



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**DISOLVENTES EUTÉCTICOS Y LÍQUIDOS IÓNICOS DE
TRIHEXILAMINA PARA LA EXTRACCIÓN DE METALES**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA

IVÁN PÉREZ SOLARES

DIRECTOR DE TESIS

Dr. CAMIEL HERMAN CORNELIS JANSSEN



Ciudad Universitaria, Cd. México, 2020



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: I.Q. ILEANA RODRÍGUEZ CASTAÑEDA

VOCAL: Dr. SIMÓN LÓPEZ RAMÍREZ

SECRETARIO: Dr. CAMIEL HERMAN CORNELIS JANSSEN

1er. SUPLENTE: Dr. ALBERTO ROSAS ABURTO

2° SUPLENTE: I.Q. DAVID FRAGOSO OSORIO

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MÉXICO, FACULTAD DE QUÍMICA, EDIFICIO E, LABORATORIO 213.

ASESOR DEL TEMA:

Dr. CAMIEL HERMAN CORNELIS JANSSEN

SUSTENTANTE:

IVÁN PÉREZ SOLARES

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México, a la Facultad de Química y a las personas que laboran en ellas, especialmente a los profesores e investigadores, por guiarme y apoyarme en mi formación como profesionista, otorgándome los recursos y los conocimientos necesarios para ello.

A mi asesor el Dr. Camiel H.C. Janssen, por sus enseñanzas, su apoyo, guía, cuidado y la hospitalidad que me brindo durante la elaboración de este trabajo de tesis y en varias de las clases que curse durante mi formación académica.

A los miembros del H. Jurado conformado por la I.Q. Ileana Rodríguez Castañeda, el Dr. Simón López Ramírez, el Dr. Camiel H.C. Janssen, el Dr. Alberto Rosas Aburto y el I.Q. David Frago Osorio por sus comentarios y observaciones en la revisión de este trabajo y, además, por ser parte esencial en la formación académica de los alumnos que conformamos esta facultad.

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 el análisis de las muestras selectas mediante cromatografía de iones.

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

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.

CONTENIDO

1.- INTRODUCCIÓN.....	1
1.1.- Producción minera y metalúrgica en México.	1
1.2. - Obtención de los metales a partir de los minerales.	1
1.2.1.- Hidrometalurgia.....	2
1.2.2.- Pirometalurgia.....	8
2.- ANTECEDENTES.....	10
2.1.- líquidos iónicos.	10
2.1.2.- Desarrollo histórico.	10
2.1.3.- Tipos de líquidos iónicos.	13
2.1.4.- Síntesis de líquidos iónicos.	14
2.1.5.- Propiedades de los líquidos iónicos.	16
2.1.6.- Aplicaciones de los líquidos iónicos.	18
3.- MARCO TEORICO	19
3.1.- Extracción de metales.....	19
3.1.1.- Líquidos iónicos como medio de dilución.	19
3.1.2.- Líquidos iónicos como medio de dilución y extractante.	20
3.1.3.- Mecanismos de extracción.....	21
3.2.- Disolventes eutécticos profundos.....	26
3.2.1.- Tipos de disolventes eutécticos profundos.	28
3.2.2.- Disolventes eutécticos profundos y líquidos iónicos.	29
3.3.- Efecto Hofmeister.	30
3.4.-Técnicas de análisis.....	31
3.4.1.-Espectrometría de emisión óptica con plasma de acoplamiento inductivo.....	31
3.4.2.- Cromatografía de iones.....	32
4.- HIPOTESIS Y OBJETIVOS.	33
4.1.- Hipótesis.....	33

4.2.- Objetivos.....	33
5.- METODOLOGÍA.....	34
5.1.- Reactivos.....	34
5.2.- Equipos.....	34
5.3.- Síntesis de líquido iónico y disolventes eutécticos.	34
5.4.- Extracciones de Cobre.....	36
5.4.1.- Preparación de las fases acuosas con cobre.	36
5.4.2.- Procedimiento de extracción de cobre.	36
5.5.- Extracciones de Cobre con co-extractante.....	39
5.5.1.- Preparación de las fases acuosas con cobre.	39
5.5.2.- Preparación del co-extractante.....	39
5.5.3.- Procedimiento de extracción de cobre con co-extractante.....	39
5.6.- Técnicas de análisis.....	42
5.7.- Cálculos.....	42
5.7.1.- Porcentajes de extracción.	42
5.7.2.- Porcentajes de mecanismos de extracción.	44
6.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN.	46
6.1.- Extracciones a partir de sulfato de cobre (II) a distintas concentraciones.	46
6.2.- Extracciones a partir de nitrato de cobre (II) a distintas concentraciones.....	53
6.3.- Comparación entre las extracciones de cobre a partir de sulfato de cobre (II) y nitrato de cobre (II) a diferentes concentraciones.	60
6.4.- Comparación entre las extracciones de aniones a partir de sulfato de cobre (II) y nitrato de cobre (II) a diferentes concentraciones.	65
6.5.- Extracción de cobre a partir de sulfato de cobre (II) con co-extractante.....	71
6.5.1.- Cantidades de los iones extraídos de las fases acuosas.....	75
6.5.2.- Mecanismos de extracción.....	79
7.- CONCLUSIONES.....	87
8.- BIBLIOGRAFÍA.....	89

ÍNDICE DE TABLAS Y FIGURAS.

Tablas:

Tabla 1. Comparación de los puntos de fusión de mezclas eutécticas de cloruro de colina y distintas amidas (con relación molar 1:2) con los puntos de fusión de sus componentes puros.....	27
Tabla 2. Tipos de disolventes eutécticos profundos.....	28
Tabla 3. Comparación entre algunas propiedades de los líquidos iónicos (ILs) y los disolventes eutécticos profundos (DESs).....	29
Tabla 4. Porcentajes de los mecanismos de extracción de las extracciones de cobre a partir de una disolución de sulfato de cobre (II) 50 mM, utilizando el líquido iónico (IL, relación molar 1:1) y los disolventes eutécticos (DESs, relaciones molares 1:3 y 3:1).	47
Tabla 5. Porcentajes de los mecanismos de extracción de las extracciones de cobre a partir de una disolución de sulfato de cobre (II) 100 mM, utilizando el líquido iónico (IL, relación molar 1:1) y los disolventes eutécticos (DESs, relaciones molares 1:3 y 3:1).	48
Tabla 6. Porcentajes de los mecanismos de extracción de las extracciones de cobre a partir de una disolución de sulfato de cobre (II) 200 mM, utilizando el líquido iónico (IL, relación molar 1:1) y los disolventes eutécticos (DESs, relaciones molares 1:3 y 3:1).	50
Tabla 7. Porcentajes de los mecanismos de extracción de las extracciones de cobre a partir de una disolución de nitrato de cobre (II) 50 mM, utilizando el líquido iónico (IL, relación molar 1:1) y los disolventes eutécticos (DESs, relaciones molares 1:3 y 3:1).	54
Tabla 8. Porcentajes de los mecanismos de extracción de las extracciones de cobre a partir de una disolución de nitrato de cobre (II) 100 mM, utilizando el líquido iónico (IL, relación molar 1:1) y los disolventes eutécticos (DESs, relaciones molares 1:3 y 3:1).	56
Tabla 9. Porcentajes de los mecanismos de extracción de las extracciones de cobre a partir de una disolución de nitrato de cobre (II) 200 mM, utilizando el líquido iónico (IL, relación molar 1:1) y los disolventes eutécticos (DESs, relaciones molares 1:3 y 3:1).	57
Tabla 10. Porcentajes de los mecanismos de extracción de las extracciones de cobre a partir de una disolución de sulfato de cobre (II) 100 mM con co-extractante 100 mM, utilizando el líquido iónico (IL, relación molar 1:1) y los disolventes eutécticos (DESs, relaciones molares 1:3 y 3:1).	81

Tabla 11. Porcentajes de los mecanismos de extracción de las extracciones de cobre a partir de una disolución de sulfato de cobre (II) 100 mM con co-extractante 200 mM, utilizando el líquido iónico (IL, relación molar 1:1) y los disolventes eutécticos (DESs, relaciones molares 1:3 y 3:1). 83

Tabla 12. Porcentajes de los mecanismos de extracción de las extracciones de cobre a partir de una disolución de sulfato de cobre (II) 100 mM con co-extractante 500 mM, utilizando el líquido iónico (IL, relación molar 1:1) y los disolventes eutécticos (DESs, relaciones molares 1:3 y 3:1). 85

Figuras:

Figura 1. Principio de la separación por flotación. 3

Figura 2. Extractante (5-dodecilsalicilaldoxima) y diluyentes (tolueno, hexano y ciclohexano) utilizados para la extracción de cobre (II) mediante el uso de solventes. 5

Figura 3. Algunos cationes y aniones que usualmente se utilizan en los líquidos iónicos. 10

Figura 4. Breve cronología del desarrollo de los líquidos iónicos y surgimiento de los disolventes eutécticos profundos. 12

Figura 5. Algunos líquidos iónicos apróticos. 13

Figura 6. Síntesis de un líquido iónico prótico (octanoato de trihexilamonio). 14

Figura 7. Algunos líquidos iónicos próticos. 14

Figura 8. Distintas rutas de síntesis de líquidos iónicos de una etapa. 15

Figura 9. Segunda etapa de síntesis de líquidos iónicos. 16

Figura 10. Algunos agentes extractantes utilizados para la extracción de metales con líquidos iónicos. 19

Figura 11. Ejemplo de una posible coordinación entre los iones de un líquido iónico prótico con un ión metálico. 21

Figura 12. Mecanismos de extracción por intercambio iónico. 22

Figura 13. Mecanismos de extracción neutral. 23

Figura 14. Mecanismos de extracción con un líquido iónico prótico.	24
Figura 15. Mecanismos de extracción con co-extractante: intercambio iónico con ión de sacrificio.....	25
Figura 16. Mecanismos de extracción con co-extractante: extracción neutral.	26
Figura 17. Representación de un diagrama de fases de una familia de DESs.	27
Figura 18. Interacción entre los posibles componentes de un DES tipo III.	28
Figura 19. Series de Hofmeister.....	30
Figura 20. Reacción de síntesis del líquido iónico, mezclas análogas para la síntesis del disolvente eutéctico 1:3 y mezclas análogas para la síntesis del disolvente eutéctico 3:1.	35
Figura 21. Posibles interacciones entre los distintos compuestos que forman las mezclas eutécticas de los disolventes eutécticos 1:3 y 3:1.	36
Figura 22. Diagrama de procedimiento de extracción de cobre (II).....	38
Figura 23. Diagrama de procedimiento de extracción de cobre (II) con co-extractante.	41
Figura 24. Ejemplo de gráfica para el cálculo de los porcentajes de mecanismos de extracción.	45

Resumen.

Los líquidos iónicos, son una clase de disolventes que pueden ser utilizados para la extracción de metales desde las fases acuosas. Los disolventes eutécticos son una familia de los líquidos iónicos, que se pueden emplear en este tipo de procesos.

En este trabajo se realizó un estudio sobre la eficiencia de la extracción del cobre (II) desde las fases acuosas, utilizando un líquido iónico prótico y dos disolventes eutécticos con base de trihexilamina y ácido octanoico, a partir de disoluciones de dos distintas sales de cobre: sulfato de cobre (II) y nitrato de cobre (II).

El efecto que tiene el tipo de anión de sal cúprica en el rendimiento de extracción del cobre y el mecanismo de extracción fue estudiado mediante el uso de disoluciones de sulfato de cobre (II) o nitrato de cobre (II) a diferentes concentraciones. El cobre y los aniones de las sales cúpricas pueden ser extraídos mediante un mecanismo de extracción neutral o un mecanismo intercambio iónico. El mecanismo de extracción dominante, cuando se realiza la extracción a partir de ambas sales (sulfato de cobre (II) y nitrato de cobre (II)), se demuestra experimentalmente que es mediante el mecanismo de extracción neutral.

Se encontró que los rendimientos obtenidos en las extracciones con el líquido iónico prótico y los disolventes eutécticos son mayores en extracciones de cobre (II) que involucran la presencia del anión nitrato, que los rendimientos obtenidos en extracciones que involucran al anión sulfato. Esta diferencia en rendimientos es debido al efecto Hofmeister. Con base en este efecto, se propuso el uso de nitrato de sodio como co-extractante, logrando mejorar los rendimientos de extracción de cobre (II) a partir del sulfato de cobre (II).

Los resultados obtenidos en este trabajo pueden contribuir en el conocimiento y aplicación del efecto Hofmeister para aumentar la eficiencia en el proceso de extracción de metales mediante el uso de líquidos iónicos y disolventes eutécticos.

1.- INTRODUCCIÓN

1.1.- Producción minera y metalúrgica en México.

México es uno de los principales productores de minerales en el mundo, aportando el 6% de la producción internacional. Se encuentra en el tercer lugar a nivel subcontinental y en séptimo lugar a nivel internacional.

Actualmente México se posiciona como uno de los principales países productores de minerales, siendo el principal productor de plata en el mundo cubriendo un 10.6% de la producción mundial, de igual manera cubre un papel muy importante en la producción de oro (16.9%), cobre (15.0%), basalto (14.5%), zinc (6.4%) y caliza (5.8%).¹

Los principales estados productores son Sonora, Chihuahua, Coahuila, Durango Guanajuato y Zacatecas los cuales producen un 65.7% del valor total de la producción minera nacional.²

Las nuevas tecnologías en los procesos de extracción de metales son necesarias para el desarrollo de la industria minero-metalúrgica, cuidando los aspectos económicos, ambientales y de rendimiento. En la actualidad, los líquidos iónicos y los disolventes eutécticos son una de las alternativas más prometedoras en esta área, utilizándolos en procesos hidrometalúrgicos.

1.2. - Obtención de los metales a partir de los minerales.

En la naturaleza los metales no se encuentran puros, debido a que la mayoría son excelentes agentes reductores, éstos se encuentran combinados químicamente con otros elementos formando diferentes compuestos como por ejemplo carbonatos, óxidos y sulfuros³. A estos compuestos se les denomina mena (la cual es el mineral propiamente dicho) y se encuentran mezclados con materia estéril la cual es denominada como ganga.

Los minerales se encuentran formados por la mena y la ganga, por lo cual es necesario realizar una serie de procesos para preparar los minerales, eliminando la

ganga lo más posible. Los principales procesos para preparar los minerales son: la trituración, la molienda, la clasificación y la concentración.^{4,5}

La trituración y la molienda tienen como objetivo reducir el tamaño de los minerales, siendo la trituración un proceso realizado con materiales secos, mientras que la molienda es realizada con materiales húmedos. Posteriormente se realiza la clasificación, la cual consiste en separar los minerales en los distintos tamaños obtenidos en la trituración o la molienda. Finalmente, se lleva a cabo la concentración separando toda la ganga posible de la mena.

Existen dos principales ramas de proceso por las cuales se lleva a cabo la concentración del mineral, la obtención de los metales y la purificación de éstos. Una de estas ramas es la hidrometalurgia, que se encarga de la obtención de los metales por medio de lixivitaciones en medios acuosos. La otra rama es la pirometalurgia que se realiza por medios secos, utilizando calor.⁶

1.2.1.- Hidrometalurgia.

La hidrometalurgia es un conjunto de procesos que se realizan en un ambiente acuoso para la extracción de metales a partir de los minerales. En este proceso generalmente la concentración de la mena y la eliminación de la ganga se lleva a cabo mediante la técnica de flotación.

Concentración del mineral por flotación.

La flotación es un método de separación utilizado para enriquecer los minerales separándolos de la ganga, este método se lleva a cabo en una fase acuosa por medio de burbujas de gas, basándose en las propiedades hidrofílicas e hidrofóbicas de las materias procesadas.⁷

Existen dos principales tipos de flotación los cuales son: la flotación iónica y la flotación por adsorbentes.

Flotación iónica.

