de nitratos en la solución acuosa.

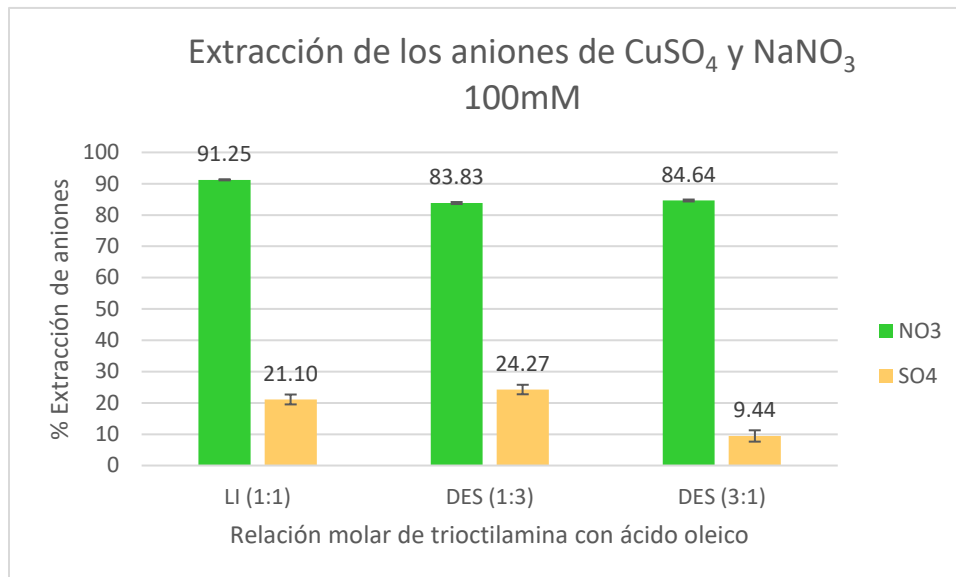
### 5.6 Extracciones de los aniones de las extracciones con co-extractante

En la gráfica 14 se presenta una comparación en las extracciones de los aniones sulfato y los aniones nitrato del co-extractante ( $\text{NaNO}_3$ ) a una concentración de 100mM.

En la relación 1:1 se observa una gran cantidad de nitratos en la fase del líquido iónico con un porcentaje de extracción de 91.25% y un porcentaje de 21.10% de aniones sulfato. Para la relación molar 1:3 la extracción de nitrato disminuyó hasta 83.83% y los aniones sulfato tuvieron un descenso mayor en la extracción, alcanzando un porcentaje de 24.27%. En el caso de la relación molar 3:1, esta alcanzó un porcentaje de extracción de 84.64% de aniones nitratos y un porcentaje de sulfatos de tan solo 9.44%

El aumento en la cantidad de nitratos en la fase orgánica favorece la extracción de los cationes cobre, dejando a la mayoría de los aniones sulfato en la fase acuosa y haciendo más efectiva la extracción de cobre.

Estos resultados reflejan el efecto Hofmeister, mostrando que los aniones nitrato pasan fácilmente a la fase del líquido iónico en comparación con los aniones sulfato, los cuales tienen un porcentaje de extracción bajo. En esta gráfica, los sulfatos y los nitratos presentes tienen la misma concentración, por lo que este factor no influye en el proceso de extracción, si no en la **afinidad** del anión hacia la fase orgánica.

