



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA

**“USO DE CO-EXTRACTANTES AMIGABLES PARA LA EXTRACCIÓN
DE METALES USANDO LÍQUIDOS IÓNICOS”.**

TESIS

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

PRESENTA

CLAUDIA CASTILLO RAMÍREZ

TUTOR DE TESIS

DR. CAMIEL HERMAN CORNELIS JANNSEN



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. MODESTO JAVIER CRUZ GÓMEZ

VOCAL: Dr. JOSÉ AGUSTÍN GARCÍA REYNOSO

SECRETARIO: Dr. CAMIEL HERMAN CORNELIS JANSSEN

1er. SUPLENTE: I. Q. ILEANA RODRÍGUEZ CASTAÑEDA

2do. SUPLENTE: M. EN C. ALEJANDRA MENDOZA CAMPOS

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

EDIFICIO DE INGENIERÍA QUÍMICA, LABORATORIO 213, CONJUNTO DE LA FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM.

ASESOR DEL TEMA:

Dr. CAMIEL HERMAN CORNELIS JANSSEN

SUSTENTANTE:

CLAUDIA CASTILLO RAMÍREZ



AGRADECIMIENTOS INSTITUCIONALES



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

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

A los miembros del H. Jurado, Dr. Modesto Javier Cruz Gómez, Dr. José Agustín García Reynoso y el Dr. Camiel Herman Cornelis Janssen, por sus comentarios y observaciones en la revisión de este trabajo.

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

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 los análisis de muestras selectas mediante cromatografía de iones.

A la M. en C. Nayeli López Balbiaux y a todo el personal de la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación y a la Industria (USAII) de la Facultad de Química de la UNAM, por los análisis de muestras selectas mediante ^1H -RMN.

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

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



ÍNDICE DE CONTENIDO



Acrónimos	IX
Abreviaturas y unidades	X
Resumen	1
Objetivos e hipótesis	2
Objetivo general	2
Objetivos particulares	2
Hipótesis.....	3
Capítulo 1: Introducción	4
1.1 Minería	4
1.2 La industria minera en México	5
1.2.1 Historia de la industria minera	6
1.2.2 Importancia económica del sector	7
1.2.3 Situación actual de la industria minera	8
1.3 La minería y su impacto ambiental	11
Capítulo 2: Antecedentes	16
2.1 Técnicas para el tratamiento de residuos mineros.....	16
2.2 Alternativas para la minería	18
2.3 Historia de los líquidos iónicos	19
2.4 ¿Qué es un líquido iónico?	21
2.4.1 Propiedades de los líquidos iónicos.....	22
2.4.2 Ventajas y desventajas de los líquidos iónicos	23
2.5 Aplicaciones.....	24
2.5.1 Potencial de los líquidos iónicos en extracción líquido-líquido	25

2.5.2 Estroncio	26
2.5.2.1 Normatividad respecto a estroncio.....	28
Capítulo 3: Marco teórico.....	31
3.1 Tipos de líquidos iónicos.....	31
3.1.1 Líquidos Iónicos Próticos	31
3.1.2 Líquidos Iónicos Apróticos.....	32
3.1.3 Líquidos Iónicos de Tarea Específica.....	32
3.2 1-butil-3-metil bis(trifluorometilsufonil)imida [BMIM][NTf ₂]	33
3.3 Intercambio iónico vs extracción electroneutral	36
3.3.1 Extracción con éter corona.....	39
3.3.2 Extracción con co-extractantes	43
3.3.3 Importancia del pH.....	45
3.3.4 Principio Van't Hoff-Le Châtelier	46
3.4 Sistema de extracción.....	48
Capítulo 4: Marco metodológico.....	50
4.1 Materiales	50
4.2 Instrumentos	50
4.3 Métodos de análisis.....	52
4.3.1 Plasma de Acoplamiento Inductivo	53
4.3.2 Resonancia Magnética Nuclear	53
4.3.3 Cromatografía de Iones con Detección Conductimétrica	54
4.4 Metodología experimental	55
4.4.1 Síntesis de co-extractantes.....	56
4.4.2 Preparación de concentraciones de los co-extractantes.....	56
4.4.3 Preparación de la disolución de estroncio.....	57
4.4.4 Preparación de la fase del líquido iónico con [BMIM][NTf ₂] y 18C6	57
4.4.5 Extracción de estroncio	58
4.4.6 Preparación de las muestras para el estudio de ICP	58
4.4.7 Preparación de las muestras para el estudio de CIDC	59
4.4.8 Preparación de las muestras para el estudio de RMN	59

4.4.9 Recolección y disposición de residuos.....	60
Capítulo 5: Análisis de resultados	62
5.1 Co-extractantes	62
5.1.1 Síntesis	62
5.1.1.1 Benzoato de litio y benzoato de sodio.....	62
5.1.1.2 Sorbato de litio	63
5.1.1.3 Tereftalato de litio y tereftalato de sodio	63
5.1.1.4 Ftalato de sodio	64
5.1.1.5 4(p)-hidroxibenzoato de litio y 4(p)-hidroxibenzoato de sodio.....	65
5.1.1.6 Gluconato de litio.....	65
5.1.2 Solubilidad.....	66
5.1.3 Concentraciones.....	66
5.2 Caracterización del sistema de extracción.....	67
5.2.1 Resultados de ICP	67
5.2.1.1 Extracción de estroncio.....	68
5.2.1.2 Co-extractantes basados en monosales vs co-extractantes basados en disales	69
5.2.1.3 Extracción con co-extractantes basados en monosales	70
5.2.1.4 Extracción con co-extractantes basados en disales	71
5.2.1.5 Extracción de litio	75
5.2.1.6 Extracción de sodio.....	76
5.2.2 Resultados de CIDC	77
5.2.3 Resultados de RMN	79
5.3 Resultados generales de la extracción de Estroncio	80
Capítulo 6: Conclusiones	82
Referencias bibliográficas.....	84
Anexo I	97



ÍNDICE DE FIGURAS Y GRÁFICAS



Figura 1: Yacimientos más importantes de minerales en México..	5
Figura 2: Cationes y aniones usados comúnmente para la síntesis de líquidos iónicos..	21
Figura 3: Especies minerales de estroncio.....	27
Figura 4: Proceso de obtención de compuestos de estroncio..	28
Figura 5: Estructura iónica del LI [BMIM][NTf ₂] ..	33
Figura 6: Mecanismos de extracción con líquidos iónicos.....	37
Figura 7: Estructura molecular de ligantes neutros.....	40
Figura 8: Ejemplos de co-extractantes de sodio y litio que se llevaron a síntesis.....	44
Figura 9: Fase del LI posterior a la extracción de estroncio por medio de un mecanismo electroneutral..	49
Figura 10: Diagrama de flujo del proceso experimental.....	55
Figura 11: Hebras formadas en la síntesis de tereftalatos.....	64
Figura 12: Co-extractante benzoato de sodio a una concentración de 500 mM.	67
Figura 13: Sistema de extracción de estroncio con el co-extractante benzoato de litio..	71
Figura 14: Sistema de extracción de estroncio con el co-extractante tereftalato de litio..	73
Figura 15: Sistema de extracción de estroncio con el co-extractante tereftalato de sodio.....	73
Figura 16: Sistema de extracción de estroncio con el co-extractante ftalato de sodio..	73
Figura 17: Extracción de estroncio con TFLi ₂ ..	74
Figura 18: Polimerización del sistema de extracción de estroncio con diferentes co-extractantes .	74
Gráfica 1: Extracción de estroncio por medio de diferentes co-extractantes.	68
Gráfica 2: Extracción de estroncio por medio de co-extractantes basados en monosales.....	70
Gráfica 3: Extracción de estroncio por medio de co-extractantes basados en disales	72
Gráfica 4: Extracción de litio por medio de diferentes co-extractantes	75
Gráfica 5: Extracción de sodio por medio de diferentes co-extractantes	76
Gráfica 6: Aniones cloruro presentes en la fase acuosa posterior a la extracción de estroncio.....	78
Gráfica 7: Cationes [BMIM] presentes en la fase acuosa posterior a la extracción de estroncio.	79



ÍNDICE DE TABLAS Y ECUACIONES



Tabla 1: Principales empresas mineras que operan en México.....	7
Tabla 2: Aprovechamiento industrial de diversos minerales en México.	8
Tabla 3: Contribución de México en la producción mundial de minerales.....	9
Tabla 4: Participación de la plata y celestita mexicana en la producción mundial a través de los años.....	10
Tabla 5: Volumen en toneladas de producción mensual de plata y celestita en los años 2018 y 2019	10
Tabla 6: Métodos de separación y extracción de metales utilizados en la industria.	17
Tabla 7: Generaciones de líquidos iónicos.	20
Tabla 8: Información toxicológica de estroncio.....	29
Tabla 9: Constantes y propiedades fisicoquímicas del LI [BMIM][NTf ₂].....	34
Tabla 10: Aplicaciones del LI [BMIM][NTf ₂] en la industria química.	35
Tabla 11: Diferencias entre el ligante y el co-extractante.	39
Tabla 12: Investigaciones enfocadas en la extracción de estroncio empleando ligantes neutros....	40
Tabla 13: Información general respecto a los ácidos elegidos	45
Tabla 14: Aplicación del principio Van't Hoff- Le Châtelier.	47
Tabla 15: Instrumentos de laboratorio operados en la parte experimental.....	51
Tabla 16: Resultados de las pruebas aplicadas a los co-extractantes	66
Tabla 17: Co-extractantes basados en monosales y disales empleados en el sistema de extracción	69
Tabla 18: Distribución de especies en la extracción de estroncio con LiNTf ₂	80
Tabla 19: Análisis de los co-extractantes seleccionados	80
Ecuación 1: Intercambio iónico	36
Ecuación 2: Extracción electroneutral	36
Ecuación 3: Co-extracción electroneutral.....	36
Ecuación 4: Reacción de formación del yoduro de hidrógeno en equilibrio químico.....	47
Ecuación 5: Intercambio iónico en extracción de estroncio	49
Ecuación 6: Extracción electroneutral en extracción de estroncio	49
Ecuación 7: Reacción de neutralización	56
Ecuación 8: Porcentaje de extracción de ICP.....	67
Ecuación 9: Porcentaje de extracción de ICP modificada	68



ACRÓNIMOS



ATSDR	Agencia de Sustancias Tóxicas y Registro de Enfermedades (Agency for Toxic Substances and Disease Registry)
BASIL	Eliminación de Ácido Bifásico utilizando Líquidos Iónicos (Biphasic Acid Scavenging utilizing Ionic Liquids)
BM	Banco Mundial
CAMIMEX	Cámara Minera Mexicana
CIDC	Cromatografía de Iones con Detección Conductimétrica
COV(s)	Compuesto(s) Orgánico(s) Volátil(es)
DSSTox Database	Base de Datos de Toxicidad de Estructura Distribuida (Distributed Structure-Searchable Toxicity Database)
ECN	Noticias Químicas Europeas (European Chemical News)
EPA	Agencia de Protección Ambiental (Environmental Protection Agency)
EXAFS	Absorción Extendida de Estructura Fina de Rayos-X (Extended X-Ray Absorption Fine Structure)
FMI	Fondo Monetario Internacional
IARC	Agencia Internacional de Investigaciones sobre el Cáncer (International Agency for Research on Cancer)
ICP	Plasma de Acoplamiento Inductivo (Inductively Coupled Plasma)
IED	Inversión Extranjera Directa
INEGI	Instituto Nacional de Estadística y Geografía
LGEEPA	Ley General de Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente
LI(s)	Líquido(s) Iónico(s)
LIA(s)	Líquido(s) Iónico(s) Aprótico(s)
LIO(s)	Líquido(s) Iónico(s) Orgánico(s)
LIP(s)	Líquido(s) Iónico(s) Prótico(s)
LIsTE	Líquidos Iónicos de Tarea Específica
OMS	Organización Mundial de la Salud
PIB	Producto Interno Bruto
REIA	Reglamento en materia de Evaluación e Impacto Ambiental
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
RPM/rpm	Revoluciones Por Minuto
SEMARNAT	Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales
TLCAN	Tratado de Libre Comercio de América del Norte
USAIL	Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación y a la Industria



ABREVIATURAS Y UNIDADES



BLi	Benzoato de litio
BoBCalixC ₆	Calix[4] bis(tert-octilbenzo-corona-6)
[BMIM][Br]	Bromuro de 1-butil-3-metilimidazolio
[BMIM][Cl]	Cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio
[BMIM][NTf ₂]	1-butil-3-metilimidazolio bis(trifluorometilsulfonil)imida
BNa	Benzoato de sodio
18C6	Éter corona
[C _n MIM][PF ₆]	Hexafluorofosfato de 1-alkuil-3-metilimidazolio
[C _n MIM][NTf ₂]	1-alkuil-3-metilimidazolio bis(trifluorometilsulfonil)imida
[C _n OHC ₁ im][NTf ₂]	1-hidroxialquil-3-metilimidazolio bis(trifluorometilsulfonil)imida
DCH18C6	Diciclohexano-éter corona
DHCA	Ácido dihidrocaféico
Dtb18C6	4,4'-(5')-di-(tercbutilciclohexano-éter corona)
[EtNH ₃][NO ₃]	Nitrato de etilamonio
FTNa ₂	Ftalato de sodio
GLi	Gluconato de litio
GNa	Gluconato de sodio
HBLi	4(p)-hidroxibenzoato de litio
HBNa	4(p)-hidroxibenzoato de sodio
LiNTf ₂	Litio bis(trifluorometilsulfonil)imida
NMA	N-metilaniлина
SLi	Sorbato de litio
TBP	Tri-n-butilfosfato
TFLi ₂	Tereftalato de litio
TFNa ₂	Tereftalato de sodio
TTA	Tenoiltrifluoroacetona

UNIDAD	SÍMBOLO
bar	bar
Celsius	°C
centímetro	cm
centímetro cúbico	cm ³
centipoise	cP
gramos	g
Joule	J
Kelvin	K

UNIDAD	SÍMBOLO
litro	L
microlitro	μL
miligramo	mg
milimolar	mM
miliNewton	mN
miliSiemen	mS
mol	mol
Volt	Volt



RESUMEN



En México, los sistemas tradicionales de tratamiento de agua contaminada con minerales se consideran obsoletos por usar Compuestos Orgánicos Volátiles (COVs), que causan costos continuos de reactivos, alto consumo de energía, así como un incremento en repercusiones ambientales y de salud. Por estas razones, la presente investigación propone como tratamiento alternativo el uso de sales fundidas llamadas Líquidos Iónicos (LIs), que poseen ventajas sobre los COVs al ser no volátiles, permitir que la extracción se lleve a cabo selectivamente y ser reutilizables, cualidades que generan una disminución del impacto ambiental y una reducción en los costos de tratamiento.

Debido al incremento en la extracción de celestita en el país para obtener compuestos de estroncio, y a la falta de enfoque de la normatividad en agua hacia este mineral de creciente demanda, se decidió extraer estroncio empíricamente, como parte de la propuesta de reciclaje de aguas residuales mineras.

La parte experimental se diseñó para tratar de suprimir el mecanismo de intercambio iónico que guía a la reacción de extracción con líquidos iónicos y se llevó a cabo en dos pasos: en el primero, se sintetizaron exitosamente 6 co-extractantes basados en monosales y disales para favorecer la extracción: benzoato de litio, ftalato de sodio, tereftalato de litio, tereftalato de sodio, 4(p)-hidroxibenzoato de litio y 4(p)-hidroxibenzoato de sodio.

En el segundo paso, se formó el sistema de extracción con el líquido iónico 1-butil-3-metilimidazolio bis(trifluorometilsulfonil)imida ([BMIM][NTf₂]) mezclado con el ligante éter corona (18-corona-6), la fase acuosa (solución de agua con cloruro de estroncio) y el co-extractante, del cual se varió la molaridad para encontrar las condiciones óptimas de extracción.

Los resultados mostraron que el uso de co-extractantes basados en monosales suprimen mejor el intercambio iónico y que los co-extractantes basados en disales aumentan la extracción de estroncio. Los mejores co-extractantes fueron el tereftalato de litio y el tereftalato de sodio, al aumentar el porcentaje de extracción de estroncio, de un 23% hasta un 61% y 75% respectivamente. Asimismo, el catión sodio, situado en la estructura del co-extractante, aporta una mayor extracción que el catión litio.



OBJETIVOS E HIPÓTESIS



OBJETIVO GENERAL

Integrar el uso de co-extractantes en extracciones líquido-líquido con líquidos iónicos, para evitar el mecanismo de extracción por intercambio iónico, así como aumentar la eficiencia del proceso de extracción.

OBJETIVOS PARTICULARES

Sintetizar diferentes sales que puedan usarse como co-extractantes, a partir de diversos ácidos orgánicos lo más biodegradables y/o naturales posible.

Aumentar la extracción de estroncio con el uso de los co-extractantes sintetizados.

Suprimir el mecanismo de extracción de intercambio iónico en extracciones de metales con líquidos iónicos, mediante el uso de los co-extractantes sintetizados.

Comparar el porcentaje de extracción en la presencia o en la ausencia de los co-extractantes sintetizados.

Determinar una tendencia respecto al comportamiento de la extracción de estroncio al modificar variables como la concentración o los iones componentes de los co-extractantes.

Brindar un historial de información que permita ampliar, fomentar y mejorar la clase de co-extractantes amigables utilizados en este trabajo.

HIPÓTESIS

A través del uso de co-extractantes amigables basados en ácidos carboxílicos, se puede aumentar la extracción de estroncio desde la fase acuosa hacia el líquido iónico, además de evitar que la extracción se lleve a cabo por medio de un mecanismo de intercambio iónico, para dar paso a un mecanismo de extracción electroneutral.



CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN



Todo científico tiene dos obligaciones: la primera, como ser humano, es cuidar y mantener el bienestar de todo lo que nos rodea, y la segunda, como mujeres y hombres de ciencia, es redituvar, velar y proteger los recursos naturales de los que hacemos uso. Poseemos la capacidad y el conocimiento para contribuir en el desarrollo, proceso y transformación del ciclo de vida de cualquier producto o servicio, logrando la reducción de residuos y emisiones, una situación que cada vez se hace más imprescindible en el sector industrial.

Por esta razón, es necesario seguir avanzando en la mejora de actividades cuya optimización signifique una distensión para el medio ambiente. La minería, por ejemplo, es un área donde puede aplicarse este tipo de progreso, sobre todo en el tratamiento de residuos. A lo largo de este capítulo se mostrará la importancia económica y ambiental de la industria minera.

1.1 MINERÍA

La minería es el sector industrial dedicado a la extracción de minerales, definidos como materiales generalmente cristalinos formados naturalmente en la corteza terrestre por procesos inorgánicos¹. De acuerdo a la clasificación hecha por Canet y Camprubí², los minerales se dividen en: combustibles o energéticos, metálicos (incluye los minerales que están constituidos en cierta proporción de metales y pueden ser removidos mediante procesos metalúrgicos) y no metálicos (como rocas y minerales con aplicación industrial u ornamental).

Los minerales se extraen de minas subterráneas que se encuentran a gran profundidad respecto al suelo, o de minas a cielo abierto que se construyen en la superficie. Después de la extracción, los minerales se transforman en materias primas para las demás industrias como la electrónica, la acerera, la automotriz, entre otras, así como para producir todo tipo de objetos que permiten satisfacer las comodidades y necesidades cotidianas como celulares, televisores, relojes e incluso medicamentos. De tal forma que la minería es considerada el primer

eslabón de una gran cadena de procesos, y de particular importancia para el país³.

1.2 LA INDUSTRIA MINERA EN MÉXICO

El territorio de México es rico en especies minerales tanto en cantidad como en calidad. Se estima que puede estar constituido por alrededor de 27 tipos de minerales metálicos y 45 tipos de minerales no metálicos^{1,2,4}.

La industria minera no se encuentra situada en un solo lugar, por el contrario, se localiza donde se encuentre cualquier yacimiento minero, cuya naturaleza depende de las características geológicas-tectónicas del sitio⁵. Gran parte de los yacimientos más importantes de minerales en México, como el de plata y fluorita, y de los más grandes del mundo, como el de manganeso, se encuentran localizados en las zonas montañosas, áridas y las llanuras costeras^{6,7}, como se muestra en la figura 1.

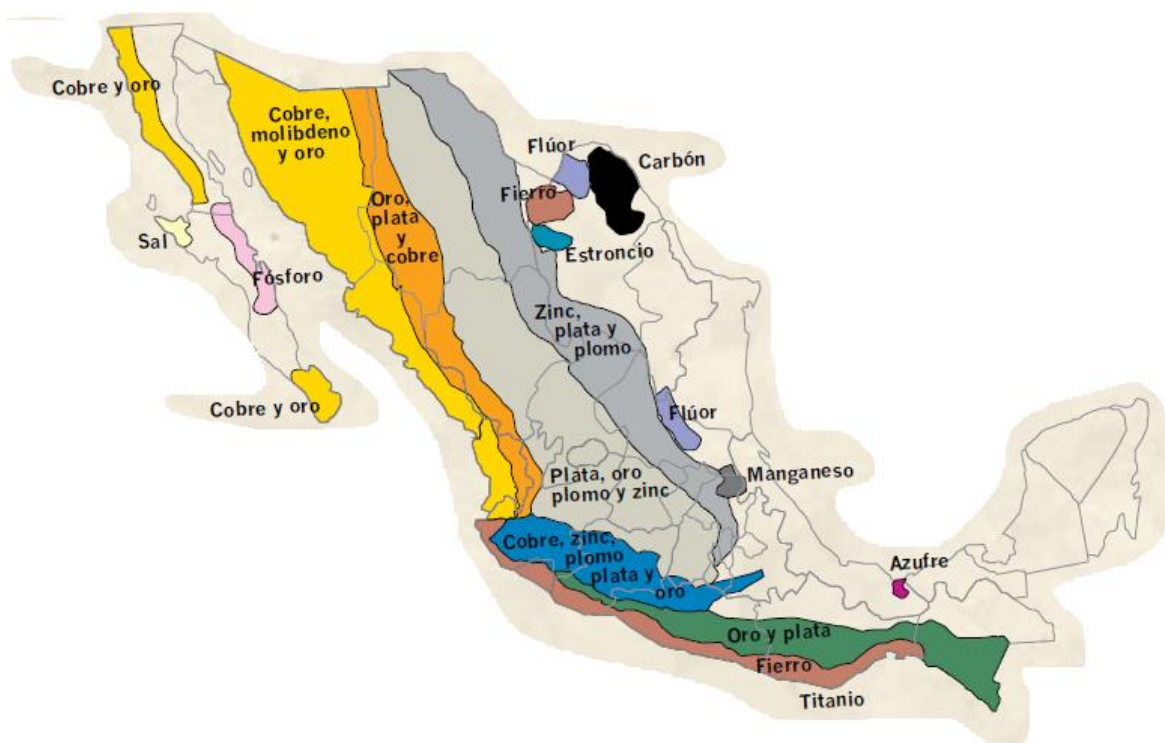


Figura 1: Yacimientos más importantes de minerales en México. Fuente: Secretaría de Economía & Dirección General de Promoción Minera⁷.

La Secretaría de Economía indicó que esta actividad económica es la tercera más importante en el país, realizándose en aproximadamente un tercio del territorio mexicano y en 32 entidades federativas distintas⁷.

El interés en este sector se debe a que suministra insumos a prácticamente todas las industrias del país, tales como la metalúrgica, la siderúrgica, la química, de la construcción, la electrónica, etc. También se ha definido a la minería como un factor importante de desarrollo, modernización y avance del país^{4,6}.

A inicios del siglo XXI, la extracción de recursos estaba enfocada principalmente en minerales preciosos, encabezados por la plata y seguida del oro, los cuales eran destinados mayoritariamente al mercado externo. Actualmente, el atractivo minero se ha modificado y dirigido hacia minerales clave en la industria de la electrónica⁵. Este cambio sustenta el hecho de que la minería ha formado parte de nuestro crecimiento como país.

1.2.1 HISTORIA DE LA INDUSTRIA MINERA

La afinidad histórica entre el país y la minería es muy estrecha, debe su origen tanto al patrimonio mineral del territorio nacional, como a la influencia que ejerce en la ubicación de importantes asentamientos humanos.

La industria minera representa al sector económico de mayor tradición y adaptación en México, debido a que se ha practicado desde la época prehispánica, adquiriendo tanto poder, que permitió la expansión regional desde la Colonia y el avance ferroviario en el Porfiriato, acentuándose las primeras minas en el año 1524^{4,6,8-10}. Con la culminación de la Segunda Guerra Mundial, la minería dejó de ser el principal pilar en el desarrollo del país, para dar paso a la industrialización, a causa de la diversificación económica que se generó con las políticas gubernamentales establecidas en esa época.

La industria minera se fortaleció y nacionalizó bajo el mandato de Lázaro Cárdenas. Sin embargo, los gobiernos posteriores no hicieron más que reducir impuestos y permitir así más fácilmente la entrada a capital extranjero. A partir de 1980, debido a la deuda externa, el país aceptó estos nuevos cambios realizados por el Fondo Monetario Internacional (FMI) y el Banco Mundial (BM), formalizados en el Tratado de Libre Comercio de América del Norte (TLCAN)¹⁰.

1.2.2 IMPORTANCIA ECONÓMICA DEL SECTOR

La minería como actividad económica representa una participación importante en inversión, captación de divisas, así como fuente de empleos temporales y permanentes¹⁰. En los últimos años, el capital minero mexicano ha estado vinculado estratégicamente con el capital extranjero para llegar a más mercados, sobre todo en América Latina¹¹. México se sitúa como el cuarto mejor destino a nivel mundial para la Inversión Extranjera Directa (IED) y el primero en América Latina en la industria minera, situación que se refleja en el número de empresas mineras extranjeras establecidas en los yacimientos más importantes, perteneciendo en su mayoría a inversores de nacionalidad canadiense, seguidas por las empresas estadounidenses, asiáticas, españolas y australianas^{12,13}. En la tabla 1 se presentan las empresas tanto nacionales como de capital extranjero que tienen los proyectos mineros más importantes en México y que poseen gran reputación nacional.

Tabla 1: Principales empresas mineras que operan en México.

EMPRESA	NACIONALIDAD	MINERALES QUE EXTRAE
Fresnillo PLC	Mexicana	Oro y plata
Minera Frisco	Mexicana	Cobre, oro y zinc
Industrias Peñoles	Mexicana	Cobre, plata, plomo y zinc
Grupo México	Mexicana	Cobre, coque y zinc
Corporation First Majestic	Canadiense	Oro y plata
Goldcorp	Canadiense	Oro, plata, plomo y zinc
Panamerican Silver Corp	Canadiense	Plata
Agnico Eagle México	Canadiense	Oro

Fuente: Elaborada con datos de Morales¹², Rivera¹⁴ y Minería en línea¹⁵.

La importancia de la minería también reside en la aplicación de los minerales extraídos, la cual es primordialmente como insumo para todas las demás industrias¹⁰, como se había mencionado anteriormente. En la tabla 2 se muestran los principales usos en la industria química de los minerales nacionales extraídos.

Tabla 2: Aprovechamiento industrial de diversos minerales en México.

MINERAL	APLICACIÓN
Aluminio	Bienes de consumo durable y tratamiento de agua.
Antimonio	Retardantes de fuego, baterías, químicos, aleaciones y pintura.
Azúfre	Ácido sulfúrico, fertilizantes y refinación de petróleo.
Bismuto	Galvanización, semiconductores y pigmentos.
Cobalto	Súper aleaciones para aeronáutica, cemento y químicos.
Estroncio	Absorbedores, complejantes, electrónica, radares, vidrio, imanes, medicinas, alimentos, metalurgia, cerámica y textil.
Fluorita	Fluoroquímicos y producción de acero.
Gráfite	Refractarios, producción de acero, fundición, baterías y lubricates.
Molibdeno	Súper aleaciones a base de hierro y acero, químicos.
Plata	Fotografía, baterías, convertidores catalíticos, tintas, espejos, celdas solares y tratamiento de agua.
Zinc	Galvanizado, aleaciones, pintura y caucho.

Fuente: Elaborada con datos del Diario Oficial de la Federación¹⁰ y la Coordinación General de Minería & Dirección General de Desarrollo Minero¹⁶.

1.2.3 SITUACIÓN ACTUAL DE LA INDUSTRIA MINERA

El año 2018 fue difícil para la minería, a consecuencia del cambio de gobierno y a la integración de nuevas leyes regulatorias y de concesiones, logrando alcanzar un crecimiento del Producto Interno Bruto (PIB) nacional solamente del 2% (cifra por debajo del valor esperado de 3%), así como un crecimiento del 8.3% del PIB industrial^{12,17}.

La Cámara Minera Mexicana (CAMIMEX)¹⁷ informó que el sector creó en 2018 cerca de 379 mil 29 contrataciones de trabajadores, 7 mil 454 empleos nuevos y 2.3 millones de empleos indirectos, además, se posicionó nuevamente como el sexto generador de divisas a nivel nacional con una inversión de 4 mil 897 millones de dólares. Para este mismo año, la industria ocupó el 1er lugar en la producción de plata a nivel mundial y se situó entre los 10 principales productores de 16 minerales diferentes, indicados en la tabla 3.

Tabla 3: Contribución de México en la producción mundial de minerales.

LUGAR	MINERAL	% PRODUCCIÓN
2°	Celestita	26.92
	Fluorita	18.97
3°	Sulfato de sodio	4.1
4°	Wollastonita	11.25
	Bismuto	2.13
5°	Plomo	5.45
	Molibdeno	5
6°	Zinc	5
	Cadmio	4.62
7°	Barita	4.21
8°	Oro	3.83
	Yeso	3.83
9°	Cobre	3.62
10°	Manganeso	1.22
	Grafito	0.97

Fuente: Elaborada con datos de la Cámara Minera de México¹⁷.

La industria minera mexicana obtuvo su mejor período en los meses de Marzo y Junio del 2018, donde se registraron los mayores ingresos por producción de todo tipo de minerales, siendo superior el mes de Marzo con una ganancia de 22 mil 868 millones de pesos. Contrario al mal panorama que se diagnosticó para el año 2019 respecto al 2018, debido a la situación mundial y nacional, el sector logró ganancias promedio dentro de lo estimado, correspondiendo nuevamente al mes de Marzo el registro de mayor importe, con un valor de 23 mil 543 millones de pesos¹⁸.

En los últimos años, la celestita, mineral no metálico del que se extrae un mineral metálico importante, el estroncio, ha aumentado considerablemente su producción nacional, al grado de escalar en el ranking de participación mundial; por otra parte, la plata prevaleció todo este tiempo en el primer lugar, situación que puede acentuarse en la tabla 4.

Tabla 4: Participación de la plata y celestita mexicanas en la producción mundial a través de los años.

AÑO	PLATA		CELESTITA	
	Lugar en el ranking	% de Participación	Lugar en el ranking	% de Participación
2018	1°	22.59	2°	26.92
2017	1°	23.00	2°	28.22
2016	1°	20.74	3°	22.00
2015	1°	19.78	3°	21.71
2014	1°	18.01	3°	14.15

Fuente: Elaborada con datos de la Cámara Minera de México¹⁷.

De acuerdo a datos del Instituto Nacional de Estadística y Geografía (INEGI)¹⁸ la producción por volumen de plata disminuyó, mientras que la producción de celestita se mantuvo en aumento a lo largo del año 2019, respecto a sus semejantes en el año 2018, comportamiento que se aprecia en la tabla 5. Estas estadísticas muestran una tendencia favorable para que ambos minerales preserven su posición para el año 2020, esperando una producción similar o mayor a la del año 2019.

Tabla 5: Volumen en toneladas de producción mensual de plata y celestita en los años 2018 y 2019.

MES	PLATA		CELESTITA	
	2018	2019	2018	2019
Enero	268.6	266.9	1,896	4, 149
Febrero	261.2	280.9	2,141	2, 968
Marzo	343.2	355.2	2, 361	3, 329
Abril	328.3	286.5	3, 354	3, 112
Mayo	343.3	332.7	2, 837	5, 396
Junio	307.8	298.4	3, 080	4, 247
Julio	297.7	312.2	2, 029	3, 514
Agosto	303.1	327.3	5, 118	5, 253
Septiembre	314.6	307.8	3, 032	3,134
Octubre	287.3	320.6	3, 018	4, 203
Noviembre	316.9	300.3	5, 388	2, 090

Fuente: Elaborada con datos del Instituto Nacional de Estadística y Geografía¹⁸.