Este tipo de flotación involucra la participación de sustancias surfactantes que, mediante técnicas de adsorción, permiten modificar la hidrofobicidad de la superficie

de las partículas de la mena del mineral, de manera que estas partículas ascienden a la superficie junto a burbujas de aire generadas en la parte inferior, mientras que la ganga se mantiene en el agua (**Figura 1**).⁸

Debido a la presencia de agentes espumantes, en la superficie de la celda se genera una espuma persistente, con una mayor concentración del mineral. Por último, esta espuma es retirada, secada y filtrada.⁹

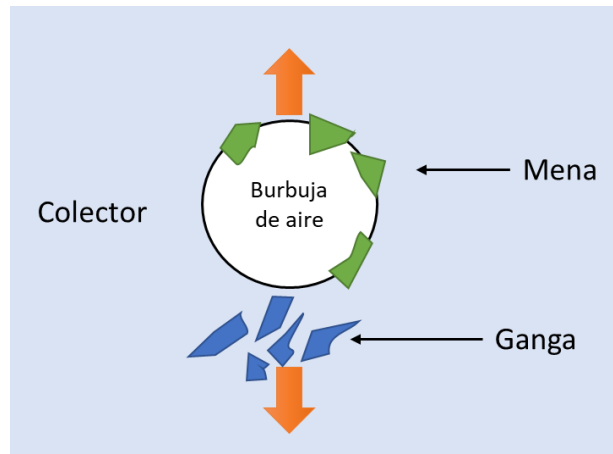


Figura 1. Principio de la separación por flotación.⁸

Dependiendo de la forma en la que se generan las burbujas en la flotación iónica estas son clasificadas en tres tipos: flotación dispersa, flotación por aire disuelto y electro flotación.

La primera se caracteriza por generar las burbujas con un agitador que se encuentra sumergido dentro de la celda de flotación. La segunda es flotación por aire disuelto y se lleva a cabo mediante la introducción de agua con aire disuelto a alta presión que libera burbujas al bajar su presión a la presión atmosférica cuando entra en la celda de flotación. La última es la electro flotación donde las burbujas son generadas mediante dos electrodos.^{10,11}

Flotación por adsorbentes.

La flotación por adsorbentes involucra la participación de agentes adsorbentes de origen inorgánico como las zeolitas, bentonita y piritita, que permiten una mayor eficiencia en la extracción de metales pesados como el Cu^{2+} y Cr^{6+} , a esta técnica

se le conoce como flotación por partículas adsorbentes (FPA).¹² De igual manera, existe la flotación por bioadsorción en donde los agentes adsorbentes pueden ser de origen biológico, los cuales derivan de microorganismos, bacterias, hongos, algas marinas o plantas.¹³

Extracción del metal.

Posteriormente a la flotación, la obtención del metal a partir de la mena se lleva a cabo mediante tres etapas consecutivas:

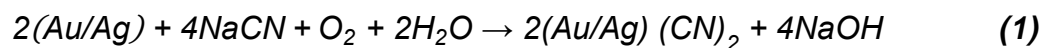
- 1) Lixiviación.
- 2) Purificación y concentración.
- 3) Reducción del metal.

1) Lixiviación

La lixiviación consiste en la disolución selectiva de los metales de interés en una fase acuosa, por medio de reacciones óxido-reducción. En esta etapa se extrae el metal que se encuentra en minerales oxidados como la plata y el oro.

Los reactivos químicos utilizados deben cumplir con características apropiadas siendo económicos, fácilmente recuperables y selectivos. Generalmente estos agentes lixiviantes son ácidos y agentes oxidantes.¹⁴

El cianuro de sodio es uno de los agentes químicos más usados para la extracción de la plata y el oro, debido a su bajo costo y su gran efectividad al disolver estos dos metales, además de que es muy selectivo ante la presencia de otros metales. Comúnmente en la lixiviación con cianuro se utiliza oxígeno como agente oxidante el cual se obtiene del aire y se disuelve en la disolución de cianuro¹⁵ (**Ecuación 1**).



En caso de tener minerales sulfurados como el sulfuro de cobre (II) o sulfuro de zinc se realiza antes de la lixiviación un proceso de tostación en el cual se oxidan los sulfuros con aire a altas temperaturas, alrededor de 700 °C y 900 °C, produciendo óxidos y sulfatos de estos metales que tienen la característica de ser rápidamente lixiviables.

2) Purificación y concentración.

La segunda etapa de la hidrometalurgia es la purificación y concentración, en donde se eliminan las impurezas de la disolución cargada con el metal o los metales deseados que se obtienen de la lixiviación. Este proceso se lleva a cabo mediante distintas técnicas de separación, de las cuales se mencionan las más utilizadas, que son: la extracción líquido-líquido por solventes y extracción con membranas líquidas.

Extracción líquido-líquido por solventes.

En este proceso se pone en contacto con una fase de solventes orgánicos inmisible con una solución acuosa que contiene iones disueltos del metal que se desea extraer (licor de lixiviación), extrayéndose los iones metálicos desde la fase acuosa hacia la fase orgánica. En su mayoría se utiliza agentes quelantes para la extracción de los iones metálicos, por ejemplo los ligandos del tipo benzoiltioureas que forman complejos con Cu^{2+} y Ag^+ , los cuales son solubles en solventes orgánicos e insolubles en agua.^{16,17}

En las extracciones de metales mediante solventes se utilizan distintos diluyentes junto a los agentes extractantes, la función de estos diluyentes es reducir la viscosidad de la fase orgánica y ajustar la concentración del agente extractante conforme a la concentración del metal a extraer¹⁸. Un ejemplo de extractante utilizado para la extracción de cobre (II) es la 5-dodecilsalicilaldoxima, el cual se puede mezclar con distintos diluyentes como tolueno, hexano y ciclohexano¹⁹ (**Figura 2**).

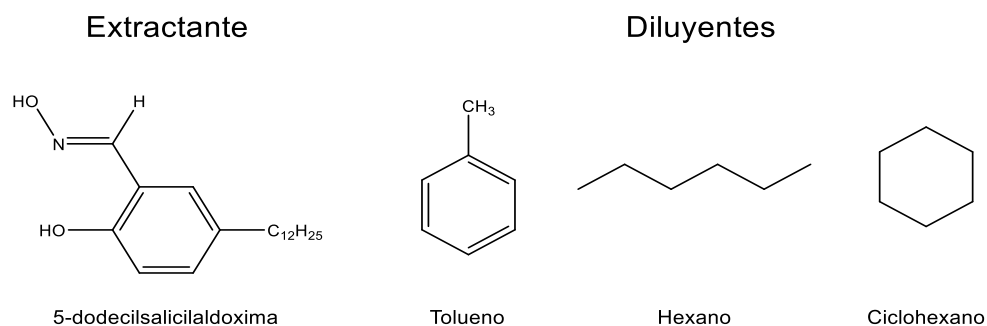


Figura 2. Extractante (5-dodecilsalicilaldoxima) y diluyentes (tolueno, hexano y ciclohexano) utilizados para la extracción de cobre (II) mediante el uso de solventes.

Los solventes tienen características desfavorables que limitan su uso, por ejemplo: su baja selectividad, generan gastos económicos debido a que se pierden grandes cantidades de solventes al separarlos de las fases acuosas y su volatilidad causa que se transfieran a la atmosfera, contaminando el medioambiente.²⁰

Extracción con membranas líquidas.

La extracción con membranas líquidas presenta una importante ventaja ante la extracción líquido-líquido por solventes, debido a que las membranas son capaces de trabajar con soluciones de metales a bajas concentraciones, mientras que la extracción líquido-líquido por solventes requiere el aumento de la cantidad de los reactivos a medida que la concentración de los metales disminuye en el proceso. Para poder trabajar con bajas concentraciones de los metales, la extracción por solventes necesita áreas de trabajo más extensas, lo que vuelve incosteable esta técnica a estas condiciones.²¹

Las membranas líquidas se dividen en dos tipos: las membranas soportadas y las membranas emulsionadas.

Las membranas soportadas están formadas por un líquido orgánico, como por ejemplo una mezcla de queroseno con D2EHPA²¹, aplicado sobre una matriz (un soporte) con estructura porosa como por ejemplo un polímero, de manera que se forma una membrana en los poros de este soporte. Esta membrana es puesta entre dos fases acuosas y, actuando como una membrana semipermeable, transporta la especie a recuperar de la fase de alimentación a la fase receptora.²²

Las membranas emulsionadas consisten en un conjunto de microesferas con diámetro de unas cuantas micras, las cuales son mezcladas con el medio que contiene el metal que se desea extraer. Se componen típicamente de transportadores, surfactantes, diluyentes y soluciones de alimentación.

El empleo de estas membranas requiere la formulación de la emulsión, su dispersión en la fase donadora para llevarse a cabo la transferencia de masa y el

rompimiento de la emulsión que da como resultado una fase orgánica y una fase acuosa en donde se obtiene el metal separado.²³

Dentro de los parámetros que determinan la eficiencia de las membranas emulsionadas se encuentran la proporción de agua y aceite que determina la estabilidad de la emulsión, la velocidad de agitación y el pH.²⁴

3) Reducción.

La reducción es la tercera etapa de la hidrometalurgia, en ella se realizan distintas operaciones para reducir los iones metálicos que se encuentran en la disolución concentrada obtenida en la etapa anterior, esto se realiza para la obtención del metal en estado sólido. Entre las técnicas más comunes se encuentran la cementación y la electrodeposición.

Cementación.

La cementación es un proceso de óxido-reducción para la obtención de un metal, el cual se consigue mediante su precipitación en solución acuosa, debido a la degradación de otro metal. Generalmente el precipitado se obtiene sobre la superficie del metal que se degrada. Este proceso tiene la desventaja de que el producto suele ser impuro, aunque es un proceso de bajo costo de producción.²⁵

Entre los donadores más comúnmente utilizados se encuentra el hierro, el aluminio y el zinc. Un ejemplo sería la reducción de iones de cobre (Cu^{2+}) en una disolución de sulfato de cobre, al ponerse en contacto con chatarra de hierro (Fe^0) se desprenden iones de hierro (Fe^{2+}) y se obtiene cobre sólido (Cu^0) en la superficie del hierro, el cual se desprende en forma de escamas (**Ecuación 2**):



Electrodeposición.

La electrodeposición consiste esencialmente en la aplicación de una diferencia de potencial entre dos electrodos sumergidos en la disolución que contiene los iones del metal que se desea reducir. Uno de estos electrodos es el cátodo en donde se lleva a cabo la reacción de reducción y se deposita el metal que se desea obtener

sobre la superficie de este electrodo.^{26,9} El otro electrodo es el ánodo el cual es esencialmente inerte para evitar que se disuelva.

Un ejemplo de esta técnica es la electrodeposición utilizada para la recuperación de zinc disuelto en una disolución de ácido sulfúrico, utilizando un ánodo de plomo y un cátodo de aluminio sobre el cual se deposita el zinc.²⁷

1.2.2.- Pirometalurgia.

La pirometalurgia es un conjunto de procesos que principalmente se llevan a cabo por vía seca y a altas temperaturas para la extracción de metales a partir de los minerales.

Los minerales extraídos de las minas pasan por un proceso de preparación del mineral, para que posteriormente se lleve a cabo la extracción de los metales mediante distintas técnicas. Algunas de estas técnicas se presentan a continuación y no necesariamente se deben llevar a cabo todas para la obtención de los metales.

Calcinación.

La calcinación es el proceso por el cual se somete a altas temperaturas los minerales para su descomposición térmica. Estos materiales suelen ser sulfuros o carbonatos que son tratados para obtener sus óxidos correspondientes, eliminando dióxido de carbono principalmente, vapor de agua y otros gases. Algunos de los minerales que se procesan con esta técnica son la caliza y la magnesita.²⁸

Tostación.

El objetivo del proceso de tostación es pasar de un material de sulfuro metálico a óxido, óxido de sulfato o cloruro sin su descomposición y sin tener que llegar a la temperatura de fusión. La tostación se lleva a cabo en minerales sulfurosos en presencia de oxígeno, este proceso se lleva a cabo por ejemplo en el tratamiento de sulfuros de zinc en el cual se generan óxidos de este metal.^{14,29}

Fusión.

La fusión es un proceso usualmente utilizado para la obtención de cobre a partir de los minerales, este proceso involucra la fundición de los concentrados de cobre, generando dos fases en estado líquido. La fase principal es la mata, la cual tiene una alta concentración de sulfuros y la mayor cantidad del cobre. La otra fase contiene altas concentraciones de hierro y otros elementos, esta fase se denomina escoria y puede ser desechada.^{30,31}

Posteriormente la mata es sometida a un proceso denominado conversión, en el cual se lleva a cabo su oxidación para la obtención de cobre blíster (cobre con una pureza de entre 98.5% y 99.0%)³².

2.- ANTECEDENTES

2.1.- líquidos iónicos.

Los líquidos iónicos (IL, por sus siglas en inglés) son fluidos exclusivamente conformados por iones, por lo cual son considerados como sales con un punto de fusión que se mantiene por debajo de los 100 °C a nivel del mar.³³ Sus iones son asimétricos y voluminosos, lo que les permite mantenerse líquidos, debido a que las fuerzas atractivas entre el anión y el catión son más débiles que en las sales iónicas convencionales.³⁴ Los cationes son orgánicos y tienen normalmente en su estructura átomos de nitrógeno, fósforo o azufre; siendo los más usuales los de N-alquilpiridinio, N,N'-dialquilimidazolio, tetraalquilamonio y tetraalquilfosfonio. Los aniones pueden ser compuestos orgánicos con nitrógeno, fósforo, boro o azufre en su estructura, o compuestos inorgánicos como cloruro, nitrato y tetrafluoroborato (**Figura 3**)^{35,36}.

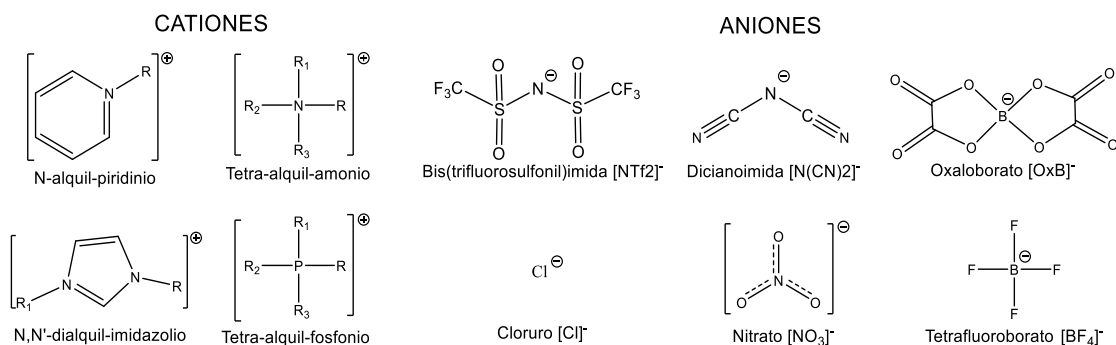


Figura 3. Algunos cationes y aniones que usualmente se utilizan en los líquidos iónicos.

Debido a que existe una gran variedad de combinaciones entre los distintos iones, la cantidad de líquidos iónicos que se pueden sintetizar es enorme. Como sus propiedades físicas y químicas son moduladas por el tipo de catión y anión que los conforman, tienen un gran número de aplicaciones, llegando inclusive a ser sintetizados de acuerdo con las necesidades del proceso al que se vayan a aplicar.

2.1.2.- Desarrollo histórico.

La primera referencia bibliográfica de un líquido iónico data de 1914, el cual fue el nitrato de etilamonio con un punto de fusión de 12 °C y fue sintetizado por Paul

Walden³⁷, dando origen a la primera generación de líquidos iónicos. Posteriormente Hurley y Weirse en 1948 obtuvieron líquidos iónicos formados por iones cloro aluminatos, utilizados en la electrólisis de aluminio.

Uno de los más importantes descubrimientos fue realizado por el mayor Lowell A. King en una investigación del ejército estadounidense sobre un proyecto de baterías en el cual se buscaban sustitutos de las mezclas de sales fundidas de LiCl/KCl con un punto de fusión de 355 °C que es relativamente bajo tratándose de sales inorgánicas. Sin embargo, los materiales de estas baterías presentaban daños al estar en contacto con estas sales, que resultaban muy corrosivas a esta temperatura, por esta razón se utilizaron los líquidos iónicos con iones cloro aluminatos para sustituir estas sales.