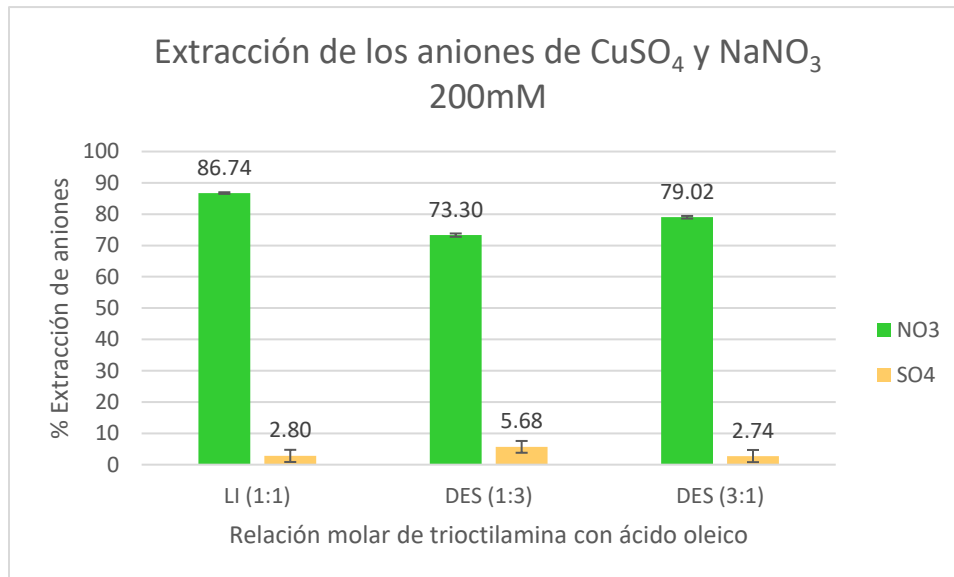


Gráfica 14 Extracciones de los aniones de sulfato de cobre 100mM y el co-extractante de nitrato de sodio 100mM

La presencia de aniones nitrato en la fase acuosa promueve la extracción de cobre hacia la fase del LI y DES, tal como se muestra en la gráfica 13, en donde el cobre tiene una extracción mayor que en la gráfica 4, en donde no había presencia de co-extractante y la extracción no superaba el 80% en ninguna relación molar.

En la gráfica 15, se presenta una comparación entre los aniones de la extracción de sulfato de cobre a una concentración de 100mM y nitrato de sodio como co-extractante a una concentración de 200mM.

Al aumentar la concentración de los aniones de nitrato, se observa que este aumento resulta en una disminución del porcentaje de extracción pasando a un 86.74% en la relación 1:1, 73.30% en la relación molar 1:3 y 79.02% en la relación molar 3:1. Los aniones sulfatos también tienen un descenso en la eficiencia e extracción alcanzando solo 2.80% en la relación 1:1, 5.68 % en la relación molar 1:3 y 2.74% en la relación 3:1.



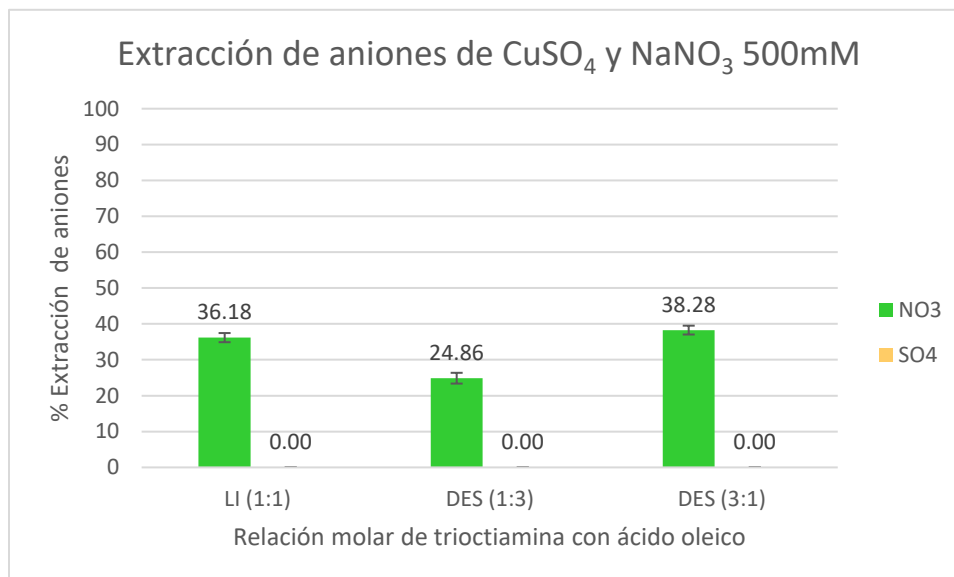
Gráfica 15 Extracciones de los aniones de sulfato de cobre 100mM y el co-extractante de nitrato de sodio 200mM