El notorio crecimiento y su importancia industrial, sugieren que la producción de celestita continuará fortaleciéndose y manteniendo un impacto tanto nacional como mundial.

El incremento en la demanda de cierta clase de minerales, tecnológicamente importantes como la celestita, revelan la necesidad de progresar en la evaluación del efecto que genera el cumplir tal producción en todos los aspectos; en otras palabras, es de vital importancia evolucionar la normatividad al paso del desarrollo minero, para proteger los recursos nacionales.

1.3 LA MINERÍA Y SU IMPACTO AMBIENTAL

Actualmente se ha presionado a las industrias, en particular a las especializadas en procesos, a mejorar y disminuir su huella ecológica. Las peticiones son variadas y proponen en su mayoría, regular los procesos para que cumplan con la normatividad, cambiar los equipos por otros con nuevas tecnologías, reactivos o procesos alternos más amigables, además de remuneraciones por daño al ambiente y al ecosistema.


La minería, al ser una industria de transformación, genera grandes cantidades de residuos que pueden ser de riesgo potencial para la salud y el medio ambiente si no son tratados responsablemente^{6,7,19}; para cumplir dicho propósito, se debe considerar que la composición de los residuos depende de la mineralogía del yacimiento y el proceso de extracción utilizado¹⁹. Los daños causados por desechos no manipulados adecuadamente, se traducen en emisiones tóxicas a la atmósfera, escurrimiento y arrastre de residuos peligrosos y descarga de aguas residuales en cuerpos de agua inmutables⁶.


La industria minera es la que más agua utiliza en sus procesos y la que más la contamina²⁰. Se estima que aproximadamente por cada tonelada de mineral crudo extraído, se emplean entre 636 y 7 mil 123 litros de agua para minas metálicas, 227 y 268 litros de agua para minas de carbón y de entre 136 a 4 mil 532 litros de agua para minas no metálicas²⁰. Respecto al mineral total extraído, solo el 2% pertenece al metal deseado, mientras que el 50% son desechos estériles, 44% corresponde a los relaves y el 4% restante son escorias. Los relaves son una mezcla de agua y solventes, llena de sales, aceites, sulfatos, nitratos, explosivos y metales pesados, provenientes de la etapa de molienda, que se convierten en una sustancia tóxica que no puede reutilizarse y se destina a almacenamiento en un tanque, presa o depósito^{21,22}. La estructura elegida para resguardar los desechos

debe ser segura y de la capacidad adecuada respecto a la producción de la mina, además de incluir mantenimiento frecuente; no obstante, los desechos no pueden quedarse permanentemente en acopio y deben ser llevados a tratamiento.


Los residuos en México generalmente enfrentan otro destino; terminado el proceso minero, los jales y relaves quedan confinados en los depósitos dentro de las minas, sin ser tratados. El peligro que supone esta contención, abarca desde derrames, evaporaciones a la atmosfera, filtraciones al subsuelo hasta fugas^{20,21}. Otro de los problemas comunes y persistentes en las minas es el drenaje ácido, causado por la combinación de algunos minerales con oxígeno, formando niveles altos de sulfatos y hierro en el agua^{22,23}. El mayor riesgo ocurre principalmente en las minas abandonadas, donde los contaminantes son expuestos al ambiente, convirtiéndose en un pasivo ambiental, sin mencionar que la mayoría de las ocasiones, las empresas responsables ya se retiraron del sitio o ya no existen, relevando el gasto del tratamiento y limpieza al gobierno o a terceros²³. Incluso en ocasiones cuando los residuos son tratados, los impactos ambientales generados perduran mucho tiempo después del cierre²².


A continuación se describen unos ejemplos de desastres que ocurrieron por un mal manejo y almacenamiento de los lixiviados y relaves de las minas, con el fin de mostrar el alcance de sus efectos.

 **Mina de Oro Aurul, Rumanía (Enero, 2000).** Se rompió la presa que contenía los sedimentos de la minera, derramándose alrededor de 100 mil metros cúbicos de lodos y agua contaminada con cantidades de cianuro que sobrepasaban 700 veces los límites, extendiéndose a otros 3 países, Hungría, Serbia y Montenegro, por medio del río Lapus, dañando a tres ríos principales, Somes, Tisza y Danubio. Terminó con toda la vida silvestre a su paso, incluidas 5 toneladas de peces, y se interrumpió el servicio de agua potable en 24 zonas, afectando a casi 2 millones y medio de personas. Los expertos estimaron que se necesitarían como mínimo 20 años para restablecer el equilibrio ambiental afectado en el sitio²⁸⁻³⁰.

 **Mina San José de Bacis, Durango, México (Enero, 2013).** La presa de jales de la mina se rompió, derramando 300 mil toneladas de lodos tóxicos al río de los Remedios, en Durango, extendiéndose hasta el río San Lorenzo, en Sonora, y perjudicando a la pesca de ambos estados a tal grado de que se desplomara esta, su principal actividad económica. En el análisis de los lodos, hecho por el Instituto de Ciencias del Mar de la UNAM, se encontraron altas cantidades de plomo, zinc y mercurio. Debido

a la rápida intervención de las autoridades correspondientes, el derrame se logró contener con un saldo de cuatro muertos^{24,25}.

 **Mina Buenavista del Cobre, Sonora, México (Agosto, 2014).** Ocurrió un derrame de 40 mil metros cúbicos de sulfato de cobre acidulado, al romperse una pared de la presa que los contenía, afectando de manera directa cuatro cuerpos de agua: arroyo Tinajas, río Bacanuchi, río Sonora y presa Molinito, la cual distribuye agua por todo el estado de Sonora. Dejó afectaciones en 8 municipios en suelo, flora y fauna de la cuenca, además de daños a la salud de 624 personas. Grupo México mencionó en un desplegado que tanto el agua contaminada como la presa, estaban fuera de cumplimiento con la normatividad mexicana^{26,27}.

 **Mina de hierro Córrego do Feijao, Brasil (Enero, 2019).** La presa minera que contenía lodos colapso, dejando a la localidad Brumadinho, a la mina y las instalaciones de la presa enterradas en su totalidad, con un saldo de 305 personas desaparecidas y 84 muertas. También evacuaron a 3 mil personas por temor a que otra presa cercana se fracturará y empeorará la situación. En resumen, todo el sistema de derrame falló; la alerta que inicia el protocolo de seguridad practicado con los residentes jamás sonó.

Es la segunda vez que esta minera genera el mismo problema en menos de 4 años. La primera vez fue en el 2015, cuando se derramaron 34 millones de metros cúbicos de lodos, afectando 39 municipios, ocasionando la muerte de 19 personas y un acuerdo por 24 mil millones de reales por daños ambientales e indemnizaciones^{31,32}.

Para prevenir este tipo de desastres, es de relevante importancia que la industria minera se apegue a las leyes y a la normatividad existente que la regula, en el país respectivo donde opera.

Para las empresa que operan minas en México, la **Ley General de Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente (LGEEPA)**³³ es la principal reguladora ambiental de la minería. Referente a temas de normatividad minera, actualmente estas se rigen bajo dos normas primordiales: la **NOM-120-SEMARNAT-1997**³⁴, que establece las especificaciones de protección ambiental para las actividades de exploración minera directa, complementada por la **NOM-141-SEMARNAT-2003**³⁵, que establece las especificaciones y criterios para caracterizar los jales. Esta

última norma incluye la participación discreta del **Reglamento en Materia de Evaluación e Impacto Ambiental (REIA)**³⁶ encargada de regular las obras de explotación de los minerales³⁷. En materia de descargas de agua provenientes de la industria minera, se encuentran las siguientes normas:

-**Ley de Aguas Nacionales**: que refiere a las aguas residuales mineras como aguas de “uso industrial” y establece las condiciones que deben cumplirse para obtener los permisos de descarga de agua³⁸.

-**Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente (LGEEPA)**: que previene y controla la contaminación del aire, agua y suelo, así como la regulación de actividades mineras y sus efectos sobre el equilibrio ecológico y el ambiente³³.

- **NOM-157-SEMARNAT-2009**, que establece los elementos y procedimientos para instrumentar planes de manejo de residuos mineros. Permite obtener la concentración total de los metales presentes en los residuos³⁹.

- **NOM-001-SEMARNAT-1996**, que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales⁴⁰.

- **NOM-002-SEMARNAT-1996**, que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal⁴¹.

- **NOM-003-SEMARNAT-1997**, que establece los límites máximos permisibles de contaminantes para las aguas residuales tratadas que se reúsen en servicios al público⁴².

En México, el tratamiento de agua y residuos, junto con la restauración de minas, no son de carácter obligatorio, en virtud de que la mayoría de la normativa solo insinúa que debería realizarse, junto con estudios de impacto ambiental. Ante esta postura, la REIA considera la etapa post operacional como de abandono y para combatir esta situación, condicionó la realización y avance de la obra para prevenir, mitigar o compensar los impactos ambientales que se desarrollen durante el proyecto, usando para ello los seguros y garantías establecidas en las concesiones o contratos cedidos a las empresas mineras³⁷.

Debido al panorama que presenta la minería y los problemas ambientales que generan, se puede apreciar que cada vez más, diferentes organismos realizan

aportaciones de documentos en el marco legal, para fortalecer la normatividad mexicana. La ciencia debe apoyar estas mejoras y contribuir con un soporte tecnológico que las respalde; es necesario optar por nuevas tecnologías que nos permitan progresar en el tratamiento de residuos, para ayudar a mantener la postura de esta actividad económica tan importante.

En el siguiente capítulo se discutirá acerca de una alternativa viable que reduce algunos de los problemas presentados por los tratamientos tradicionales: los líquidos iónicos.



CAPÍTULO 2: ANTECEDENTES



Los metales son fundamentales para la economía nacional y mundial, pero su suministro a menudo es voluble. La demanda de metales ha aumentado variablemente en años recientes, razón por la que el desarrollo y la investigación en técnicas novedosas para su extracción y recuperación son esenciales⁴³. Las tecnologías mineras tradicionales siguen latentes a causa de la escasez de alternativas tecnológicas viables, que mantengan en equilibrio la protección ambiental y el desarrollo económico⁴⁴. Es primordial continuar con la iniciativa de innovación, para minimizar el impacto en el medio ambiente y rescatar los recursos naturales, permitiendo así que las empresas mineras solo se enfoquen en mantener, mejorar y satisfacer la producción y contribución nacional^{3,37}.

Una de las estrategias más impulsadas y satisfactorias respecto a los desechos mineros, es el reciclaje de metales, que ha sido adoptada favorablemente por la industria minero-metalúrgica. El reciclaje se lleva a cabo por medio de la extracción del metal situado en los residuos industriales, tales como los lixiviados o agua contaminada que los contengan, así como también de chatarra y productos que se encuentren en el fin de su ciclo de vida⁴³

2.1 TÉCNICAS PARA EL TRATAMIENTO DE RESIDUOS MINEROS

Las técnicas de separación siguen la heurística para definir el tren de tratamiento, el cual consiste generalmente en un pretratamiento de separación por densidad, flotación, magnetismo, calcinación, tostación o fusión, para dar paso a un proceso de aislamiento o purificación como la electrólisis, desplazamiento, refinación, cromatografía y extracción con solventes⁴⁵. En la tabla 6 se describen algunos ejemplos de las técnicas más importantes que actualmente son empleadas en la industria minera.

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

TRATAMIENTO	DESCRIPCIÓN	DESVENTAJAS
<p>Electrólisis</p>	<p>El sistema se encuentra sumergido en una solución acuosa y a través de una corriente de energía continua, los iones negativos se depositan en el ánodo y se oxidan, de manera similar, los iones positivos se depositan en el cátodo y se reducen, situación que permite separarlos, aprovechando sus características químicas.</p> <p>Este proceso a su vez puede realizarse de dos formas:</p> <p>-Electro-refinación: donde el metal de interés se encuentra en una aleación o una mezcla con otros metales.</p> <p>-Electro-deposición: separa el metal de la mena y de objetos oxidados.</p>	<p>-No es termodinámicamente aplicable para todos los minerales,</p> <p>-Está limitado a costos de energía eléctrica.</p> <p>-Consumo constante de reactivos.</p> <p>-Las sales deben someterse a altas temperaturas para mantenerse fundidas.</p> <p>-Todo el proceso obedece la Ley de Ohm, razón por la que obtener un buen porcentaje de extracción dependerá del tiempo y de la cantidad.</p>
<p>Extracción con solventes</p>	<p>Se mezcla la fase rica en el metal a extraer con un solvente orgánico (deben ser inmiscibles entre sí), tal como benceno, CCl₄, ciclohexano, etc., para enriquecerlo con el metal, por medio de rutas difusoras.</p> <p>Posteriormente se trata la fase del solvente para recuperar el metal.</p>	<p>-Es necesario un proceso de recuperación del metal después de la extracción.</p> <p>-El porcentaje de extracción depende de factores térmicos y de superficie.</p> <p>-Los solventes que suelen usarse son COVs, condición que amplía el problema de los residuos.</p>
<p>Desplazamiento químico</p>	<p>Se sustituyen elementos nobles o pasivos, como la plata y el cobre, por elementos menos nobles como el zinc, a través de reacciones químicas. En otras palabras, se sustituye un elemento valioso, por uno barato.</p> <p>Puede utilizarse en compuestos halogenados o cianurados.</p>	<p>-No es aplicable en metales electropositivos (para ellos suele usarse el desplazamiento electroquímico).</p> <p>-Los minerales desplazados deben recuperarse mediante electrólisis, aumentando el costo.</p>

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

TRATAMIENTO	DESCRIPCIÓN	DESVENTAJAS
Refinación	<p>Se basa en la separación de minerales con técnicas fundamentales, elegidas de acuerdo a las propiedades del mineral, como la temperatura de fusión, densidad, electronegatividad, solubilidad, etc.</p> <p>Puede ser de dos tipos:</p> <p>-Térmica: fusión, destilación o cristalización.</p> <p>-Electroquímica.</p>	<p>-Es necesario preparar soluciones iónicas de los metales.</p> <p>-Para lograr una buena eficiencia, se deben controlar muchas variables, como: temperatura, agitación, pH, densidad de corriente, potencial de electrodo, etc.</p> <p>-Suele realizarse una refinación en sucesión (se usan diferentes tipos de refinación a la vez), aumentando el costo.</p>

Fuente: Elaborada con datos de Holguín, Estrada & Chávez⁴⁵, Avilés & Asturias⁴⁶, Metallurgist⁴⁷ y la Société Générale de Surveillance⁴⁸.

El tipo de tratamiento que se elija, dependerá de las propiedades físicas y termoquímicas del mineral. También suelen usarse una combinación de estas técnicas para tener una mayor pureza y extracción⁴⁸, aumentando la carga de desventajas en un solo proceso.

En general, el pretratamiento es necesario para disminuir a gran escala los materiales que acompañan a los minerales, disminuyendo así el trabajo del resto del tren de tratamiento. Por esta razón, donde se buscan mejoras, es en los tratamientos de aislamiento, los cuales suelen ser en su mayoría de carácter químico.

2.2 ALTERNATIVAS PARA LA MINERÍA

La separación y purificación de los iones metálicos se realiza mayoritariamente en la industria mediante la extracción líquido-líquido⁴⁹. Los sistemas convencionales utilizan a disolventes orgánicos como extractantes, que a menudo son tóxicos y flamables⁵⁰.

Por esta razón se propone a los Líquidos Iónicos (LIs) como sustituyentes de los disolventes orgánicos. Los líquidos iónicos están constituidos únicamente de

iones, condición que otorga características especiales que benefician su uso como fases hidrófobas para la extracción líquido-líquido de metales en soluciones acuosas^{51,52}. Esta particularidad permiten que las extracciones sean más seguras, más amigables con el medio ambiente y aplicables en una gama más amplia de procesos, que con los solventes orgánicos tradicionales⁵³, además de que pueden reutilizarse⁵⁴.

Los LIs son aplicables en la purificación y selectividad de minerales⁵⁵, desde la etapa de lixiviación, ayudando a disminuir el consumo desmedido de agua, así como también, en el tratamiento de aguas residuales que genera la industria, eliminando los materiales tóxicos⁵³. El empleo de LIs en procesos industriales no es nuevo, se han utilizado desde su creación en el siglo pasado. Para comprender su trascendencia y alcance es necesario remontar en su historia y en los cambios que han tenido a lo largo de los años.

2.3 HISTORIA DE LOS LÍQUIDOS IÓNICOS

En las últimas dos décadas, el interés y la popularidad de los LIs a temperatura ambiente han aumentado. Estas sustancias tienen más de 100 años de historia; el primer estudio publicado fue en 1914 cuando Walden reportó para el nitrato de etilamonio $[\text{EtNH}_3][\text{NO}_3]$ una temperatura de fusión de 12°C , considerado por la clasificación actual como un Líquido Iónico Prótico (LIP)^{56,57}. También determinó que la baja temperatura de fusión fue el resultado de reducir la asociación iónica entre moléculas, al sustituir un catión inorgánico por un catión orgánico⁵⁸.

Después de las investigaciones de Walden, no existieron más estudios acerca de estas nuevas sales líquidas, hasta 1982, cuando Wilkes sintetizó el LI tetracloroaluminato conformado por el catión 1-alkil-3-metilimidazolio, introduciendo por primera vez aniones fluorados^{59,60}. Fue en 1992, cuando Seddon, Hussey y Chauvin, propusieron la definición moderna de los líquidos iónicos. Este grupo de científicos fueron conocidos por descubrir LIs estables en aire y agua, que actualmente son considerados como líquidos iónicos de segunda generación⁵⁴.

De la misma forma, en 1998, Jim Davis y sus colaboradores, obtuvieron la tercera generación de LIs, conocidos como de Tarea Específica (LIsTE) usados como disolventes⁵⁹.

El primer gran logro que destacó su importancia, fue hecho por BASF, al introducir al LI cloruro de metilimidazolio, sintetizado mediante la tecnología "Eliminación de Ácido Bifásico utilizando Líquidos Iónicos" (BASIL/Biphasic Acid Scavenging

utilising Ionic Liquids), como una aplicación comercial que generó un aumento del rendimiento por unidad de volumen, pasando de 8 a 690, 000 Kg/m³h y ganando el premio “Innovation for Growth Award 2004” de la revista Noticias Químicas Europeas (ECN/European Chemical News)⁶².

Los LIs han sido objeto de intensa investigación en numerosas aplicaciones. En un inicio, su uso se enfocaba en síntesis y como solventes, posteriormente se extendió a baterías, catalizadores, polímeros, electroquímica, biomasa, síntesis orgánica, también como tecnología de separación y purificación de gases, mezclas y metabolitos, entre otros^{54,59,61}. También se pueden aplicar para purificar corrientes de agua eliminando materiales tóxicos como metales traza^{53,63}.

Hoy en día, el desarrollo y uso de estas sustancias se ha impulsado aún más con el auge de la química verde, y con su amplia aplicación en la industria, sobre todo en la química y la de ingeniería química, otorgada por las diferentes combinaciones de iones constituyentes que existen⁵⁴, modificados con el paso del tiempo para permitir que los LIs sean más específicos y menos tóxicos. En la tabla 7 se muestran las diferentes generaciones de LIs y a partir de que año fueron descubiertos/descritos.

Tabla 7: Generaciones de líquidos iónicos.

TIPO DE LI	CARACTERÍSTICA	EJEMPLO
Primera generación (1914)	Fabricado mediante reacciones de cuaternización. Conformados por nitratos o halogenuros de alquilamonio, alquilpiridino o aluminados.	[EtNH ₃][NO ₃]
Segunda generación (1992)	Estables en agua y aire. Conformados por fluoro/cloro boratos o fluoro/cloro fosfatos de alquilimidazolio o alquilpiridino.	[BMIM][Br] ^a [C ₆ MIM][PF ₆] ^b
Tercera generación (1998)	Llamados de Tarea Especifica. Conformados por nitratos, cianógenos o azidas de anillos heterociclicos como imidazoles, triazoles y tetrazoles.	[C ₄ MIM][Az] ^c [2-HEH][NO ₃] ^d

^a[BMIM][Br]=Bromuro de 1-butil-3-metilimidazolio.

^b[C₆MIM][PF₆]=Hexafluorofosfato de 1-hexil-3-metilimidazolio.

^c[C₄MIM][Az]=Azida de 1-butil-3-metilimidazolio.

^d[2-HEH][NO₃]=Nitrato de 2-hidroxietilhidrazinio.

Fuente: Elaborada con datos de Ozokwelu, Zhang, Okafor, Cheng & Litombe⁵⁴, Walden⁵⁶, Welton⁵⁷, McFarlane, Kar & Pringle⁵⁸, Kirchner⁵⁹ y Wilkes, Levisky, Wilson & Hussey⁶⁰.

Las modificaciones a los LIs continúan latentes, con motivo de brindar una tecnología más limpia y más verde. Para ello, es necesario conocer, desde el punto de vista químico, que es un líquido iónico y cuáles son las cualidades principales que los hacen tan especiales.

2.4 ¿QUÉ ES UN LÍQUIDO IÓNICO?

Los LIs están definidos convencionalmente como sales líquidas a temperatura ambiente, constituidas únicamente por iones, con puntos de fusión bajo a requerimiento del proceso (se han sintetizado LIs con puntos de fusión de hasta 200°C)^{53,55,58,59,64,65} y a diferencia de las sales fundidas, si pueden poseer cationes orgánicos⁶⁴.

Los LIs están integrados por cationes orgánicos largos y voluminosos, unidos a aniones orgánicos o inorgánicos. Los cationes suelen ser asimétricos y conformados por nitrógeno o fósforo con carga positiva, mientras que los aniones poseen una carga negativa difusa o bien protegida. Los principales cationes utilizados en la formación de LIs son: amonio, sulfonio, fosfonio, imidazolio, piridinio, picolinio, pirrolidinio, tiazolio, oxazolio o pirazolio, en cambio los aniones están conformados por: AlCl_3 , PF_6^- , BF_4^- , SbF_6^- , amidas, acetatos, alquilsulfatos, alquilsulfonatos y alquilfosfatos⁵⁹. Algunas de sus estructuras se muestran en la figura 2.

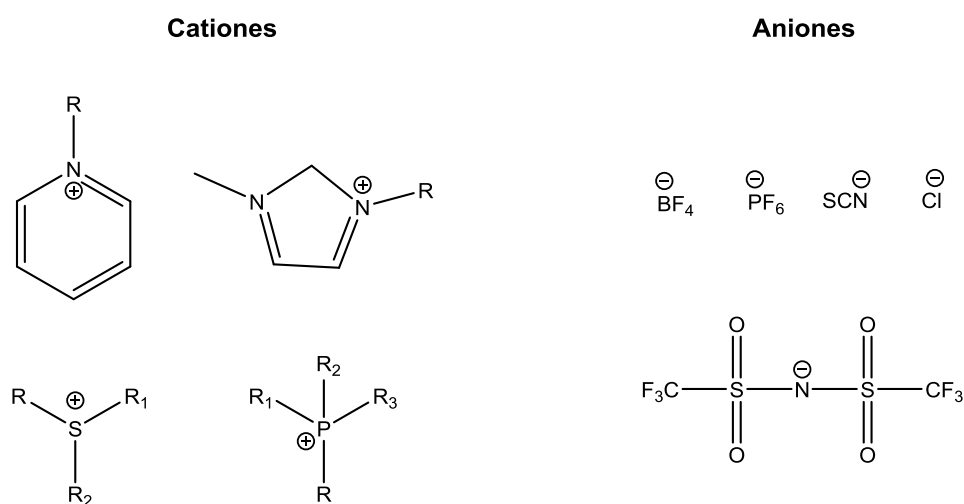


Figura 2: Cationes y aniones usados comúnmente para la síntesis de líquidos iónicos.

Las investigaciones más recientes se enfocan en la fabricación de LIs funcionalizados (LIsTE), usando cationes imidazolio y uniendo a su cadena grupos funcionales específicos⁵⁹. De estos iones componentes dependen los rasgos que el LI posea, tales como viscosidad, solubilidad en agua, toxicidad y biodegradabilidad, por este motivo suelen ser conocidos también como “solventes de diseño”^{55,61,63}.

Sin embargo, no se han realizado estudios profundos para comprobar el aporte tóxico de cada LI, situación que ha generado desacuerdo en el ámbito científico por considerarlos “verdes”; la presente investigación se apega a la respuesta que Robin Rogers dió a una de estas menciones: “existen todo tipo de LIs y probablemente algunos sean levemente tóxicos, pero siguen siendo una opción ambientalmente más viable que los solventes tradicionales, y con ayuda de la química verde, se pueden mejorar para generar sales más limpias, más baratas y más seguras”⁶⁴. Este argumento se sustenta en la seguridad que ofrecen los LIs por su baja volatilidad, singularidad que los vuelve superiores a los COVs y que será explicada en los siguientes párrafos.

2.4.1 PROPIEDADES DE LOS LÍQUIDOS IÓNICOS

Los LIs que pertenecen a una clase, no comparten los mismos atributos; son tan diversos que cada uno posee características únicas y diferentes a los demás, la única propiedad similar entre ellos, es la conductividad de los iones, debido a que todos están conformados por iones⁶⁶. La literatura científica reportó las siguientes propiedades fisicoquímicas acerca de los LIs.

- ☹ Presiones de vapor considerables^{66,67}.
- ☹ Temperaturas altas de descomposición térmica / Buena estabilidad térmica^{54,59,63,68,69}.
- ☹ Puntos de fusión bajos^{59,64}.
- ☹ Viscosidad alta, que se reduce con la saturación del agua^{59,61,69,70}.
- ☹ Gran conductividad iónica^{69,71}.

- ☑ Volatilidad despreciable (debido a las fuertes fuerzas electrostáticas entre los iones)^{63,64,71}.
- ☑ No son flamables^{68,69,71}.
- ☑ Son inmiscibles con varios solventes orgánicos (como alternativa polar hidrófoba para sistemas de dos fases)⁶⁹.
- ☑ Baja toxicidad⁷¹.
- ☑ Amplio potencial electroquímico⁷¹.
- ☑ Son reciclables^{54,67}.
- ☑ Son selectivos⁶⁹.

Todos estos atributos son resultado de las diversas combinaciones existentes entre cationes y aniones, así como de las interacciones electrostáticas intermoleculares únicas que poseen entre sí⁶⁹. El catión brinda la posibilidad de modificar específicamente el punto de fusión, la viscosidad y la miscibilidad con otros disolventes⁵⁹, en comparación con el anión, que determina la hidrofobicidad, por ejemplo, el [BMIM][NTf₂] es hidrofóbico, mientras que el [BMIM]Cl es hidrofílico⁶³. Además, al no evaporarse, los LI se descomponen generalmente en H₂O, CO_x y NO_x a temperaturas muy altas. La no inflamabilidad también les ofrece la oportunidad de sobreponerse a los COVs^{63,68}, considerando que los LIs sean seguros cerca de una fuente de calor intensa⁶⁸.

2.4.2 VENTAJAS Y DESVENTAJAS DE LOS LÍQUIDOS IÓNICOS

Por mencionar las ventajas más importantes, se encuentran la presión de vapor considerable y la baja volatilidad (principales razones por los que los LIs se catalogan como solventes “amigables”); ambas evitan que se generen vapores a la atmósfera, a diferencia del uso con COVs⁶¹.

Otra ventaja importante mencionada anteriormente, es que son etiquetados como “solventes de diseño”, debido a que, al cambiar el catión o el anión constituyentes, el LI adquiere propiedades específicas diferentes a las originales (se estima que existen cerca de 10¹⁸ combinaciones de cationes y aniones funcionales⁶¹). Esta

calidad permite diseñar LIs a la medida, de acuerdo al tipo de proceso en el cual se emplee, además de brindarles control sobre la reactividad química, beneficio que no puede obtenerse con otro tipo de solventes⁶⁴. Contribuyen también con el ahorro de energía y en la reducción de la cantidad de reactivos y desechos.

Por esta razón, son ideales para procesos minuciosos, controlados, de gran inversión o de riesgo.

No obstante, la prometedora tecnología que distingue a los LIs, también tiene otras caras. Una desventaja significativa es la toxicidad. Se ha demostrado que de acuerdo a los iones usados para su formación, los LIs pueden llegar a ser tóxicos en diferentes grados. Sin embargo, son escasos los estudios enfáticos que describen firmemente el aporte de la toxicidad al ambiente o a la salud pública. Un ejemplo de estas investigaciones, fue realizada por los científicos Matzke *et al*⁷², quienes observaron que las sales de imidazolio con cadenas alquil lineales (12 a 14 carbonos) son tóxicas, mientras que las cadenas cortas (2 a 4 carbonos) son poco biodegradables, impulsando la mejora en el diseño de esta clase de LIs. Recientemente, la alternativa que está combatiendo esta desventaja, es la búsqueda de grupos funcionales que vuelvan inertes, biodegradables y “verdes” a los LIs desde su diseño; un ejemplo, es el catión colina, el cual es biodegradable⁶¹.

2.5 APLICACIONES

A continuación, se muestra una breve recopilación de las aplicaciones en las que los LIs son tendencia. Esta información se obtuvo de artículos científicos, libros y publicaciones, con el objetivo primordial de exponer como estas sales, pueden ocupar y reemplazar antiguos sistemas o innovar procesos favorablemente.

Los campos de aplicación más grandes, se encuentran en la síntesis orgánica y de polímeros^{55,61,71,73,74}, en electrólisis o electrolitos dentro de dispositivos de almacenamiento^{55,60,66,71,73-76}, así como en reacciones de catálisis, por su gran área de superficie^{54,55,61,73-75}.

También se han usado a los LIs como solventes para reacciones orgánicas^{60,63,74,77-79}, lubricantes^{63,73,76}, explosivos⁷⁶, combustibles⁶⁵, protección anticorrosiva de metales⁸⁰, fluidos térmicos⁶¹ y supercríticos⁷⁴, procesadores de biomasa^{54,61,74} y de celulosa^{54,74,77}. Además de su integración en celdas solares y baterías^{60,61,65,71}, sensores^{61,73,81}, cromatografía^{79,81}, nanotecnología⁷⁴, biotecnología^{82,83} y espectroscopía⁸¹. Incluso han traspasado las fronteras de la

industria, instalándose en tecnología de análisis de alimentos, como leche y jugos^{61,81,84,85}, hasta en la activación de ingredientes activos y fabricación de nuevos medicamentos^{65,83,86}.

Las investigaciones más recientes se están enfocando en el uso de LIs como agentes en la extracción, separación y procesamiento principalmente de metales y secundariamente de otros compuestos de importancia económica, incluyendo la purificación de agua con sustancias tóxicas^{54,55,63,71,73,75,77,79,84,85,87}.

2.5.1 POTENCIAL DE LOS LÍQUIDOS IÓNICOS EN EXTRACCIÓN LÍQUIDO-LÍQUIDO

La extracción líquido-líquido consiste en la separación de dos fases líquidas, inmiscibles o parcialmente inmiscibles entre sí, que se encuentran dentro de una mezcla; esta técnica tiene la finalidad de aislar alguna sustancia o compuesto de importancia por medio del control de la selectividad del proceso. Comúnmente es rápida y se puede utilizar tanto en material traza como en cantidades grandes de sustancia. Para llevar a cabo la extracción, se utiliza un solvente en el que uno o más componentes de la mezcla son solubles y poseen afinidad por él en diferente grado, particularidad que permite la separación. El líquido más denso se sitúa en la parte de abajo (el fondo del recipiente), por el contrario, el menos denso se coloca sobre la anterior. El procedimiento puede constituirse principalmente de tres etapas:

1. Contacto de la mezcla con el disolvente.
2. Separación (física) de las fases resultantes.
3. Separación y recuperación del disolvente de cada componente.

Este proceso es utilizado, por ejemplo, para tratar el alquitrán de hulla, o la separación de hidrocarburos en la industria petrolera, la separación de éter de compuestos clorados, separación de pequeñas y grandes cantidades de metales como el hierro, níquel, cobalto, manganeso, entre otros⁸⁸⁻⁹⁰.