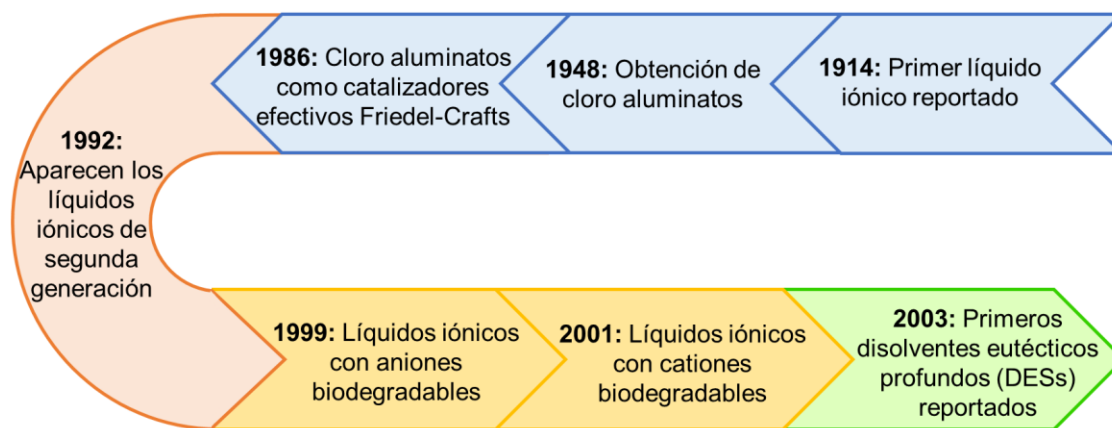
En los años 80 aparecieron las primeras publicaciones en donde se empleaban los cloro aluminatos como catalizadores efectivos Friedel-Crafts³⁸ y por estos mismos años fueron utilizados como disolventes polares en la formación de complejos de metales de transición. Lamentablemente estos líquidos iónicos de primera generación no eran estables, debido a que eran muy sensibles al agua y al aire.

No fue hasta los años 90 que Wilkes y Zawoetko desarrollaron los primeros líquidos iónicos de segunda generación, estables en presencia del agua y del aire. Estos estaban basados en el catión dialquilimidazolio, siendo más específico el 1-etil-3-metilimidazolio. Los aniones utilizados fueron tetrafluoroborato, hexafluorofosfato, nitrato, sulfato y acetato, los cuales resultaron ser más estables a la hidrólisis a temperatura ambiente³⁹. Posteriormente, Joan Fuller dedicó varios años a ampliar el catálogo de los líquidos iónicos estables en agua utilizando los cationes monoalquilimidazolios, dialquilimidazolios y trialquilimidazolios, combinándolos con los aniones estables en agua ya utilizados hasta entonces e incluyendo los aniones del tipo bromuros, cianuros, bisulfuros, yoduros, sulfonatos, tosilatos, tartratos, entre otros.

Los líquidos iónicos han sido considerados disolventes verdes, debido a que presentan una muy baja presión de vapor y no son inflamables, llegando a ser vistos como prometedores sustitutos de los disolventes orgánicos volátiles por sus

ventajas ambientales. Sin embargo, en la actualidad se han puesto en duda su relación con el medioambiente y su viabilidad económica debido a sus altos costos, lo cual ha dado origen a una tercera generación de líquidos iónicos que busca solucionar estos problemas, utilizando para su formación iones biodegradables y de fácil disponibilidad como son: aminoácidos, bases naturales como la colina y ácidos carboxílicos naturales.⁴⁰

Muy cerca de la fecha en la que se originó la tercera generación de líquidos iónicos ha surgido una clase de disolventes iónicos denominados disolventes eutécticos profundos (DESs, por sus siglas en inglés) que fueron presentados por primera vez en el año 2003 por Abbott et al.⁴¹ como mezclas de cloruro de colina y distintas amidas. Estos nuevos disolventes son familia de los líquidos iónicos y tienen las cualidades de ser menos costosos y más biodegradables que los líquidos iónicos de segunda generación, por lo que, al igual que los líquidos iónicos de tercera generación, son una alternativa para la obtención de disolventes verdes viables económicamente y amigables con el medioambiente.^{40,42}



Clasificación	
Líquidos Iónicos de primera generación (Sensibles en presencia de agua y aire)	Líquidos Iónicos de tercera generación (Iones biodegradables y accesibles)
Líquidos Iónicos de segunda generación (Estables en presencia de agua y aire)	Disolventes eutécticos profundos (Biodegradables y de bajo costo)

Figura 4. Breve cronología del desarrollo de los líquidos iónicos y surgimiento de los disolventes eutécticos profundos.

2.1.3.- Tipos de líquidos iónicos.

Existen dos tipos de líquidos iónicos, los líquidos iónicos apróticos (AILs, por sus siglas en inglés) y los líquidos iónicos próticos (PILs, por sus siglas en inglés). Los primeros son los más estudiados hasta la fecha y son conocidos como los líquidos iónicos convencionales. Sus cationes comúnmente son anillos que en su estructura contienen nitrógeno o fósforo, como por ejemplo imidazolio, piridinio, fosfonio y amonio. Sus aniones son compuestos inorgánicos u orgánicos, como por ejemplo halógenos, sulfatos, fosfatos, nitratos y hexafluoroboratos (**Figura 5**).

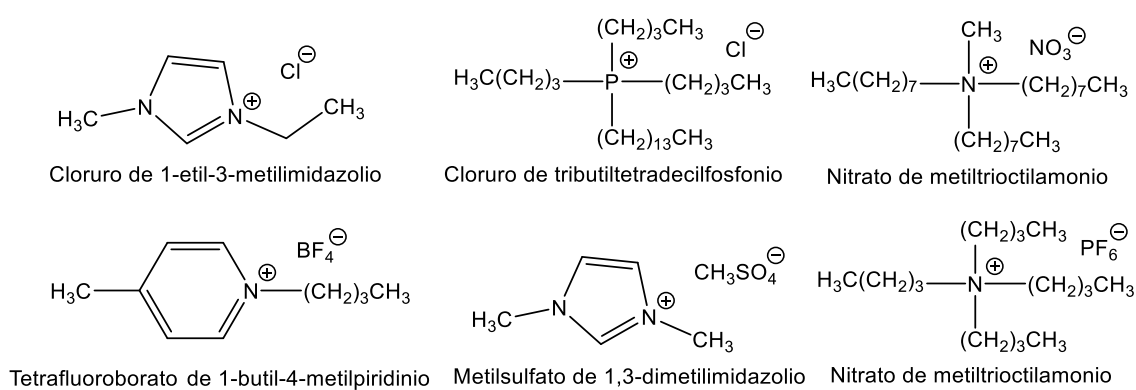


Figura 5. Algunos líquidos iónicos apróticos.

Los líquidos iónicos próticos se forman debido a la transferencia de un protón desde un ácido de Brønsted a una base del mismo tipo, siendo su síntesis más simple y menos costosa que los AILs (**Figura 6**). Además, su toxicidad es más aceptable y su biodegradabilidad es mejor. Además, tienen la capacidad de promover puentes de hidrógeno⁴³. Algunos ejemplos de estos líquidos iónicos son el oleato de trioctilamonio⁴⁴, octanoato de trihexilamonio⁴⁵, bisulfato de etilamonio⁴⁶ y lactado de 1-etilimidazolio⁴⁷ (**Figura 7**).

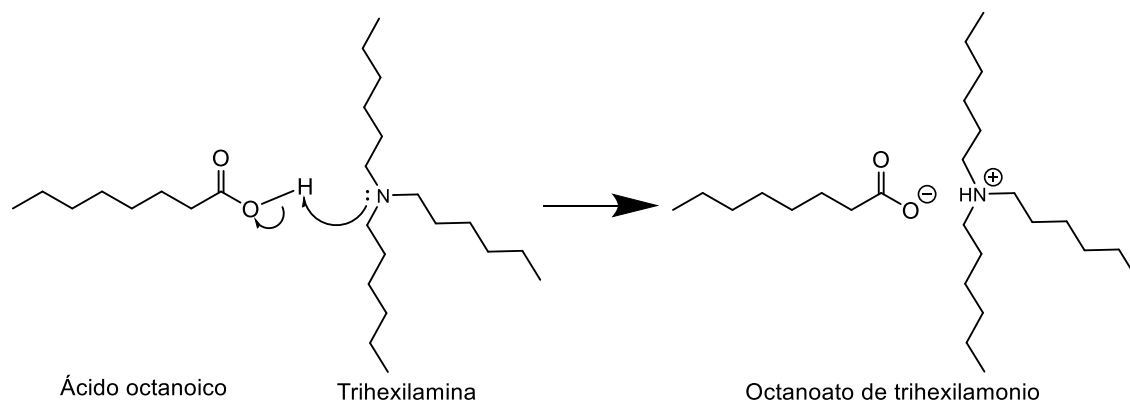


Figura 6. Síntesis de un líquido iónico prótico (octanoato de trihexilamonio), transferencia de un protón desde un ácido de Brønsted a una base de Brønsted.

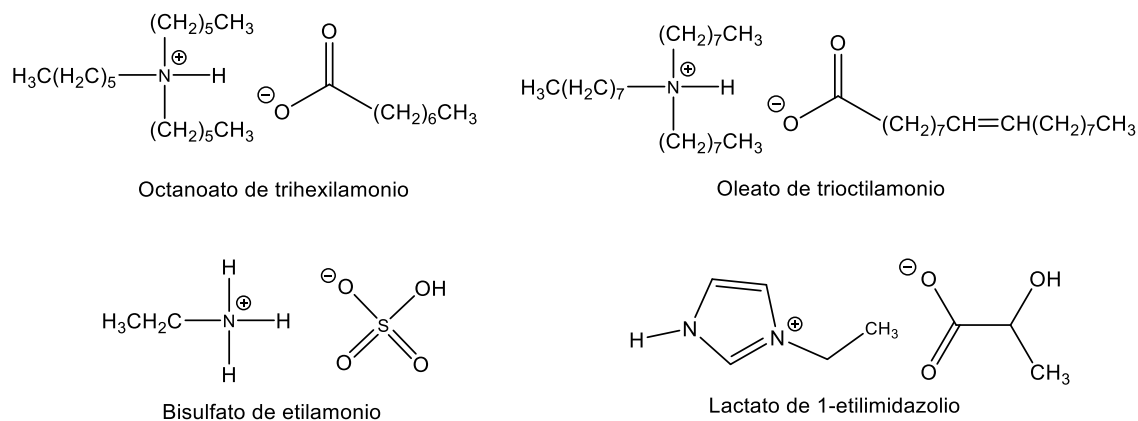


Figura 7. Algunos líquidos iónicos próticos.

2.1.4.- Síntesis de líquidos iónicos.

El método más común para la síntesis de líquidos iónicos es la cuaternización de una amina o una fosfina, la cual se puede realizar por una reacción de alquilación directa utilizando un halogenuro de alquilo (Cl^- , Br^- , I^-). Una ventaja es que los haluros de alquilo tienen un amplio rango de variedad y bajos precios comerciales.

Otra forma que se utiliza para sintetizar líquidos iónicos es la neutralización de una base de Brønsted. Este método se lleva a cabo en una sola etapa y es uno de los métodos más simples. Esta ruta de síntesis se utiliza para la síntesis de los líquidos iónicos próticos.⁴⁸ (**Figura 8**).

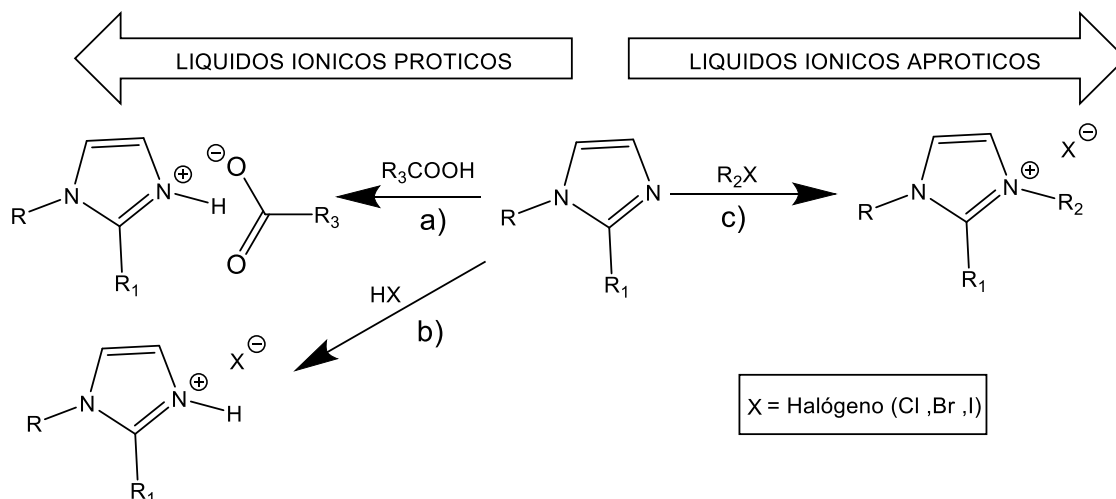


Figura 8. Distintas rutas de síntesis de líquidos iónicos de una etapa: a) y b) son las rutas de síntesis por neutralización de una base de Brönsted, mientras que c) es por una reacción de alquilación directa.

Con los otros métodos de síntesis se obtienen líquidos iónicos apróticos y se dividen en dos etapas. La primera es la formación del catión que conformará al líquido iónico mediante la alquilación o la neutralización de una base de Brönsted. También se puede obtener este catión comprándolo a proveedores comerciales, lo cual puede ser conveniente en cuestión de costos.

La segunda etapa es la reacción de intercambio iónico para obtener el líquido iónico que se desea. Esto se puede lograr de dos maneras: la primera es una reacción de metátesis aniónica y la segunda es utilizando un ácido de Lewis. La reacción de metátesis aniónica permite el intercambio de aniones por una sal metálica o un ácido de Brönsted, mientras que la reacción con ácido de Lewis genera varias especies en equilibrio, las cuales son generadas dependiendo de las proporciones de los reactivos de partida (**Figura 9**).

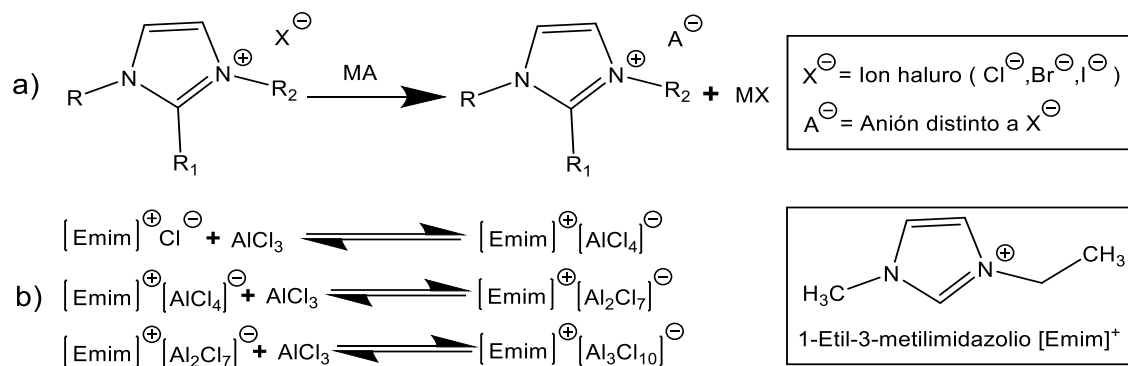


Figura 9. Segunda etapa de síntesis de líquidos iónicos: a) Reacción de metátesis aniónica con una sal metálica, b) Reacción con ácido de Lewis y sus respectivos equilibrios.

2.1.5.- Propiedades de los líquidos iónicos.