En esta gráfica se muestra un gran descenso en la extracción de los aniones sulfato, el cual se debe al efecto Hofmeister, explicado anteriormente. Estos aniones sulfatos son desplazados por el aumento de concentración de los aniones nitrato, dejando acceder a la fase orgánica poca cantidad de aniones sulfato.

Sin embargo, los aniones nitrato, también presentan un descenso en su porcentaje de extracción en comparación con los resultados de la gráfica 14. El descenso en la extracción de los aniones nitrato puede ser explicado a partir de la gráfica 13, donde se puede observar que la cantidad de cobre que fue extraído a la fase orgánica fue mayor con el aumento de la concentración de nitrato de sodio.

El aumento de la concentración de cobre en la fase acuosa puede saturar la fase del LI o DES, disminuyendo la cantidad de nitratos extraídos y además al tener gran cantidad de nitratos en la fase orgánica, la extracción de los sulfatos disminuye. Esto puede ser debido al efecto Hofmeister mencionado anteriormente, como el aumento en la concentración de aniones nitratos.

En la gráfica 16, se presenta una comparación de los aniones de la extracción de sulfato de cobre a una concentración de 100mM y nitrato de sodio como co-extractante a una concentración de 500mM.



Gráfica 16 Extracciones de los aniones de sulfato de cobre 100mM y el co-extractante de nitrato de sodio 500mM

En esta gráfica se puede ver un gran descenso en la cantidad de aniones de nitrato que pasan a la fase orgánica, así como la ausencia de aniones sulfato en la fase del LI o DES. Los aniones nitrato llegan a una extracción de solo 36.18%, 24.86% y 38.28% para las diferentes relaciones molares de trioctilamina con ácido oleico en cada una de sus relaciones molares (1:1, 1:3, 3:1) respectivamente.

Con el aumento en la concentración de los aniones nitrato, la cantidad de aniones que es capaz de pasar a la fase del líquido iónico es menor con respecto a la concentración de esta. Es decir, los LI o DES tiene una capacidad de saturación limitada, lo que limita la cantidad de iones que pasen a la fase orgánica. Debido al efecto Hofmeister se observa que la cantidad de iones sulfato presentes en la fase orgánica es nula, en comparación con la gráfica anterior en donde aún tenía presencia.

## 6 CONCLUSIONES

Se logró sintetizar de manera exitosa tres compuestos con base en trioctilamina y ácido oleico en 3 diferentes relaciones molares 1:1, 1:3 y 3:1. Estos compuestos tienen una aplicación potencial en la extracción de cobre desde fases acuosas.

Se realizaron extracciones con dos diferentes sales de cobre,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  y  $\text{CuSO}_4$  a diferentes concentraciones. En los resultados se observó que las extracciones con nitrato de cobre son superiores a las de sulfato de cobre con porcentajes de extracción mayores al 85% para nitrato y de alrededor del 60% para las extracciones con sulfato de cobre.

Estos resultados reflejan un comportamiento descrito en el efecto Hofmeister, el cual indica que diferentes aniones son mejores estabilizantes de interfases de acuerdo con su carácter cosmotropico y caotrópico. Estas interfases existen entre los LIs o DESs y el agua que se disuelve en ellos en el proceso de la extracción del metal.