La extracción líquido-líquido tradicional incorpora el uso de solventes orgánicos volátiles⁵⁰, los cuales provocan efectos variados que dependen de la composición de cada sustancia, así como del grado y período de exposición. Algunos COVs ya han sido estudiados y clasificados por instituciones como la Organización Mundial de la Salud (OMS), la Agencia Internacional de Investigaciones sobre el Cáncer (IARC/International Agency for Research on Cancer) y la Agencia de Protección Ambiental (EPA/Environmental Protection Agency). Por ejemplo, el benceno, el

óxido de estireno y el percloroetileno son considerados cancerígenos, mientras que el formaldehído y el estireno son disruptores endocrino⁹¹.

Por tal motivo, las investigaciones relacionadas con el uso de LIs para sustituir estos compuestos han alcanzado cifras considerables, añadiendo la aprobación de la comunidad científica y el impulso para su aplicación en este ámbito. Las características de los LIs (estabilidad, miscibilidad y polaridad) benefician su uso como fases hidrófobas para este tipo de extracción, haciéndolas más seguras, más respetuosas con el medio ambiente y aplicables en una gama más amplia de procesos⁵¹⁻⁵³. Las últimas investigaciones señalan el empleo de LIs para extracciones de isótopos radiactivos, metales, óxidos metálicos, iones metálicos y organometálicos nobles de varios sistemas^{49,53,63,71,77,84,85,87,92-102}.

Se conjetura que los COVs disponen de una mejor eficiencia, razón por la que persiste su uso. Fu, Dai & Zhang¹⁰³ realizaron un estudio de comparación respecto a la eficiencia de extracción de compuestos fenólicos en agua entre dos LIs (hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio y hexafluorofosfato de 1-hexil-3-metilimidazolio) y un solvente orgánico comúnmente utilizado (diclorometano). Los resultados mostraron que el diclorometano posee un pico de mayor eficiencia, a partir del cual la extracción comienza a disminuir conforme transcurre el tiempo, debido posiblemente a su volatilidad. Por el contrario, en ambos LIs, la eficiencia aumentó hasta llegar a un punto donde posteriormente se mantuvo constante con el tiempo.

Cabe destacar que tanto los LIs como el diclorometano, llegaron al mismo punto de máxima eficiencia (por arriba del 80%) pero en intervalos distintos de tiempo; el diclorometano a los 20 minutos, y los LIs a los 60 minutos. La eficiencia de extracción de los LIs continuó compitiendo contra el solvente, aún modificando las condiciones de experimentación, como altos niveles de pH, acidez y temperatura, demostrando así que los LIs son potenciales sustituyentes de los COVs.

Con una noción más amplia acerca de los LIs, sus propiedades y ventajas, se comparte al lector el propósito de trabajo: llevar a cabo una extracción líquido-líquido usando un LI para la recuperación del mineral no metálico estroncio. La importancia económica y tecnológica de este mineral se encuentra en aumento, de la misma forma que el interés en su reciclaje. Su recuperación también involucra la disminución de compuestos contaminantes no regulados adecuadamente en desechos y en agua; estos temas se discutirán más profundamente a continuación.

1.5.2 ESTRONCIO

Este elemento químico es el 15° más abundante del mundo y no se encuentra en estado nativo, debido a que se oxida muy fácilmente con el aire, es altamente reactivo y explosivo. Las fuentes esenciales de este metal son los minerales celestita y estroncianita (figura 3); a causa de que los yacimientos de este último mineral son muy escasos en el mundo, la mayor parte del estroncio se obtiene de la celestita. China, España, México, Argentina, Marruecos y Turquía son los principales productores de Estroncio respectivamente, ascendiendo las reservas mundiales a 1 billón de toneladas anuales¹⁶.

En México, la celestita es extraída únicamente en el estado de Coahuila; se encuentra conformada por sulfato de estroncio, a partir del cual se derivan otros compuestos de estroncio como carbonato, útil en las industrias de la electrónica, metalúrgica y de pinturas, así como nitrato para la pirotecnia, los señalamientos luminosos o cloruro, para el tratamiento de cáncer y la elaboración de pasta dental, entre otros. El uso más común es el de carbonato de estroncio, el cual se exporta primordialmente hacia Estados Unidos y Japón¹⁶.



Figura 3: Especies minerales de estroncio. De izquierda a derecha: celestita (Fuente: Cámara Minera de México¹⁰⁴), estroncianita (Fuente: Menéndez¹⁰⁵) y estroncio (Fuente: EUSTON¹⁰⁶).

Para obtener el carbonato y el nitrato de estroncio, la celestita sigue todo un proceso de transformación, desglosado en la figura 4.

Durante la etapa de lixiviación, se emplean solventes como ácido clorhídrico o sulfuro de estroncio reducido y agua, para remover las impurezas de la celestita¹⁶. El proceso debe ser cuidadoso respecto al uso de ácido clorhídrico, para evitar la

formación de cloruro de estroncio no rastreable en los desechos líquidos, los cuales no suelen ser tratados correctamente para su disposición.

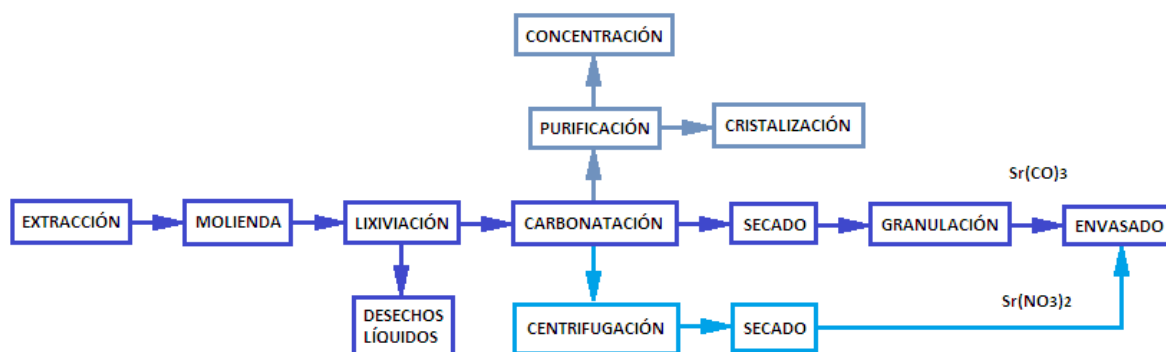


Figura 4: Proceso de obtención de compuestos de estroncio. Fuente: Hartman, Cummins & Given¹⁰⁷.

En resumen, el estroncio puede encontrarse en varios tipos de residuos, desde mineros (considerados por esta investigación como los más importantes por la cantidad y concentración en que se generan, en comparación con otros sectores), industriales (de procesos, electrónica y recubrimientos) hasta farmacéuticos. Su vasta presencia supone una fuente de contaminación que no es monitoreada apropiadamente por falta de actualización en la normatividad mexicana, como se observará en el siguiente subtema.

1.5.2.1 NORMATIVIDAD RESPECTO A ESTRONCIO

A nivel nacional, la falta de atención hacia los contaminantes potenciales en crecimiento ha estado latente. Por ejemplo, no existen estudios que reporten valores máximos permisibles exclusivos de estroncio en agua o en el cuerpo humano, cuestión que impide proponer y crear una normativa específica, como se ha realizado para otros metales, tales como cromo, mercurio, plata, arsénico³⁹, etc. Al existir huecos normativos, la regulación, recolección y tratamiento de residuos, se vuelven ineficientes.

Dentro de la normatividad que regula a la minería, sólo una norma contiene valores de detección de estroncio como residuo, la **NOM-141-SEMARNAT-2003**³⁵, que establece las especificaciones y criterios para caracterizar los jales; sin embargo no señala ningún rango que se encuentre dentro o fuera de la concentración adecuada de estroncio en los residuos.

En consecuencia a lo anterior y para fines académicos, la investigación se apegará a la normativa existente, es decir, la normatividad internacional. La información ambiental y de salud alusiva al estroncio, fue evaluada por la EPA¹⁰⁸, cuyos resultados también se encuentran reportados por la Agencia de Sustancias Tóxicas y Registro de Enfermedades (ATSDR/Agency for Toxic Substances and Disease Registry)¹⁰⁹. En la tabla 8 se muestran datos actualizados, extraídos de la edición Normas de agua potable y avisos de salud (Drinking water standards and health advisories) de la EPA sobre el estroncio.

Tabla 8: Información toxicológica de estroncio.

RÚBRO	VALOR
Cancerogeneidad	No clasificado
Lifetime HA*	4 mg/L
Rf _D	0.6 mg/Kg/día

*Concentración aceptable de un químico en el agua potable, que no causa efectos durante una vida de exposición (para un adulto de 70 Kg y 2 L de consumo por día).

Fuente: Elaborada con datos de la Environmental Protection Agency¹⁰⁸.

La EPA señala que la concentración no letal de estroncio en agua es de 4 mg/L. Considerando esta cantidad como meta, el propósito de trabajo mencionado anteriormente, se fundamenta en cumplir lo siguiente: igualar o disminuir el valor de 4 mg/L en soluciones contaminadas, y en promover el tratamiento de residuos mineros con la presentación de tecnología más amigable, eficiente y de menor costo. Para cumplirlo, será necesario esclarecer tres puntos concernientes a la extracción que se llevará a cabo en este trabajo:

El primer punto, considera que el estroncio posee cuatro isótopos no radiactivos, ⁸⁴Sr, ⁸⁶Sr, ⁸⁷Sr y ⁸⁸Sr, así como un isótopo radiactivo, ⁹⁰Sr¹⁰⁹; para los fines de esta investigación, exclusivamente se estudiarán las especies químicas estables de estroncio, sin distinción alguna.

El segundo punto reafirma que en ningún proceso de extracción líquido-líquido es posible obtener un rendimiento del 100%, debido a que no se logra la transferencia total del componente al extractante¹¹¹.

El tercer punto se divide en dos escenarios, que representan las circunstancias que ocurren generalmente al llevar a cabo una extracción líquido-líquido con un LI. Ambos escenarios, descritos a continuación, son indeseables en procesos a escala comercial y además reducen la eficiencia del LI, por eso es importante evitarlos.

En el escenario 1, algunos complejos metálicos cargados que se forman durante la síntesis, existen como entidades químicas estables en los líquidos iónicos, desarrollando un mecanismo de intercambio iónico, en el que un complejo cargado que contiene el metal de interés se transfiere a la fase del LI, y la electroneutralidad se mantiene transfiriendo iones del LI a la fase acuosa. En otras palabras, el LI se degrada y la fase acuosa se contamina. Para obtener una buena extracción, el ion metálico debe formar un complejo electroneutral para volverse soluble en el LI^{93,96,100}. La inserción de moléculas ligantes en la fase del LI resuelve el problema, al formar complejos estables que aumentan su hidrofobicidad y logran un reciclaje más efectivo^{93,100}. En algunos casos, los Lis pueden usarse sin la presencia de un agente de extracción, aún cuando los rendimientos generalmente mejoran con la adición de un ligante molecular (por ejemplo éteres corona o fosfatos); otra opción es emplear líquidos iónicos químicamente modificados (LIsTE) para determinados procesos de extracción^{53,100,110}.

En el escenario 2, ocurre que los iones metálicos se quedan en la fase acuosa hidratándose; para evitarlo, es necesario agregar co-extractantes que cumplan con la función de ceder iones de sacrificio hidrófilos que permitan al LI extraer principalmente al metal.

Referimos al lector al siguiente capítulo, donde se muestra una discusión detallada desde el punto de vista químico acerca del tercer punto, incluyendo la preferencia hacia el mecanismo de extracción electroneutral y la forma en que se trató de suprimir el intercambio iónico.



CAPÍTULO 3: MARCO TEÓRICO



Para efectuar la extracción de estroncio, se empleará un Líquido Iónico Aprótico (LIA), una clase de LI formado a través de reacciones de metátesis, considerados importantes en el tema de extracción¹¹⁵; el LIA y otras clases de LIs serán presentados a continuación.

3.1 TIPOS DE LÍQUIDOS IÓNICOS

Los LIs se clasifican de acuerdo con su naturaleza iónica en: Líquidos Iónicos Próticos (LIPs) elaborados por reacciones de transferencia de protones entre un ácido y una base de Brønsted^{76,113}, Líquidos Iónicos Apróticos (LIAs) formados por reacciones de tipo Menshutkin¹¹² (metátesis), así como Líquidos Iónicos de Tarea Específica (LIsTE), constituidos por LIs sintetizados con grupos funcionales determinados, para realizar una actividad en particular⁵³. Procederemos a ampliar la información referente a cada clase.

3.1.1 LÍQUIDOS IÓNICOS PRÓTICOS

La simplicidad de su síntesis, distingue a los Líquidos Iónicos Próticos (LIPs) como clase; comienza con la transferencia de protones desde un ácido de Brønsted a una base de Brønsted, generando un sistema donante-receptor. En otros términos, ocurre una reacción de neutralización estequiométrica que permite construir una red con enlaces de hidrógeno, favoreciendo la estabilidad térmica del LI^{59,65,113}. Otras características especiales de los LIPs incluyen el peso molecular bajo, fuerzas intramoleculares, alta polaridad y ionicidad¹¹³.

El pKa representa un papel importante para el LIP. De la diferencia entre el pka del ácido y la base, depende el carácter iónico que presente⁶⁵; también ayuda a determinar su pureza, en base a la regla de Walden^{54,59}.

Los iones más comunes de encontrar son cationes primarios, secundarios y terciarios de amonio, unidos a grupos alquilo o hidróxilo⁷⁶. Las síntesis más recientes de LIPs se han llevado a cabo con cationes heterocíclicos, a través de la neutralización de aminas terciarias orgánicas con ácidos⁵⁴.

3.1.2 LÍQUIDOS IÓNICOS APRÓTICOS

De manera similar, los Líquidos Iónicos Apróticos (LIAs) también se caracterizan por su síntesis, además de la organización química y la aplicación que presentan. La síntesis de los LIAs se divide en dos etapas: la primera consiste en la formación del catión por medio de una reacción de cuaternización de una amina/fosfina o con la reacción de protonación con un ácido. En la segunda etapa, se lleva a cabo una reacción de intercambio iónico con ácidos de Lewis o metátesis aniónica^{64,114}.

Los LIAs más investigados son los basados en (alquil/metil) imidazolio y aniones como hexafluorofosfato (PF_6^-), tetrafluoroborato (BF_4^-) y bis(trifluorometilsulfonyl)imida (NTf_2^-); recientemente están siendo desplazados por los crecientes LIPs, debido a cuestiones económicas y ecológicas, relegando a los LIAs a aplicaciones muy específicas¹¹⁴. Una de ellas, y la razón más importante por la que no han sido sustituidos totalmente, es por la gran selectividad que brindan en sistemas de separación/ extracción, en comparación con los LIPs¹¹⁵.

3.1.3 LÍQUIDOS IÓNICOS DE TAREA ESPECÍFICA

Los Líquidos Iónicos de Tarea Específica (LIStE) son considerados LIs de última generación¹¹⁶. Los primeros LIStE fueron reportados por Davis, Forrester & Merrigan¹¹⁷ en 1998, cuando fabricaron un LI a base de triazolío con la función de interaccionar de manera específica con el soluto, denominándolos inicialmente como Líquidos Iónicos Orgánicos (LIOs).

Los LIStE poseen un grupo funcional que se incorpora y se une covalentemente al catión, al anión o a ambos, para proporcionarles la facultad, no solo de actuar como medio de reacción, sino también como reactivo o catalizador en un proceso específico¹¹⁶⁻¹¹⁹.

Existen diferentes clases de LIsTE definidas con base a su formación. Lee¹²⁰ menciona dos tipos de líquidos funcionalizados: sales de imidazolio multifuncionales (mencionadas en el párrafo anterior) y sales de imidazolio ordinarias que no son líquidas a temperatura ambiente, pero son capaces de introducir un grupo funcional al líquido, diseño que generó preferencia, por su disminución en costos de fabricación.

La técnica común para insertar la funcionalidad en el LI es desplazar algún haluro orgánico que contenga al grupo funcional de interés, como: OH^- , OR^- , SH^- , NH_2^- , PPh_2^- , $\text{Si}(\text{OR})_3^-$, entre otros. Para lograrlo, se necesita que los grupos funcionales sean ortogonales a los reactivos, debido a que posteriormente ocurre una reacción de intercambio iónico. Actualmente este método se está sustituyendo por nuevas técnicas, dentro de las que se encuentran: cuaternización directa, síntesis en dos etapas, metátesis y reacción de Michael^{54,119}.

El LIA elegido para la extracción de estroncio se encuentra conformado por el catión imidazolio y el anión $[\text{NTf}_2]$. Su presentación se formalizará en la siguiente sección.

3.2 1-butil-3-metilimidazolio bis(trifluorometilsulfonil)imida $[\text{BMIM}][\text{NTf}_2]$

Este LI suele sintetizarse mezclando poco a poco cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio $[\text{BMIM}][\text{Cl}]$ o bromuro de 1-butil-3-metilimidazolio $[\text{BMIM}][\text{Br}]$, con la sal de litio bis(trifluorometilsulfonil)imida (LiNTf_2), ambos solubilizados en agua, para llevar a cabo una reacción de metátesis^{121,125}. En la figura 5 se muestra la estructura iónica del $[\text{BMIM}][\text{NTf}_2]$.

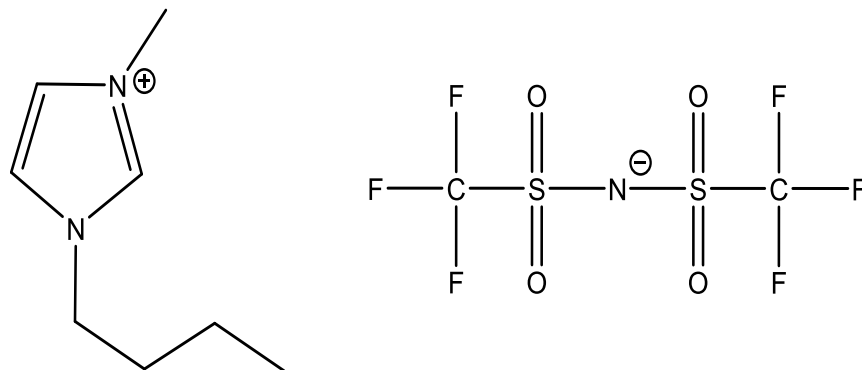


Figura 5: Estructura iónica del $[\text{BMIM}][\text{NTf}_2]$

Diferentes investigadores han estudiado a fondo los atributos de este LI. Inicialmente se ha reportado que el [BMIM][NTf₂] es aprótico¹²¹, hidrofóbico¹²², incoloro, inodoro y no es flamable por sí mismo¹²³. Es miscible en metanol, acetona, acetonitrilo, diclorometano, tolueno y DMSO, e inmiscible en agua, hexano, etilacetato, butilacetato y dietiléter¹²⁴. En la tabla 9 se exponen más cualidades referentes a este LI.

Tabla 9: Constantes y propiedades fisicoquímicas del LI [BMIM][NTf₂].

AUTOR(ES)	PROPIEDADES
Thawarkar, Khupse, Shinde & Kumar ¹²¹	Viscosidad = 49.30 cP Conductividad específica = 3.28 mS cm ⁻¹
Goyal, Jayakumar & Hashim ¹²²	Temperatura de descomposición térmica = 394°C Contenido de agua = 3280 mg L ⁻¹
Baburao, Madhu & Nagaraju ¹²⁶	Velocidad de sonido = 1227.82 m s ⁻¹ Capacidad calorífica = 567.22 J K ⁻¹ mol ⁻¹
Barbosa, Fernandes & De Medeiros ¹²⁷	Punto de ebullición = 466.15°C Temperatura crítica = 808.25°C Presión crítica = 21.7 bar Volumen molar crítico = 969.9 cm ³ mol ⁻¹ Factor acéntrico = 0.2316

En la hoja de seguridad elaborada por SigmaAldrich¹²³ respecto al [BMIM][NTf₂] establece su punto de fusión en 1°C, el punto de inflamación mayor a 200°C, una densidad relativa de 1.44 g/cm³ (a 20°C) y tensión superficial igual a 32.8 mN/m. Por otra parte, Solvionic¹²⁴ indica que su ventana electroquímica es de 4.6 V (a 20°C).

Thawarkar *et al*¹²¹ encontraron que las interacciones entre el catión [BMIM]⁺ y el anión [NTf₂]⁻ se encuentran deslocalizadas en el anillo aromático de imidazolio, peculiaridad que concede al LIA estabilidad, rigidez e incapacidad de formar enlaces de hidrógeno⁶⁴.

De la misma forma, Baburao *et al*¹²⁶ establecieron que al variar la temperatura, en este caso aumentarla, la densidad, la velocidad de sonido y la viscosidad disminuyen, al mismo tiempo que la capacidad calorífica aumenta.

Otras observaciones que se agregan, es que el [BMIM][NTf₂] al estar conformado por un catión imidazolio, posiblemente dispone también de sus propiedades como reducir la tensión superficial entre el agua y el aceite o estabilidad química en ambientes muy salinos¹²⁸. De la misma forma ocurre con el anión [NTf₂]⁻ (altamente fluorado e hidrofóbico), que le transfiere sus atributos, como una relación fuerte con compuestos orgánicos como resinas y asfáltenos, el hecho de

que sea líquido a bajas temperaturas debido a la deslocalización de carga y la cristalización lenta antes de llegar al punto de fusión^{64,129,130}.

Como indica la tabla 10, el [BMIM][NTf₂] ha sido empleado con gran potencial en diferentes campos, de acuerdo con sus propiedades descritas previamente.

Tabla 10: Aplicaciones del LI [BMIM][NTf₂] en la industria química.

AUTOR(ES)	APLICACIÓN
Kumar, Vincent & Khanna ⁹⁶	Extractante de UO ₂ ²⁺ usando complejantes tri-n-butilfosfato (TBP) y tenoiltrifluoroacetona (TTA).
Thawarkar <i>et al</i> ¹²¹	Mezcla con LIPs para elaborar un LIsTE de uso industrial.
Goyal <i>et al</i> ¹²²	Estabilizador de membrana líquida de emulsión para extraer cromo.
Gholivand, Lasekan, Ping, Abas & Sze ¹³¹	Medio para lograr la reacción de esterificación enzimática del ácido dihidrocaféico (DHCA) con 1-hexanol.
Omar, Rahman, Abdulmalek, Tejo, Ni & Headley ¹³²	Solvente absorbedor de energía de microondas en reacciones de adición de Michael.
Yao, Li, Twua, Pitner & Anderson ¹³³	Extractante efectivo de contaminantes emergentes como el bisfenol-A.
Zhu, Jia, Zhang, Sun, Jing & Li ¹³⁴	Sistema con éter corona para la extracción de litio de agua con diclorometano
NoreMBERG, Silva, Paniz, Alano, Dupont & Carreño ¹³⁵	Electrolito usado en supercapacitores a base de celulosa.

Como puede observarse, su enfoque más reciente es hacia la extracción de metales; es elegido entre otros LIs por su estabilidad, hidrofobicidad, baja viscosidad y densidad¹²².

Por ejemplo, en el trabajo presentado por Zhu *et al*¹³⁴, el LI [BMIM][NTf₂] consiguió una mejor extracción de litio; los resultados sugieren que los átomos de nitrógeno situados en el anillo imidazolio aumentan la distribución de la carga positiva uniformemente en todo el LI, debilitando las interacciones entre el anión y el catión para favorecer el intercambio de cationes entre fases.

Estos datos son respaldados por el impedimento estérico que presenta la molécula del [BMIM][NTf₂]⁶⁴ y su inclinación por una extracción por medio de un mecanismo de intercambio iónico. La preferencia de mecanismo fue comprobada por Dietz, Dzielawa, Laszak, Young & Jensen¹³⁶, al realizar estudios sobre la distribución de iones entre la fase acuosa y la de diferentes líquidos iónicos con la estructura [C_nmim][NTf₂] en la extracción de estroncio. Descubrieron que a menores valores de n, la reacción que predomina es el intercambio catiónico

(iónico), y a mayores valores de n, se acerca a la electroneutralidad con la formación de complejos neutros.

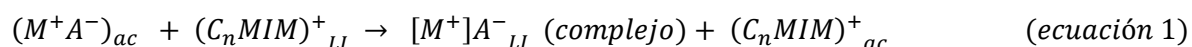
Sin embargo, el mecanismo elegido por el [BMIM][NTf₂] no es adecuado para una extracción amigable; por esta razón en el capítulo anterior, se mencionó la necesidad de guiar la extracción hacia un mecanismo electroneutral para evitar la contaminación de fases. Enseguida se profundizarán y discutirán las características de ambos mecanismos.

3.3 INTERCAMBIO IÓNICO VS EXTRACCIÓN ELECTRONEUTRAL

Recapitulando, la extracción de metales con líquidos iónicos puede llevarse a cabo a través de dos mecanismos; la preferencia por alguno de los dos, dependerá del motivo de la extracción. La ecuación 1 muestra el mecanismo de intercambio iónico y la ecuación 2 representa un mecanismo de extracción electroneutral. El principio de la electroneutralidad expresa que las cargas netas de todas las especies que participen en el intercambio no deben modificarse, sin importar la trayectoria en la que el metal se introduce en la fase del LI^{87,98}.

En algunos estudios es posible encontrar un tercer tipo de mecanismo de extracción, mostrado en la ecuación 3: la co-extracción neutra, que logra mantener la electroneutralidad con la adición simultánea de complejos metálicos cargados y contraiones no coordinados en la fase del LI. A diferencia de la extracción electroneutral, la co-extracción electroneutral depende de los iones externos y la formación de más de un complejo de coordinación neutro^{87,98}, singularidad que limita su aplicación en esta investigación.

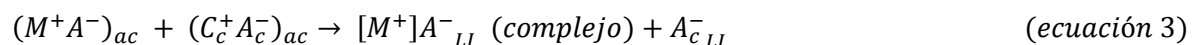
Intercambio iónico



Extracción electroneutral



Co – extracción electroneutral



Donde M^+ y A^- son los iones componentes del compuesto metálico de interés, C_c^+ y A_c^- son contraiones y $(C_nMIM)^+$ es el catión del líquido iónico empleado.

Para una mayor comprensión del lector, se representa en el esquema de la figura 6, la distribución de iones causada por los diferentes mecanismos de extracción.

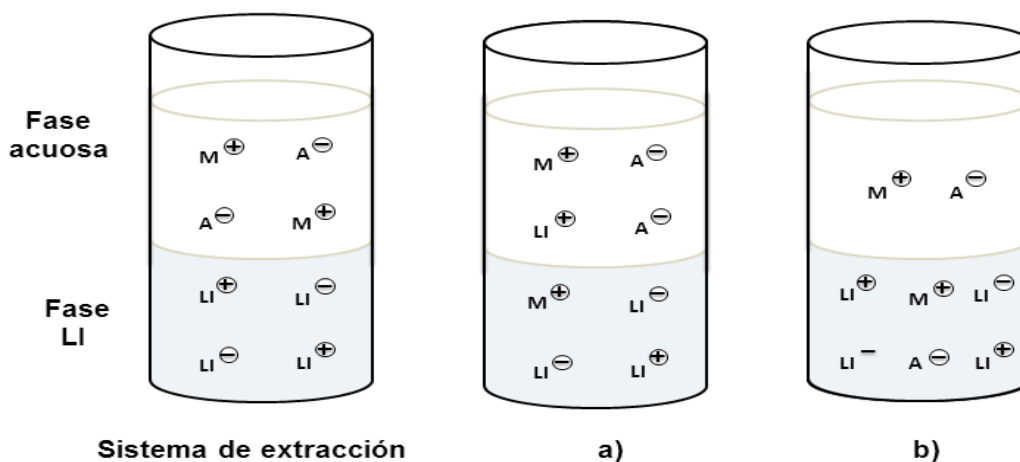


Figura 6: Mecanismos de extracción con líquidos iónicos a) Extracción por mecanismo de intercambio iónico. b) Extracción por mecanismo de electroneutralidad.

En la extracción por intercambio iónico (a) se observa la pérdida de iones componentes por parte del LI, para mantener la electroneutralidad. Por el contrario, en el mecanismo de extracción electroneutral (b) los aniones del metal son extraídos simultáneamente a la fase del LI, sin involucrar la transferencia de un ion del LI a la fase acuosa para conservar la electroneutralidad.

Recientemente varios investigadores han indagado la forma de suprimir el intercambio iónico, para permitir la extracción electroneutral de metales. Por ejemplo, Jensen, Dzielawa, Rickert & Dietz⁹³ mostraron en su trabajo que el intercambio iónico es impulsado por las interacciones de solvatación entre el catión del LI y la fase acuosa. Esta información resalta la importancia de que el catión del LI (y preferentemente toda su molécula) sea lo más hidrofóbico posible, sin generar cadenas alifáticas, que conducen a un aumento en la distribución de iones cualesquiera en la fase del LI, incrementando la solubilidad del líquido en la fase acuosa^{136,138}; además son frecuentemente asociadas con toxicidad y viscosidades altas, situaciones que limitan el proceso^{87,137}.

Basándonos en lo anterior, es ideal que el LI sea una molécula de longitud considerable y voluminosa, con una estructura estable favorecida por las interacciones de los iones que lo componen. Sin embargo Dietz *et al*¹³⁶ han demostrado que no es suficiente aumentar la hidrofobicidad del catión del LI para evitar el intercambio iónico, proponiendo dos alternativas externas que ayudan a suprimirlo: introducir en el sistema un ligante neutro (extractante) así como iones de sacrificio (co-extractante), o fluorar la cadena alquílica¹³⁸. Por otra parte, Heitzman *et al*¹³⁹ demostraron la teoría de que fluorar las cadenas, no aporta significativamente a la predilección por el mecanismo de electroneutralidad, en comparación con cadenas no fluoradas.

Considerando este último estudio y la negativa de fluorar la cadena alquílica del catión, en razón de que el anión del [BMIM][NTf₂] ya contiene flúor y no se desea incrementar la toxicidad de la molécula del LI, se designó adicionar al sistema el extractante y co-extractante sugeridos por Dietz *et al*¹³⁶, para dirigir la extracción por un mecanismo electroneutral.

El ligante, situado en la fase del LI, debe ser preferentemente neutro y lipofílico, además de poseer una alta constante de formación con el ion metálico a extraer; ayudará con la partición de los iones metálicos y también aumentará su hidrofobicidad, con la inserción del metal dentro de un complejo formado por el ligante, facilitando su traslado a la fase del LI⁷⁷. En los últimos años se ha extendido el uso de diferentes ligantes que pueden ayudar a evitar el intercambio iónico, y se dividen de la siguiente manera:

- ☞ Extractantes neutros (p.ej. éter corona, calixarenos).
- ☞ Extractantes ácidos o aniónicos (p.ej. ácidos organofosforados, pseudohaluros).

En la mayoría de los estudios predomina la atención hacia el primer tipo de ligante (neutro), basado en la partición de iones de los extractantes convencionales¹³⁸. En esta investigación también se empleará al éter corona.

Por otra parte, los co-extractantes son compuestos que se disuelven en la fase acuosa con la intención de unirse a los aniones metálicos, de esta forma los aniones no pueden adherirse al catión del LI ni sustraerlo a la fase acuosa, evitando así, la contaminación de fases; por esta razón, también son llamados co-extractantes de sacrificio^{136,138}.

Los co-extractantes pueden estar constituidos de cualquier material que fomente la extracción. Por ejemplo, en la literatura se ha reportado un co-extractante formado de litio, unido al anión componente $[\text{NTf}_2]^-$ ⁸⁷.

Para ayudar a una mejor comprensión del lector respecto a la definición de ligante y co-extractante, se expone en la tabla 11 las cualidades de cada uno. Más adelante se mostrará información detallada de ambos compuestos.

Tabla 11: Diferencias entre el ligante y el co-extractante.

	LIGANTE (EXTRACTANTE)	CO-EXTRACTANTE
Fase a la que se agrega	Líquido iónico	Acuosa
Función	Formar el complejo coordinado para favorecer la extracción	Donar iones para evitar el desgaste del LI y la contaminación de la fase acuosa
Relación con agua	Hidrofóbico	Soluble

Fuente: Elaborada con datos de Hawkins⁷⁷, Dietz *et al*¹³⁶ y Dietz¹³⁸.