Las propiedades de los líquidos son bastante variadas, debido a que estas dependen de los iones que los conforman. Debido a esto, las propiedades que se mencionan a continuación son descritas de forma general para estas sustancias.

Punto de fusión:

Como ya se mencionó, una de las principales características de los líquidos iónicos es su punto de fusión, que se encuentra por debajo de los 100°C, el cual se considerara bajo en contraste con las sales inorgánicas convencionales⁴⁹. Este bajo punto de fusión se puede explicar gracias a la eficaz distribución de carga entre sus iones, su tamaño y la poca simetría de sus iones que impiden una eficaz compactación de la red cristalina, disminuyendo las fuerzas de atracción entre el catión y anión⁵⁰. A medida que el catión es más grande y asimétrico se disminuye el punto de fusión, al igual que cuando se incrementa el tamaño del anión.

Estabilidad térmica:

La estabilidad térmica de los líquidos iónicos es una de las propiedades que los distingue, ya que sus temperaturas de descomposición son bastante altas. Se ha determinado que su estabilidad térmica puede ser superior a los 400°C bajo análisis termogravimétrico (TGA, por sus siglas en inglés), como por ejemplo el [emim] [NTf₂] alrededor de 447 °C⁵¹ y el [emim] [BF₄] se descompone hasta los 455°C⁵².

Presión de vapor:

Los líquidos iónicos presentan presiones de vapor muy bajas, permitiendo que estos compuestos sean muy fáciles de manejar al no evaporarse. Debido a esta característica son considerados como atractivos sustitutos de los tradicionales disolventes orgánicos volátiles y permite utilizar la destilación en los distintos procesos que se utilicen para recuperar productos o sustratos disueltos en ellos, como en la extracción líquido-líquido.⁵³

Densidad:

Por lo general la densidad de los líquidos iónicos es mayor a la del agua, variando desde 1.0 g/cm^3 a 1.6 g/cm^3 . En general la densidad de los líquidos iónicos disminuye con el incremento de la longitud de la cadena alquílica de los cationes que los conforman.

Viscosidad:

La viscosidad de los líquidos iónicos se encuentra entre los 10 cP y 500 cP a temperatura ambiente, siendo bastante más viscosos que los disolventes convencionales. Esta propiedad de los líquidos iónicos está determinada por la capacidad de formar puentes de hidrógeno y la resistencia de las interacciones de Van der Waals. Al contrario de la densidad, la viscosidad aumenta con cadenas alquílicas más largas en el catión. Con respecto al anión, este tiene un efecto muy pronunciado sobre esta propiedad si estos tienen la capacidad de formar puentes de hidrógeno.⁵⁴

Solubilidad:

La solubilidad de los líquidos iónicos en agua depende principalmente del tamaño del catión y el anión que conforman el líquido iónico. Mediante el estudio de distintos líquidos iónicos 1-alkil-3-metilimidazolio se observó que al aumentar la longitud de la cadena alquílica la solubilidad en agua disminuye, al igual que si se utiliza un anión más voluminoso.⁵⁵ Por ejemplo, el 1-butil-3-metilimidazolio con el anión $[\text{NO}_3]^-$ es completamente soluble en agua, pero si este anión es cambiado por el $[\text{PF}_6]^-$ el líquido iónico resultante es insoluble.⁵⁶

2.1.6.- Aplicaciones de los líquidos iónicos.

La combinación entre distintos aniones y cationes para la síntesis de líquidos iónicos es muy grande (de hasta 10^{18} , considerando combinaciones ternarias entre los iones). Además, como las propiedades de los líquidos iónicos dependen de los iones que los conforman, las aplicaciones de estas sustancias abarcan gran cantidad de áreas, llegando incluso a poder ser diseñados para aplicaciones específicas.⁵⁷

Generalmente los líquidos iónicos son excelentes solventes para compuestos orgánicos, inorgánicos y poliméricos por lo cual son muy prometedores para cumplir con esta función. Además, son más seguros debido a que no son inflamables y actúan de manera amigable con el medio ambiente, debido a que no son volátiles a diferencia de los disolventes orgánicos volátiles que son muy utilizados en la actualidad.⁵⁸

Son utilizados como catalizadores en síntesis inorgánica, orgánica⁵⁹, biocatálisis y polimerizaciones⁵³. Funcionan como recubrimientos protectores contra la corrosión en aleaciones de magnesio y pueden ser utilizados como lubricantes, evitando la corrosión en cobre⁶⁰. Reducen las fricciones y el desgaste como lubricantes en contactos acero-zafiro⁶¹.

Han sido utilizados en la absorción de gases como el CO_2 ⁶² y pueden ser utilizados como aditivos plastificantes en procesos de fabricación del PVC⁶³.

3.- MARCO TEORICO

3.1.- Extracción de metales.

Gracias a que en los años 90s se lograron obtener líquidos iónicos estables en agua, es posible utilizar estos nuevos líquidos iónicos para procesos de extracción líquido-líquido, como la extracción de iones metálicos disueltos en fases acuosas.^{64,65}

Existen dos enfoques diferentes sobre la utilización de los líquidos iónicos para la extracción de metales. El primero involucra al líquido iónico solamente como medio de dilución para los iones metálicos, mientras que en el segundo lo involucra como medio y como extractante.

3.1.1.- Líquidos iónicos como medio de dilución.

Este método involucra líquidos iónicos que solamente actúan como medio para la dilución de los iones metálicos y es necesario utilizar como agentes extractantes a compuestos coordinadores orgánicos que actúa como ligando para facilitar la distribución de los iones metálicos entre la fase del líquido iónico y la fase acuosa. Estos extractantes generalmente se disuelven en la fase del líquido iónico antes de la extracción, aunque también pueden adicionarse disolviéndolos en la fase acuosa.

La necesidad de utilizar agentes extractantes se debe a que los metales altamente hidratados tienden a mantenerse más en la fase acuosa que en la fase de estos líquidos iónicos. Algunos de esos compuestos coordinantes son los éteres corona⁶⁶, ditizona⁶⁷, diglicolamida⁶⁸ (**Figura 10**).

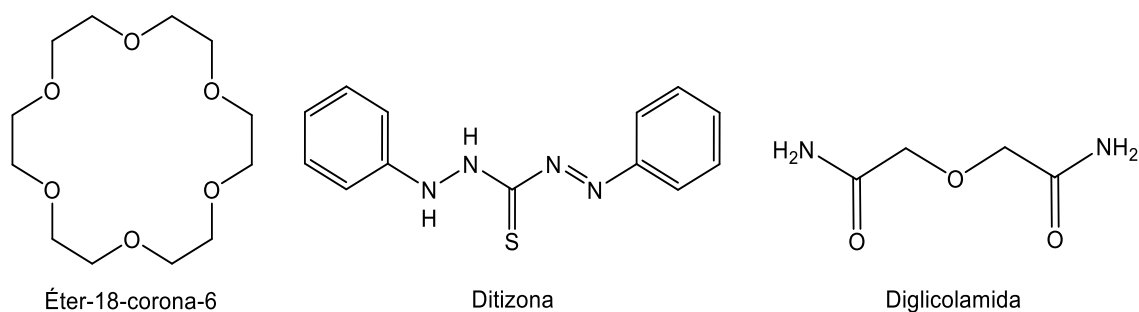


Figura 10. Algunos agentes extractantes utilizados para la extracción de metales con líquidos iónicos.

Sin embargo, este modo presenta un problema por la dificultad de encontrar agentes extractantes que permanezcan exclusivamente en la fase del líquido iónico en todas las partes del proceso y que funcionen adecuadamente como ligantes entre los distintos metales y los líquidos iónicos.

3.1.2.- Líquidos iónicos como medio de dilución y extractante.

Este enfoque consiste en utilizar líquidos iónicos que funcionan como medio de dilución y a la vez como reactivo capaz de acomplejar el metal, logrando llevar a cabo la extracción de los iones metálicos sin la necesidad de agentes extractores como los mencionados en el método anterior.

Los líquidos iónicos de tarea específica (TSILs, por su sigla en inglés), son un claro ejemplo de líquidos iónicos utilizados bajo este enfoque. Estos compuestos son líquidos iónicos que incorporan en su catión o en su anión subestructuras funcionales de acomplejación, dotando a los TSILs tanto de propiedades de los líquidos iónicos (como su baja presión de vapor y estabilidad térmica) como de propiedades de los compuestos de extracción clásicos.

La primera investigación realizada de los TSILs se realizó para la extracción de fases acuosas de mercurio (II) y cadmio (II), utilizando un líquido iónico con catión a base de imidazolio con cadenas laterales derivadas de tioéter, urea y tiourea.⁶⁹

Los líquidos iónicos próticos (PILs) funcionan de la misma manera que los TSILs, sin embargo, tienen la ventaja de ser menos costosos y más fáciles de sintetizar, porque sus iones no están tan funcionalizados como en los TSILs. En cambio, los PILs tienen como aniones a iones carboxilatos, los cuales tienen la capacidad de unirse fuertemente a los iones metálicos.⁷⁰ En la figura 11 se muestra un ejemplo de una posible coordinación entre los iones de un PIL con un ión metálico.

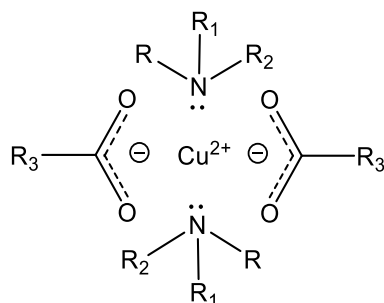


Figura 11. Ejemplo de una posible coordinación entre los iones de un líquido iónico prótico con un ión metálico.

3.1.3.- Mecanismos de extracción.

El mecanismo de extracción es la forma en la cual los iones metálicos que se encuentran disueltos en la fase acuosa interactúan con el agente extractante o el líquido iónico, originando la formación de un complejo de coordinación que es soluble en la fase del líquido iónico, permitiendo la transferencia de estos iones metálicos desde la fase acuosa a la fase del líquido iónico.^{71,72}

Existen dos principales mecanismos de extracción posibles en las extracciones de iones metálicos utilizando líquidos iónicos, los cuales son: el intercambio iónico y la extracción neutral. Estos mecanismos siguen el principio de electroneutralidad debido a que la carga total, tanto de la fase acuosa como del líquido iónico, no pueden cambiar.

Generalmente un sistema no presenta un único mecanismo de extracción, de forma que ocurren distintos mecanismos de extracción simultáneamente en el mismo sistema.⁷³

Intercambio iónico.

En este mecanismo ocurre la transferencia de un ion de la fase acuosa a la fase del líquido iónico y a la vez un ion de la misma carga que compone al líquido iónico es transferido a la fase acuosa, respetando el principio de electroneutralidad.

Dependiendo de la especie a extraer, el mecanismo puede ser mediante intercambio catiónico o intercambio aniónico. En la extracción de metales ocurre un intercambio catiónico, en el cual el ion transferido a la fase acuosa es el catión

componente del líquido iónico. Mientras que, si se extrae un ion cargado negativamente de la fase acuosa, el ion transferido a la fase acuosa será el anión que compone el líquido iónico, siendo un intercambio aniónico (**Figura 12**).⁷¹

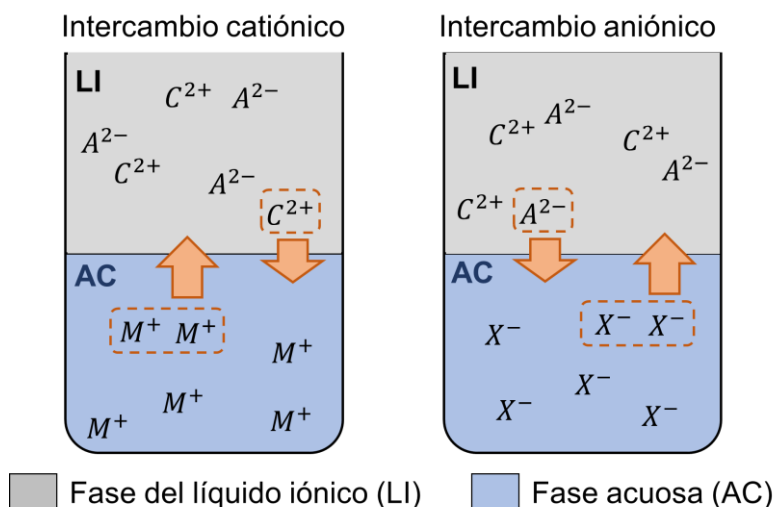


Figura 12. Mecanismos de extracción por intercambio iónico: intercambio catiónico e Intercambio aniónico. En donde C^{2+} y A^{2-} representan el catión y el anión que componen al líquido iónico, M^+ representa el catión que se extrae desde la fase acuosa a la fase del líquido iónico y X^- un anión que se extrae desde la fase acuosa a la fase del líquido iónico.

Este mecanismo involucra la degradación del líquido iónico y la contaminación de la fase acuosa, el cual es un fenómeno que no es deseable en los procesos de extracción, debido a que, no solo causa la contaminación de la fase acuosa, sino que también representa un fuerte gasto económico por la pérdida del líquido iónico.

Mecanismo de extracción neutral.

La extracción neutral puede ocurrir de dos maneras con los líquidos iónicos convencionales que necesitan la participación de un agente extractante para extraer iones metálicos. La primera es mediante la formación de un complejo metálico neutro que se transfiere a la fase del líquido iónico, mientras que la segunda forma ocurre mediante la formación de un complejo cargado positivamente que se transfiere a la fase del líquido iónico junto a un anión descoordinado que tenga preferencia por la fase del líquido iónico (**Figura 13**).⁷³

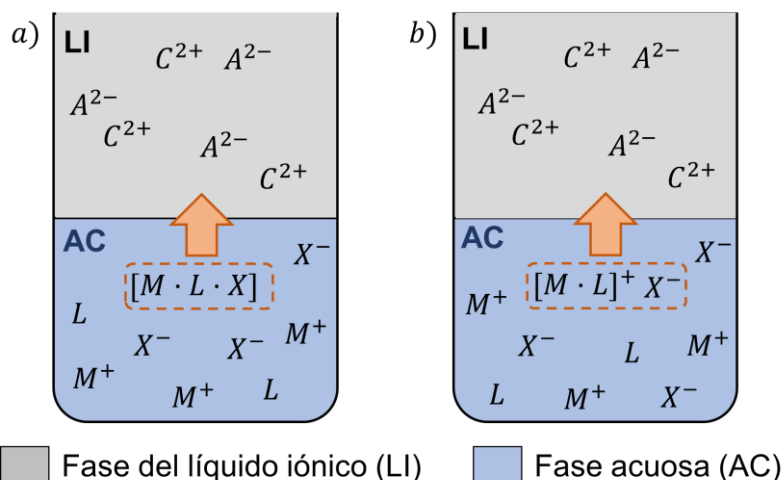


Figura 13. Mecanismos de extracción neutral: a) mediante la formación de un complejo metálico neutro y b) mediante la formación de un complejo metálico cargado. En donde C^{2+} y A^{2-} representan el catión y el anión que componen al líquido iónico, L representa el agente extractante que se encuentra disuelto en la fase acuosa, M^+ y X^- son el catión y anión que se extraen desde la fase acuosa a la fase del líquido iónico.

El mecanismo de extracción es influenciado por la estructura de los iones que componen al líquido iónico, estos iones son más hidrofóbicos mientras más largas son sus cadenas alquílicas lo cual causa que la proporción del mecanismo de intercambio iónico sea menor, incrementando la formación de un complejo neutro y aumentando la proporción de extracción por extracción neutral. Sin embargo, utilizar líquidos iónicos con cationes con cadenas alquílicas más largas representa algunas desventajas como: mayor toxicidad, mayor viscosidad y menor eficiencia de extracción.^{73,74,75}

Mecanismos de extracción con líquidos iónicos próticos.

Los líquidos iónicos próticos tienen la capacidad de actuar como medio de dilución y a la vez como agente extractante para la extracción de metales, esto se debe a que se conforman de iones carboxilatos, los cuales pueden coordinarse fuertemente con los iones metálicos.