Las sales de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  y  $\text{CuSO}_4$  que se utilizaron tienen aniones que se encuentran en lados opuestos a la serie, por lo que uno tiene un mejor rendimiento que otro. Siendo mejor el anión nitrato que el anión sulfato, debido a que este anión estabiliza la fase acuosa disuelta en la fase del líquido iónico o disolvente eutéctico.

El aumento de la concentración inicial de las sales de cobre provoca mejores rendimientos en ambas extracciones de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  y  $\text{CuSO}_4$ , principalmente en las extracciones con sulfato, donde el porcentaje de extracción aumenta en mayor medida que en las extracciones con nitrato de cobre.

El mecanismo de extracción que exhiben los DESs y el LI sintetizados, depende de la sal de cobre utilizada. Generalmente al utilizar  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  se presenta un mecanismo de extracción de tipo neutral y con  $\text{CuSO}_4$  en mecanismo de intercambio iónico. Sin embargo, el  $\text{CuSO}_4$  tiene una excepción en la relación molar 1:1 la cual posee una extracción de tipo neutral.

A base de la serie Hofmeister se agregó  $\text{NaNO}_3$  como co-extractante en la fase acuosa. Se logró aumentar la eficiencia de la extracción de cobre mediante el co-

extractante cuando se utilizó sulfato de cobre. El co-extractante fue adicionado a diferentes concentraciones y se obtuvo un aumento en la extracción de cobre con el incremento de la concentración de  $\text{NaNO}_3$  presente en la fase acuosa, llegando a porcentajes superiores que los que se tienen con nitrato de cobre 100mM. Esto se debe a que los aniones nitrato promueven la extracción del cobre hacia la fase del LI o DES, a diferencia de los aniones sulfato los cuales desestabilizan la interfase, causando una menor extracción de cobre, tal como fue esperado según el efecto Hofmeister.

Este trabajo puede contribuir al aumento de la eficiencia de extracción de cobre desde fase acuosas. En comparación con técnicas convencionales los LIs y DESs tienen mejores propiedades que los disolventes orgánicos volátiles que se utilizan en la actualidad, y puede que en un futuro puedan reemplazar a estos.

## 7 BIBLIOGRAFIA

1. Mexicano SG. *Anuario Estadístico de La Minería Mexicana, 2018.*; 2019.
2. Camimex. La Industria Minera de México: Presente y futuro. 2019.
3. Minero F de F. Contexto de México en la minería. <https://www.gob.mx/fifomi/articulos/contexto-de-mexico-en-la-mineria?idiom=es>. Published 2018.
4. Mexicano SG. *Anuario Estadístico de La Minería Mexicana , 2017.*; 2018.
5. A. Tinoco H, Yomali Ospina D. Análisis del proceso de deshidratación de cacao para la disminución del tiempo de secado. *Rev EIA*. 2010;13:53-63.
6. Cárdenas C, Restrepo R, García-sucerquia J, Marin J, García C. Las microondas como una alternativa para el secado de materiales cerámicos tradicionales. *Supl la Rev Latinoam Metal y Mater*. 2009;1(1):427-432.
7. Martínez JM, Duval ME, López FM, Iglesias JO, Galantini JA. Ajustes en la estimación de carbono orgánico por el método de calcinación en Molisoles del Sudoeste Bonaerense. *Cienc del suelo*. 2017;35(1):181-187.
8. Leyva JC, Coronado JH, Valenzuela A, Valenzuela JL, Munive GT, Encinas MA. Tostación de un concentrado refractario de oro y plata. *Rev Metal*. 2012;48(3):165-174. doi:10.3989/revmetalm.1102
9. Parga JR, Carrillo FR. Avances en los métodos de recuperación de oro y plata de minerales refractarios. *Rev Metal*. 2010;32(4):254-261. doi:10.3989/revmetalm.1996.v32.i4.907
10. Anaya M. F, Angulo C. J. Extracción de cobre y plata con benzoiltioureas disustituidas. *Rev Peru química e Ing química*. 2002;5(1):23-28.
11. Herreros O, Bernal N, Quiroz R, Fuentes G, Viñals J. Lixiviación de concentrados de cobe utilizando NaCl y el cobre soluble aportado por el propio concentrado. *Rev Metal*. 2005;41:348-392.