3.3.1 EXTRACCIÓN CON ÉTER CORONA

Los éteres corona son una clase de moléculas cíclicas de poliéter descubiertas en 1967¹⁴⁰, aplicadas en el diseño de moléculas más diversas y específicas. Se utilizan en procesos de separación por su capacidad de formar complejos coordinados de iones metálicos¹⁴⁰ y por ser el centro de afinidad de metales alcalinos y alcalinotérreos; entre sus funciones se encuentra aumentar la solubilidad del metal en la fase orgánica⁸⁷.

Su selectividad, por ejemplo, puede modificarse a través de diversas variaciones en su estructura (figura 7), alterando el tamaño y rigidez del anillo, el número y tipo de átomos donantes o agregando grupos ionizables, factores que conllevan a la reorganización del éter corona¹⁴⁰. En otras palabras, el éter corona también puede ser adaptado al sistema de extracción para aumentar la eficiencia de recuperación de estroncio.

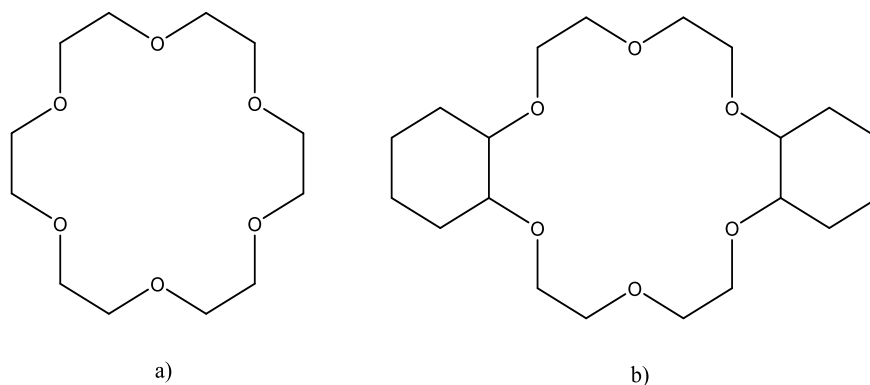


Figura 7: Estructura molecular de ligantes neutros. a) Éter corona (18C6), b) Diciclohexano-éter corona (DCH18C6).

Además, el éter corona permite modificar la partición de los iones metálicos, variando la concentración del anión en la fase acuosa (p.ej. iones nitrato)⁷⁷, como puede observarse en los experimentos de la tabla 12.

Tabla 12: Investigaciones enfocadas en la extracción de estroncio empleando ligantes neutros.

AUTOR(ES)	EXTRACTANTE	LI	OBSERVACIONES
Hawkins ⁷⁷	DCH18C6*	[C _n OHC ₁ im][NTf ₂]	<p>-A mayor hidrofobicidad del LI, la distribución de iones Sr²⁺ disminuye en fases acuosas poco ácidas, mientras que se favorece la extracción del complejo neutro.</p> <p>-La solubilidad del LI en la fase acuosa no predice el mecanismo de extracción que seguirá el sistema.</p>
Dietz y Dzielawa ¹⁰⁰	DCH18C6*	[C _n mim][NTf ₂]	<p>-La partición de los iones de estroncio es dependiente de la longitud de la cadena alquílica.</p> <p>-El ligante aumenta la extracción de estroncio al incrementar la solubilidad del LI en la fase acuosa, a una relación estequiométrica LI: Sr²⁺ es 2:1.</p> <p>-No es necesaria la co-extracción de aniones para mantener la electroneutralidad.</p>

Tabla 12: Investigaciones enfocadas en la extracción de estroncio empleando ligantes neutros. (Continuación)

AUTOR(ES)	EXTRACTANTE	LI	OBSERVACIONES
Dietz <i>et al</i> ¹³⁶	DCH18C6*	[C _n mim][NTf ₂]	-La longitud de la cadena alquílica debe ser lo suficientemente larga para satisfacer la formación del complejo neutro y con ello mantener la electroneutralidad. -Si el sistema es muy ácido, disminuye la partición de iones Sr ²⁺ y la extracción se ve favorecida por intercambio iónico.
Visser, Swatloski, Reichert, Griffin y Rogers ¹⁴⁰	18C6 DCH18C6* Dtb18C6**	[C _n mim][PF ₆]	-Eficacia en la extracción al usar éteres corona, debido a la partición del ion metálico. -Mientras más hidrofóbico es el derivado de éter corona, mayor es la distribución del ion metálico en la fase acuosa.
Chao, XingHai, QingDe y HongCheng ¹⁴¹	DCH18C6*	[C _n mim][PF ₆] [C _n mim][NTf ₂]	-La eficiencia de extracción fue mucho mayor con el anión NTf ₂ ⁻ que con el PF ₆ ⁻ debido a que el complejo Sr ²⁺ /DCH18C6 se disuelve mejor. -A menor n, mayor es la extracción con DCH18C6. -Entre 200-400 mM (milimolar) de DCH18C6, la extracción es máxima; en concentraciones posteriores solo se mantiene constante.

* DCH18C6 = Diciclohexano-éter corona (derivado de éter corona)

** Dtb18C6 = 4,4'-(5')-di-(tertbutilciclohexano-éter corona) (derivado de éter corona)

Dietz¹³⁸ menciona en su artículo, que la familia del 18C6 es altamente selectiva en la extracción de iones Cs⁺ y Sr²⁺ en soluciones acuosas con gran concentración de Na⁺.

Dicho planteamiento se confirma en 2002, cuando Jensen *et al*^{β3} presentaron un estudio fundamental, en el que realizaron extracciones del metal estroncio unido a distintos contraiones [NO₃⁻, Cl⁻, SO₄²⁻]; utilizaron el LI 1-metil-3-pentilimidazolio bis[(trifluorometil)sulfonil]amida [C₅mim][NTf₂], acompañado de los ligantes 18C6 y

DCH18C6, comparando los resultados contra un solvente común, 1-octanol. La técnica usada para medir los datos fue Absorción Extendida de Estructura Fina de Rayos-X (EXAFS/Extended X-Ray Absorption Fine Structure), la cual permitió conocer detalles estructurales de los experimentos.

Uno de ellos, fue que el Sr^{2+} forma diferentes números de coordinación Sr-O, dependiendo del contraión al que se encuentre asociado. Por ejemplo, en el compuesto $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, el Sr^{2+} se sitúa dentro del anillo de 18C6 coordinado por sus 6 oxígenos y por 4 oxígenos extra provenientes de los dos grupos nitrato bidentados coordinados axialmente, dentro de un solvente molecular. En el caso del líquido iónico, el Sr^{2+} también se sitúa dentro del anillo de 18C6 coordinado por sus 6 oxígenos y además, por 2 oxígenos extra provenientes de las moléculas de agua (de la misma fase acuosa). Esta diferencia de coordinación ocurre porque el sistema de extracción se lleva a cabo saturado de agua, además de que el anión NTf_2^- tiene una baja capacidad de coordinación de Sr^{2+} , causando que el nitrato deje sitios de coordinación disponibles, que pueden ser ocupados por las moléculas de agua. En otros términos, el mecanismo de coordinación del LI debe competir con el mecanismo de coordinación del agua⁹³. Mientras tanto, los números de coordinación de los contraiones señalan que es posible que se localicen como ligandos en la esfera exterior del LI y por esta razón no se encuentran coordinados en el complejo.

Dietz *et al*¹³⁶ realizaron un estudio similar con DCH18C6 para extraer estroncio; observaron la coordinación solvente-ligante, indicando que a mayor n, más parecido es el mecanismo de extracción (intercambio iónico) de los LIs de la clase $[\text{C}_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$ al del COV 1-octanol, debido al proceso de partición iónica tan peculiar que poseen. De la misma forma, insinúa que la manera de combatirlo es mediante la co-extracción de iones al coordinar al NO_3^- con el complejo neutral¹³⁸. Sin embargo el contraión utilizado en este trabajo es el Cl^- y este tipo de co-extracción solo sería posible con una cadena alquílica larga. La propuesta para suprimirlo (desarrollada en el siguiente subtema) es agregar en la fase del LI, co-extractantes específicos basados en sales, que incorporen iones más hidrofílicos que los cationes componentes del LI, con la intención de ser más atractivos para el contraión del metal⁸⁷.

Retomando el uso de ligantes neutros en la extracción, Visser *et al*¹⁴⁰ concluyeron que entre más rígido e hidrofóbico sea un éter corona, mayor es el grado de partición que proporciona al ion metálico y mayor es la extracción; de esta manera el Dtb18C6 es el más hidrofóbico y el 18C6 el menos hidrofóbico.

Tomando como base estos resultados, se empleará el éter corona en el sistema de extracción con $[\text{BMIM}][\text{NTf}_2]$ por ser el ligante que menos extracción de

estroncio reporta, siguiendo el propósito de este trabajo, que es reportar el impacto del uso de co-extractantes amigables sin alterar otras variables que puedan influenciar en su desarrollo.

3.3.2 EXTRACCIÓN CON CO-EXTRACTANTES

La adición de un co-extractante en conjunto con un ligante a las extracciones con LIs, aumenta significativamente, debido a que no conllevan a la modificación estructural del LI. El co-extractante actúa en la fase acuosa, después de llevar a cabo la extracción del ion metálico, para evitar que el sistema transfiera los cationes componentes del LI a la fase acuosa, en el momento de realizar la redistribución de iones para mantener la electroneutralidad¹³⁸. Por esta razón son llamados co-extractantes de “sacrificio”, debido a que ofrecen sus cationes o aniones para permitir que los iones del LI vuelvan íntegros a su fase.

Es necesario que los co-extractantes se elijan selectivamente para no afectar las características congénitas de los LI; deben ser solubles en agua, de baja energía, no deben sentir atracción por el extractante y deben ser más hidrofílicas que el catión del LI. Además, para considerar su aplicación en el proceso, deben ser amigables con el medio ambiente y biodegradables.

Luo y Janssen han realizado publicaciones relacionadas con el uso de co-extractantes, demostrando en ambos trabajos un aumento en la extracción de metales. Luo *et al*⁸⁴ emplearon como co-extractante a un éter corona lipofílico, el calix[4] bis(tert-octilbenzo-corona-6) mejor conocido como BOBCalixC6 para la extracción de Cs⁺. Por otra parte, Janssen, Sánchez, Witkamp & Kobrak⁸⁷ decidieron usar como contraión al mismo anión componente del LI unido a un alcalino, el LiNTf₂, para la extracción de Sr²⁺; mientras el litio se queda en la fase acuosa, el anión [NTf₂]⁻ acompaña al complejo neutro de Sr²⁺ de la fase acuosa hasta la fase del LI.

Los co-extractantes que se ofrecen en el mercado generalmente están constituidos por moléculas complejas, que comprometen la degradabilidad de los residuos, y su uso en el proceso de extracción resulta en un costo más elevado. Como respuesta a esta situación, se optó por desarrollar co-extractantes propios (figura 8), utilizando los cationes litio y sodio en unión con ácidos monopróticos y dipróticos que se encuentran comúnmente en la industria de los alimentos y en las industrias farmacéuticas, como lo demuestra la Base de datos de Toxicidad de

Estructura Distribuida (DSSTox Database/Distributed Structure-Searchable Toxicity Database) de la EPA, en la tabla 13.

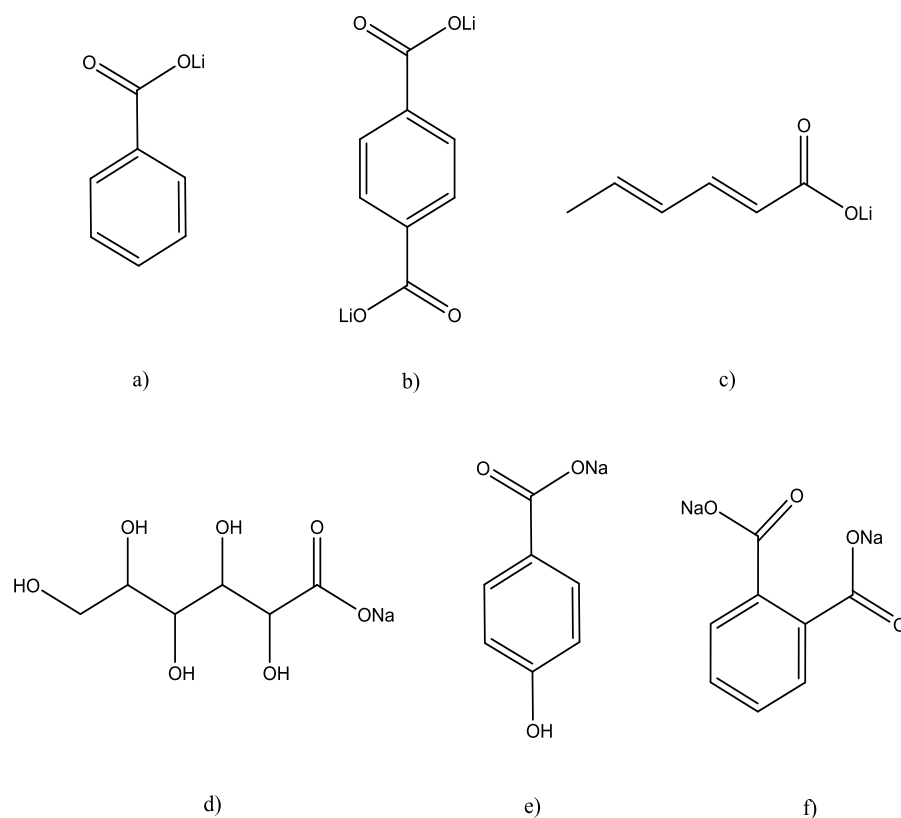


Figura 8: Ejemplos de co-extractantes basados en sales de sodio y litio que se llevaron a síntesis. a) benzoato de litio, b) tereftalato de litio, c) sorbato de litio, d) gluconato de sodio, e) 4(p)-hidroxibenzoato de sodio, f) ftalato de sodio.

Es importante mencionar que el origen de los ácidos no es del grado “natural” que se desea, no obstante, se debe tomar en consideración que sus estructuras así como su manejo y disposición son mejor conocidas, a diferencia de los co-extractantes comerciales. Esta investigación tiene como objetivo desarrollar una nueva generación de co-extractantes amigables y biodegradables, para brindar información acerca de las cualidades del ácido o de su sal, que ayudan a optimizar el proceso de extracción. El propósito también se extiende a la aportación de datos para la mejora de las siguientes generaciones.

Tabla 13: Información general respecto a los ácidos elegidos.

ÁCIDO	ORIGEN	USO
Benzoico	Síntesis química	Antioxidante, descongestionante, ajustador de pH, antimicrobiano, aditivo, saborizante, colorante y conservador alimenticio.
Glucónico	Por fermentación de la glucosa	Aditivo, regulador de pH, emulsificante y antiglomerante alimenticio.
Sórbico	Hidrólisis de frutos/ Síntesis química	Cosméticos, productos para el cuidado del cabello, desodorantes, antitranspirantes, aditivo alimenticio, en la industria del papel, textil, pinturas y de metales.
4-Hidroxibenzoico	Síntesis química	Cosméticos, preservativos, colorante, aditivo y saborizante alimenticio, en la industria de pinturas, electrónica, construcción y plásticos.
Tereftálico	Síntesis química	Antioxidante, adhesivo, en la industria de metales, pinturas, cuero, plásticos, farmacéutica y textil.
Ftálico	Síntesis química	Colorante y aditivo alimenticio, antioxidante, desinfectante, esmalte de uñas, en la industria de pinturas, plásticos, construcción y fotográfica.

Fuente: Elaborada con datos de Environmental Protection Agency¹⁴³.

3.3.3 IMPORTANCIA DEL pH

Como se destacó en los subcapítulos anteriores, el pH se convierte en una variable más del proceso, a causa de que el mecanismo de extracción depende de este. Hawkins⁷⁷ acentúa que una fase acuosa ácida muestra una extracción deseable, así como una retro-extracción (recuperación) del metal más fácil; un medio excesivamente ácido provocaría que los iones hidronio en formación

compitan con el ion metálico para incorporarse al éter corona y de esta manera participar en la extracción, alterando el mecanismo⁸⁷.

Frecuentemente en extracciones de este tipo, se agrega ácido nítrico o ácido sulfúrico para disminuir el pH. Esta acción crea una dependencia de otras variables importantes del sistema con la concentración del ácido⁷⁷, como la forma de partición de iones o la distribución de radios^{136,144}. Para evitar infligir complejidad al sistema, no se adicionará ningún reactivo ácido, en cambio, se garantizará el medio desde la síntesis de los co-extractantes, para lograr la acidez necesaria en el proceso.

3.3.4 PRINCIPIO Van't Hoff - Le Châtelier

En 1884 el químico francés Henri Louis Le Châtelier unificó un principio que fue concebido simultáneamente por él y el químico holandés Jacobus Henricus Van't Hoff, el cual describe las respuestas de sistemas que se encuentran en equilibrio ante una modificación en sus condiciones de reacción¹⁴². Van't Hoff había estudiado el cambio y las limitaciones que un sistema en equilibrio sufría cuando ocurría una alteración en la temperatura (a continuación se cita directamente su trabajo conocido como el principio del equilibrio móvil):

“Todo equilibrio entre dos condiciones diferentes de materia (sistemas) es desplazado por una disminución de la temperatura, a volumen constante, hacia la formación del sistema en el que se desarrolla calor”.

Este principio fue la base para que Le Châtelier ampliará el análisis de Van't Hoff a otras dos variables del sistema: la presión y la concentración^{142,145}.

El trabajo del físico francés Gabriel Lippmann, que en su manifiesto menciona la reciprocidad entre los fenómenos eléctricos, también influyó en Le Châtelier, quien propuso que esta regla incluía a los fenómenos químicos reversibles^{142,146}. Después de examinar los estudios de otros científicos, y recopilar todas sus teorías, Le Châtelier definió concretamente su principio, enunciándolo de la siguiente forma:

“La modificación de alguna de las condiciones que puede influir sobre el estado de equilibrio químico de un sistema, provoca una reacción en un sentido tal que tiende a producir una variación de sentido contrario de la condición exterior modificada”^{142,147}.

Para una mayor comprensión del principio, se expone a continuación un cuadro comparativo (tabla 14) que muestra la conducta del equilibrio químico de un sistema, al interactuar con las diferentes perturbaciones propuestas por los científicos mencionados anteriormente.

Tabla 14: Aplicación del principio Van't Hoff - Le Châtelier.

PERTURBACIÓN	VARIACIÓN	DESPLAZAMIENTO DEL EQUILIBRIO
Aumentar [reactivo]	mol	Productos
Aumentar [producto]	mol	Reactivos
Aumentar la presión del sistema	mol	Hacia donde el número de moles totales sea menor
Aumentar la temperatura de una reacción endotérmica	ΔH	Productos
Aumentar la temperatura de una reacción exotérmica	ΔH	Reactivos

Fuente: Elaborada con datos de Quílez¹⁴², Van't Hoff¹⁴⁵, Lippmann¹⁴⁶ y Le Châtelier¹⁴⁷.

Como se observa, el equilibrio siempre se desplaza para compensar la perturbación que sufre el sistema. Por ejemplo, la ecuación 4 muestra la reacción de formación del yoduro de hidrógeno en equilibrio químico:



Conforme al principio, si se adiciona más cantidad de hidrógeno a la reacción, el nuevo equilibrio se desplazará hacia la derecha para contrarrestar el exceso, aumentando la concentración de HI y disminuyendo la concentración de I₂.

Un cambio en la presión afectaría significativamente, debido a que tanto reactivos como productos son gases. Aumentar la presión, causaría un incremento en las presiones parciales de las sustancias, provocando que el equilibrio se desplace hacia donde hay una menor formación de moles; como el número de moles es el mismo en ambos lados del sistema, el equilibrio se mantiene.

Respecto a la temperatura, una alteración en esta variable se reflejaría directamente en la constante de equilibrio. La formación de yoduro de hidrógeno es una reacción exotérmica, si se aumenta la temperatura, el equilibrio se desplazará hacia los reactivos, sentido donde la reacción absorbe el calor y la temperatura de reacción disminuye. De esta forma Van't Hoff y Le Châtelier

señalan que alterar el equilibrio de una reacción puede favorecer el proceso de formación.

Es posible fomentar la extracción electroneutral a través de una modificación en la concentración; los cambios de presión y temperatura se descartan por las condiciones de reacción empleadas. Para enriquecer la extracción del complejo electroneutral, se agregó un exceso del co-extractante al sistema; de acuerdo al principio de Van't Hoff - Le Châtelier, un incremento en la concentración de un reactivo impulsa la formación de productos (es decir, impulsa el proceso de extracción)⁸⁷.

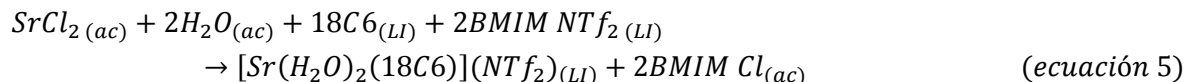
Un antecedente de esta idea fue presentado en 2016 por Oyola, Vukovic & Dai¹⁴⁸, al extraer metales como uranio y tierras raras de agua marina, empleando adsorbentes poliméricos a base de amidoxima como agentes quelantes, seguidos de un proceso de elución química. El problema que enfrentaba su proceso, era que los enlaces del ligando se debilitaban por el medio ácido (aún en dilución), afectando la capacidad de adsorción en su reuso. Para combatir esta situación, decidieron utilizar un nuevo reactivo eluyente, que posee el mismo grupo funcional, motivo de enlace y fuerza de unión que los sitios activos del adsorbente, para aumentar la concentración total del eluyente y crear un nuevo equilibrio. De esta forma, se favoreció la desorción del metal sin modificar químicamente los sitios de unión del ligando, permitiendo libremente el reciclado del mismo. También concluyeron que el principio de Van't Hoff - Le Châtelier es aplicable para cualquier adsorbedor y para cualquier metal.

3.4 SISTEMA DE EXTRACCIÓN

El sistema de extracción de esta investigación se basó en el sistema de extracción estudiado por Janssen *et al*⁸⁷ y consiste de lo siguiente:

La fase extractante (orgánica) fue constituida en su mayoría por el LI [BMIM][NTf₂], característico por ser un LI “rígido” (estéricamente impedido), además de poseer dos dobles enlaces (junto con enlaces π) que resultan en una baja capacidad de coordinación y de extracción. El resto de la fase fue ocupada por el ligante éter corona (18C6), incluido para compensar el inconveniente de la baja coordinación y aumentar la solubilidad de otros compuestos en el LI. En la fase acuosa se mezclaron el SrCl₂ (compuesto del que se extrajo el estroncio) y la sal co-extractante. Posteriormente se colocaron ambas fases en contacto, para llevar a cabo el proceso de extracción a través de cualquiera de las siguientes reacciones:

Intercambio iónico



Extracción electroneutral



Para favorecer el mecanismo de extracción electroneutral con la formación del complejo neutro, como en la figura 9, se agregó al sistema un ligante y un co-extractante^{136,138}, un exceso de co-extractante^{87,148} y un medio ácido adecuado.

Las concentraciones de los reactivos se fijaron en 200 mM para el LI con 18C6 (basados en resultados experimentales de Janssen *et al*⁸⁷, Janssen, Sánchez & Kobrak⁹⁹ y de Hawkins, Garvey & Dietz¹⁴⁴), al igual que para el cloruro de estroncio; por el contrario, la concentración de los co-extractantes se alternaba entre 100, 200, 500 y 1000 mM, como parte del reporte de resultados. La relación estequiométrica fue 2:1:1 respectivamente, manteniendo el medio ácido en un pH de 6. Terminada la extracción, se separaron ambas fases, y las muestras acuosas se caracterizaron por medio de técnicas instrumentales, que serán presentadas en el marco metodológico.

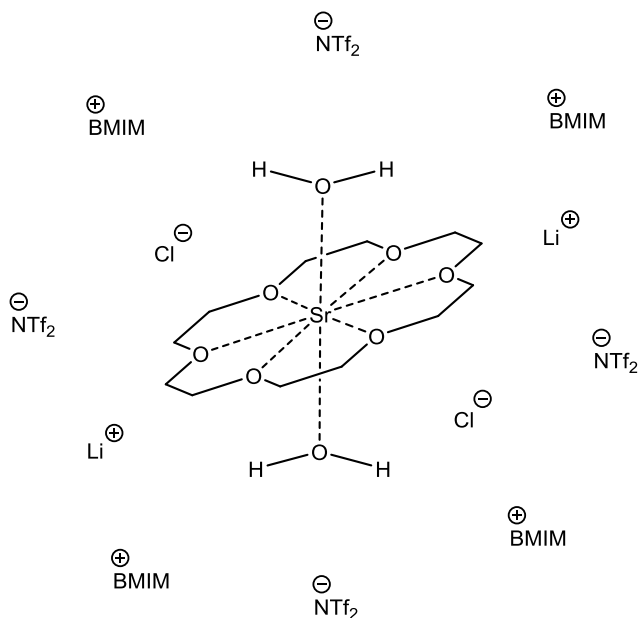


Figura 9: Fase del LI posterior a la extracción de estroncio por medio de un mecanismo electroneutral.

Fuente: Jensen *et al*⁹³.



CAPÍTULO 4: MARCO METODOLÓGICO



4.1 MATERIALES

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

Laboratorio Sigma Aldrich: Ácido benzoico ($\geq 99.5\%$, CAS 65-85-0), ácido ftálico ($\geq 99.5\%$, CAS 88-99-3), ácido sórbico ($\geq 99.0\%$, CAS 110-44-1), ácido 4(p)-hidroxibenzoico ($\geq 99.0\%$, CAS 99-96-7), gluconato de sodio ($\geq 99.0\%$, CAS 527-07-1), hidróxido de litio monohidratado ($\geq 99.0\%$, CAS 1310-66-3), hidróxido de sodio ($\geq 97.0\%$, CAS 1310-73-2), éter corona (99%, CAS 17455-13-9) y líquido iónico [BMIM][NFt₂] ($\geq 98\%$, CAS 174899-83-3).

Ácido Tereftálico (Grado C, Grupo Industrial Haro, CAS 100-21-0), agua ultrapura (18.2 M Ω cm/ Millipore, Laboratorio 314, Conjunto E de la Facultad de Química) y cloruro de estroncio hexahidratado ($\geq 99.9\%$, J.T.Baker Chemical Co., 4036),




4.2 INSTRUMENTOS

De la misma forma, se presentan en la tabla 15 los instrumentos de laboratorio que fueron empleados en la parte experimental de este trabajo, así como una breve descripción de su fundamento.

Tabla 15: Instrumentos de laboratorio operados en la parte experimental.

	<p style="text-align: center;">BALANZA ANALÍTICA OHAUS (Explorer)</p> <p>Es un equipo de gran precisión que mide la masa de cualquier cuerpo, al colocarlo sobre el plato y por efecto de la fuerza de presión que ejerce, determina el peso. No es automática ni programable.</p> <p>Se utilizó en la síntesis de los co-extractantes, preparación de fases y en el proceso de extracción.</p>
	<p style="text-align: center;">PARRILLA DE AGITACIÓN MAGNÉTICA CON CALENTAMIENTO Thermo SCIENTIFIC</p> <p>La parrilla de calentamiento se utiliza para calentar sustancias dentro de vasos, matraces, etc. La variación de temperatura se regula a través de un controlador que la mantiene estable.</p> <p>Además, posee la función de agitación, basada en el principio del magnetismo. Este influye en un imán externo cubierto de PTFE, que se coloca dentro del material, para generar un vórtice de agitación. También cuenta con un controlador de velocidad.</p> <p>Se utilizó en la síntesis de los co-extractantes.</p>
	<p style="text-align: center;">AGITADOR TIPO VÓRTEX Scientific Industries (GENIE 2)</p> <p>Consiste en un motor eléctrico unido a un eje vertical cubierto de goma que se mueve circularmente y es manipulado con un controlador de velocidad, para promover un vórtice que agita el interior de los tubos.</p> <p>Se utilizó en la preparación de fases y en el proceso de extracción.</p>
	<p style="text-align: center;">BAÑO ULTRASÓNICO BRANSON (1800)</p> <p>Genera ondas ultrasónicas en una reacción. En el fondo del baño se encuentra un transductor, que emite las ondas y suben hasta el material, permitiendo crear un medio líquido homogéneo a partir de una buena disolución de los materiales.</p> <p>Se utilizó en la preparación de la fase del LI.</p>

Tabla 15: Instrumentos de laboratorio operados en la parte experimental. (Continuación)

	<p style="text-align: center;">CENTRÍFUGA DE MESA IEC (Clinical Centrifuge)</p> <p>Es un instrumento que permite separar por sedimentación o densidad todos los componentes que conforman una mezcla (sólidos suspendidos y/o líquidos) a través de la fuerza centrífuga generada por movimientos de rotación, al establecer las revoluciones por minuto</p> <p>Se utilizó en el proceso de extracción.</p>
	<p style="text-align: center;">TIRAS DE PAPEL pH MilliporeSigma (ColorpHast)</p> <p>Las tiras no son un instrumento, pero tienen la capacidad de medir el pH presente en las sustancias.</p> <p>Están fabricadas con químicos que detectan las concentraciones de la sustancia donde se sumerge, y transforma la información en un cambio de color o tono, que se compara con la tabla de pH que viene incluida en la caja.</p> <p>Se utilizaron para medir el pH a lo largo de todo el proceso experimental.</p>
	<p style="text-align: center;">MICROPIPETAS Thermo SCIENTIFIC</p> <p>Las micropipetas son un instrumento volumétrico que facilitan tomar la alícuota de un líquido con gran precisión.</p> <p>Estas micropipetas son manuales, es decir, que el volumen se ajusta girando un botón situado en la parte superior y se insertan manualmente las puntas desechables que toman las alícuotas, que son generalmente de 20, 200 y 1000 µL.</p> <p>Se utilizaron para preparar las muestras acuosas para su análisis.</p>

Fuente: Elaborada con datos de Bransonic¹⁴⁹ y TP-Laboratorio químico¹⁵⁰.

4.3 MÉTODOS DE ANÁLISIS

Los siguientes métodos fueron utilizados para determinar concentraciones y/o la presencia de iones dentro de la fase acuosa, como parte del análisis de resultados.

4.3.1 PLASMA DE ACOPLAMIENTO INDUCTIVO

El Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP/Inductively Coupled Plasma) es una técnica utilizada para determinar las concentraciones de una amplia variedad de elementos que se encuentran dentro de materiales sólidos y líquidos, analizando una sola muestra con espectrometría de emisión por plasma^{151,152}. Cuando se trata de medir la presencia de elementos en materiales sólidos, se requiere disolver la muestra con ácido nítrico; en muestras acuosas se pueden medir las concentraciones directamente.

La muestra se introduce continuamente en forma líquida (en ocasiones debe diluirse) y por medio de un sistema de nebulización se transforma en aerosol para ser arrastrado por gas Argón hasta la “Antorcha” y la bobina de inducción. Se requieren temperaturas de 4, 000 - 10, 000 K para disociar cualquier enlace o especie estable, eliminando así toda interferencia química^{152,153}. Un campo magnético orientado con la bobina, utiliza las interacciones de acoplamiento inductivo que posee con los iones Argón y con los electrones libres (plasma) obligándolos a trasladarse en órbitas circulares, generando impulsos eléctricos y con ello, espectros de emisión propios. La técnica consiste en la observación y análisis de estos espectros de emisión por radiación de los átomos ionizados, para procesarlos eléctricamente en datos cualitativos y cuantitativos a través de un monocromador¹⁵².

Esta técnica identificará y cuantificará el porcentaje de extracción de estroncio, litio y sodio en la fase acuosa, permitiendo conocer la efectividad de los co-extractantes.

4.3.2 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

La Resonancia Magnética Nuclear (RMN) es una técnica espectroscópica, que aprovecha las propiedades magnéticas de un material, líquido o sólido, que posea núcleos con espines nucleares. Se aplica exclusivamente para estudiar núcleos atómicos con números impares de neutrones, protones o ambos, como los átomos de ¹H, ¹³C, ¹⁹F y ³¹P.

La RMN cuantifica en cada muestra la absorción de energía de radiación de un campo electromagnético de radiofrecuencia oscilante, por parte de los núcleos (espines) que se localizan en el campo magnético externo, así como su emisión,

registrando la información en un espectro específico¹⁵⁴. La absorción y la emisión de la radiación se llevan a cabo en frecuencias particulares para cada núcleo “activo”, basándose en el momento angular de espín y momento magnético. Como cada núcleo pertenece a un átomo, y este a su vez forma parte de una molécula, es posible identificar con el espectro, información valiosa y detallada, como la estructura y la dinámica de la muestra^{154,155}.