La extracción de los iones metálicos de fases acuosas, mediante el uso de líquidos iónicos próticos, puede llevarse por los mismos mecanismos de extracción que los

líquidos iónicos que solo funcionan como medio de dilución (intercambio iónico y extracción neutral) (**Figura 14**).⁷⁶

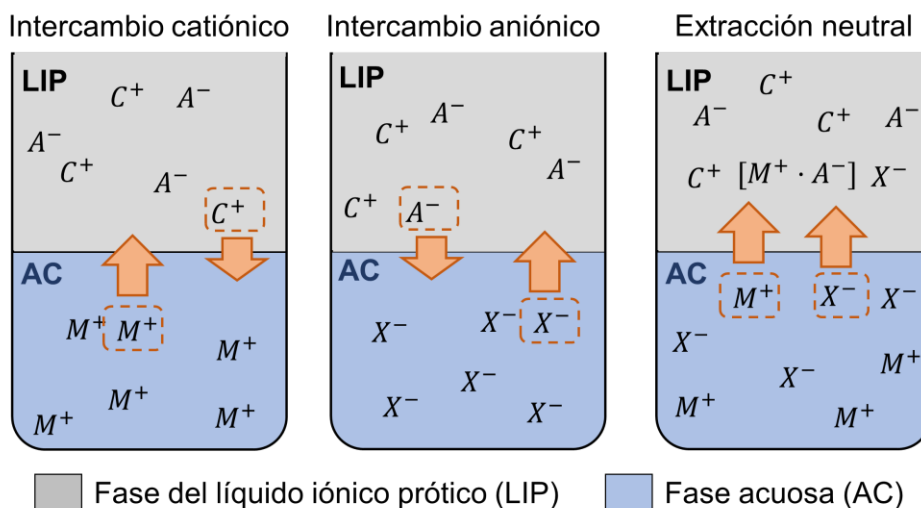
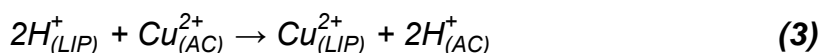


Figura 14. Mecanismos de extracción con un líquido iónico prótico: intercambio catiónico, Intercambio aniónico y extracción neutral. En donde C^+ y A^- representan el catión y el anión que componen al líquido iónico prótico, M^+ y X^- representan un catión y un anión que se extrae desde la fase acuosa a la fase del líquido iónico.

Debido a la presencia de protones en la fase del líquido iónico, en las extracciones de metales puede llevarse a cabo un mecanismo de extracción de intercambio iónico, en el cual, en vez de transferirse cationes que conforman el líquido iónico a la fase acuosa, se transfieren los protones que lo conforman (**Ecuación 3**).⁷⁷



En la ecuación tres se puede observar una representación de un mecanismo de intercambio iónico, en la cual dos protones que componen el líquido iónico pasan de la fase del líquido iónico prótico (LIP) a la fase acuosa (AC), mientras que un ion cobre (II) es transferido desde la fase acuosa a la fase del líquido iónico prótico.

Extracción con co-extractante.

En un sistema de extracción, además del agente extractante se puede adicionar un co-extractante, el cual puede influir en la extracción de manera positiva obteniendo sistemas más eficientes. El co-extractante a diferencia del agente de extracción no

se coordina con el metal y es transferido de una fase a otra de manera simultánea al ión metálico.

La adición de un co-extractante puede servir para reducir la descomposición del líquido iónico en sistemas que presentan intercambio iónico, esto se realiza disolviendo en el líquido iónico el co-extractante antes de la extracción.

Para sistemas que presentan descomposición por intercambio catiónico el co-extractante debe estar formado por un catión hidrofílico y un anión hidrofóbico, mientras que en sistemas que presentan descomposición por intercambio aniónico el co-extractante debe estar formado por un catión hidrofóbico y un anión hidrofílico, de manera que al realizarse la extracción el ión hidrofílico del co-extractante (considerado como el ión de sacrificio) se transfiera a la fase acuosa en vez de alguno de los iones que componen el líquido iónico (**Figura 15**).⁷⁵

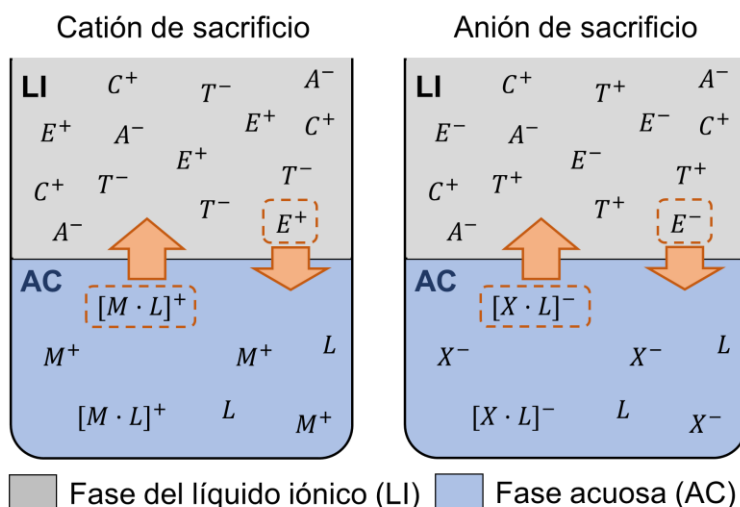


Figura 15. Mecanismos de extracción con co-extractante: intercambio iónico con ión de sacrificio, adicionando un co-extractante en la fase del líquido iónico, el cual se compone por los iones E (hidrofílico) y T (hidrofóbico) que pueden tener carga positiva o negativa. Los iones C^+ y A^- representan el catión y el anión que componen al líquido iónico, L representa el agente extractante que se encuentra disuelto en la fase acuosa. Finalmente, los iones M^+ y X^- son el catión y el anión que se desean extraer desde la fase acuosa a la fase del líquido iónico.

También, en sistemas de extracción en los cuales se presenta extracción neutral mediante la formación de un complejo metálico cargado se puede utilizar un co-extractante para promover la extracción de acuerdo con el principio de Le Chatelier.

Esto se realiza adicionando en la fase acuosa un co-extractante en exceso, el cual puede estar formado por un catión hidrofílico y un anión hidrofóbico (**Figura 16**).^{66,78}

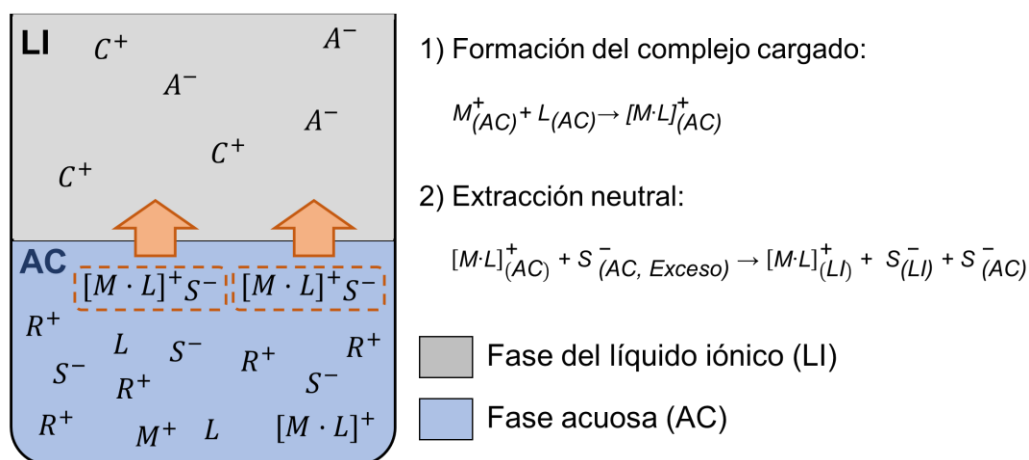


Figura 16. Mecanismos de extracción con co-extractante: extracción neutral adicionando un co-extractante en exceso en la fase acuosa que promueve la extracción mediante el principio de Le Chatelier. El co-extractante se compone por los iones R^+ (hidrofílico) y S^- (hidrofóbico), C^+ y A^- representan el catión y el anión que componen al líquido iónico, L representa el agente extractante que se encuentra disuelto en la fase acuosa y M^+ es el catión que se desea extraer desde la fase acuosa a la fase del líquido iónico.

Tanto en la extracción con ión de sacrificio como en la extracción neutral con co-extractante, los iones que conforman al co-extractante debe ser elegidos apropiadamente, debido a que estos iones no deben competir fuertemente con el ión que se desea extraer al momento de formarse el complejo metálico con el extractante, si esto ocurre la eficiencia de extracción disminuye.

3.2.- Disolventes eutécticos profundos.

Los disolventes eutécticos profundos (DESSs, por sus siglas en inglés) son familia de los líquidos iónicos y son fluidos que se componen por dos o tres componentes capaces de interactuar mediante puentes de hidrógeno. Estas interacciones permiten que el punto de fusión de la mezcla sea menor al de sus componentes puros, formando así mezclas eutécticas que generalmente se mantienen líquidas por debajo de los 100°C.⁷⁹

El punto de fusión de los DESSs depende de las proporciones estequiométricas entre sus componentes, conociendo como punto eutéctico a la proporción en la cual se

obtiene el punto de fusión más bajo (composición eutéctica). El termino DES hace referencia a las mezclas líquidas con composición cercana a la composición eutéctica (**Figura 17**).⁸⁰

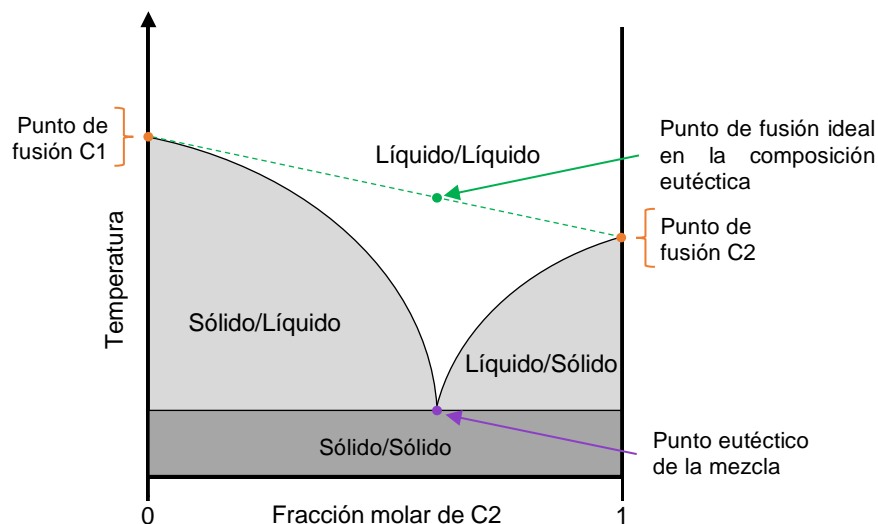


Figura 17. Representación de un diagrama de fases de una familia de DESs, indicando el punto eutéctico de la mezcla binaria entre los componentes C1 y C2.

El cloruro de colina forma varias mezclas eutécticas con distintas amidas, mientras mayor es la capacidad de formar puentes de hidrógeno de estas amidas con el cloruro de colina, mayor es la diferencia del punto de fusión de la mezcla eutéctica con los puntos de fusión de sus componentes puros (**Tabla 1**).⁴¹

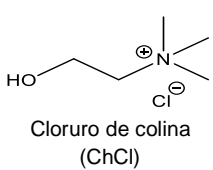
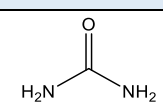
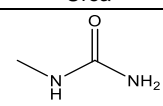
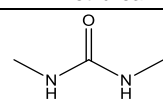
Tabla 1. Mezclas eutécticas de cloruro de colina con distintas amidas.							
Componente 1 (C1)		Componente 2 (C2)		Mezcla eutéctica (ME)		$\Delta T_{\text{Fusión}} (^{\circ}\text{C})$	
Estructura	$T_{\text{Fusión}} (^{\circ}\text{C})$	Estructura	$T_{\text{Fusión}} (^{\circ}\text{C})$	Relación molar C1:C2	$T_{\text{Fusión}} (^{\circ}\text{C})$	C1-ME	C2-ME
 Cloruro de colina (ChCl)	302	 Urea	134	1:2	12	290	122
		 N-metilurea	93		29	273	64
		 N,N'-dimetilurea	102		70	232	32

Tabla 1. Comparación de los puntos de fusión de mezclas eutécticas de cloruro de colina y distintas amidas (con relación molar 1:2) con los puntos de fusión de sus componentes puros.⁴¹

3.2.1.- Tipos de disolventes eutécticos profundos.

Existen cuatro tipos de disolventes eutécticos profundos que se clasifican según los compuestos que los conforman. Los DESs de tipo I se componen de una sal orgánica de amonio, fosfonio o sulfonio y un haluro metálico. Los de tipo II están formados por los mismos compuestos que los DESs tipo I, pero el haluro metálico está hidratado. Los DESs de tipo III están formados por una sal orgánica de amonio, fosfonio o sulfonio y un donador de puentes de hidrógeno (HBD, por sus siglas en inglés). Finalmente, los DESs de tipo IV se forman con un haluro metálico anhidro y un donador de puentes de hidrógeno (**Tabla 2**).^{80,81}

Tabla 2. Tipos de disolventes eutécticos profundos (DESs)		
Tipo de DES	Composición	Ejemplo: Componentes (Relación molar)
Tipo I	Sal orgánica + Haluro metálico	BuPyCl + AlCl ₃ (1:2) ⁸²
Tipo II	Sal orgánica + Haluro metálico hidratado	ChCl + MgCl ₂ ·6H ₂ O (1:1) ⁸³
Tipo III	Sal orgánica + Donador de puentes de hidrógeno	ChCl + ácido cítrico (1:1) ⁷⁹
Tipo IV	Haluro metálico + Donador de puentes de hidrógeno	ZnCl ₂ + Urea (2:7) ⁸⁴

Tabla 2. Tipos de disolventes eutécticos profundos (ChCl representa cloruro de colina y BuPyCl representa cloruro de N-butilpiridinio).^{80,81}

En los disolventes eutécticos profundo tipo III, la sal orgánica es el componente aceptor de puentes de hidrógeno (HBA, por sus siglas en inglés) como cloruro de colina, mientras que el donador de puentes de hidrógeno (HBD) puede ser un ácido carboxílico, un alcohol, una amina o una amida. En la figura 18 se muestran las interacciones entre dos de los posibles componentes de un DES de este tipo.^{85, 86}

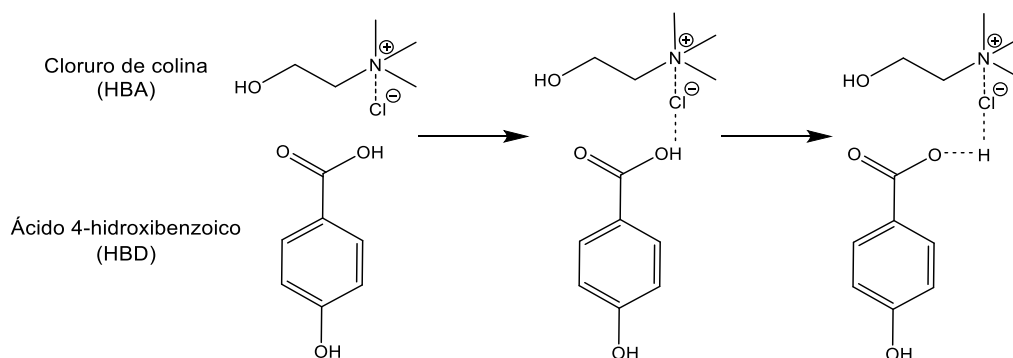


Figura 18. Interacción entre los posibles componentes de un DES tipo III.

3.2.2.- Disolventes eutécticos profundos y líquidos iónicos.