12. Celedón Beroíza L. Levantamiento de proceso en áreas de extracción por solventes y electro obtención en compañía minera Cerro Colorado. 2013.
13. Swatloski RP, Rogers RD, Huddleston JG, Willauer HD, Visser AE. Room temperature ionic liquids as novel media for 'clean' liquid-liquid extraction. *Chem Commun.* 2002;(16):1765-1766. doi:10.1039/a803999b
14. Cortés CC. Nuevas metodologías y aplicaciones de las técnicas de microextracción líquido-líquido para la determinación de contaminantes orgánicos. 2012. [https://rua.ua.es/dspace/bitstream/10045/24657/6/Tesis\\_Cortada\\_Cortes.pdf](https://rua.ua.es/dspace/bitstream/10045/24657/6/Tesis_Cortada_Cortes.pdf)
15. Hidayah NN, Abidin SZ. The evolution of mineral processing in extraction of rare earth elements using liquid-liquid extraction: A review. *Miner Eng.* 2018;121(February):146-157. doi:10.1016/j.mineng.2018.03.018
16. Cai Y, Cai Y, Shi Y, Liu J, Mou S, Lu Y. A liquid-liquid extraction technique for phthalate esters with water-soluble organic solvents by adding inorganic salts. *Microchim Acta.* 2007;157(1-2):73-79. doi:10.1007/s00604-006-0625-7
17. De los Rios AP, Lozano LJ, Ginestá A, et al. Eliminación de iones metálicos de disoluciones acuosas por extracción con Líquidos Iónicos. :29-31.
18. Chen L, Wu Y, Dong H, et al. An overview on membrane strategies for rare earths extraction and separation. *Sep Purif Technol.* 2018;197(August 2017):70-85. doi:10.1016/j.seppur.2017.12.053
19. Yang ZF, Guha AK, Sirkar KK. Novel Membrane-Based Synergistic Metal Extraction and Recovery Processes. *Ind Eng Chem Res.* 1996;35(4):1383-1394. doi:10.1021/ie950313g
20. Cadorin L, Carissimi E, Rubio J. Avances en el tratamiento de aguas ácidas de minas. *Sci Tech.* 2007;1(36):849-854. doi:10.22517/23447214.5167
21. Rubio J, Sousa ML, Smith RW. Overview of flotation as a wastewater treatment technique. *Miner Eng.* 2002;15:139-155. doi:10.1016/S0892-



6875(01)00216-3

22. Velin Aguilar K del R. Mejoramiento y simulación de una planta de recuperación de oro por concentración gravimétrica, flotación y cianuración ubicada en Piñas, Provincia del oro. 2014.
23. Deliyanni EA, Kyzas GZ, Matis KA. Various flotation techniques for metal ions removal. *J Mol Liq.* 2017;225:260-264. doi:10.1016/j.molliq.2016.11.069
24. Santander M, Tapia P, Pávez O, Valderrama L, Guzmán D. Remoción de partículas adsorbentes de iones cobre por flotación Jet. *Rev Cienc Elem.* 2009;45(5):365-374. doi:10.3989/revmetalm.0845
25. Tejada C, Herrera A, Ruiz E. Utilización de biosorbentes para la remoción de níquel y plomo en sistemas binarios Utilization of Biosorbents for Nickel and Lead Removal in Binary Systems. 2016;7(1):31-36.
26. Zouboulis AI, Matis KA, Lazaridis NK. Removal of metal ions from simulated wastewater by saccharomyces yeast biomass: combining biosorption and flotation processes. *Sep Sci Technol.* 2001;36(3):349-365. doi:10.1081/SS-100102932
27. Dr. Cifuentes Molina G. La electrometalurgia y corrosión. Una visión histórica. *Remetallica.* 2007;15:35-40.
28. Casas JM, Castro JM, Crisóstomo G, Cifuentes L. Modelación de un nuevo proceso de electroobtención de cobre basado en electrodiálisis reactiva. 2002.
29. F. A, García A. Procesos físicos metalúrgicos. *Rev Agustina.* 2015:1-9.
30. Lillo A, Aros H, Carlesi C. Electrodiálisis de soluciones cianuradas. *IBEROMET XI.* 2010;(1):1-6.
31. Solano Gil JC. Tratamiento electroquímico para la remoción de metales pesados en residuos líquidos peligrosos generados en los laboratoris de docencia de la universidad del cauca, colombia. 2012;(November).