A través de la información que proporciona la RMN de protones, se conocerá la concentración de iones imidazolio (LI) que está presente en la fase acuosa, para ayudar a determinar por cuál tipo de mecanismo es extraído el estroncio.

4.3.3 CROMATOGRAFÍA DE IONES CON DETECCIÓN CONDUCTIMÉTRICA

La técnica de Cromatografía de Iones con Detección Conductimétrica (CIDC) se emplea para detectar trazas de aniones, cationes, moléculas polares o cualquier molécula cargada, principalmente en el análisis de agua y control de calidad.

La CIDC consiste en un sistema de columnas rellenas de resina de intercambio iónico. Cuando se hace pasar la muestra iónica a través de las columnas, los iones se desglosan en diferentes momentos, al interactuar con la fase fija de las columnas debido a su carga eléctrica, siguiendo el principio de Coulomb. Después, la muestra es guiada a un detector (conductimétrico, amperométrico, UV) que rastrea una señal del tiempo que la muestra tardó en salir de la columna (tiempo de retención); los resultados se registran en forma de cromatogramas, donde la posición de los máximos nos indica el ion presente y el área nos indica su cantidad existente en la muestra¹⁵⁶. Dependiendo de la columna que se emplea, se pueden determinar las concentraciones de diferentes elementos. Algunos ejemplos de columnas son:

- ☞ Aniones inorgánicos y orgánicos: fluoruros, cloruros, nitritos, bromuros, nitratos, fosfatos, sulfatos, bromatos, cloritos, cloratos, acetatos, etc.
- ☞ Azúcares y polialcoholes: monosacáridos, disacáridos, oligosacáridos, polisacáridos.
- ☞ Cationes: sodio, amonio, potasio, calcio, magnesio, etc¹⁵⁷.

En el presente trabajo se aprovechará esta técnica para cuantificar la concentración final de iones cloruro en la fase acuosa, después de la extracción de estroncio, para ayudar a determinar si ocurrió una extracción por mecanismo de intercambio iónico o una extracción electroneutral.

4.4 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En esta sección se explicará el procedimiento experimental requerido en la investigación. De manera general, se muestra la metodología en un diagrama de flujo (figura 10), para posteriormente ampliar y describir cada uno de los pasos involucrados en los párrafos siguientes.

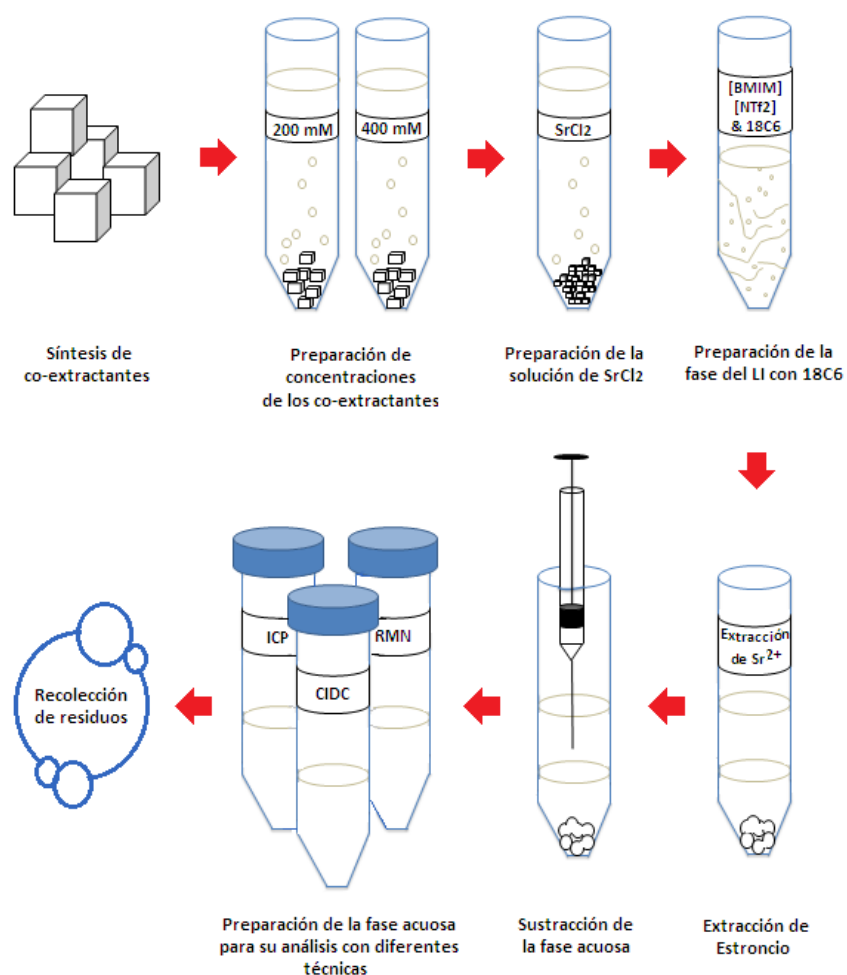


Figura 10: Diagrama de flujo del proceso experimental

1 Síntesis de co-extractantes

La síntesis se llevó a cabo bajo el modelo de una reacción de neutralización, como la expresada en la ecuación 7.



Se establecieron diferentes relaciones ácido:base para asegurar un pH entre 6 y 7, tanto para el co-extractante como para el sistema. Primero se utilizó una relación 1:1 que produjo co-extractantes con pH básico y para contrarrestarlo, se propuso un exceso estequiométrico ácido del 25% respecto a la base. Con esta nueva relación, los co-extractantes se situaron dentro del rango de pH, motivo por el que el resto de las síntesis se realizaron bajo esta condición.

Para iniciar la síntesis, se pesó por separado las cantidades calculadas teóricamente de ácido y de base, para disolverlas en 15 mL de agua ultrapura y precalentar ambas muestras a 50° C. Después, se mezclaron los dos reactivos con ayuda de agitación magnética, aumentando la temperatura hasta el punto de ebullición del disolvente; estas condiciones se mantuvieron hasta que se evaporó completamente el agua. Durante toda la reacción, se monitoreo la acidez de las soluciones con papel pH.

Con la finalidad de confirmar que los co-extractantes eran adecuados para el proceso, se realizaron pruebas de solubilidad en agua: en un vaso de precipitado de 25 mL se agregó 0.05 g de cada co-extractante en 1 mL de agua ultrapura (cantidades arbitrarias). Si el co-extractante se disolvía a condiciones ambientales, se utilizaba en la extracción, si por el contrario, no se disolvía, se confinaba en los residuos.

2 Preparación de concentraciones de los co-extractantes

Las concentraciones de los co-extractantes fueron preparadas para comparar su porcentaje de extracción de estroncio. Basándose en la estrategia experimental, se realizaron concentraciones de 200, 400 y 1000 mM para cada sal; si su

comportamiento de extracción no mostraba una tendencia, se elaboraba una concentración extra a 2000 mM.

Se prepararon 2 mL de cada concentración; de acuerdo al cálculo teórico, se pesó la cantidad del co-extractante respectivo en un tubo Falcon (15 mL) y se aforó hasta llegar a los 2 mL con agua ultrapura. Enseguida se llevó a agitación en el Vortex durante 5 minutos para terminar de solubilizar completamente y se almacenó en la campana del laboratorio, donde permaneció hasta su empleo.

Es necesario comentar que la molaridad de cada concentración se reduce a la mitad al momento de formar el sistema de extracción con el LI&18C6 y el SrCl_2 (sustancias que también se diluyen), motivo por el que más adelante se referirá a las concentraciones como 100 mM, 200 mM, 500 mM y 1000 mM.

3 Preparación de la disolución de estroncio

Para obtener 10 mL de una disolución de cloruro de estroncio (SrCl_2) a la concentración 400 mM, se pesó 1.066 g de cloruro de estroncio hexahidratado en un tubo Falcon (15 mL), se aforó hasta los 10 mL con agua ultrapura y se llevó a agitación en el Vortex por 5 minutos para homogeneizar la disolución. Los pasos anteriores se repitieron varias veces, para cubrir la demanda de todos los experimentos realizados.

4 Preparación de la fase del líquido iónico con $[\text{BMIM}][\text{NTf}_2]$ y 18C6

Como se mencionó en el marco teórico, al momento de llevar a cabo la extracción, el ligante debe estar disuelto en la fase del LI, por lo que ambas sustancias se mezclaron antes de efectuarse dicho proceso. La mezcla se desarrolló en porciones de 10 g (7 mL de disolución) a una concentración de 200 mM. Primero se agregaron 0.372 g de éter corona a un tubo Falcon (50 mL) y después se utilizó una pipeta Pasteur para añadir 10 g del LI $[\text{BMIM}][\text{NTf}_2]$. Se llevó el tubo Falcon a baño sónico por 20 minutos para homogeneizar la mezcla, y enseguida se almacenó en la campana de extracción del laboratorio.

De la misma forma que se procedió con el SrCl_2 , la preparación de la fase del LI se repitió varias veces para cubrir la demanda de todos los experimentos.

5 Extracción de estroncio

Para los experimentos de extracción, se adicionaron 1 g de disolución de SrCl_2 , 1 g de la concentración del co-extractante correspondiente y 2 g de la fase $[\text{BMIM}][\text{NTf}_2]\&18\text{C6}$ a un tubo Falcon (15 mL), que fue colocado en el Vortex por 15 minutos, con la intención de fomentar la extracción.

Subsecuentemente se llevó la mezcla a una centrifugadora a 4000 rpm durante 3 minutos. Las fases fueron separadas utilizando una jeringa de 5 mL; con ella se extrajeron las fases acuosas y se colocaron en tubos Falcon nuevos (15 mL) para su posterior análisis. En cada experimento de extracción, se utilizó una jeringa y una aguja diferente, evitando la contaminación de muestras.

6 Preparación de las muestras para el estudio de ICP

Para una evaluación exitosa, el espectrómetro del equipo de ICP requiere que las concentraciones de las muestras se encuentren en un rango predeterminado; en este trabajo, significa que las muestras deben diluirse. El análisis fue llevado a cabo en duplo y la dilución solicitada se realizó en dos pasos: en la primera dilución, se utilizó una micropipeta para colocar 200 μL de la fase acuosa del experimento en un tubo Falcon (15 mL) y enseguida se agregaron 9.8 mL de agua ultrapura para diluir la muestra 50 veces. Respecto a la segunda dilución, nuevamente se usó una micropipeta para colocar 500 μL de la primera dilución en otro tubo Falcon (15 mL) y posteriormente se agregaron 9.5 mL de agua ultrapura, para diluir la muestra 20 veces. En total, cada muestra fue diluida 1000 veces.

Los pesos de cada muestra fueron registrados empleando la balanza analítica, para obtener una dilución más exacta, debido a que el mismo ICP tiene la capacidad de arrojar factores de ajuste personalizados para cada muestra con estos datos, simplificando el tratamiento de los resultados. Las muestras

analizadas correspondían a las segundas diluciones y los estudios fueron elaborados en el Instituto de Geología de la UNAM.

De igual forma, las puntas de la micropipeta se cambiaron para cada toma de muestra, evitando la contaminación de fases.

7 Preparación de las muestras para el estudio de CIDC

Se realizó un análisis por cromatografía de aniones con detección conductimétrica, para detectar la concentración de aniones cloruro presentes en las fases acuosas.

Los estudios se llevaron a cabo en el Instituto de Geología de la UNAM, donde aplicaron el tratamiento necesario para procesar las muestras: un filtrado fino para remover trazas pequeñas y una dilución.

8 Preparación de las muestras para el estudio de RMN

Para analizar las muestras acuosas con RMN, fue necesario que los experimentos se realizaran empleando agua deuterada (D_2O) en las disoluciones, debido a que no se puede utilizar agua ultrapura para 1H -RMN; como estándar se utilizó metanol.

Por este motivo, los puntos 2 y 3 de la metodología se realizaron de la misma forma, empleando agua deuterada. Los experimentos se realizaron empleando agua deuterada

El punto 4 requirió de un paso extra: antes de mezclar el LI con el 18C6, se agregaron 2 mL de agua deuterada a los 10 g de LI y se dejaron en agitación en el Vortex durante 20 minutos. Luego se centrifugó la mezcla (a 4000 rpm durante 3 minutos) para separar las fases y se extrajo todo el LI con ayuda de una jeringa; después se mezcló con éter corona. Este paso se realizó como medida precautoria, ante la posibilidad de que el LI se hubiera hidratado, así se sustituirían los protones por el deuterio.

En el paso 5, se disminuyó la cantidad de reactivos a agregar en el sistema, en las proporciones mínimas que forman una cantidad suficiente de fase acuosa para su análisis, estableciéndose en: 0.75 g de disolución de SrCl_2 , 0.75 g de la concentración del co-extractante correspondiente y 1.5 g de la mezcla $[\text{BMIM}][\text{NTf}_2]$ & 18C6. El resto del proceso de extracción permaneció sin cambios.

Una vez extraídas las fases acuosas, se continuó con la preparación de las muestras para RMN. Cuidadosamente se introdujeron en un tubo Fisher 400 μL de cada fase acuosa, seguidos de 1 μL de metanol puro, de acuerdo con el protocolo descrito en la información complementaria del artículo de Janssen *et al*⁸⁷.

De ahí, se trasvasaron los μL a los tubos de muestra de RMN para su análisis en la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación y a la Industria (USAII) de la Facultad de Química, en la UNAM. Todas las muestras que contenían agua deuterada se sellaron con Parafilm para evitar que se hidrataran durante el proceso.

9 Recolección y disposición de residuos.

Considerando que el LI $[\text{BMIM}][\text{NTf}_2]$ contiene flúor en su estructura, sus desechos son clasificados como tratamiento especial. Siguiendo las especificaciones del laboratorio, estos desechos se recolectaron y etiquetaron de manera apropiada para enviarse a tratamiento al almacén del Edificio B de la Facultad de Química, al igual que el resto de los residuos generados, que a continuación se mencionan.

Se emplearon en total dos pipetas de vidrio Pasteur, bien etiquetadas para evitar la contaminación de muestras al reusarse. Una se utilizaba para la preparación de la fase del LI con el ligante, y la otra para colocar esta fase en el sistema de extracción; ambas se limpiaban con acetona para remover todo el LI residual después de usarse. Los residuos generados del lavado se colocaron en un envase plástico etiquetado, donde también se vertieron las fases del LI posteriores a la extracción. Las pipetas se entregaron en un envase de cartón.

Los restos de las fases acuosas, así como sus diluciones, fueron recolectados en un mismo envase, etiquetado adecuadamente. Los tubos Falcon utilizados se dispusieron en las bolsas de plástico que los contenían para ser llevados a tratamiento.

Las jeringas utilizadas en la extracción se colocaron en un envase plástico también etiquetado. Por otra parte, de acuerdo con el protocolo, las agujas al ser consideradas residuos de manejo especial, se dispusieron en un envase especial para material punzo cortante.



CAPÍTULO 5: DISCUSIÓN DE RESULTADOS



5.1 CO-EXTRACTANTES

5.1.1 SÍNTESIS

La mayoría de los co-extractantes fueron sintetizados exitosamente bajo la metodología propuesta en el capítulo anterior. Con la finalidad de obtener las condiciones adecuadas de pH para el proceso de extracción, algunos co-extractantes requirieron elaborarse más de una vez. Enseguida se hablará más a detalle sobre su obtención.

5.1.1.1 BENZOATO DE LITIO Y BENZOATO DE SODIO

Se preparó tres veces el benzoato de litio (BLi) para obtener un valor de pH de 6 (requerido por los experimentos), debido a que en la primera y segunda síntesis predominaba un pH básico de 13 y 9, respectivamente, aún al agregar un exceso de ácido a la sal en formación para tratar de contrarrestar la basicidad. Decidiendo tratar el problema desde el origen, se modificó la proporción ácido-base a 1:0.75, en vez de 1:1. Esta acción permitió la formación de la sal con un pH de 6, razón por la que todas los demás co-extractantes se elaboraron bajo esta condición. Aplicando la consideración anterior, el benzoato de sodio (BNa) se sintetizó sin ningún problema la primera vez con un pH de 6.

5.1.1.2 SORBATO DE LITIO

El sorbato de litio (SLi) no consiguió formarse. Se procedió a mezclar ácido sórbico con hidróxido de litio bajo las condiciones establecidas, pero no lograron disolverse completamente en agua. Para descartar que el problema era la cantidad estequiométrica estipulada, se realizó un segundo intento con una relación 1:1 de ácido:base que tampoco se disolvió, aún después de agregarle un exceso controlado de ácido sórbico. El pH siempre se mantuvo controlado en un valor de 7 y para evitar que este se aproximara a la basicidad, no se consideró adicionar un exceso de hidróxido.

De la misma forma, se realizó un incremento periódico en la temperatura de la mezcla hasta 300°C con un sistema de reflujo, para aumentar la interacción de los reactivos y promover la producción de la sal; el co-extractante no se formó bajo estas condiciones. Al no existir un cambio alterando las variables básicas del proceso, se decidió no continuar con la síntesis del co-extractante de este ácido y seguir con la formación de otro.

Buscando más profundamente en la literatura acerca de estos conservadores comúnmente utilizados en alimentos, se encontró que la síntesis de sales alcalinas del ácido sórbico se fabrican sólo en presencia de cierto tipo de aditivos¹⁵⁸ como acetona (principalmente), alcoholes, cetonas, ésteres o gases inertes, que se adicionan en una relación 6:1 respecto al ácido. Las condiciones de operación incluyen reflujo, lavado en frío con el mismo aditivo, secado al vacío, y si es necesario, una estabilización y purificación de la sal¹⁵⁸.

Es claro que en las condiciones manejadas en el laboratorio no podría haberse elaborado el sorbato, por este motivo, se deja abierta la posibilidad del uso de sorbatos como co-extractantes factibles para la extracción con LI.

5.1.1.3 TEREFTALATO DE LITIO Y TEREFTALATO DE SODIO

La síntesis del tereftalato mostró un desafío, cuando se formaron pequeñas hebras color café oscuro en la disolución de ácido tereftálico e hidróxido, al alcanzar un pH de 7. Las hebras fueron removidas por filtración para permitir la finalización de la reacción, restringiendo la elaboración de los co-extractantes a un pH estricto de 6 y a una temperatura de trabajo de 150°C. Este suceso se presentó tanto en el tereftalato de litio (TFLi₂) como en el tereftalato de sodio

(TFNa₂), descartando así la posibilidad de que el tipo de base influenciara en la formación de las hebras.

Respecto a la explicación de la aparición de estas hebras, se proponen dos posibles situaciones: la primera, que las hebras indican que el Tereftalato se está formando, en otras palabras, provienen de la reacción entre el ácido tereftálico y el hidróxido. La segunda, es por el uso de un ácido tereftálico de grado C (grado técnico) que contiene impurezas (tales como acetato de cobalto y acetato de manganeso)¹⁵⁹. Estos metales pueden constituir las hebras, o también interaccionar con el hidróxido o el ácido para formarse (figura 11).



Figura 11: Hebras formadas en la síntesis de tereftalatos. De izquierda a derecha: Ácido tereftálico (Fuente: SoloStocks¹⁶⁰), acetato de cobalto II (Fuente: Quimiamel¹⁶¹) y hebras formadas durante la síntesis de tereftalatos.

Para conocer la fuente de las hebras, es necesario realizar otros estudios a profundidad, que proporcionen datos respecto a las condiciones que favorecen su formación, para evitarlas desde el inicio. Sin embargo, esta investigación no se encuentra dentro de la rama de este trabajo.

5.1.1.4 FTALATO DE SODIO

Debido a la similitud del ácido ftálico con el ácido tereftálico, se sugirió la posibilidad de que la síntesis del ftalato presentara complicaciones similares a la de los tereftalatos. No obstante, el ácido ftálico se disolvió mejor en agua, mezclándose sin problema con los hidróxidos de litio y sodio, obteniendo la sal en la primera síntesis con un pH de 6.

El ftalato de sodio (FTNa₂) se formó con el objetivo de comparar las diferencias de efectividad en la extracción, que genera el tener un cambio en la estructura de una disal (el ácido ftálico varía en la posición del segundo ácido carboxílico respecto al ácido tereftálico).

5.1.1.5 4(p)-HIDROXIBENZOATO DE LITIO Y 4(p)-HIDROXIBENZOATO DE SODIO

El ácido 4(p)-hidroxibenzoico se disolvió adecuadamente con los hidróxidos en la relación ácido:base 1:0.75, siguiendo la metodología del capítulo anterior sin modificaciones y generando los co-extractantes 4(p)-hidroxibenzoato de litio (HBLi) y 4(p)-hidroxibenzoato de sodio (HBNa), con un pH de 7 y 6 respectivamente.

5.1.1.6 GLUCONATO DE LITIO

La mezcla de ácido glucónico e hidróxido de litio no se desarrolló con el pH deseado para su aplicación en los experimentos, debido a que su valor se elevó a 14. Para contrarrestar esta basicidad, se agregó parcialmente hasta 3 veces más la cantidad de ácido glucónico, sin embargo, solo fue posible disminuir el pH a 13. Al notar que no había un cambio favorable, se intentó sintetizar nuevamente el gluconato de litio (GLi) con un exceso inicial de ácido del 50%. Esta medida tampoco contrarrestó el efecto de la base y debido a que no era posible la utilización de esta sal en la extracción, se decidió neutralizar ambas mezclas usando ácido clorhídrico 2M.

Tian *et al*¹⁶² señalan que la formación de sales comerciales de ácido glucónico se biosintetizan en un cultivo de *Aspergillus Niger*, donde ocurre un proceso de deshidrogenación catalizada por glucosa oxidasa y catalasa, condiciones que impidieron la formación de gluconatos en el laboratorio.

Con la finalidad de reportar la extracción de estroncio con una estructura no cíclica (aromática) y compararla con las que sí lo son, se utilizó gluconato de sodio (GNa) obtenido de Sigma Aldrich sin purificación u otro tratamiento adicional.

5.1.2 SOLUBILIDAD

De acuerdo con lo mencionado en el marco teórico, las características de una extracción exitosa dependen en cierto grado de la acidez de la solución (pH entre 6 y 7) y de las condiciones de solubilidad de los co-extractantes. En la tabla 16 se muestran los resultados obtenidos de las pruebas de solubilidad descritas en el punto dos de la metodología, así como el pH de cada co-extractante.

Tabla 16: Resultados de las pruebas aplicadas a los co-extractantes.

CO-EXTRACTANTE	pH	SOLUBLE
BLi	6	Sí
BNa	6	Sí
TFLi ₂	6	Sí
TFNa ₂	6	Sí
FTNa ₂	6	Sí
HBLi	7	Sí
HBNa	6	Sí
GNa	7	Sí

Considerando los resultados anteriores, se determinó que todos los co-extractantes eran aptos para su uso en el sistema de extracción.

5.1.3 CONCENTRACIONES

Los co-extractantes fueron empleados en los experimentos de extracción en tres diferentes concentraciones: 100 mM, 200 mM y 500 mM. El benzoato de litio mostró un comportamiento constante con estas molaridades, por lo cual se decidió aumentar la concentración del BLi en la fase acuosa hasta 1000 mM.

Además, no se prepararon concentraciones del co-extractante benzoato de sodio, debido a que la sal no se disolvió en la cantidad de agua necesaria para cada molaridad, como se puede observar en la figura 12. Por estas limitaciones, se decidió no emplear esta sal como co-extractante en los experimentos de extracción.



Figura 12: Co-extractante benzoato de sodio a una concentración de 500 mM.

5.2 CARACTERIZACIÓN DEL SISTEMA DE EXTRACCIÓN

Se mostrarán a continuación los resultados de los análisis de las muestras acuosas del sistema de extracción, para verificar a través de su interpretación, si se cumplieron los objetivos.

5.2.1 RESULTADOS DE ICP

La técnica de Plasma por Acoplamiento Inductivo midió la concentración de iones Sr^{2+} , Li^+ y Na^+ que permanecieron en la fase acuosa después de la extracción, permitiendo calcular el porcentaje de extracción, a través de la siguiente ecuación:

$$\% E = 100 - f \left(\frac{C}{C_0} * 100 \right) \quad \text{ecuación 8}$$

donde: $f =$ Factor de dilución

$C =$ Concentración final de estroncio en la fase acuosa

$C_0 =$ Concentración inicial de estroncio en la fase acuosa

Debido a que el ICP es un sistema completo que introduce automáticamente el factor de dilución, en una correlación con la concentración final, facilita el cálculo del porcentaje al depender exclusivamente de la diferencia de concentraciones, como se observa en la ecuación 9:

$$\% E = 100 - \left(\frac{C}{C_0} * 100 \right)$$

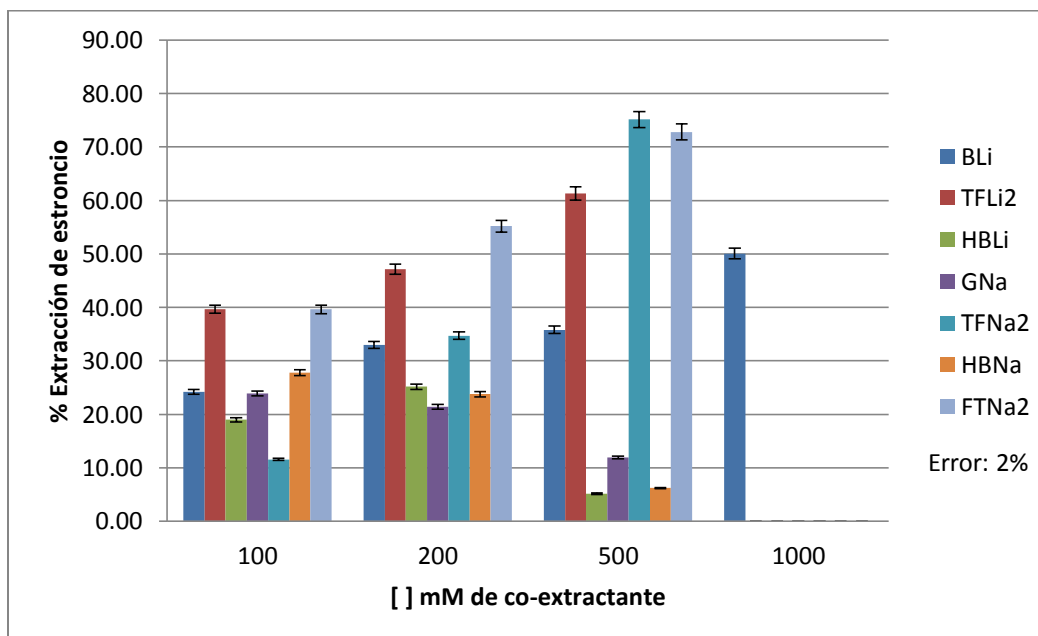
ecuación 9

Los datos calculados serán presentados individualmente para cada ion medido, con la intención de favorecer la comprensión visual de los resultados.

5.2.1.1 EXTRACCIÓN DE ESTRONCIO

Para determinar la eficacia propia del co-extractante se llevaron a cabo dos experimentos adicionales, evaluados por ICP: uno sin la presencia de un co-extractante y otro sin co-extractante y éter corona. Cuando el co-extractante no se adiciona en la fase acuosa y el LI contiene 18C6, el estroncio se extrae con una eficiencia de 23%. Por otra parte, cuando el co-extractante y el 18C6 no se encuentran presentes en el sistema, el estroncio es extraído por el LI con una eficiencia de 9%. Estos datos señalan que todos aquellos co-extractantes que registren un porcentaje menor o igual al 23% no son de utilidad para este sistema de extracción. En la gráfica 1 se muestra el porcentaje de extracción de estroncio empleando los diferentes co-extractantes analizados.

Gráfica 1: Extracción de estroncio por medio de diferentes co-extractantes.



En la gráfica 1 es notable que pocos co-extractantes cumplen con una extracción mayor al 23%: benzoato de litio, tereftalato de litio, tereftalato de sodio y ftalato de sodio, sin embargo, satisfacen este requisito a una concentración de 200 mM o mayor.

Por otra parte, se observa que co-extractantes como el gluconato de sodio, 4(p)-hidroxibenzoato de sodio y 4(p)-hidroxibenzoato de litio disminuyeron la eficacia de extracción por debajo de la eficiencia del LI (9%), considerándose como co-extractantes poco eficientes; probablemente este suceso se generó para el catión sodio debido a una competencia con la extracción de estroncio.

Los resultados se discutirán más adelante y a detalle, enfatizando los diferentes efectos del uso de co-extractantes basados en monosales y disales en la extracción de estroncio.

En todas las gráficas que contienen datos de ICP, se agregó un error de 2% correspondiente a la técnica de análisis.

5.2.1.2 CO-EXTRACTANTES BASADOS EN MONOSALES VS CO-EXTRACTANTES BASADOS EN DISALES

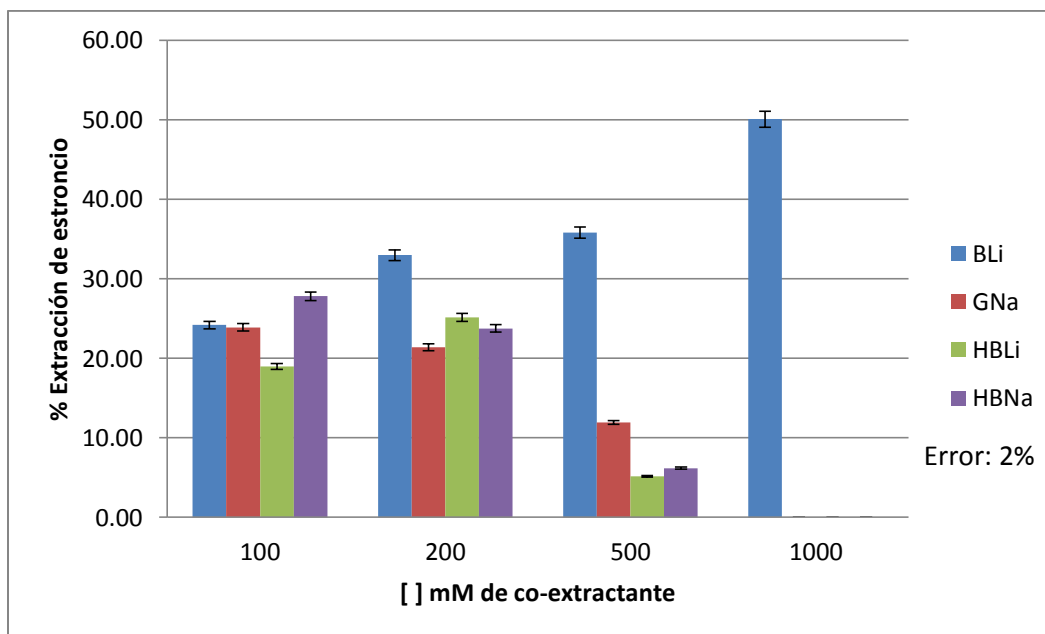
Este trabajo contempla el uso de 4 co-extractantes basados en monosales y 3 co-extractantes basados en disales, para su comparación respecto a la eficiencia de extracción de estroncio (tabla 17).

Tabla 17: Co-extractantes basados en monosales y disales empleados en el sistema de extracción.

MONOSALES	DISALES
Benzoato de litio (BLi)	Tereftalato de litio (TFLi ₂)
Gluconato de sodio (GNa)	Tereftalato de sodio (TFNa ₂)
4(p)-hidroxibenzoato de litio (HBLi)	Ftalato de sodio (FTNa ₂)
4(p)-hidroxibenzoato de sodio (HBNa)	

5.2.1.3 EXTRACCIÓN CON CO-EXTRACTANTES BASADOS EN MONOSALES

Gráfica 2: Extracción de estroncio por medio de co-extractantes basados en monosales.



En la gráfica 2 se observa, que al aumentar la concentración de los co-extractantes gluconato de sodio, 4(p)-hidroxibenzoato de sodio y 4(p)-hidroxibenzoato de litio, la eficiencia de extracción de estroncio disminuye. Es probable que se presentara una saturación de la fase del líquido iónico con el co-extractante, provocando que el [BMIM][NTf₂] no pueda extraer más estroncio. Otra situación posible, es que exista una interacción entre el co-extractante y el éter corona, generando que el ligante no pueda promover la extracción de estroncio con la misma eficiencia.