Los DESs no se forman exclusivamente de iones a diferencia de los líquidos iónicos y son una alternativa atractiva frente a estos, debido a que generalmente son menos tóxicos, más biodegradables y menos costosos que los líquidos iónicos. Esto se debe a que las mezclas eutécticas que forman a los DESs se hacen adicionando una o más sustancias que pueden ser elegidas de forma que representen ventajas económicas y medioambientales. Además, los DESs conservan las mismas valiosas propiedades de los líquidos iónicos como: su estabilidad térmica, su baja presión de vapor y su capacidad para ser diseñados de manera específica.⁸⁷

Debido a las ventajas que tienen los disolventes eutécticos profundos frente a los líquidos iónicos, los DESs de tipo III son considerados como mejores sustitutos de los disolventes orgánicos convencionales.⁸⁸

En la tabla 3 se muestran una comparación entre algunas propiedades de los líquidos iónicos y los disolventes eutécticos profundos.

Tabla 3. Comparación entre algunas propiedades de los líquidos iónicos (ILs) y los disolventes eutécticos profundos (DESs).		
Propiedad	Líquidos iónicos	Disolventes eutécticos profundos
Constitución	Sales individuales	Mezclas
Naturaleza	Sales ⁸⁹	Sales ⁹⁰ , ácidos orgánicos ⁹¹ , azúcares ⁹² , aminoácidos ⁹³ , etc.
Fuerzas intermoleculares	Enlaces iónicos	Puentes de hidrógeno
Fuerza molecular	Fuerte	Débiles

Tabla 3. Comparación entre algunas propiedades de los líquidos iónicos (ILs) y los disolventes eutécticos profundos (DESs).

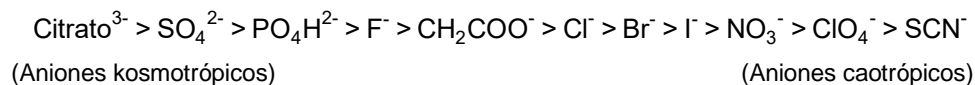
De igual manera que los líquidos iónicos, los disolventes eutécticos pueden ser utilizados para la extracción de metales. Estos DESs se obtienen mediante la preparación de mezclas de una sal de amina cuaternaria y un ácido carboxílico en distintas proporciones. La variación del tipo de ácido y su relación molar en las mezclas, permiten obtener distintos comportamientos de la fase del DES, distinta fluidez y conductividad.⁹⁴

3.3.- Efecto Hofmeister.

En el año de 1888, Hofmeister observó que sales en altas concentraciones podían precipitar proteínas en solución acuosa y que la cantidad de sal necesaria para lograrlo dependía del tipo de sal que se utilizaba. Desde entonces se ha encontrado que este fenómeno es bastante general, ocurriendo no solo en proteínas, sino también en aminoácidos, moléculas de gases simples, enzimas y polímeros.^{95,96}

Este efecto se ha atribuido a la capacidad de las sales de afectar la estructura del agua, alterando la red de enlaces de hidrógeno. Hofmeister, tomando como referencia el efecto estabilizante con las proteínas, desarrolló unas series conocida como las series de Hofmeister. Estas series clasifican varios aniones y cationes en dos grupos, los kosmotrópicos (creadores de estructuras de agua) se caracterizan por tener interacciones ion-agua más fuerte que las interacciones agua-agua, mientras que los caotrópicos (rompedores de estructuras de agua) tienen interacciones ion-agua más débiles que las interacciones agua-agua (**Figura 19**).⁹⁷

Aniones:



Cationes:

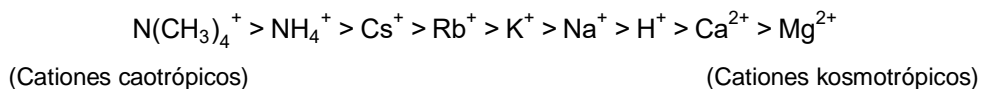


Figura 19. Series de Hofmeister.

Los iones kosmotrópicos son iones pequeños e hidrofílicos debido a que tienen una alta densidad de carga, por el contrario, los iones caotrópicos son iones grandes e hidrofóbicos debido a que tienen una baja densidad de carga.^{55,98,99}

En la serie de Hofmeister (**Figura 19**), los iones que aumentan la solubilidad de las proteínas se denominan “salting-in” los cuales corresponden a los iones de la derecha, mientras que los iones que disminuyen la solubilidad de las proteínas se denominan “salting-out” y corresponden a los iones de la izquierda.^{100,101}

El efecto que tienen los iones presentes en la fase acuosa sobre la solubilidad de los líquidos iónicos en agua es distinto al descrito en la serie de Hofmeister para las

proteínas, invirtiéndose el orden de la serie de los cationes. Esto quiere decir que los iones que aumentan la solubilidad de los líquidos iónicos (salting-in) corresponden a los iones caotrópicos, mientras que los iones que disminuyen su solubilidad (salting-out) corresponden a los iones kosmotrópicos.^{101,102}

En las extracciones de metales con líquidos iónicos prácticos, se propone la existencia de una relación entre el rendimiento de las extracciones y el tipo de anión que acompaña al metal, conforme a la serie de Hofmeister.

Las variaciones en los rendimientos de extracción se atribuyen a la estabilidad de la interfase entre la fase del líquido iónico y el agua. La capacidad de los iones de adsorberse en las capas interfaciales permite la reducción de la energía libre del sistema permitiendo la transferencia de aniones inorgánicos con mayor facilidad, observando una mayor extracción de iones cobre en presencia de aniones de carácter más caotrópico.⁷⁷

3.4.-Técnicas de análisis.

3.4.1.-Espectrometría de emisión óptica con plasma de acoplamiento inductivo.

La espectrometría de emisión óptica (OES, por sus siglas en inglés) es una rama de la espectrometría analítica que permite la obtención de información analítica a partir de un espectro atómico. Este espectro se obtiene mediante transiciones energéticas de electrones ubicados en el orbital externo de los átomos y/o iones libres en estado gaseoso.¹⁰³

La técnica de análisis por espectrometría de emisión óptica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES, por sus siglas en inglés) es un tipo de espectrometría de emisión óptica que integra como fuente de emisión plasma acoplado inductivamente. Este plasma consiste en un gas ionizado (generalmente argón), eléctricamente neutro, que se encuentra confinado en un campo electromagnético, alcanzando temperaturas de entre 4, 000 K y 10, 000 K.¹⁰⁴

3.4.2.- Cromatografía de iones.

La cromatografía de iones es una clasificación de la cromatografía de líquidos de alta eficiencia (HPLC, por sus siglas en inglés), estas técnicas permiten separar y cuantificar de manera simultánea distintas especies presentes en una misma muestra.

La cromatografía de iones sirve para determinar la concentración de especies cargadas presentes en muestras acuosas, por ejemplo:

Cationes: sodio (Na^+), potasio (K^+) y calcio (II) (Ca^{2+}).¹⁰⁵

Aniones: nitrito (NO_2^-), nitrato (NO_3^-), sulfato (SO_4^{2-}) y fosfato (PO_4^{3-}).¹⁰⁶

La cromatografía de iones involucra una fase móvil y fase estacionaria que puede ser de un polímero o de silicagel. Esta técnica utiliza un detector de conductividad para determinar la concentración de los iones mediante la propiedad que tienen los electrolitos de conducir la corriente eléctrica.¹⁰⁷

4.- HIPOTESIS Y OBJETIVOS.

4.1.- Hipótesis.

Los líquidos iónicos y disolventes eutécticos basados en trihexilamina y ácido octanoico pueden funcionar para la extracción de iones metálicos. El efecto Hofmeister podría influir en la eficiencia de extracción de iones cobre (II) y su mecanismo de extracción.

4.2.- Objetivos.

Objetivo general:

Sintetizar un líquido iónico y disolventes eutécticos a base de trihexilamina para su uso en extracción de iones metálicos.

Objetivos particulares:

- Sintetizar un líquido iónico prático a base de trihexilamina con ácido octanoico.
- Sintetizar disolventes eutécticos de trihexilamina con ácido octanoico con relaciones estequiométricas 1:3 y 3:1.
- Extraer iones cobre (II) desde fases acuosas que contienen $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ o CuSO_4 , mediante el uso del líquido iónico prático y los disolventes eutécticos sintetizados.
- Determinar los mecanismos de extracción de cobre (II) desde fases acuosas que contienen $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ o CuSO_4 .
- Analizar la influencia del efecto Hofmeister sobre los rendimientos de extracción de iones cobre (II) y los mecanismos de extracción.
- Utilizar NaNO_3 como co-extractante en extracciones de cobre (II) y determinar su eficiencia.

5.- METODOLOGÍA.

5.1.- Reactivos.

Los reactivos utilizados se compraron a Sigma-Aldrich: trihexilamina ($\geq 99\%$), ácido octanoico ($\geq 99\%$) y nitrato de cobre (II) ($\geq 99\%$). El sulfato de cobre (II) ($\geq 98\%$) fue obtenido de High Purity y el nitrato de sodio ($\geq 99\%$) se obtuvo de Mallinckrodt. Los reactivos fueron utilizados como se recibieron de los proveedores.

5.2.- Equipos.

Los equipos utilizados fueron: balanza analítica (marca Ohaus, modelo Explorer), Vortex (marca Scientific Industries, modelo Genie 2), centrifuga (marca International Equipment Company, modelo IEC Clinical Centrifuge) y un sistema de producción de agua ultrapura (marca Merck Millipore, modelo Simplicity UV) utilizado para la producción de agua tipo I con niveles mínimos de especies ionizadas, necesaria para el análisis de metales¹⁰⁸.

5.3.- Síntesis de líquido iónico y disolventes eutécticos.

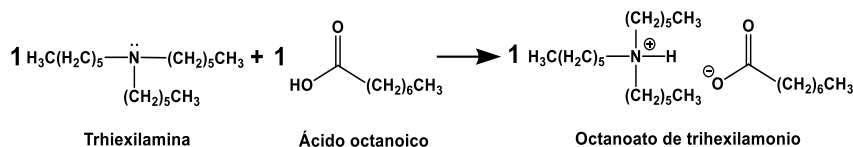
Las síntesis del líquido iónico y los disolventes eutécticos se realizaron adicionando trihexilamina y ácido octanoico en tubos de centrifugadora marca Falcon de 15 mL.

Para la síntesis del líquido iónico se adicionaron cantidades de trihexilamina y ácido octanoico con una relación molar 1:1. La síntesis del disolvente eutéctico 1:3 se realizó adicionando las cantidades de trihexilamina y ácido octanoico correspondientes a una relación molar 1:3 (un mol de trihexilamina por cada tres moles de ácido octanoico). Finalmente, el disolvente eutéctico 3:1 se sintetizó adicionando las cantidades de trihexilamina y ácido octanoico correspondientes a una relación molar 3:1 (tres moles de trihexilamina por cada mol de ácido octanoico).

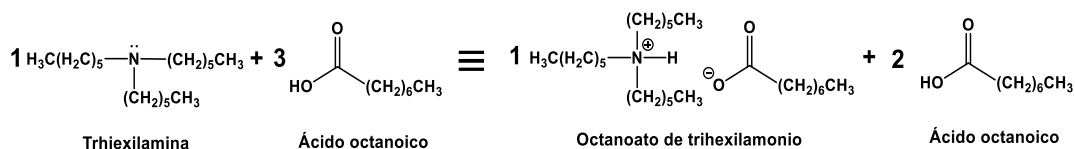
Las mezclas en los tubos fueron agitadas durante 20 minutos en un vortex de manera que se llevó a cabo la síntesis de los tres extractantes.

En las síntesis de los disolventes eutécticos se obtienen dos diferentes mezclas eutécticas. El disolvente eutéctico que se obtiene al mezclar trihexilamina con ácido octanoico en relaciones estequiométricas 1:3 forma una mezcla eutéctica análoga a una mezcla formada entre octanoato de trihexilamonio y ácido octanoico en relación molar 1:2 (los cuales son compuestos definidos para la síntesis de un DES tipo III), mientras que el disolvente eutéctico que se obtiene al mezclar trihexilamina con ácido octanoico en relaciones estequiométricas 3:1 forma una mezcla eutéctica análoga a una mezcla formada entre octanoato de trihexilamonio y trihexilamina en relación molar 1:2 (**Figura 20**).

a) Líquido iónico (Octanoato de trihexilamonio)



b) Disolvente eutéctico 1:3 (Relación trihexilamina / ácido octanoico)



c) Disolvente eutéctico 3:1 (Relación trihexilamina / ácido octanoico)

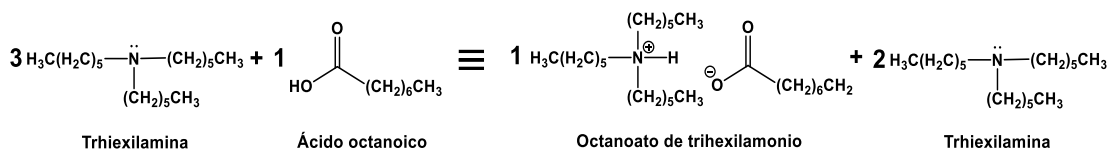


Figura 20. a) Reacción de síntesis del líquido iónico, b) mezclas análogas para la síntesis del disolvente eutéctico 1:3 y c) mezclas análogas para la síntesis del disolvente eutéctico 3:1.

Las posibles interacciones entre el donador de puentes de hidrógeno (HBD) y el aceptor de puentes de hidrógeno (HBA) que ocurren en las mezclas de los disolventes eutécticos se muestran en la figura 21.

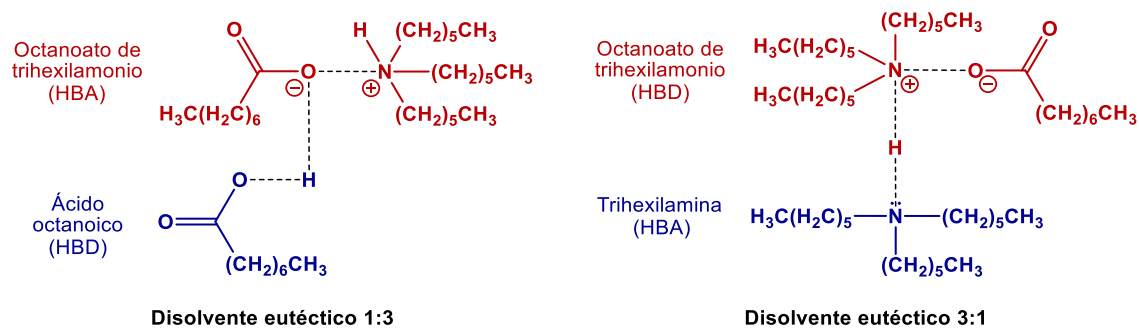


Figura 21. Posibles interacciones entre los distintos compuestos que forman las mezclas eutécticas de los disolventes eutécticos 1:3 y 3:1.

5.4.- Extracciones de Cobre.

5.4.1.- Preparación de las fases acuosas con cobre.

Las fases acuosas con iones cobre fueron preparadas a partir de dos distintas sales: sulfato de cobre (II) y nitrato de cobre (II). Estas sales cúpricas se disolvieron en agua ultrapura, obteniendo disoluciones de iones cobre (II) con concentraciones 50 mM, 100 mM y 200 mM.

5.4.2.- Procedimiento de extracción de cobre.

Las extracciones de cobre (II) se llevaron a cabo en tubos de centrifuga marca Falcon de 15 mL mediante los siguientes pasos, mismos que se ilustran en la figura 22:

- 1) En un tubo de centrifuga se adicionaron 2.5 g de una de las disoluciones de cobre (nitrato de cobre (II) o Sulfato de cobre (II)).
- 2) Se agregó 2.5 g del líquido iónico, o uno de los dos disolventes eutécticos.
- 3) El tubo de extracción fue agitado durante 20 minutos en un vortex para que se llevara a cabo la extracción de iones cobre, aumentando el área de transferencia entre la fase acuosa y la fase del líquido iónico o el disolvente eutéctico.
- 4) Se centrifugo el tubo de extracción a 4, 000 revoluciones por minuto durante 3 minutos para separar las dos fases.

Una vez realizada la extracción la fase del líquido iónico o el disolvente eutéctico se volvió de un color verde debido a la coordinación de los iones cobre con los iones del líquido iónico y los disolventes eutécticos.