32. Gohona Gallardo C. Extracción por solvente de cobre mediante líquido iónico. 2011.
33. Paz Samaniego R. Utilización de solventes eutécticos como medio de miscibilidad de compuestos bioactivos y polisacáridos. 2010. <https://ciad.repositorioinstitucional.mx/jspui/handle/1006/376>.
34. Hernández Fernández FJ. Desarrollo de nuevos procesos biotecnológicos basados en el uso de líquidos iónicos, fluidos supercríticos y tecnología de membranas. 2008.
35. Romero Salvador A. Líquidos iónicos a temperatura ambiente: Un nuevo medio para las reacciones químicas. *Rev R Acad Cienc Exact Fis Nat.* 2008;102(1):79-90.
36. Janssen CHC, Sánchez A, Witkamp GJ, Kobrak MN. A novel mechanism for the extraction of metals from water to ionic liquids. *ChemPhysChem.* 2013;14(16):3806-3813. doi:10.1002/cphc.201300686
37. Janssen CHC, Sánchez A, Kobrak MN. Selective extraction of metal ions from aqueous phase to ionic liquids: A novel thermodynamic approach to separations. *ChemPhysChem.* 2014;15(16):3536-3543. doi:10.1002/cphc.201402392
38. Bernal EG, Ríos APDL, Fernández FJH, Ginestá A, Segado SS, Lozano LJ. Aplicaciones de los líquidos iónicos en la industria química. :66-68.
39. Verdía Barbará P. Diseño y síntesis de Líquidos Iónicos para aplicaciones específicas. 2012.
40. Janssen CHC, Macías-Ruvalcaba NA, Aguilar-Martínez M, Kobrak MN. Metal extraction to ionic liquids: the relationship between structure, mechanism and application. *Int Rev Phys Chem.* 2015;34(4):591-622. doi:10.1080/0144235X.2015.1088217
41. L. Greaves T, Weerawardena A, Fong C, Krodkiewska I, J. Drummond C. Protic Ionic Liquids: Solvents with Tunable Phase Behavior and