Para el benzoato de litio, el porcentaje de extracción se mantiene constante en 33% de 100 a 500 mM, pero al llegar a la concentración de 1000 mM, el porcentaje aumenta hasta 50%, revelando que esta monosal puede ser utilizada para incrementar la extracción de estroncio, solamente en concentraciones muy elevadas. No obstante, a 1000 mM, un polvo blanco comenzó a precipitarse en la fase del LI, indicando una saturación del [BMIM][NTf₂] con benzoato de litio, como se muestra en la figura 13.

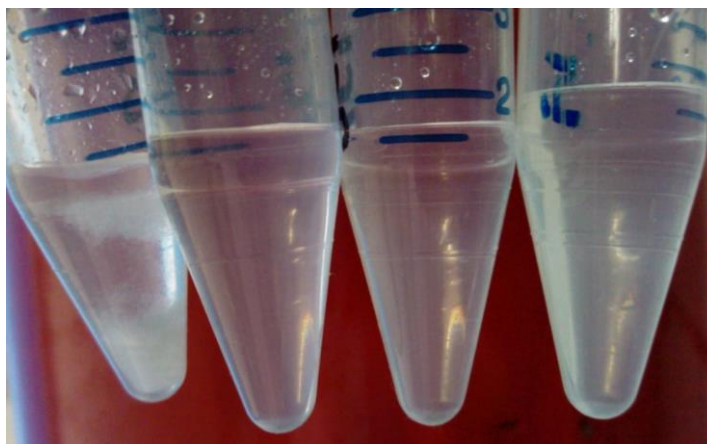


Figura 13: Sistema de extracción de estroncio con el co-extractante benzoato de litio. De izquierda a derecha: 1000 mM, 500 mM, 200 mM y 100 mM

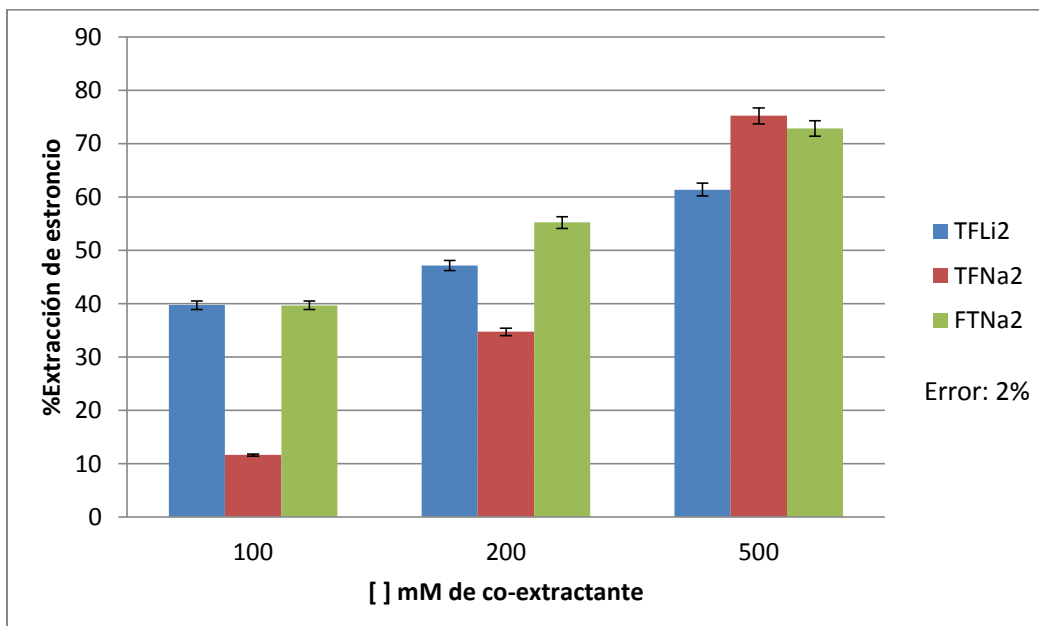
Se decidió no continuar incrementando la concentración del BLi en busca de una mejor eficiencia y descartar este co-extractante, como una opción para mejorar la extracción de estroncio desde fases acuosas, debido a la saturación. El resto de los co-extractantes basados en monosales también se consideraron no aptos para el sistema como posibles co-extractantes.

5.2.1.4 EXTRACCIÓN CON CO-EXTRACTANTES BASADOS EN DISALES

En la gráfica 3 se observa que a diferencia de los co-extractantes basados en monosales, los co-extractantes basados en disales aumentan el porcentaje de extracción al elevar su concentración en el sistema, por esta razón son considerados como buenos co-extractantes.

El tereftalato de sodio muestra un comportamiento característico; a una concentración de 100 mM no es capaz de superar el 23% de extracción necesaria, pero al aumentar su concentración hasta 500 mM se posiciona como el mejor co-extractante con un 76% de extracción de estroncio, indicando que es eficiente a concentraciones mayores. En estas extracciones se muestra claramente el efecto del principio Van't Hoff- Le Châtelier.

Gráfica 3: Extracción de estroncio por medio de co-extractantes basados en disales.



Sin embargo, realizar una extracción con mayor molaridad no es adecuada, debido a que durante el proceso de extracción con los tres co-extractantes basados en disales, se formó una interfase de color blanco, que aumentaba notablemente su tamaño con respecto a la concentración del co-extractante presente en la fase acuosa (figuras 14, 15 y 16). Se desconoce el origen de la interfase al igual que su composición.

Considerando que el ácido tereftálico y algunos de sus tereftalatos son precursores de plásticos y resinas¹⁵⁹, la interfase puede tratarse de una polimerización. Para obtener más información y analizar la composición de esta interfase, se requerirá la realización de estudios a profundidad, que no se encuentran dentro de la rama de este trabajo.

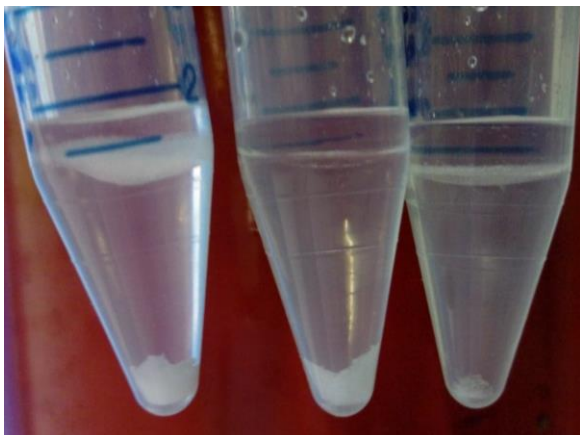


Figura 14: Sistema de extracción de estroncio con el co-extractante tereftalato de litio. De izquierda a derecha: 500 mM, 200 mM y 100 mM.

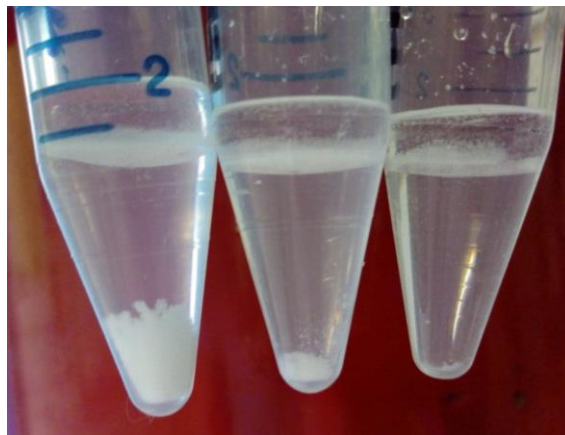


Figura 15: Sistema de extracción de estroncio con el co-extractante tereftalato de sodio. De izquierda a derecha: 500 mM, 200 mM y 100 mM.

La polimerización fue mayor en $FTNa_2$, donde a una concentración de 500 mM, la interfase cubrió casi en su totalidad a la fase del LI.

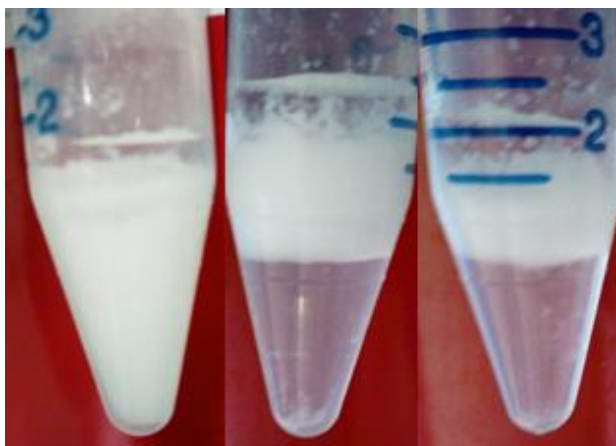


Figura 16: Sistema de extracción de estroncio con el co-extractante ftalato de sodio. De izquierda a derecha: 500 mM, 200 mM y 100 mM.

Se centrifugó el tubo Falcon para confirmar que la fase acuosa y la fase del líquido iónico estuvieran debidamente separados y de esta manera, romper la interfase, no obstante, mostró bastante estabilidad al no deshacerse con las fuerzas centrifugas. Un tiempo después de la extracción, el polímero comenzó a precipitar en la fase del LI (figura 17).

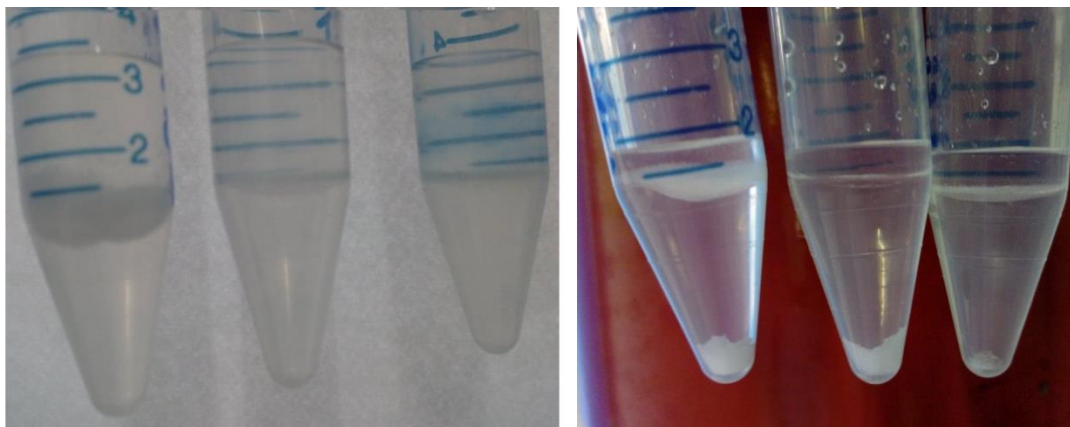


Figura 17: Extracción de estroncio con $TFLi_2$. Izquierda: Sistema de extracción con formación del polímero. Derecha: Sistema de extracción con precipitado del polímero.

Debido a que la interfase se formó tanto con litio como con sodio, se desliga al catión de los co-extractantes como precursor de la polimerización y se asume que este evento solo se presenta en compuestos ftálicos, reforzando la idea al aclarar que lo formado en el BLi se puede describir más como una suspensión con precipitado, que como una interfase (figura 18).

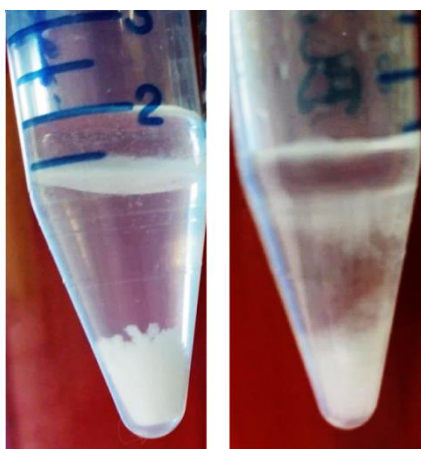


Figura 18: Polimerización del sistema de extracción de estroncio con diferentes co-extractantes. Izquierda: Tereftalato de sodio 500 mM. Derecha: Benzoato de litio 1000 mM.

Los resultados sugieren que los mayores porcentajes de extracción se obtuvieron a una concentración de 500 mM con los co-extractantes $TFNa_2$, $FTNa_2$ y $TFLi_2$ respectivamente, demostrando que los co-extractantes basados en disales son más eficientes en la extracción de estroncio, que los co-extractantes basados en monosales.

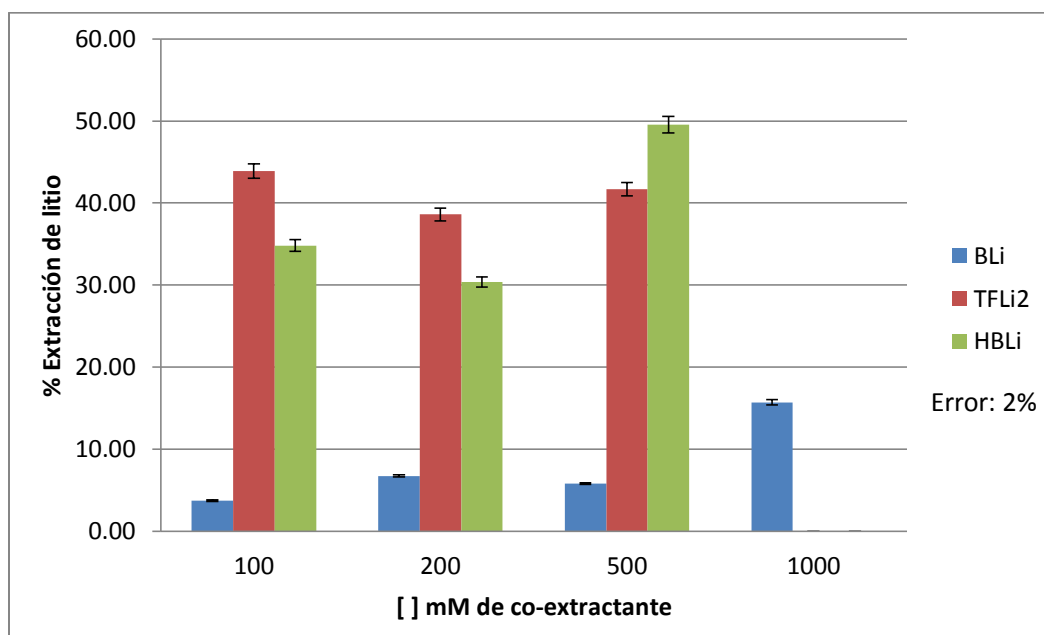
Considerando el porcentaje de extracción de estroncio con el tereftalato de sodio a 500 mM (75%), y las especificaciones de la EPA respecto a los niveles máximos de estroncio en agua (4 mg/L), utilizando este co-extractante solo es posible remover el estroncio de una concentración inicial máxima de 16 mg/L o 0.18 mM. Estas cifras indican que la extracción de estroncio con el co-extractante tereftalato de sodio, aún necesita mejorarse para cumplir con la normativa.

Para corroborar las teorías propuestas en este trabajo y comprender lo que sucedió en el sistema de extracción y sus interacciones con el metal de interés, es relevante conocer el porcentaje de extracción de los cationes de los co-extractantes, los cuales serán discutidos en los siguientes párrafos.

5.2.1.5 EXTRACCIÓN DE LITIO

En esta sección se discutirán los resultados de la extracción de litio, catión componente de tres de los co-extractantes sintetizados.

Gráfica 4: Extracción de litio por medio de diferentes co-extractantes.



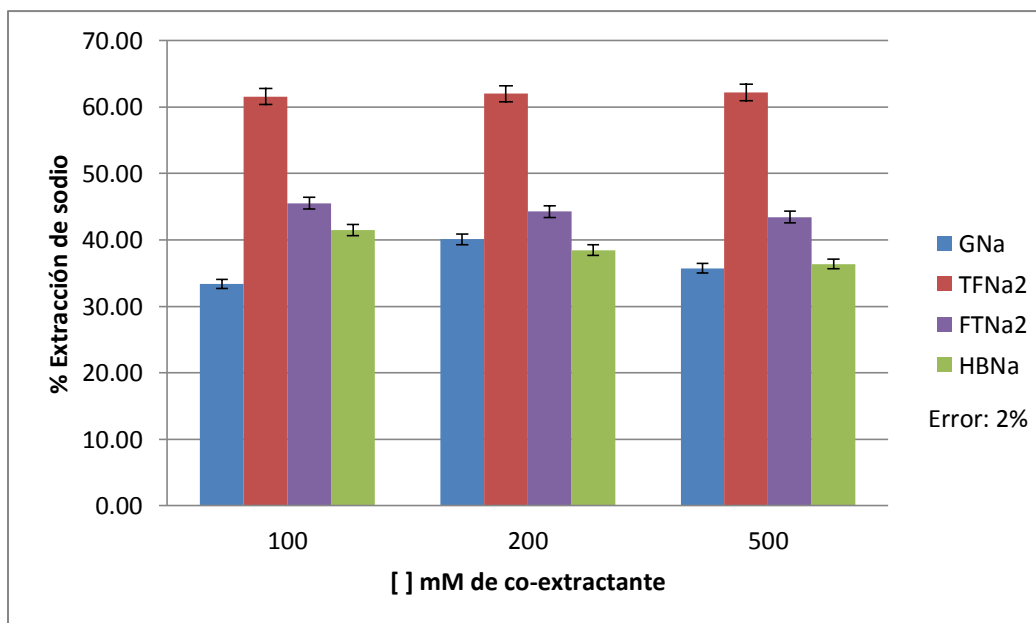
La eficiencia de extracción de litio desde la fase acuosa a la fase del líquido iónico se muestra en la gráfica 4, donde se puede observar una gran diferencia de extracción entre el co-extractante basado en una monosal, benzoato de litio y el co-extractante basado en una disal, tereftalato de litio. En el caso del BLi, la extracción de litio es mínima (de 3.7 % hasta 15.7%) y está relacionada con la concentración del co-extractante presente en la fase acuosa; por el contrario, para el TFLi₂, las eficiencias de extracción de litio son alrededor de 6 a 7 veces más grandes.

La razón por la que los co-extractantes basados en disales pueden presentar mayor extracción de litio, es debido a que solo se necesita un sitio, de los dos que poseen las disales, para la extracción de un ion estroncio, permitiendo que el otro ion litio permanezca en su lugar.

5.2.1.6 EXTRACCIÓN DE SODIO

En cuatro de los co-extractantes, se ha empleado al sodio como catión componente. Los resultados de la extracción de sodio se discutirán en esta sección.

Gráfica 5: Extracción de sodio por medio de diferentes co-extractantes.



En la gráfica 5, se muestra la eficiencia de extracción de sodio desde la fase acuosa a la fase del líquido iónico. Los co-extractantes basados en monosales y disales no presentan una amplia diferencia en la extracción de sodio, como se observó en la extracción de litio, por el contrario, son similares, a excepción del tereftalato de sodio que extrajo un 20% más de sodio que el resto de los co-extractantes, sin importar la molaridad.

El ftalato de sodio demostró que los cationes de los co-extractantes no fomentan la formación de la interfase en los compuestos ftálicos, al poseer una interfase de mayor tamaño que la del tereftalato de sodio, pero con una menor extracción de sodio.

Por otra parte, el gluconato de sodio y el 4(p)-hidroxibenzoato de sodio muestran una extracción de sodio mayor a la extracción de estroncio. Una explicación a este suceso, es que la cavidad del éter corona puede aceptar a un ion sodio, por su similitud con el tamaño del ion estroncio y formar en complejo neutral, generando una competencia entre la extracción de litio y estroncio.

Considerando exclusivamente la extracción de estroncio, el catión sodio reporta mejores resultados que el litio a concentraciones bajas para co-extractantes basados en monosales y a concentraciones altas para co-extractantes basados en disales. Esto puede observarse al comparar las extracciones de los 4(p)-hidroxibenzoatos y de los tereftalatos.

Evaluando la extracción de estroncio, litio y sodio se seleccionaron los co-extractantes con mayor eficiencia de extracción: $TFLi_2$ y $TFNa_2$. El BLi y el $FTNa_2$ resultaron co-extractantes falibles, por lo que su uso será recomendado bajo ciertas condiciones.

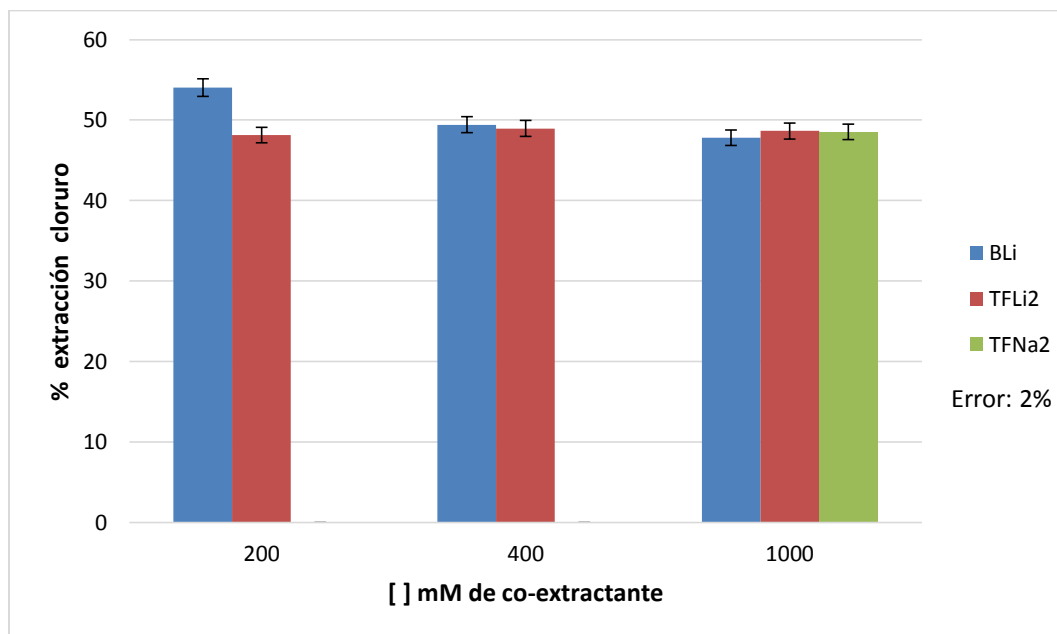
Aquí termina el análisis del desempeño de los co-extractantes en el proceso de extracción; con las técnicas de CIRC y RMN se ampliará la investigación de la fase acuosa para conocer si fue posible suprimir el intercambio iónico.

5.2.2 RESULTADOS DE CIRC

Con esta técnica se evaluará el impacto generado por: a) la estructura del co-extractante y b) el catión del co-extractante, en la distribución de iones cloruro presentes en la fase acuosa.

Por tal razón, se eligieron metódicamente tres co-extractantes para su análisis: el BLi por compartir el catión litio con el TFLi₂ y diferenciarse en la estructura, además del TFNa₂ por variar el catión sodio pero mantener la estructura con el TFLi₂. Estos co-extractantes también se analizaron por RMN.

Gráfica 6: Aniones cloruro presentes en la fase acuosa posterior a la extracción de estroncio.

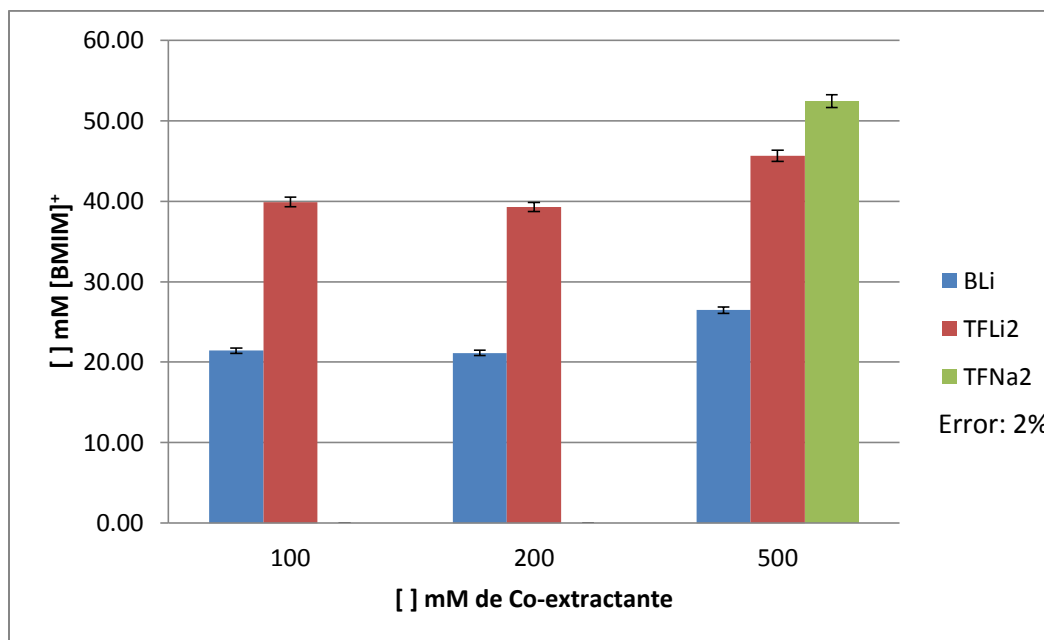


La distribución de Cl⁻, reflejada en la gráfica 6, es similar para los tres co-extractantes. Este comportamiento es propio de una extracción electroneutral, debido a que ocurre una extracción tanto de metal como de su anión y no solamente de alguno de los dos. Los datos de RMN que se obtuvieron con estos mismos co-extractantes ayudarán a comprobar el mecanismo de extracción, al conocer la concentración de [BMIM][NTf₂] presente en la fase acuosa.

Además, esta información también señala que los experimentos se encontraban a la misma acidez, sin importar la concentración de los co-extractantes, asegurando las condiciones necesarias para una buena extracción.

5.2.3 RESULTADOS DE RMN

Gráfica 7: Cationes [BMIM] presentes en la fase acuosa posterior a la extracción de estroncio.



Con los resultados de la gráfica 7, se puede determinar que el co-extractante basado en una monosal muestra un mayor potencial para suprimir el intercambio iónico, que los co-extractantes basados en disales (los espectros de RMN se encuentran disponibles en el Anexo I).

Experimentalmente no se midieron los cationes [BMIM]⁺ presentes en la fase acuosa después de la extracción, cuando se utiliza [BMIM][NTf₂] sin co-extractante, para realizar una comparación de concentración. Janssen *et al*⁸⁷ proporcionan un acercamiento considerable a las condiciones experimentales de esta investigación. La diferencia es que el co-extractante aplicado en su sistema de extracción, es una sal compuesta de litio y el anión componente del LI [BMIM][NTf₂]. En tabla 18 se resumen los resultados obtenidos en su sistema de extracción.

Tabla 18: Distribución de especies en la extracción de estroncio con LiNTf₂.

[LiNTf ₂ (ac, init)] mM	[Sr ²⁺ (Li)] mM	[BMIM (ac)] mM	[NTf ₂ ⁻ (ac)] mM
0	78.5	84.0	7.0
100	98.6	53.2	10.6
200	124.8	36.4	13.8
500	164.0	3.4	145.2

Fuente: Janssen *et al*⁸⁷

La concentración del catión imidazolio presente en la fase acuosa, cuando no se adicionó co-extractante, fue de 84 mM, con una concentración final de estroncio de 78.5 mM (60% de extracción de estroncio). Ahora, consideremos los resultados obtenidos en los experimentos donde se utilizó tereftalato de sodio como co-extractante a una concentración de 500 mM: la concentración del catión imidazolio presente en la fase acuosa fue de 52 mM con una concentración final de estroncio de 50 mM (75% de extracción de estroncio).

Estos datos demuestran que con ayuda del co-extractante, se logró obtener una mayor extracción de estroncio, reduciendo la concentración del LI en la fase acuosa y que es posible competir con los co-extractantes comerciales compuestos de contraiones, empleando co-extractantes más amigables.

5.3 RESULTADOS GENERALES DE LA EXTRACCIÓN DE ESTRONCIO

A continuación se engloban los resultados obtenidos en las tres técnicas de análisis respecto a los co-extractantes mencionados anteriormente.

Tabla 19: Análisis de los co-extractantes seleccionados.

Co-extractante	[] mM	% DE EXTRACCIÓN			[] mM
		Estroncio	Litio/ Sodio	Cloruro	[BMIM] ⁺
BLi	100	24.19	3.71	54.02	21.44
	200	32.97	6.72	49.41	21.14
	500	35.82	5.80	47.79	26.49
TFLi ₂	100	39.66	43.88	48.13	39.90
	200	47.11	38.61	48.97	39.28
	500	61.34	41.68	48.65	45.67
TFNa ₂	500	75.17	62.19	48.56	52.44

En general, los co-extractantes basados en disales son prominentes y prometedores a futuro, debido al papel que desempeñan al aumentar considerablemente el porcentaje de extracción de estroncio. Si se desea continuar estudiando los co-extractantes ftálicos, será necesario modificar algunas condiciones para disminuir el porcentaje de retención del LI.



CAPÍTULO 6: CONCLUSIONES



Se sintetizaron exitosamente 6 co-extractantes basados en monosales y disales, a condiciones de presión atmosférica y temperaturas moderadas: benzoato de litio, ftalato de sodio, tereftalato de litio, tereftalato de sodio, 4(p)-hidroxibenzoato de litio y 4(p)-hidroxibenzoato de sodio. El gluconato de litio y el sorbato de litio no consiguieron formarse, por sus especiales condiciones de reacción, por otra parte, el benzoato de sodio no fue soluble en agua; de acuerdo a los respectivos motivos, los tres co-extractantes se descartaron para su uso.

Por otra parte, las extracciones se llevaron a cabo totalmente a condiciones atmosféricas, demostrando la baja complejidad del proceso de extracción utilizando líquidos iónicos y co-extractantes.

Al emplear el [BMIM][NTf₂] en una extracción de estroncio, el porcentaje de extracción es de 9%. Si se realiza una extracción en conjunto con éter corona aumenta a 23%; si además se agrega un co-extractante, el porcentaje se eleva hasta 75%, demostrando la importancia del uso del ligante y co-extractante en el sistema de extracción para la eficiencia y para impedir el intercambio iónico.

Los co-extractantes basados en disales proporcionaron los mejores resultados de extracción de estroncio (hasta 75%), superando aproximadamente al doble el porcentaje de extracción de los co-extractantes basados en monosales; dicha respuesta se sustenta en la doble protonación de las disales y a que son energéticamente más atractivas: un solo ion del co-extractante basado en una disal, debe co-extraer menos que un ion de un co-extractante basado en una monosal, para cubrir la misma cantidad de extracción de estroncio, la cual es divalente.

El catión sodio mostró una ventaja significativa en extracción respecto al catión litio, correspondiente a la selectividad que tiene la familia de ligantes éter corona 18C6 por el sodio, y que incrementa a altas concentraciones.

Los tereftalatos obtuvieron los mejores resultados, razón por la que se posicionaron como co-extractantes prometedores en la extracción de estroncio; además pueden competir con otros co-extractantes comerciales tales como el LiNTf₂.

Sin embargo, el ácido tereftálico es un compuesto poco biodegradable y precursor del PET, relación que se manifestó al formar precipitado en el sistema de extracción; esta situación probablemente afecte la retro-extracción y el reciclaje del LI.

Con los resultados de las diferentes técnicas, se determinó que los co-extractantes son capaces de suprimir el mecanismo de intercambio iónico en la extracción de estroncio desde las fases acuosas al LI. El co-extractante basado en la monosal benzoato de litio mostró una mayor supresión de este mecanismo que los co-extractantes basados en disales.

El efecto del principio Van't Hoff- Le Châtelier se observó en la extracción de estroncio con el co-extractante tereftalato de sodio.

El sistema de extracción con TFNa_2 a 500 mM para extraer estroncio de agua contaminada aún necesita mejorarse, para suprimir mejor el intercambio iónico y permitir una extracción más eficiente que cumpla con la normatividad.

Los co-extractantes constituidos por un ciclo aromático, extrajeron mejor que la única sal de cadena libre, el GNa, demostrando que los ácidos carboxílicos forman buenos co-extractantes y que las interacciones que se crean dentro del ciclo desestabilizan a la molécula lo suficiente para sacrificar a sus iones.