Mediante el uso de jeringas se retiró la fase acuosa y la fase del líquido iónico o el disolvente eutéctico, depositándolas cada una de las fases en un nuevo tubo de centrifuga.

Este procedimiento se realizó utilizando el líquido iónico y los dos disolventes eutécticos con todas las disoluciones de sulfato de cobre (II) y nitrato de cobre (II) a las distintas concentraciones.

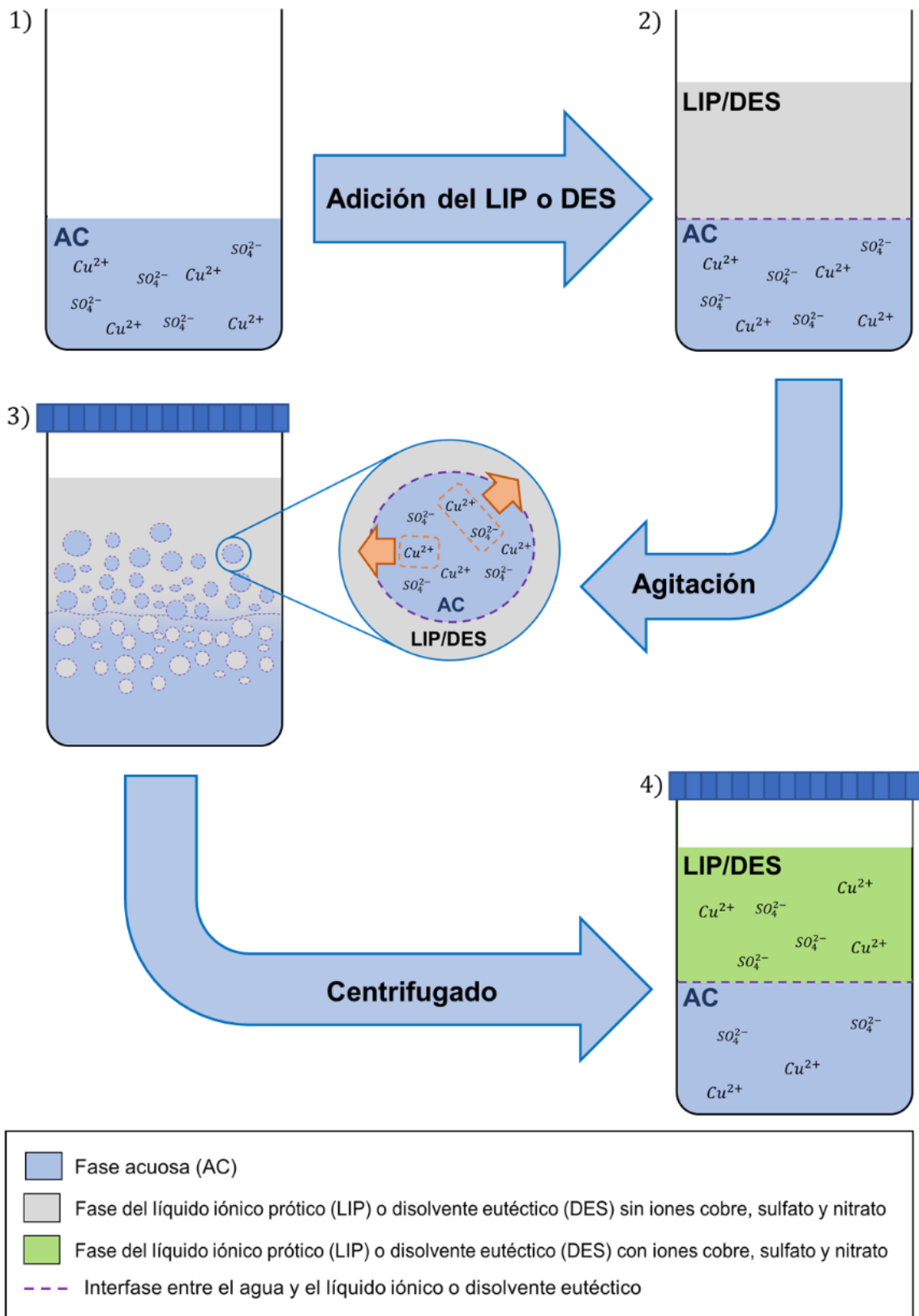


Figura 22. Diagrama de procedimiento de extracción de cobre (II).

5.5.- Extracciones de Cobre con co-extractante.

5.5.1.- Preparación de las fases acuosas con cobre.

Las fases acuosas con iones cobre fueron preparadas a partir sulfato de cobre (II). Esta sal cúprica se disolvió en agua ultrapura, obteniendo una disolución de iones cobre (II) con concentración 200 mM.

5.5.2.- Preparación del co-extractante.

Se utilizó nitrato de sodio como co-extractante, el cual se adicionó a la fase acuosa de la extracción en forma de disolución. Para la preparación de las disoluciones de co-extractante se utilizó agua ultrapura obteniendo concentraciones 200 mM, 400 mM y 1000 mM.

5.5.3.- Procedimiento de extracción de cobre con co-extractante.

Las extracciones de cobre con co-extractante se llevaron a cabo en tubos de centrifuga marca Falcon de 15 mL mediante los siguientes pasos, mismos que se ilustran en la figura 23:

- 1) En un tubo de centrifuga se adicionaron 1.25 g de una disolución de sulfato de cobre (II) 200 mM.
- 2) Se adicionaron 1.25 g de una de las disoluciones del co-extractante, reduciendo las concentraciones del sulfato de cobre (II) y nitrato de sodio a la mitad, obteniendo 2.5 g totales de fase acuosa.
- 3) Se agregó 2.5 g del líquido iónico, o uno de los dos disolventes eutécticos.
- 4) El tubo de extracción fue agitado durante 20 minutos en un vortex para que se llevara a cabo la extracción de iones cobre, aumentando el área de transferencia entre la fase acuosa y la fase del líquido iónico o el disolvente eutéctico.
- 5) Se centrifugo el tubo de extracción a 4, 000 revoluciones por minuto durante 3 minutos para separar las dos fases.

Una vez realizada la extracción la fase del líquido iónico o el disolvente eutéctico se volvió de un color verde debido a la coordinación de los iones cobre con los iones del líquido iónico y los disolventes eutécticos.

Mediante el uso de jeringas se retiró la fase acuosa y la fase del líquido iónico o el disolvente eutéctico, depositándolas cada una de las fases en un nuevo tubo de centrifuga.

Este procedimiento se realizó utilizando el líquido iónico y los dos disolventes eutécticos con todas las disoluciones de nitrato de sodio a las distintas concentraciones.

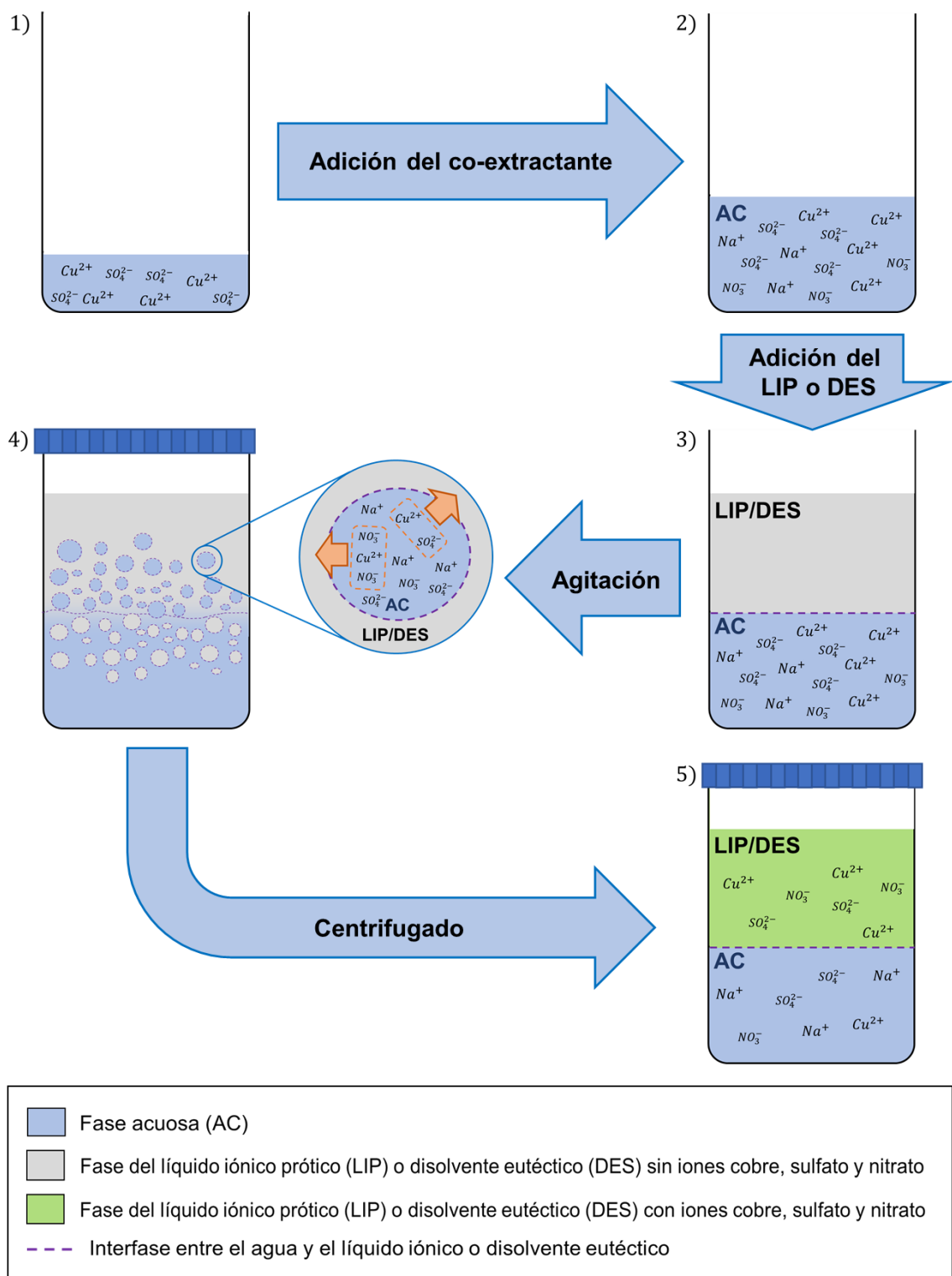


Figura 23. Diagrama de procedimiento de extracción de cobre (II) con co-extractante.

5.6.- Técnicas de análisis.

Para determinar las concentraciones de los iones presente en las fases acuosas que se obtuvieron después de realizarse las extracciones, se prepararon diluciones a partir de estas fases, con el objetivo de obtener concentraciones de los iones que se encontraran dentro del intervalo de detección de los equipos de medición.

Las concentraciones de los iones cobre (Cu^{2+}) y sodio (Na^+) se midieron mediante espectrometría de emisión óptica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES) utilizando un equipo Perkin-Elmer 8300 DV.

Las concentraciones de los aniones nitrato (NO_3^-) y sulfato (SO_4^{2-}) se midieron mediante cromatografía de iones utilizando un equipo de cromatografía de líquidos de alta eficiencia (HPLC) marca Waters.

5.7.- Cálculos.

A continuación, se describe el procedimiento de cálculo que se realizó para determinar el porcentaje de extracción de los iones presentes en la fase acuosa, los cuales se muestran en gráficas en la sección de resultados y discusión. De igual manera, se presenta el procedimiento de cálculo de los porcentajes de los mecanismos de extracción que se llevan a cabo en las extracciones de cobre (II), estos resultados son mostrados en las distintas tablas en dicha sección.

5.7.1.- Porcentajes de extracción.

Los porcentajes de extracción de los iones transferidos desde la fase acuosa hacia la fase del líquido iónico o disolvente eutéctico se calcularon a partir de la ecuación 4. En esta ecuación, la concentración inicial (C_i) es la concentración del ion en la fase acuosa antes de realizar la extracción, la cual se determinó durante la preparación de las disoluciones de las sales cúpricas y del co-extractante. La concentración final (C_f) es la concentración del ión en la fase acuosa después de realizarse la extracción.

$$\text{Extracción (\%)} = \frac{C_f \text{ (mM)}}{C_i \text{ (mM)}} * 100 \quad (4)$$

La concentración final en mM se calculó a partir de la masa molar del ión ($M_{ión}$) y la concentración del ión en la fase acuosa después de realizarse la extracción, la cual fue calculada a partir de las mediciones con los equipos de ICP-OES o HPLC que se obtuvieron en mg/L, como se muestra en la ecuación 5.

$$C_f (mM) = \frac{C_f (mg/L)}{M_{ión} (g/mol) * (1000 mg / 1 g)} * \frac{1000 mM}{1 M} \quad (5)$$

La concentración del ión en la fase acuosa después de la extracción se determinó con la medición realizada a la dilución que se preparó a partir de la fase acuosa (AC), como se muestra en la ecuación 6.

$$C_f (mg/L) = C_{ICP/HPLC} (mg/L) * \text{Factor de dilución de AC} \quad (6)$$

En esta ecuación se multiplica la concentración del ión en la dilución ($C_{ICP/HPLC}$), medida con el equipo de ICP-OES o HPLC, por el factor de dilución necesario para preparar la dilución de la fase acuosa, la cual se preparó para que la concentración del ión se encontrara dentro del intervalo de detección del equipo de medición.

El factor de dilución se determinó suponiendo un porcentaje de extracción consultado en la literatura como se muestra en las ecuaciones 7 y 8.

$$\text{Fracción en fase AC} = \frac{100 (\%) - \text{Extracción supuesto} (\%)}{100 (\%)} \quad (7)$$

Con el porcentaje de extracción supuesto se calculó la fracción del ión que permaneció en la fase acuosa después de la extracción con la ecuación 7 y se sustituyó en la ecuación 8. Con esta última ecuación se calculó el factor de dilución utilizando un valor intermedio del rango de detección del equipo de medición.

$$\text{Factor de dilución de AC} = \frac{C_i (mM) * M_{ión}(mg/mmol) * \text{Fracción en fase AC}}{\text{Valor medio de detección} (mg/L)} \quad (8)$$

Para asegurar un rango adecuado de porcentaje de extracción del ión desde la fase acuosa al líquido iónico o disolvente eutéctico, se utilizó el factor de dilución que se obtuvo y se sustituyó el valor de detección de la ecuación 8 con los límites de

detección de los equipos de medición. Con las ecuaciones 7 y 8 se calculó el límite superior del porcentaje de extracción del ión sustituyendo el valor de detección con el límite inferior del rango de detección del equipo, mientras que el límite inferior del porcentaje de extracción se calculó con el límite superior del rango de detección.

Finalmente, la dilución se preparó vertiendo en un tubo de centrifuga una muestra de la fase acuosa (AC) con los iones a medir y se diluyó esta muestra adicionando la cantidad de agua ultrapura correspondiente al factor de dilución, como se muestra la ecuación 9.

$$\text{Factor de dilución de AC} = \frac{\text{Muestra de AC (g)} + \text{Agua (g)}}{\text{Muestra de AC (g)}} \quad (9)$$

Se aseguro que las cantidades utilizadas de agua y de muestra de fase acuosa correspondieran al volumen total necesario para cada técnica de medición.

5.7.2.- Porcentajes de mecanismos de extracción.

El anión y catión que se encontraban presentes en las fases acuosas antes de la extracción se disociaron de las mismas sales cúprica en las extracciones a partir de sulfato de cobre (II) y nitrato de cobre (II). Debido a esto, ambos iones se encontraban en cantidades estequiométricas, lo cual permitió calcular los porcentajes de los mecanismos de extracción a partir de los porcentajes de extracción de los iones.

En la figura 24 se muestra un ejemplo de gráfica con los porcentajes de extracción de dos iones de cargas contrarias, los cuales provienen de la misma sal.