- Physicochemical Properties. *J Phys Chem B*. 2006;110(45):22479-22487.
42. Iglesias M, Gonzalez-olmos R, Cota I, Medina F. Brønsted ionic liquids : Study of physico-chemical properties and catalytic activity in aldol condensations. *Chem Eng J*. 2010;162(2):802-808. doi:10.1016/j.cej.2010.06.008
  43. Janssen CHC, Macías-ruvalcaba NA, Aguilar-martínez M, Kobrak MN. Copper extraction using protic ionic liquids : Evidence of the Hofmeister effect. *Sep Purif Technol*. 2016;168:275-283. doi:10.1016/j.seppur.2016.05.031
  44. Fumino K, Wulf A, Ludwig R. Hydrogen Bonding in Protic Ionic Liquids: Reminiscent of Water. *Angew Chemie Int Ed*. 2009;48(17):3184-3186. doi:10.1002/anie.200806224
  45. Visser AE, Swatloski RP, Reichert WM, et al. Task-specific ionic liquids incorporating novel cations for the coordination and extraction of Hg<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup>: Synthesis, characterization, and extraction studies. *Environ Sci Technol*. 2002;36(11):2523-2529. doi:10.1021/es0158004
  46. Giernoth R. Task-specific ionic liquids. *Angew Chemie - Int Ed*. 2010;49(16):2834-2839. doi:10.1002/anie.200905981
  47. Nockemann P, Thijs B, Pittois S, et al. Task-specific ionic liquid for solubilizing metal oxides. *J Phys Chem B*. 2006;110(42):20978-20992. doi:10.1021/jp0642995
  48. Pena-Pereira F, Namieśnik J. Ionic liquids and deep eutectic mixtures: Sustainable solvents for extraction processes. *ChemSusChem*. 2014;7(7):1784-1800. doi:10.1002/cssc.201301192
  49. Vidal Vides C. Disolventes eutecticos profundos: nuevos disolventes biorenovables en catálisis homogénea medida por metales de transición. 2013.
  50. Alonso DA, Baeza A, Chinchilla R, et al. Mezclas eutécticas como alternativa sostenible a los disolventes convencionales en Química Orgánica. *An Quím*. 2018;114(2):79-87. www.rseq.org.

51. Ünlü AE, Arlkaya A, Takaç S. Use of deep eutectic solvents as catalyst: A mini-review. *Green Process Synth.* 2019;8(1):355-372. doi:10.1515/gps-2019-0003
52. Abbott AP, Barron JC, Ryder KS, Wilson D. Eutectic-based ionic liquids with metal-containing anions and cations. *Chem - A Eur J.* 2007;13(22):6495-6501. doi:10.1002/chem.200601738
53. Qin H, Hu X, Wang J, Cheng H, Chen L, Qi Z. Overview of acidic deep eutectic solvents on synthesis, properties and applications. *Green Energy Environ.* 2019;5(1):8-21. doi:10.1016/j.gee.2019.03.002
54. Smith EL, Abbott AP, Ryder KS. Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications. *Chem Rev.* 2014;114(21):11060-11082. doi:10.1021/cr300162p
55. Abbott AP, Boothby D, Capper G, Davies DL, Rasheed RK. Deep Eutectic Solvents formed between choline chloride and carboxylic acids: Versatile alternatives to ionic liquids. *J Am Chem Soc.* 2004;126(29):9142-9147. doi:10.1021/ja048266j
56. Bobrova LS, Danilov FI, Protsenko VS. Effects of temperature and water content on physicochemical properties of ionic liquids containing CrCl<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O and choline chloride. *J Mol Liq.* 2016;223:48-53. doi:10.1016/j.molliq.2016.08.027
57. Protsenko VS, Bobrova LS, Danilov FI. Physicochemical properties of ionic liquid mixtures containing choline chloride, chromium (III) chloride and water: effects of temperature and water content. *Ionics (Kiel).* 2017;23(3):637-643. doi:10.1007/s11581-016-1826-7
58. Kareem MA, Mjalli FS, Hashim MA, Alnashef IM. Phosphonium-based ionic liquids analogues and their physical properties. *J Chem Eng Data.* 2010;55(11):4632-4637. doi:10.1021/je100104v
59. Maquilón Albaladejo C. Complejos metálicos para la captura y la fijación de CO<sub>2</sub> en moléculas orgánicas de disolventes eutécticos. 2014.

<http://zaguan.unizar.es/TAZ/EUCS/2014/14180/TAZ-TFG-2014-408.pdf>.