De la misma forma, en el ftalato de sodio y tereftalato de sodio puede observarse la influencia que ejerce la cercanía de otras moléculas a los protones salientes de los co-extractantes, es decir, que al encontrarse la sal estéricamente impedida (ftalato) disminuye la eficiencia de extracción.

Los resultados de este trabajo son prometedores y podrán formar la base para un trabajo futuro en el desarrollo de co-extractantes basados en iones biodegradables.



REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS



-
-
- [1] Dana, E., Ford, W. (1944) *DANA's Manual of mineralogy (3rd ed)*. United States of America: John Wiley & Sons, Inc.
- [2] Canet, C., Camprubi, A. (2012) *Yacimientos minerales: Los tesoros de la Tierra*. México: Fondo de Cultura Económica. ISBN: 978-607-16-0336-4.
- [3] Secretaría de Economía, Dirección General de Promoción Minera. (2012) *Minería y medio ambiente*. Recuperado de: <https://studylib.es/doc/8748516/libro-infantil-miner%C3%ADa-y-medio-ambiente>
- [4] Muñoz, J. (1986) La minería en México. Bosquejo histórico. *Quinto centenario*, 11, 145-156, Madrid: Universidad Complutense de Madrid. Recuperado de: <https://revistas.ucm.es/index.php/QUCE/article/viewFile/QUCE8686220145A/1787>
- [5] Saavedra, S., Sánchez, M. (2008) Minería y espacio en el distrito minero Pachuca-Real del Monte en el siglo XIX. *Boletín del Instituto de Geografía, UNAM*, 65, 82-101. ISSN: 0188-4611.
- [6] Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático. (2007) *Industria Minera. Importancia de la minería en México*. Recuperado de: http://www2.inecc.gob.mx/publicaciones2/libros/16/parte3_12.html
- [7] Secretaría de Economía, Dirección General de Promoción Minera. (2011) *Minas en movimiento*. Recuperado de: https://www.economia.gob.mx/files/comunidad_negocios/informacion_sectorial/mineria/minas_en_movimiento.pdf
- [8] Centro de Estudios de las Finanzas Públicas (2018) *El sector minero y su importancia en las finanzas públicas de México*. Recuperado de: <http://www.cefp.gob.mx/publicaciones/documento/2018/cefp0342018.pdf>
- [9] Cámara Minera de México (2012) *Cronología de la minería*. Recuperado de: <https://camimex.org.mx/index.php/secciones1/sala-de-prensa/cronologia-de-la-mineria/>
- [10] Diario Oficial de la Federación, SEGOB. (2014) *Acuerdo por el que se aprueba el Programa de Desarrollo Minero 2013-2018*. Recuperado de: http://www.dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=5344070&fecha=09/05/2014
- [11] Coll, A., Sánchez, M., Morales, J. (2002) *La minería en México, geografía, historia, economía y medio ambiente*. Estados Unidos Mexicanos: Instituto de Geografía, UNAM.
- [12] Morales, R. (2019, Febrero 07) Economía revisará 5,000 concesiones mineras en busca de anomalías. *El economista*. Recuperado de: <https://www.eleconomista.com.mx/empresas/Economia-revisara-5000-concesiones-mineras-en-busca-de-anomalias-20190207-0025.html>

- [13] Sistema Integral sobre Economía Minera (2019, Junio 11) *Empresas con proyectos mineros en México*. Recuperado de: https://www.sgm.gob.mx/Web/SINEM/mineria/empresas_mineras.html#
- [14] Rivera, G. (2017) 8 empresas que dominan la minería mexicana. *Manufactura*. Recuperado de: <http://manufactura.mx/industria/2017/07/11/extranjeros-dominan-la-mineria-mexicana-y-el-empleo>
- [15] Minería el línea (2018) *Top 10 de las mayores mineras de plata en México*. Recuperado de: <https://mineriaenlinea.com/2018/05/top-10-de-las-mayores-mineras-de-plata-en-mexico/>
- [16] Coordinación General de Minería, Dirección General de Desarrollo Minero (2017) *Perfil de mercado de la Celestita*. Recuperado de: https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/287795/Perfil_Celestita_2017.pdf
- [17] Cámara Minera de México (2019) *Informe Anual 2019*. Recuperado de: <https://camimex.org.mx/index.php/secciones1/publicaciones/informe-anual/informe-anual-2019/>
- [18] Instituto Nacional de Estadística y Geografía (2019, Junio 28) *Estadística mensual de la industria minerometalúrgica*. Recuperado de: <https://www.inegi.org.mx/sistemas/bie/?idserPadre=10300110#D10300110>
- [19] Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales (2009) *Norma Oficial Mexicana NOM-157-SEMARNAT-2009. Que establece los elementos y procedimientos para instrumentar planes de manejo de residuos mineros*. Estados Unidos Mexicanos: PROFEPA.
- [20] Delgado *et al.* (2010) *Ecología política de la minería en América Latina*. Estados Unidos Mexicanos: Centro de Investigaciones Interdisciplinarias en Ciencias y Humanidades, UNAM.
- [21] López, P., Ainzúa, S., Zolezzi, C., Vasconi, P. (2003) La minería y su pasivo ambiental. *Análisis de Políticas Públicas*. 24, 1-16. Chile. Recuperado de: http://www.terram.cl/download/recursos_naturales/mineria/app_-_analisis_de_politicas_publicas/APP-24-La-mineria-y-su-pasivoambiental.pdf
- [22] Rimarachin, P., Huaranga, F. (2015) Tratamiento de aguas de efluentes minero-metalúrgicos utilizando métodos pasivos y activos en sistemas experimentales. *SCIENDO*. 18 (2), 20-29. Perú. ISSN: 1352-3849-1.
- [23] The environmental literacy council (2015) *Mineral extraction*. Recuperado de: <https://enviroliteracy.org/land-use/mineral-resources/mineral-extraction/>
- [24] Maldonado, S. (2014, Septiembre 24) Denunciarán ante la PGR a grupo minero Bacis. *El siglo de Durango*. Recuperado de: <https://www.elsiglodedurango.com.mx/noticia/543589.denunciaran-ante-la-pgr-a-grupo-minero-bacis.html>
- [25] El siglo de Torreón (2014, Septiembre 25) Sinaloa denunciará a minera de Durango. *El siglo de Torreón*. Recuperado el 15 Julio 2019 de: <https://www.elsiglodetorreon.com.mx/noticia/1040785.sinaloa-denunciara-a-minera-de-durango.html>
- [26] Estéves, M. (2014, Septiembre 13) La gota que derramó el represo en Cananea. *Nexos* [Entrada blog] Recuperado de: <https://redaccion.nexos.com.mx/?p=6503>

- [27] Toscana, A., Hernández, P. (2017) Gestión de riesgos y desastres socioambientales. El caso de la mina Buenavista del cobre de Cananea. *Investigaciones Geográficas, UNAM*. 93, s.p. ISSN: 2448-7279.
- [28] iAgua (2013, Diciembre 23) Agua, Cianuro y minería del oro: 30 años de accidentes. *Salvemos Cabana* [Entrada blog] Recuperado el 15 de Julio 2019 de: <https://www.iagua.es/blogs/plataforma-salvemos-cabana/agua-cianuro-y-mineria-del-oro-30-anos-de-accidentes>
- [29] Sociedad (2000, Febrero 13) Catástrofe ecológica por un derrame de Cianuro. *Sociedad*. Recuperado el 15 Julio 2019, de: https://www.clarin.com/sociedad/catastrofe-ecologica-derrame-cianuro_0_SJlajsgAFx.html
- [30] El país. (2000, Febrero 14) El derrame de Cianuro procedente de Rumania llega al Danubio a su paso por Yugoslavia. Las autoridades cortan el suministro de agua potable a 2,5 millones de personas. *El país*. Recuperado el 15 Julio 2019 de: https://elpais.com/diario/2000/02/14/sociedad/950482804_850215.html
- [31] Reverdosa, M., Gringberg, E. (2019, Enero 28) Colapso de represa en Brasil: aumenta el número de muertos y las críticas sobre la minera Vale. *CNN Latinoamérica*. Recuperado el 15 Julio 2019, de: <https://cnnespanol.cnn.com/2019/01/28/colapso-de-represa-en-brasil-aumenta-el-numero-de-muertos-y-las-criticas-sobre-la-minera-vale/>
- [32] BBC News Mundo. (2019, Enero 27) Presa de Brumadinho en Brasil: ¿Qué falló en el dique cuya ruptura ha dejado al menos 60 muertos y casi 300 desaparecidos? *BBC News Mundo*. Recuperado el 15 Julio 2019, de: <https://www.bbc.com/mundo/noticias-america-latina-47007628>
- [33] Congreso de la Unión de los Estados Unidos Mexicanos (1988) *Ley General de Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente*. Estados Unidos Mexicanos: Diario Oficial de la Federación.
- [34] Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (1997) *NOM-120-SEMARNAT-1997: Que establece las especificaciones de protección ambiental para las actividades de exploración minera directa en zonas agrícolas, ganaderas o eriales y en zonas con climas secos y templados en donde se desarrolle vegetación de matorral xerófilo, bosque tropical caducifolio, bosques de coníferas o encinos*. Estados Unidos Mexicanos: Diario Oficial de la Federación.
- [35] Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (2003) *NOM-141-SEMARNAT-2003: Que establece el procedimiento para caracterizar los jales, así como las especificaciones y criterios para la caracterización y preparación del sitio, proyecto, construcción, operación y postoperación de presas de jales*. Estados Unidos Mexicanos: Diario Oficial de la Federación.
- [36] Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (2000) *Reglamento de la Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente en Materia de Evaluación del Impacto Ambiental*. Estados Unidos Mexicanos: Diario Oficial de la Federación.
- [37] Jiménez, C., Huante, P., Rincón, E. (2006) *Restauración de minas superficiales en México*. Estados Unidos Mexicanos: SEMARNAT
- [38] Comisión Nacional del Agua (1992) *Ley de Aguas Nacionales*. Estados Unidos Mexicanos: Diario Oficial de la Federación.

- [39] Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (2009) *NOM-157-SEMARNAT-2009: Que establece los elementos y procedimientos para instrumentar planes de manejo de residuos mineros*. Estados Unidos Mexicanos: Diario Oficial de la Federación.
- [40] Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (1996) *NOM-001-SEMARNAT-1996: Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales*. Estados Unidos Mexicanos: Diario Oficial de la Federación.
- [41] Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (1996) *NOM-002-SEMARNAT-1996: Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal*. Estados Unidos Mexicanos: Diario Oficial de la Federación.
- [42] Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (1997) *NOM-003-SEMARNAT-1997: Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes para las aguas residuales tratadas que se reúsen en servicios al público*. Estados Unidos Mexicanos: Diario Oficial de la Federación.
- [43] Binnemans, K., Blanpain, B., Van Gerven, T., Yang, Y., Walton, A., Buchert, M. (2013) Recycling of rare earths: a critical review. *Cleaner Production*. 51, 1–22. DOI: 10.1016/j.jclepro.2012.12.037
- [44] Leff *et al.* (1993) *Cultura y manejo sustentable de los recursos naturales*. Estados Unidos Mexicanos: Centro de Investigaciones Interdisciplinarias en Ciencias y Humanidades, UNAM. ISBN: 968-842-350-5.
- [45] Holguín, S., Estrada, J., Chávez, M. (2000) *Métodos de separación de los elementos metálicos (2da ed.)* Estados Unidos Mexicanos: Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco. Recuperado de: http://zaloamati.azc.uam.mx/bitstream/handle/11191/419/Metodos_separacion_elementos.pdf?sequence=3&isAllowed=y
- [46] Avilés., Asturias. (s.f.) *Electroquímica (III): Electrolisis*. IES La Magdalena. Recuperado de: <https://fisquiweb.es/Apuntes/Apuntes2Qui/Electroquimica3.pdf>
- [47] 911 Metallurgist (2016) *Refinación electrolítica*. Recuperado de: <https://www.911metallurgist.com/metalurgia/refinacion-electrolitica/>
- [48] Société Générale de Surveillance (2019) *Extracción y electroextracción por solventes*. Recuperado de: <https://www.sgs.mx/es-es/mining/metallurgy-and-process-design/unit-operations-and-metallurgical-services/solvent-extraction-and-electrowinning>
- [49] Wellens S., Goovaerts R., Möller C., Luyten J., Thijs B., Binnemans K. (2013) Continuous ionic liquid extraction process for the separation of cobalt from nickel. *Green Chemistry*, 15, 3160–3164. DOI: 10.1039/c3gc41519h.
- [50] Wilkes, J. (2002) A short history of ionic liquids from molten salts to neoteric solvents. *Green Chemistry*. 4, 73–80. DOI: 10.1039/B110838G
- [51] Binnemans, K. (2007) Lanthanides and Actinides in Ionic Liquids. *Chemical Reviews*. 107, 2592-2614. DOI: 10.1021/cr050979c

- [52] Abbott, A., Frisch, G., Hartley, J., Ryder, K. (2011) Processing of metals and metal oxides using ionic liquids. *Green Chemistry*. 13, 471-481. DOI: 10.1039/C0GC00716A
- [53] Egorov, V., Djigailo, D., Momotenko, D., Chernyshov, D., Torochesh, I., Smirnova, S., Pletnev, I. (2010) Task-specific ionic liquid trioctylmethylammonium salicylate as extraction solvent for transition metal ions. *Talanta*, 80, 1177-1182. DOI: 10.1016/j.talanta.2009.09.003
- [54] Ozokwelu, D., Zhang, S., Okafor, O., Cheng, W., Litombe, N. (2017) *Novel Catalytic and Separation Processes Based on Ionic Liquids*. United States of America: El Sevier. ISBN: 978-0-12-802027-2.
- [55] Binnemans, K. (2007) Lanthanides and Actinides in Ionic liquids. *Chemical Reviews*. 107, 2592-2614. DOI: 10.1021/cr050979c
- [56] Walden, P. (1914) Molecular weights and electrical conductivity of several fused salts. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences*. 1800, 405–422.
- [57] Welton, T. (1999) Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis. *Chemical Reviews*. 99, 2071-2084. DOI: 10.1021/cr980032t
- [58] MacFarlane, D., Kar, M., Pringle, J. (2017) *Fundamentals of Ionic Liquids. From Chemistry to Applications*. Germany: Wiley-VCH. ISBN: 978-3-527-34000-2.
- [59] Kirchner, B. (ed.) (2009) *Ionic liquids*. Germany: Springer. DOI: 10.1007/978-3-642-01780-3
- [60] Wilkes, J., Levisky, J., Wilson, R., Hussey, C. (1982) *Inorganic Chemistry*. 21, 1263-1264. DOI: 10.1021/ic00133a078
- [61] Franco, A., Palou, E., Ramírez, N., López, A. (2014) Líquidos iónicos: una alternativa “verde” para procesos de extracción en la industria de alimentos. *Temas selectos de ingeniería y alimentos* 8. 1, 15-26.
- [62] Maase, M., Massone, K., Vagt, U. (s.f.) BASIL-BASF’s Processes Based on Ionic Liquids. *ChemFiles*. 5 (6), 1-24. Recuperado de: <https://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/chemfiles/basil-basf-s-processes.html>
- [63] Regel, M., Wisniewski, M. (2011) Ionic liquids in separation of metal ions from aqueous solutions. On Handy, S. (Ed.) *Applications of Ionic Liquids in Science and Technology*, 375-398. Poland: In Tech.
- [64] Wasserscheid, P., Welton, T. (Eds.) (2002), *Ionic Liquids Synthesis*. Alemania: WILEY-VCH. ISBN: 3-527-30515-7.
- [65] Smiglak, M., Pringle, J., Lu, X., Han, L., Zhang, S., Gao, H., MacFarlane, D., Rogers, R. (2014) Ionic liquids for energy, materials and medicine. *Chemical Communications*. 50, 9228-9250. DOI: 10.1039/C4CC02021A
- [66] McFarlane, D., Seddon, K. (2007) Ionic liquids. Progress on the fundamental issues. *Australian Journal of Chemistry*. 60, 3-5. DOI: 10.1071/CH06478

- [67] Earle, M., Esperanca, J., Gilea, M., Lopes, J., Rebelo, L., Magee, J., Seddon, K., Widegren, J. (2006) The distillation and volatility of ionic liquids. *Nature*, 439, 831-834. DOI:10.1038/NATURE04451
- [68] Smiglak, M., Reichert, W., Holbrey, J., Wilkes, J., Sun, L., Thrasher, J., Kirichenko, K., Singh, S., Katritzky, A., Rogers, R. (2006) Combustible ionic liquids by design: is laboratory safety another ionic liquid myth? *Chemical Communications*. 2554-2556. DOI: 10.1039/B602086K
- [69] Ho, T., Zhang, C., Hantao, L., Anderson, J. (2014) Ionic liquids in analytical chemistry: fundamentals, advances and perspectives. *Analytical Chemistry*. 86 (1), 262-285. DOI: 10.1021/ac4035554
- [70] Seddon, K., Stark, A., Torres, M. (2000) Influence of Chloride, Water, and Organic Solvents on the Physical Properties of Ionic Liquids. *Pure and Applied Chemistry*. 72 (12), 2275-2287. DOI: 10.1351/pac200072122275
- [71] Park, J., Jung, Y., Kusumah, P., Lee, J., Kwon, K., Kyoung, C. (2014) Application of Ionic Liquids in Hydrometallurgy. *International Journal of Molecular Sciences*. 15, 15320-15343. DOI:10.3390/ijms150915320
- [72] Matzke, M., Stolte, S., Thiele, K., Juffernholz, T., Arning, J., Ranke, J., Welz-Biermann, U., Jastorff, B. (2007) The influence of anion species on the toxicity of 1-alkyl-3-methylimidazolium ionic liquids observed in an (eco)toxicological test battery. *Green Chemistry*. 9, 1198–1207. DOI: 10.1039/b705795d
- [73] Anastas, P. (Edt) (2010) *Green Solvents: Ionic Liquids (Handbook of Green Chemistry) (1st ed)* Germany: Willey-VCH. ISBN: 978-3527325924.
- [74] Zhang, Q., Zhang, S., Deng, Y. (2011) Recent advances in ionic liquid catalysis. *Green Chemistry*. 13, 2619–2637. DOI: 10.1039/c1gc15334j
- [75] Zhang, S., Lu, X., Zhou, Q., Li, X., Zhang, X., Li, S. (2009) *Ionic liquids. Physicochemical properties*. United Kingdom; Elsevier. ISBN: 978-0-444-53427-9.
- [76] Reida, J., Prydderch, H., Spulak, M., Shimizu, S., Walker, A., Gathergood, N. (2018) Green profiling of aprotic versus protic ionic liquids: Synthesis and microbial toxicity of analogous structures. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*. 7, 17-26. DOI: 10.1016/j.scp.2017.11.001
- [77] Hawkins, C. (2012) Fundamental and Applied Studies of Metal Ion Extraction by Crown Ethers into Imidazolium Based Room Temperature Ionic Liquids. *Theses and Dissertations. University of Wisconsin, Milwaukee*. 1-261.
- [78] Carda-Broch, S., Berthod, A., Armstrong, D. (2003) Solvent properties of the 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ionic liquid. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 375, 191–199. DOI: 10.1007/s00216-002-1684-1

- [79] McFarlane, J., Ridenour, W., Luo, H., Hunt, R., DePaoli, D., Ren, R. (2005) Room Temperature Ionic Liquids for Separating Organics from Produced Water. *Separation Science and Technology*. 40 (6), 1245-1265, DOI: 10.1081/SS-200052807
- [80] Howlett, P., Zhang, S., MacFarlane, D., Forsyth, M. (2007) An Investigation of a Phosphinate-Based Ionic Liquid for Corrosion Protection of Magnesium Alloy AZ31. *Australian Journal of Chemistry*. 60 (1), 43-46. DOI: 10.1071/CH06340
- [81] Martín-Calero, A., Pino, V., Afonso, A. (2011) Ionic liquids as a tool for determination of metals and organic compounds in food analysis. *Trends in Analytical Chemistry*. 30 (10), 1598-1619. DOI: 10.1016/j.trac.2011.04.023
- [82] Malhotra, S. (Edt.) (2010) *Ionic Liquid Applications: Pharmaceuticals, Therapeutics, and Biotechnology*. United States of America: American Chemical Society. ISBN: 978-0-8412-2547-3.
- [83] Egorova, K., Gordeev, E., Ananiko, V. (2017) Biological Activity of Ionic Liquids and Their Application in Pharmaceutics and Medicine. *Chemical Reviews*. 117, 7132– 7189. DOI: 10.1021/acs.chemrev.6b00562
- [84] Abdolmohammad-Zadeh, H., Sadegh, G. (2009) A novel microextraction technique based on 1-hexylpyridinium hexafluorophosphate ionic liquid for the preconcentration of zinc in water and milk samples. *Analytica Chimica Acta*. 649, 211–217. DOI: 10.1016/j.aca.2009.07.040
- [85] Abdolmohammad-Zadeh, H., Sadeghi, G. (2010) Combination of ionic liquid-based dispersive liquid–liquid micro-extraction with stopped-flow spectrofluorometry for the preconcentration and determination of aluminum in natural waters, fruit juice and food samples. *Talanta*. 81, 778–785. DOI: 10.1016/j.talanta.2010.01.012
- [86] Fujita, K., Forsyth, M., MacFarlane, D., Reid, R., Elliott, G. (2006) Unexpected improvement in stability and utility of cytochrome c by solution in biocompatible ionic liquids. *Biotechnology and Bioengineering*. 94 (6), 1209-1213. DOI: 10.1002/bit.20928
- [87] Janssen, C., Sánchez, A., Witkamp, G., Kobrak, M. (2013) A novel mechanism for the extraction of metals from water to Ionic Liquids. *ChemPhysChem*. 14, 3806-3813. DOI: 10.1002/cphc.201300686
- [88] Coulson, J., Richardson, J. (2003) *Ingeniería química, Operaciones básicas (3era ed.)* España: Reverté. ISBN: 84-291-7134-7.
- [89] Guarnizo, A., Martínez, P. (s.f.) *Experimentos de química orgánica con enfoque en ciencias de la vida*. Colombia: Elizcom. ISBN: 978-958-97744-6-5.
- [90] Laitinen, H., Harris, W. (1982) *Análisis químico*. España: Reverté. ISBN: 84-291-7324-2
- [91] ISTAS, Risctox (2010) Compuestos orgánicos volátiles (COV). Recuperado de: <https://risctox.istas.net/index.asp?idpagina=621>
- [92] Kumar, A., Gupta, T., Kakanc, S., Kalidhasana, S., Manasi, Rajeshd, V., Rajesh, N. (2012) Effective adsorption of hexavalent chromium through a three center (3c) co-operative

interaction with an ionic liquid and biopolymer. *Journal of Hazardous Materials*. 239–240, 213–224. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2012.08.065

[93] Jensen, M., Dzielawa, J., Rickert, P., Dietz, M. (2002) EXAFS Investigations of the Mechanism of Facilitated Ion Transfer into a Room-Temperature Ionic Liquid. *Journal of the American Chemical Society*. 124, 10664-10665. DOI: 10.1021/ja027476y

[94] Luo, H., Dai, S., Bonnesen, P., Buchanan III, A., Holbrey, J., Bridges, N., Rogers, R. (2004) Extraction of Cesium Ions from Aqueous Solutions Using Calix[4]arene-bis(tert-octylbenzo-crown-6) in Ionic Liquids. *Analytical Chemistry*. 76, 3078-3083. DOI: 10.1021/ac049949k

[95] Yang, F., Kubota, F., Kamiya, N., Goto, M. (2013) Extraction of Rare-Earth ions with an 8-Hydroxyquinoline derivative in an Ionic Liquids. *Solvent Extraction Research and Development*. 20, 123-129.

[96] Kumar, P., Vincent, T., Khanna, A. (2015) Extraction of UO_2^{2+} into Ionic Liquid Using TTA and TBP as Extractants. *Separation Science and Technology*. 50, 2668–2675. DOI: 10.1080/01496395.2015.1066389

[97] Mahandra, H., Singh, R., Gupta, B. (2017) Liquid-liquid extraction studies on Zn(II) and Cd(II) using phosphonium ionic liquid (Cyphos IL 104) and recovery of zinc from zinc plating mud. *Separation and Purification Technology*. 177, 281–292. DOI: 10.1016/j.seppur.2016.12.035

[98] Janssen, C., Macías, N., Aguilar, M., KobraK, M. (2015) Metal extraction to ionic liquids: the relationship between structure, mechanism and application, *International Reviews in Physical Chemistry*, 34:4, 591-622, DOI: 10.1080/0144235X.2015.1088217

[99] Janssen, C., Sánchez, A., KobraK, M. (2014) Selective Extraction of Metal Ions from Aqueous Phase to Ionic Liquids: A Novel Thermodynamic Approach to Separations. *ChemPhysChem*. 15, 3536 – 3543. DOI: 10.1002/cphc.201402392

[100] Dietz, M., Dzielawa, J. (2001) Ion-exchange as a mode of cation transfer into room-temperature ionic liquids containing crown ethers: implications for the ‘greenness’ of ionic liquids as diluents in liquid–liquid extraction. *Chemical Communications*. 2124–2125. DOI: 10.1039/b104349h

[101] Parmentier, D., Vander-Hoogerstraete, T., Metz, S., Binnemans, K., Kroon, M. (2015) Selective Extraction of Metals from Chloride Solutions with the Tetraoctylphosphonium Oleate Ionic Liquid. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 54, 5149–5158. DOI: 10.1021/acs.iecr.5b00534

[102] Makanyire, T., Sanchez-Segado, S., Jha, A. (2016) Separation and recovery of critical metal ions using ionic liquids. *Advances in Manufacturing*. 4, 33-46. DOI: 10.1007/s40436-015-0132-3

[103] Fu, X., Dai, S., Zhang, Y. (2006) Comparison of Extraction Capacities Between Ionic Liquids and Dichloromethane. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*. 34 (5), 98–60.

- [104] Cámara Minera de México (2012) Fotografía del mineral celestita [Figura]. Recuperado de: <https://www.camimex.org.mx/index.php/secciones1/sala-de-prensa/uso-de-los-metales/celestita/>
- [105] Menéndez, J. (s.f) Fotografía del mineral estroncianita [Figura]. Recuperado de: <https://www.asturnatura.com/fotografia-naturaleza/galeria.php?mineral=estroncianita>
- [106] EUSTON (2019) Fotografía del mineral estroncio [Figura]. Recuperado de: <https://www.euston96.com/estroncio/>
- [107] Hartman, H., Cummins, A., Given, I. (1992) *Mining Engineering Handbook*. United States of America: Society of Mining Engineers. ISBN-13: 978-0873351003.
- [108] Environmental Protection Agency (2018) *Edition of the Drinking Water Standards and Health Advisories*. United States of America: Office of Water. Recuperado de: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2018-03/documents/dwtable2018.pdf>
- [109] Agency for Toxic Substances and Disease Registry (2004) *Toxicological Profile for Strontium*. United States of America: Department of Health and Human Services. Recuperado de: <https://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp159.pdf>
- [110] Ouadi, A., Gadenne, B., Hesemann, P., Moreau, J., Billard, I., Gaillard, C., Mekki, S., Moutiers, J. (2006) Task-Specific Ionic Liquids Bearing 2-Hydroxybenzylamine Units: Synthesis and Americium-Extraction Studies. *European Journal*. 12 (11). DOI: 10.1002/chem.200500741
- [111] Valcárcel, M., Gómez, A. (1988) *Técnicas analíticas de separación*. España: Reverté. ISBN: 84-291-7984-4.
- [112] Wang, Z. (2010) *Comprehensive Organic Name Reactions and Reagents*. United States of America: John Wiley & Sons, Inc. ISBN: 978-0-471-70450-8.
- [113] Greaves, T., Drummond, C. (2008) Protic Ionic Liquids: Properties and Applications. *Chemical Reviews*. 108, 206-237. DOI: 10.1021/cr068040u
- [114] Castillo, F. (2015) Líquidos iónicos: métodos de síntesis y aplicaciones. *Conciencia Tecnológica*. 49, 52-56. ISSN: 1405-5597.
- [115] Khachatryan, A., Shamsutdinova, Z., Rakipov, I., Varfolomeev, M., Solomonov, B., Verevki, S. (2018) Hydrogen bonding of molecular solutes in protic and aprotic ionic liquids. *Journal of Molecular Liquids*. 271, 815–819.
- [116] Yue, C., Fang, D., Liu, L., Yi, T. (2011) Synthesis and application of task-specific ionic liquids used as catalysts and/or solvents in organic unit reactions. *Journal of Molecular Liquids*. 163, 99–121. DOI: 10.1016/j.molliq.2011.09.001
- [117] Davis, J., Forrester, K., Merrigan, T. (1998) Novel organic ionic liquids (OILS) incorporating cations derived from the antifungal drug miconazole. *Tetrahedron Letters*. 39 (49), 8955–8958. DOI: 10.1016/S0040-4039(98)02070-X

- [118] Sawant, A., Raut, D., Darvatkar, N., Salunkhe, M. (2011) Recent developments of task-specific ionic liquids in organic synthesis. *Green Chemistry Letters and Reviews*. 4 (1), 41–54. DOI: 10.1080/17518253.2010.500622
- [119] Ratti, R. (2014) Ionic Liquids: Synthesis and Applications in Catalysis. *Hindawi Publishing Corporation*. 2014, 1-17. DOI: 10.1155/2014/729842
- [120] Lee, S. (2006) Functionalized imidazolium salts for task-specific ionic liquids and their applications. *Chemical Communications*. 10, 1049–1063
- [121] Thawarkar, S., Khupse, N., Shinde, D., Kumar, A. (2019) Understanding the behavior of mixtures of protic-aprotic and protic-protic ionic liquids: Conductivity, viscosity, diffusion coefficient and ionicity. *Journal of Molecular Liquids*. 276, 986–994. DOI: 10.1016/j.molliq.2018.12.024
- [122] Goyal, R., Jayakumar, N., Hashim, M. (2011) Emulsion stabilization using ionic liquid [BMIM]+[NTf2]⁻ and performance evaluation on the extraction of chromium. *Journal of Hazardous Materials*. 195, 55–61. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2011.03.024
- [123] Sigma-Aldrich (2015) Safety Data Sheet of 1-Butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide. Referencia: 711713. Recuperado de: <https://www.sigmaaldrich.com>
- [124] Solvionic (s.f.) Material Safety Data Sheet of 1-Butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide. Recuperado de: <https://en.solvionic.com/products/1-butyl-3-methylimidazolium-bistrifluoromethanesulfonylimide-99.9>
- [125] Dunn, M., Cole, M., Harper, J. (2012) Effects of an ionic liquid solvent in the synthesis of γ -butyrolactones by conjugate addition using NHC organocatalysts (ESI). *The Royal Society of Chemistry*. (n.p.).
- [126] Baburao, G., Madhu, T., Nagaraju, G. (2019) Thermodynamic properties and molecular interactions of [Bmim][NTf2]/ [Bmim][Pf6] and N-Methylaniline binary systems from T = (298.15 to 323.15) K at 0.1 MPa. *The Journal of Chemical Thermodynamics*. 138, 14–27. DOI: 10.1016/j.jct.2019.06.003
- [127] Barbosa, L., Fernandes, O., De Medeiros, J. (2019) Carbon capture and adjustment of water and hydrocarbon dew-points via absorption with ionic liquid [Bmim][NTf2] in offshore processing of CO₂- rich natural gas. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. 66, 26–41. DOI: 10.1016/j.jngse.2019.03.014
- [128] Pillai, P., Kumar, A., Mandal, A. (2018) Mechanistic studies of enhanced oil recovery by imidazolium-based ionic liquids as novel surfactants. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 63, 262-274. DOI: 10.1016/j.jiec.2018.02.024
- [129] Huddleston, J., Visser, A., Reichert, M., Willauer, H., Broker, G., Rogers, R. (2001) Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation. *Green Chemistry*. 3, 156–164. DOI: 10.1039/b103275p

- [130] Santos, R., Filho, E., Silva, R., Ferreira, A., Borges, G., Dariva, C., Santana, C., Franceschi, E. (2019) Study on the use of aprotic ionic liquids as potential additives for crude oil upgrading, emulsion inhibition, and demulsification. *Fluid Phase Equilibria*. 489, 8-15. DOI: 10.1016/j.fluid.2019.02.001
- [131] Gholivand, S., Lasekan, O., Ping, C., Abas, F., Sze, L. (2017) Optimization of enzymatic esterification of dihydrocaffeic acid with hexanol in ionic liquid using response surface methodology. *Chemistry Central Journal*. 11 (44), 1-10 DOI: 10.1186/s13065-017-0276-2
- [132] Omar, E., Rahman, M., Abdulmalek, E., Tejo, B., Ni, B., Headley, A. (2014) Optimization of microwave-assisted Michael-Addition reaction catalyzed by l-proline in Ionic Liquid medium using response surface methodology. *Synthetic Communications*. 44, 381–398. DOI: 10.1080/00397911.2013.808348
- [133] Yao, C., Li, T., Twua, P., Pitner, W., Anderson, J. (2011) Selective extraction of emerging contaminants from water samples by dispersive liquid–liquid microextraction using functionalized ionic liquids. *Journal of Chromatography A*. 1218 (12), 1556–1566. DOI: 10.1016/j.chroma.2011.01.035
- [134] Zhu, W., Jia, Y., Zhang, Q., Sun, J., Jing, Y., Li, J. (2019) The effect of ionic liquids as co-extractant with crown ether for the extraction of lithium in dichloromethane-water system. *Journal of Molecular Liquids*. 285, 75–83. DOI: 10.1016/j.molliq.2019.04.046
- [135] Noremborg, B., Silva, R., Paniz, O., Alano, J., Dupont, J., Carreño, N. (2019) Renewable supercapacitors based on cellulose/carbon nanotubes/[Bmim] [NTf₂] ionic liquid *Materials Research Society Communications*. 9, 726–729 DOI: 10.1557/mrc.2019.34
- [136] Dietz, M., Dzielawa, J., Laszak, I., Young, B., Jensen, M. (2003) Influence of solvent structural variations on the mechanism of facilitated ion transfer into room-temperature ionic liquids. *Green Chemistry*. 5, 682-685. DOI: 10.1039/B310507P
- [137] Pham, T., Cho, C., Yun, Y. (2010) Environmental fate and toxicity of ionic liquids: A review. *Water Research*. 44, 352-372. DOI: 10.1016/j.watres.2009. 09.030
- [138] Dietz, M. (2006) Ionic Liquids as Extraction Solvents: Where do we stand? *Separation Science and Technology*. 41 (10), 2047-2063. DOI: 10.1080/01496390600743144
- [139] Heitzman, H., Young, B., Rausch, D., Rickert, P., Stepinski, D, and Dietz, M. (2006) Fluorous ionic liquids as solvents in the liquid-liquid extraction of metal ions by macrocyclic polyethers. *Talanta*. 69, 527–531. DOI: 10.1016/j.talanta.2005.09.046
- [140] Visser, A., Swatloski, R., Reichert, W., Griffin, S., Rogers, R. (2000) Traditional Extractants in Nontraditional Solvents: Groups 1 and 2 Extraction by Crown Ethers in Room-Temperature Ionic Liquids. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 39, 3596-3604. DOI: 10.1021/ie000426m
- [141] Chao, X., Xing, S., Qing, C., Hong, G. (2009) Investigation on the extraction of strontium ions from aqueous phase using crown ether-ionic liquid systems. *Science in China Series B: Chemistry*. 52 (11), 1858-1864. DOI: 10.1007/s11426-009-0268-8

- [142] Quílez, J. (1995) Una formulación para un principio: análisis histórico del principio de Le Châtelier. *Revista Mexicana de Física*. 41 (4), 586-598.
- [143] Environmental Protection Agency (2019). Distributed Structure-Searchable Toxicity Database [Base de datos]. United States of America. Recuperado el 15 de Mayo del 2019 de: <https://comptox.epa.gov/dashboard>
- [144] Hawkins, C., Garvey, S., Dietz, M. (2012) Structural variations in room-temperature ionic liquids: Influence on metal ion partitioning modes and extraction selectivity. *Separation and Purification Technology*. 89, 31-38. DOI: 10.1016/j.seppur.2011.12.004
- [145] Van't Hoff, J. (1888) *Etudes de Dynamique Chimique*. Ámsterdam: Müller.
- [146] Lippmann, G. (1881) *Annales de Chimie et de Physique*. Libraires de L'académie de Médecine. 24, 172. Paris: Masson et Cie, Éditeurs.
- [147] Le Châtelier, H. (1884). Sur un énoncé général des lois des équilibres chimiques. *Comptes Rendus Académie de Sciences*. 99, 786-789.
- [148] Oyola, Y., Vukovic, S., Dai, S. (2016) Elution by Le Chatelier's principle for maximum recyclability of adsorbents: applied to polyacrylamidoxime adsorbents for extraction of uranium from seawater. *Dalton Transactions*. 45(20), 8532-8540. DOI: 10.1039/c6dt00347h
- [149] Branson (s.f.) *Manual de empleo de baños ultrasónicos. Modelos 1800, 2800, 3800, 5800 y 8800*. Recuperado el 14 de Enero del 2020 de: <https://www.gimaitaly.com/DocumentiGIMA/Manuali/ES/M35501ES.pdf>
- [150] TP-Laboratorio Químico (2020) Materiales e Instrumentos de un laboratorio químico [portal educativo] Recuperado el 16 de Enero del 2020 de: <https://www.tplaboratorioquimico.com/laboratorio-quimico/materiales-e-instrumentos-de-un-laboratorio-quimico.html>
- [151] Centro de Edafología y Biología Aplicada del Segura (CEBAS) y Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC). (2013) *Método de ensayo para la determinación de elementos totales por ICP en muestras sólidas y líquidas tras digestión ácida. Determinación de elementos en muestras líquidas por ICP*. España. Recuperado el 22 de Junio del 2019 de: http://www.cebas.csic.es/documentos/documentos_ionomica/MET-ICP%20Rev%201.doc
- [152] Sánchez, I., Luxon, P., Frias, M. (1986) La espectrometría de emisión con fuente de plasma de acoplamiento inductivo. *Materiales de construcción*. 5 (202), 31-46. Recuperado de: <http://materconstrucc.revistas.csic.es/index.php/materconstrucc/article/download/896/953>
- [153] Ribón, B. (2016) *Espectroscopia de Plasma ICP-OES*. Laboratorio de Técnicas Instrumentales, España. Recuperado el 22 de Junio del 2019 de: <http://laboratoriotecnicasinstrumentales.es/analisis-quimicos/espectroscopa-de-plasma-icp-oes>
- [154] Macomber, R. (1998) A complete introduction to modern NMR spectroscopy. United States of America: John Wiley & Sons Inc.
- [155] Acaxtenco, B. (2017) *Estudio de la concentración micelar crítica de tensoactivos etoxilados mediante la técnica de Resonancia magnética Nuclear. Experimentos DOSY*.

UNAM (Tesis de Licenciatura). Recuperado de: <http://132.248.9.195/ptd2017/noviembre/0768572/Index.html>

[156] Secretaría del Departamento de Físicoquímica y Control de Calidad. (s.f.) *Laboratorio de cromatografía iónica*. Centro Atómico Bariloche. Argentina. Recuperado el 29 de Diciembre del 2019 de: <http://www.cab.cnea.gov.ar/dfc-ctp/index.php/equipamiento-y-tecnicas-de-estudios/laboratorio-de-cromatografia-ionica>

[157] Ozores, M. (s.f) *Cromatografía iónica*. Laboratorio de Técnicas Instrumentales. España. Recuperado el 29 de Diciembre del 2019 de: <http://laborioteccasinstrumentales.es/analisis-quimicos/cromatografia-inica>

[158] Campos, C. (1995) *Estabilidad del Ácido Sórbico durante la preservación y el almacenamiento de alimentos*. Universidad de Buenos Aires (Tesis de Doctorado). Recuperado de: https://bibliotecadigital.exactas.uba.ar/download/tesis/tesis_n2705_Campos.pdf

[159] Cirio, S., Salas, E. (2016) *Planta industrial de Ácido Tereftálico*. Universidad Tecnológica Nacional de Argentina. (Tesis de Licenciatura) Recuperado de: https://www.academia.edu/37794896/Proyecto_Final_Tesis_de_Grado_Planta_industrial_de_%C3%A1cido_tereft%C3%A1lico_A%C3%B1o_2016_Director

[160] SoloStocks (2018) Fotografía de Ácido Tereftálico [Figura]. Recuperado de: <https://www.solostocks.com.mx/venta-productos/quimicos-organicos-basicos/acidos-organicos/acido-tereftalico-4885351>

[161] Quimialmel Grupo (2016) Fotografía de Acetato de Cobalto II [Figura]. Recuperado de: <https://www.quimialmel.com/en/acetato-de-cobalto-premezcla-al-5-oligo-elemento-materias-primas-aditivo-nutricion-animal/>

[162] Tian, X., Shen, Y., Zhuang, Y., Zhao, W., Hang, H., Chu, J. (2018) Kinetic analysis of sodium gluconate production by *Aspergillus niger* with different inlet oxygen concentrations. *Bioprocess and Biosystems Engineering*. 41, 1697–1706. DOI:10.1007/s00449-018-1993-1



ANEXO I



Figura A: RMN de la extracción de estroncio con el co-extractante BLi a 100 mM.

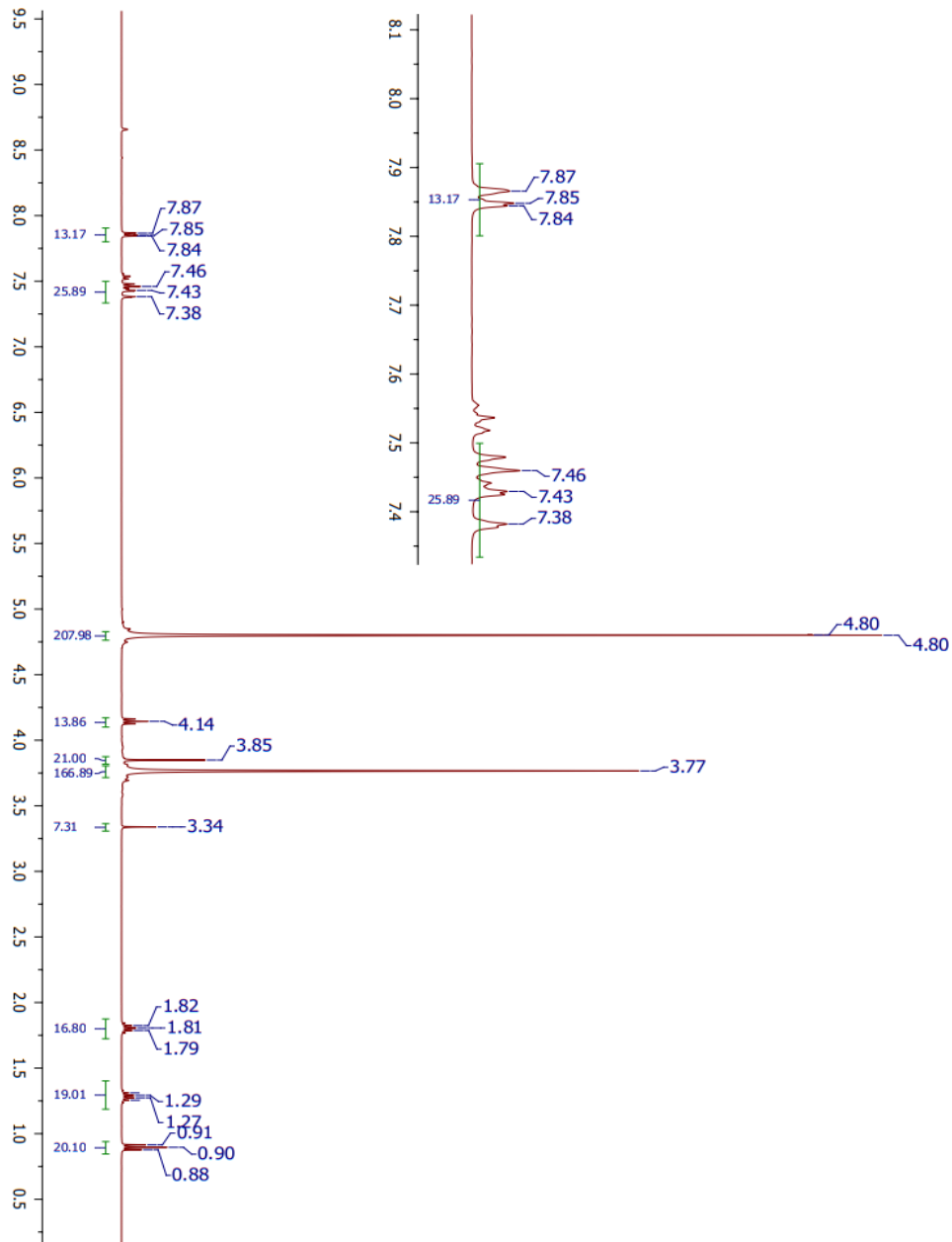


Figura B: RMN de la extracción de estroncio con el co-extractante BLi a 200 mM.

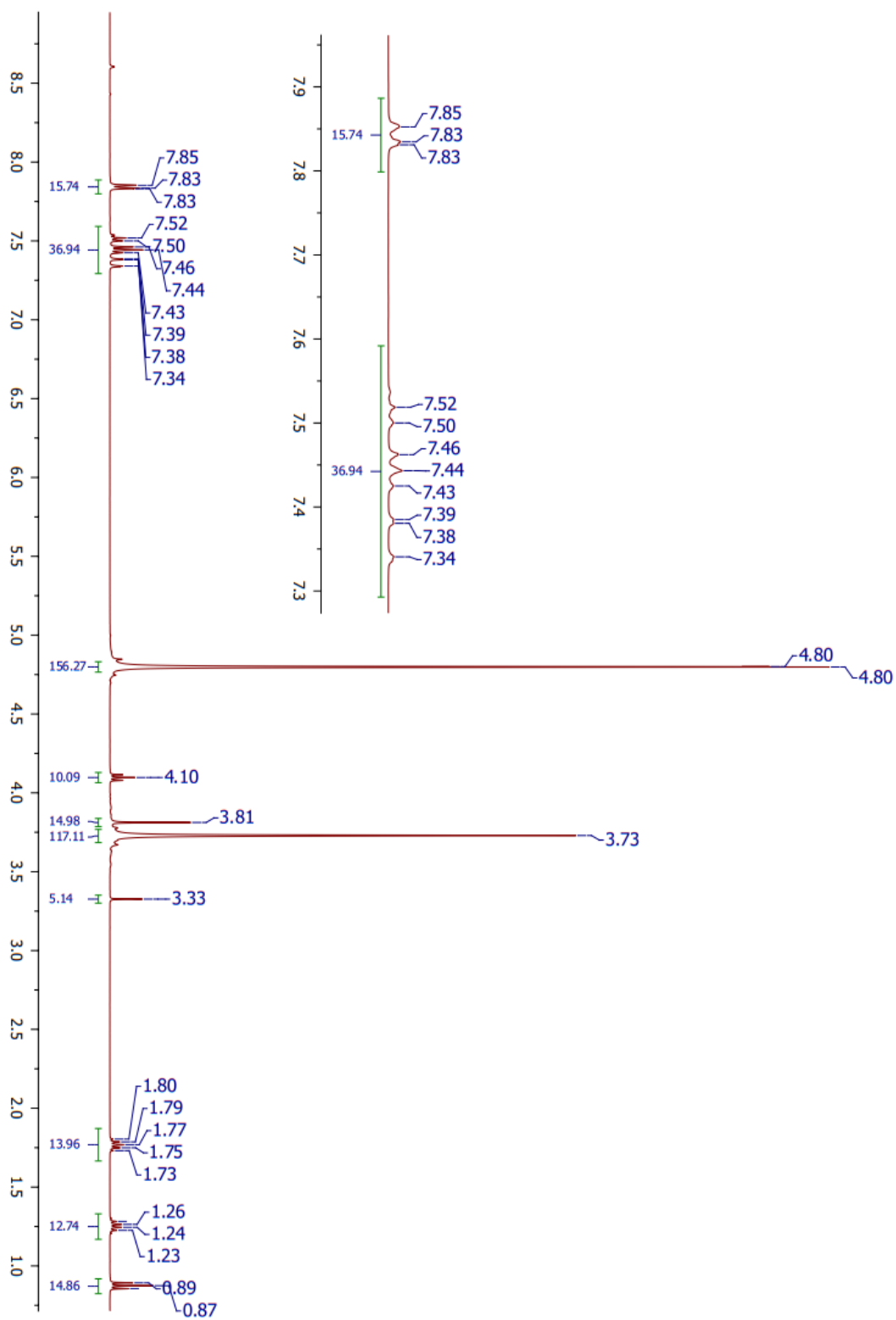


Figura C: RMN de la extracción de estroncio con el co-extractante BLi a 500 mM.

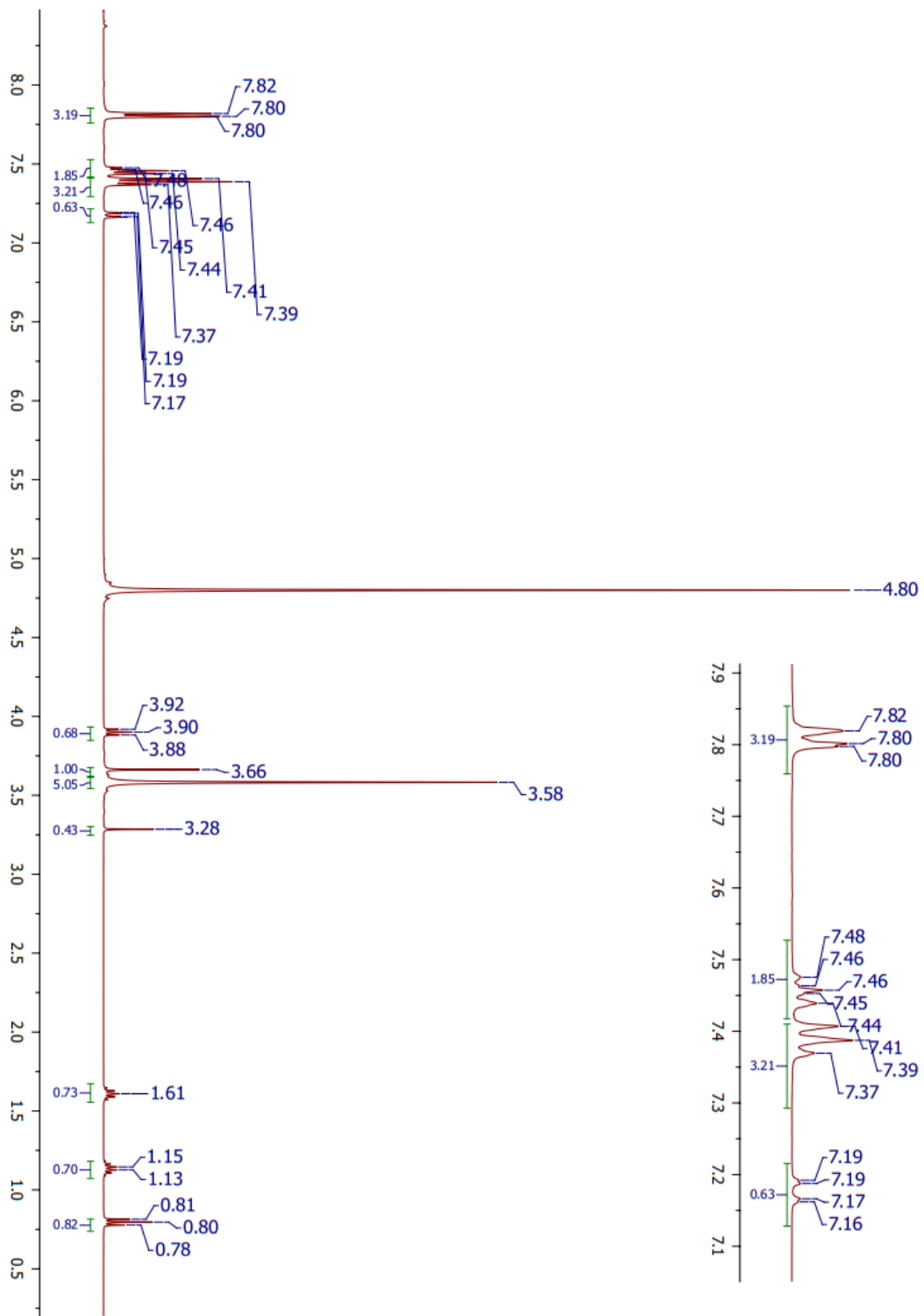


Figura D: RMN de la extracción de estroncio con el co-extractante TFLi₂ a 100 mM.

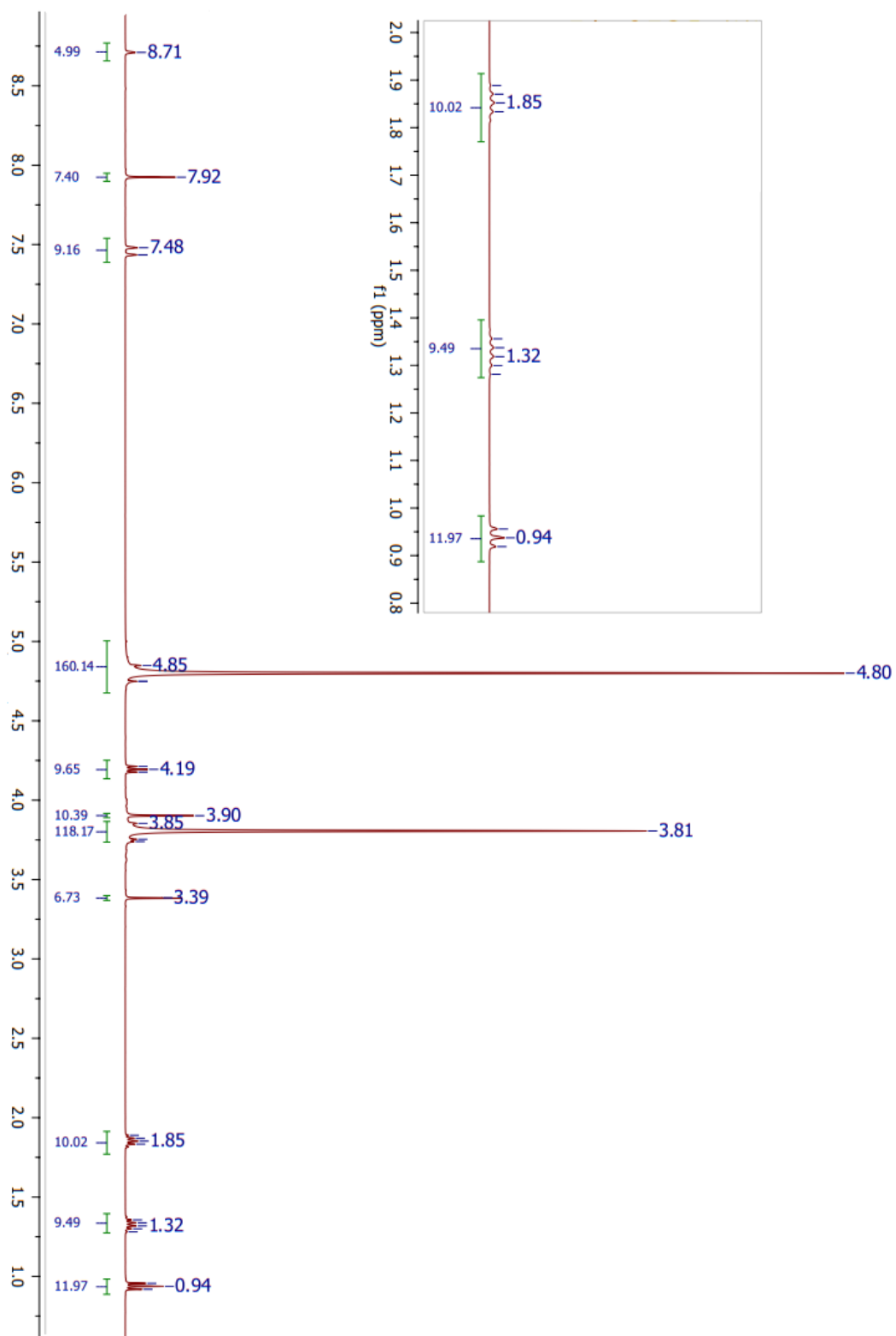


Figura E: RMN de la extracción de estroncio con el co-extractante TFLi₂ a 200 mM.

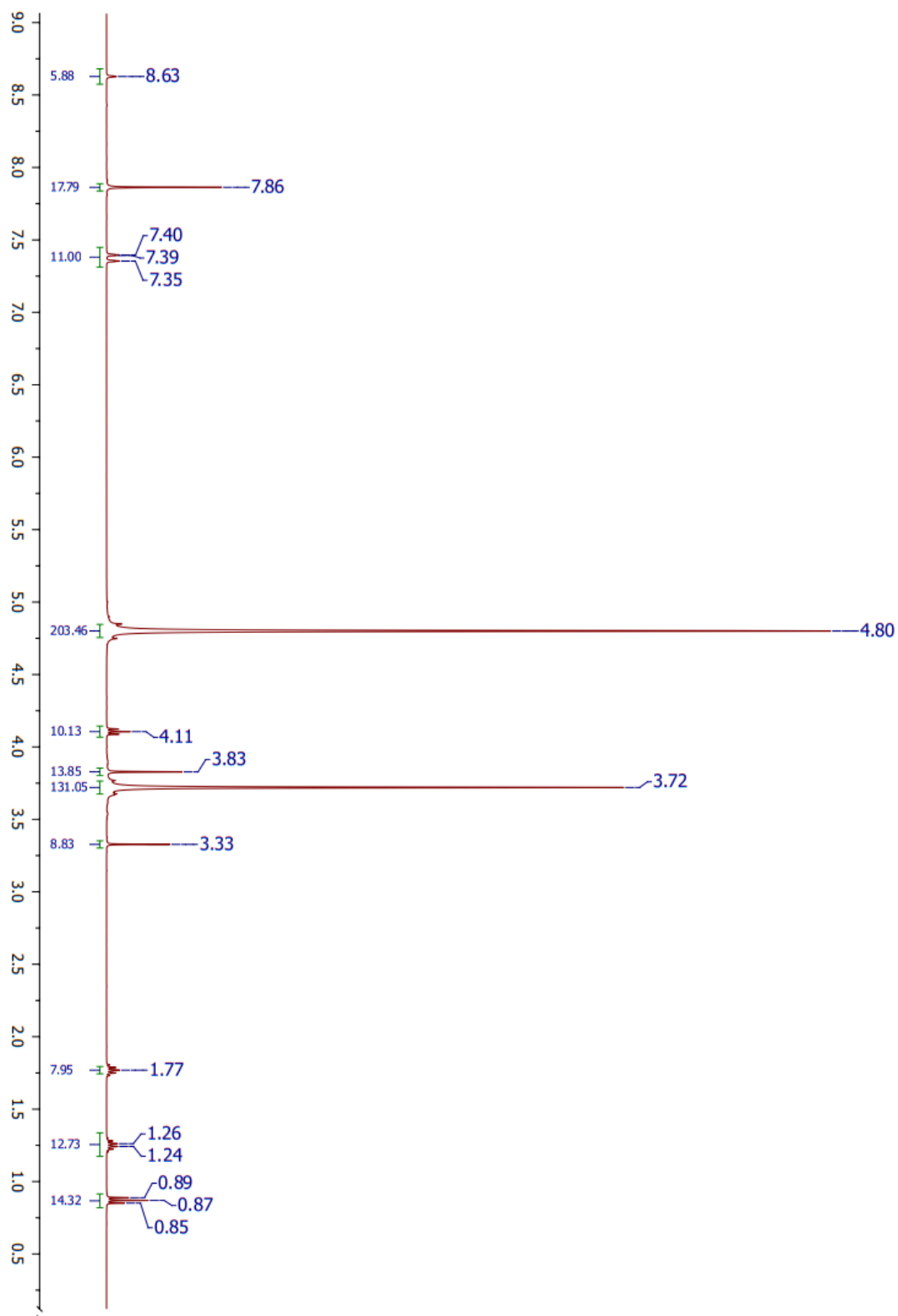


Figura F: RMN de la extracción de estroncio con el co-extractante TFLi_2 a 500 mM.

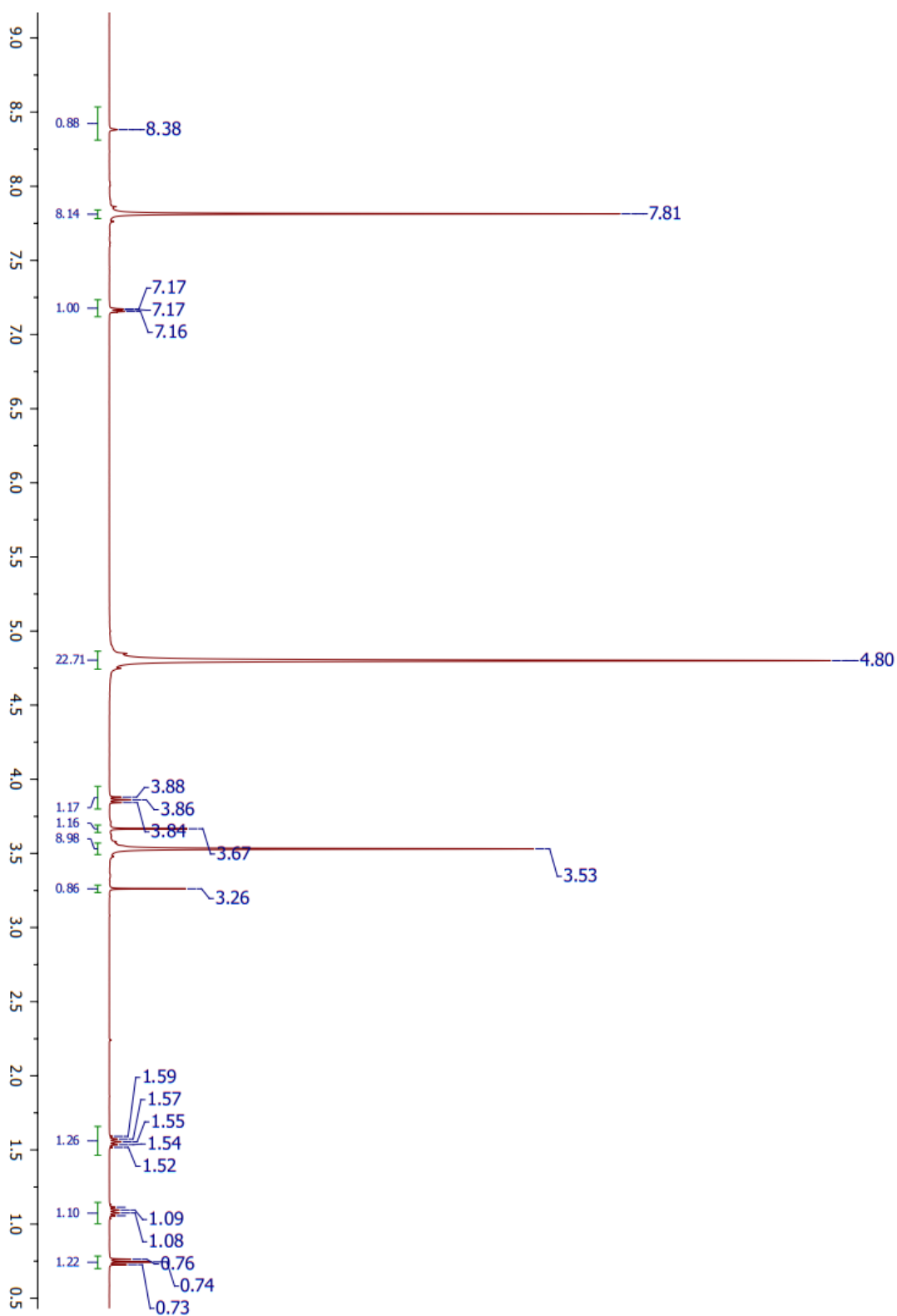


Figura G: RMN de la extracción de estroncio con el co-extractante TFNa₂ a 500 mM.