60. Lopes do Rosário Ventura A. Utilization of ionic liquids as solvents and co-catalysts in the production of cyclic carbonates from CO<sub>2</sub>. 2017.
61. Kong J. Los líquidos iónicos a temperatura ambiente ( RTILs ): Propiedades , aplicaciones y perspectivas futuras . *Rev Química*. 2009:31-38.
62. Dai Y, van Spronsen J, Witkamp GJ, Verpoorte R, Choi YH. Natural deep eutectic solvents as new potential media for green technology. *Anal Chim Acta*. 2013;766:61-68. doi:10.1016/j.aca.2012.12.019
63. Liu Y, Friesen JB, Mcalpine JB, Lankin DC, Chen S-N, Pauli GF. Natural Deep Eutectic Solvents: Properties, Applications, and Perspectives. 2018. doi:10.1021/acs.jnatprod.7b00945
64. López León T. Efectos Hofmeister en Sistemas Coloidales. 2004.
65. Millet O. Química y vida en ambientes de salinidad extrema. *An Quím*. 2011;107(4):304-309.
66. Borja Fernandez D. Serie inversa de Hofmeister en la interacción de un poliuretano catiónico y diversos aniones monovalentes. *Rev iberoamerica Polim*. 2017;18(1):9-20.
67. Díaz Ramírez CC, Villafuerte Robles L. Elementos que influyen la medición del efecto de electrolitos sobre la extensión de una gota de champú. *Rev Mex Ciencias Farm*. 2012;43(2):31-45.
68. García Díaz I. Estudio del sistema In(III)-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-líquido iónico PJMTH+HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> mediante una tecnología avanzada de membranas líquidas. 2012.
69. Gaillard C, Boltoeva M, Billard I, Georg S, Mazan V, Ouadi A. Ionic liquid-based uranium(VI) extraction with malonamide extractant: Cation exchange: Vs. neutral extraction. *RSC Adv*. 2016;6(74):70141-70151. doi:10.1039/c6ra11345a

70. Cedeño Ochoa CJ. Metales en agua por plasma acoplado por inducción (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn). 2006:22. <http://www.ideam.gov.co/documents/14691/38155/Metales+en+agua+por+Plasma+Acoplado+por+Inducción..pdf/d4946215-8e8f-4262-bab2-b236139cfcc8>.
71. Sanchez de Rojas MI, De Luxan MP, Frias M. La espectrometría de emisión con fuente de plasma de acoplamiento inductivo Inductively coupled plasma emission spectrometry. *Mater construcción*. 1986;36(202):31-46.
72. Soria Juárez R. Aplicación de la técnica analítica de espectrometría de emisión óptica de plasma. *Contacto Nucl*. 1980:35-37.
73. Farias de Funes S. Análisis multielemental secuencial de aleaciones mediante plasma de argón generado por acoplamiento inductivo de radiofrecuencia. 1996.
74. Lagos Orovilla MR. Uso del nebulizador ultrasónico con el espectrómetro de emisión óptica por plasma inducido ( ICP OES ) para mejorar los límites de detección en la cuantificación de metales en muestras de aguas y aguas residuales . 2016.
75. Salvador SD. Estudio, desarrollo y caracterización de resinas quelantes de iones metálicos. Aplicación en sistemas de impacto ambiental y en el diseño de nuevos métodos cromatográficos. 1994. <file:///C:/Users/SALA1/Downloads/sds1de2.pdf>.
76. Margarit Roig L. Determinación de halógenos y azufre en residuos orgánicos. Desarrollo de métodos y aplicación a muestras de residuos incinerables. 2016.
77. Mayolo-Deloisa K, Martínez M. L, Rito-Palomares M. Técnicas cromatográficas y su aplicación a estudios de cambios conformacionales, estabilidad y replegamiento de proteínas. *Rev Mex Ing Química*. 2012;11(3):415-429. doi:10.1007/978-3-540-71095-0\_8857

78. Elena M, Boy F. *Utilizacion de La Cromatografia Ionica En El Analisis de Muestras de Agua de Drenaje y de Solucion de Suelo*. Sevilla; 1992.
79. Giovanna MR, Sánchez L, Razo Á. Determinación de Elementos Mayores en Descargas Hidrotermales Costeras Utilizando Cromatografía Iónica. 2008:1-6.