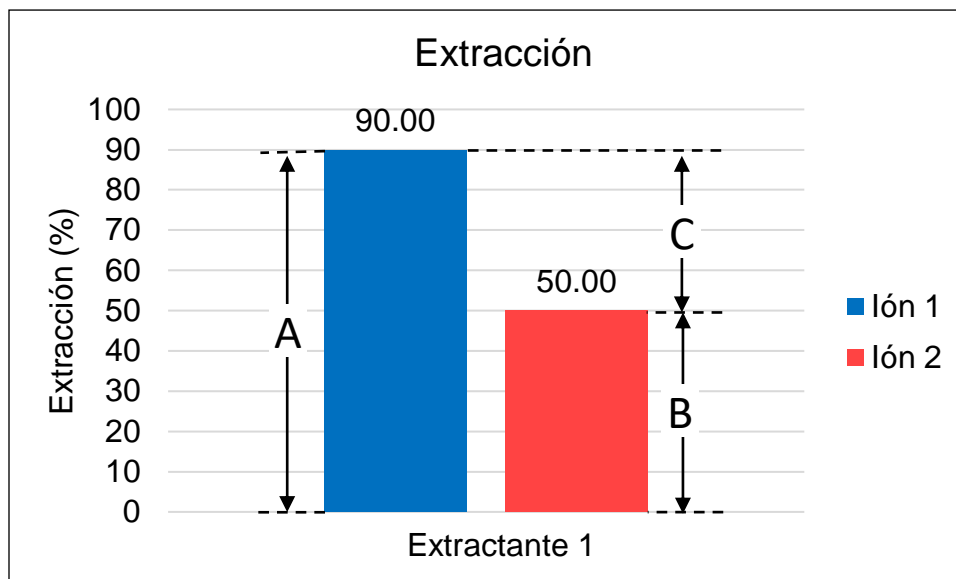


Figura 24. Ejemplo de gráfica para el cálculo de los porcentajes de mecanismos de extracción.

En esta figura el segmento A es el porcentaje de extracción máximo entre ambos iones. El segmento B corresponde al porcentaje de extracción que se llevó a cabo mediante un mecanismo de extracción neutral, debido a que la misma cantidad de cargas positivas y negativas se transfirieron desde la fase acuosa hacia la fase del líquido iónico o el disolvente eutéctico, de manera que el porcentaje del mecanismo de extracción neutral se calculó como se muestra en la ecuación 10.

$$\text{Mecanismo de extracción neutral (\%)} = \frac{\text{Porcentaje B (\%)}}{\text{Porcentaje A (\%)}} * 100 \quad (10)$$

Por el contrario, el segmento C corresponde al porcentaje de extracción que se llevó a cabo mediante un mecanismo de intercambio iónico, debido a que solamente se transfirió un solo tipo de carga desde la fase acuosa hacia la fase del líquido iónico o el disolvente eutéctico. Este porcentaje corresponde a la diferencia entre los porcentajes del segmento A y el segmento B, como se muestra en la ecuación 11.

$$\text{Porcentaje C (\%)} = \text{Porcentaje A (\%)} - \text{Porcentaje B (\%)} \quad (11)$$

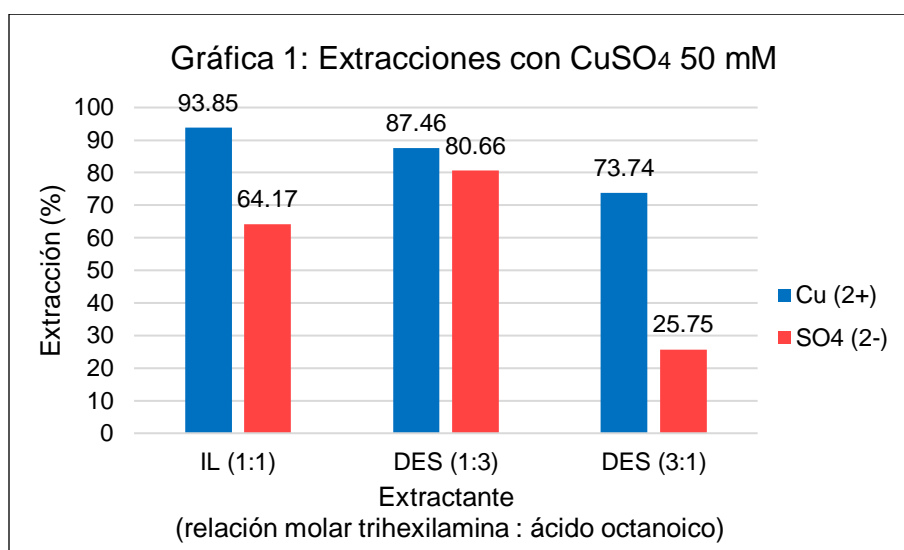
Finalmente, se calculó el porcentaje del mecanismo de intercambio iónico como se muestra en la ecuación 12.

$$\text{Mecanismo de intercambio iónico (\%)} = \frac{\text{Porcentaje C (\%)}}{\text{Porcentaje A (\%)}} * 100 \quad (12)$$

6.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

6.1.- Extracciones a partir de sulfato de cobre (II) a distintas concentraciones.

En la gráfica 1 se observan los distintos valores de extracción de los iones que componen al sulfato de cobre (II). Estos iones fueron extraídos de disoluciones de sulfato de cobre (II) 50 mM hacia la fase del líquido iónico y los disolventes eutécticos.



Gráfica 1. Extracciones de iones cobre (II) y sulfatos a partir de una disolución de sulfato de cobre (II) 50 mM con el líquido iónico (IL, relación molar 1:1) y los disolventes eutécticos (DESs, relaciones molares 1:3 y 3:1).

La tabla 4 presenta los porcentajes de los mecanismos de extracción que se llevan a cabo en las extracciones mostradas en la gráfica 1, los cuales se calcularon con las ecuaciones 10 a 12.

Tabla 4: Mecanismos de extracción con CuSO₄ 50 mM			
Mecanismo (%)	Extractante		
	IL (1:1)	DES (1:3)	DES (3:1)
Extracción neutral	68.37	92.22	34.92
Intercambio iónico	31.63	7.78	65.08

Tabla 4. Porcentajes de los mecanismos de extracción de las extracciones de cobre a partir de una disolución de sulfato de cobre (II) 50 mM, utilizando el líquido iónico (IL, relación molar 1:1) y los disolventes eutécticos (DESs, relaciones molares 1:3 y 3:1).

Se observa que la relación 1:1 es la relación que alcanza a extraer una mayor cantidad de cobre con 93.85% de extracción, mientras que los iones sulfato solamente alcanzan 64.17%. La diferencia entre estos porcentajes de extracción es considerable y corresponde a un 31.63% de extracción por intercambio iónico, sin embargo, más de la mitad de la extracción se lleva a cabo mediante extracción neutral.

La relación 3:1 presenta el menor porcentaje de extracción de ambos iones, teniendo 73.74% en el caso del cobre y 25.75% en el caso de los sulfatos. La diferencia en los valores de extracción es bastante amplia, de 47.99%, siendo el mecanismo de extracción por intercambio iónico predominante, llevándose mediante este mecanismo el 65.08% de la extracción.

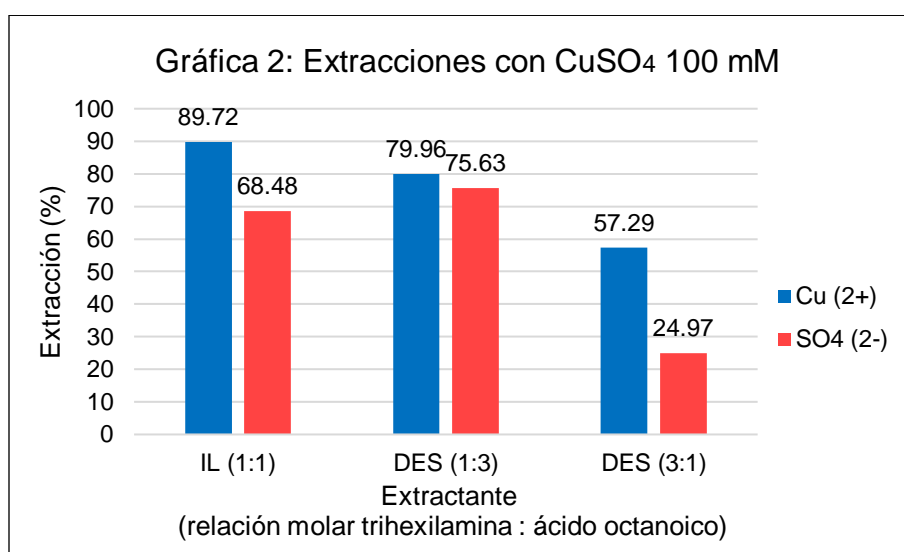
Con respecto a la extracción de cobre, la relación 1:3 presenta un valor intermedio entre las otras relaciones molares. Esta relación alcanza 87.46% de cobre extraído y tiene el mayor porcentaje de extracción de los iones sulfato, obteniendo 80.66%. La diferencia entre ambos iones es solamente del 6.80%, lo que indica que hay muy poco intercambio iónico y el mecanismo de extracción neutral predomina en el 92.22% de la extracción.

En estas extracciones, la relación 1:1 extrae la mayor cantidad de cobre, mientras que la relación 3:1 es la que tiene el menor rendimiento.

Todas las extracciones realizadas a partir de sulfato de cobre (II) 50 mM presentan intercambio iónico en distintas proporciones. La relación 1:3 presenta un mecanismo dominante de extracción neutral con presencia de un muy ligero

intercambio iónico. La relación 1:1 tiene un mecanismo mixto con mayor proporción de extracción neutral que de intercambio iónico, mientras que la relación 3:1 domina más el intercambio iónico.

En la gráfica 2 que presenta los distintos valores de extracción de los iones del sulfato de cobre (II) a una concentración 100 mM. Comparando estos valores con los mostrados en la gráfica 1, se observa que al aumentar la concentración de sulfato de cobre (II) de 50 mM a 100 mM, los porcentajes de extracción de cobre se reducen en todas las relaciones molares.



Gráfica 2. Extracciones de iones cobre (II) y sulfatos a partir de una disolución de sulfato de cobre (II) 100 mM con el líquido iónico (IL, relación molar 1:1) y los disolventes eutécticos (DESs, relaciones molares 1:3 y 3:1).

En la tabla 5 se presentan los porcentajes de los mecanismos de extracción de las extracciones con sulfato de cobre (II) 100 mM.

Mecanismo (%)	Extractante		
	IL (1:1)	DES (1:3)	DES (3:1)
Extracción neutral	76.33	94.59	43.57
Intercambio iónico	23.67	5.41	56.43

Tabla 5. Porcentajes de los mecanismos de extracción de las extracciones de cobre a partir de una disolución de sulfato de cobre (II) 100 mM, utilizando el líquido iónico (IL, relación molar 1:1) y los disolventes eutécticos (DESs, relaciones molares 1:3 y 3:1).

En estas extracciones, la relación 1:1 consigue el mayor rendimiento en la extracción de cobre, alcanzando 89.72%, mientras que los iones sulfato solamente extrae 68.48%. La diferencia entre los porcentajes de extracción de ambos iones corresponde a un 23.67% de extracción por intercambio iónico, sin embargo, poco más de tres cuartas partes de la extracción se lleva a cabo por extracción neutral.

En el caso de la relación molar 3:1, los iones de cobre solamente se extraen 57.29%, mientras que los iones sulfato alcanzan 24.97% de extracción. La diferencia entre ambos porcentajes es bastante amplia, de manera que el 56.43% de la extracción se lleva a cabo mediante intercambio iónico, mientras que el resto corresponde a extracción neutral.

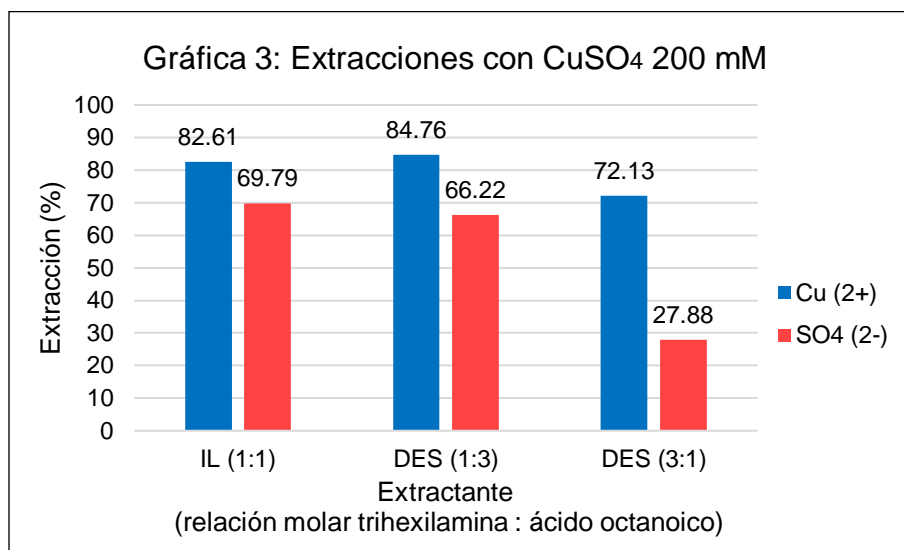
En la relación 1:3 los iones sulfato se extraen en gran cantidad, alcanzando 75.63%, esta relación molar tiene un porcentaje de extracción de cobre muy cercano al de los sulfatos, alcanzando 79.96% de extracción de cobre. La diferencia de extracción entre ambos iones es 4.33%, de manera que esta extracción presenta el menor porcentaje de intercambio iónico entre las tres relaciones molares, llevándose a cabo el 94.59% de la extracción mediante extracción neutral.

Las extracciones a partir de sulfato de cobre (II) 50 mM y 100 mM, presentan una disminución en los porcentajes de extracción de cobre al variar la relación molar de trihexilamina y ácido octanoico a relaciones distintas a la equimolar, siendo la relación molar 3:1 la que presenta el menor rendimiento de extracción de cobre.

Al aumentar la concentración del sulfato de cobre (II) de 50 mM a 100 mM hay una disminución en el intercambio iónico en las relaciones 1:1 y 3:1. De esta forma, el líquido iónico mantiene un mecanismo mixto en el cual domina la extracción neutral, mientras que con el disolvente eutéctico 3:1 continúa dominando el intercambio iónico.

En el caso del disolvente eutéctico 1:3, al aumentar la concentración del sulfato de cobre (II) no ocurre un cambio significativo en el mecanismo de extracción. Esta relación molar presenta la menor influencia por el mecanismo de intercambio iónico.

Incrementando la concentración de la sal cúprica de 100 mM a 200 mM, se observan distintas variaciones en los porcentajes de extracción en cada una de las relaciones molares. Los porcentajes de extracción de cobre y sulfato, obtenidos a partir de sulfato de cobre (II) a una concentración 200 mM, se muestran en la gráfica 3, mientras que los porcentajes de los mecanismos de extracción se presentan en la tabla 6.



Gráfica 3. Extracciones de iones cobre (II) y sulfatos a partir de una disolución de sulfato de cobre (II) 200 mM con el líquido iónico (IL, relación molar 1:1) y los disolventes eutécticos (DESs, relaciones molares 1:3 y 3:1).

Tabla 6: Mecanismos de extracción con CuSO ₄ 200 mM			
Mecanismo (%)	Extractante		
	IL (1:1)	DES (1:3)	DES (3:1)
Extracción neutral	84.49	78.13	38.65
Intercambio iónico	15.51	21.87	61.35

Tabla 6. Porcentajes de los mecanismos de extracción de las extracciones de cobre a partir de una disolución de sulfato de cobre (II) 200 mM, utilizando el líquido iónico (IL, relación molar 1:1) y los disolventes eutécticos (DESs, relaciones molares 1:3 y 3:1).

Los porcentajes de extracción de los cationes cobre y aniones sulfato obtenidos por la relación molar 1:1 son bastante cercanos. Esta relación tiene 82.61% de extracción de los iones cobre y 69.79% en los iones sulfato. Al tener solamente una diferencia del 12.81% en la extracción de iones cobre y sulfato, el intercambio iónico

presente en esta extracción es solamente del 15.51%, dominando en 84.49% de la extracción el mecanismo de extracción neutral.

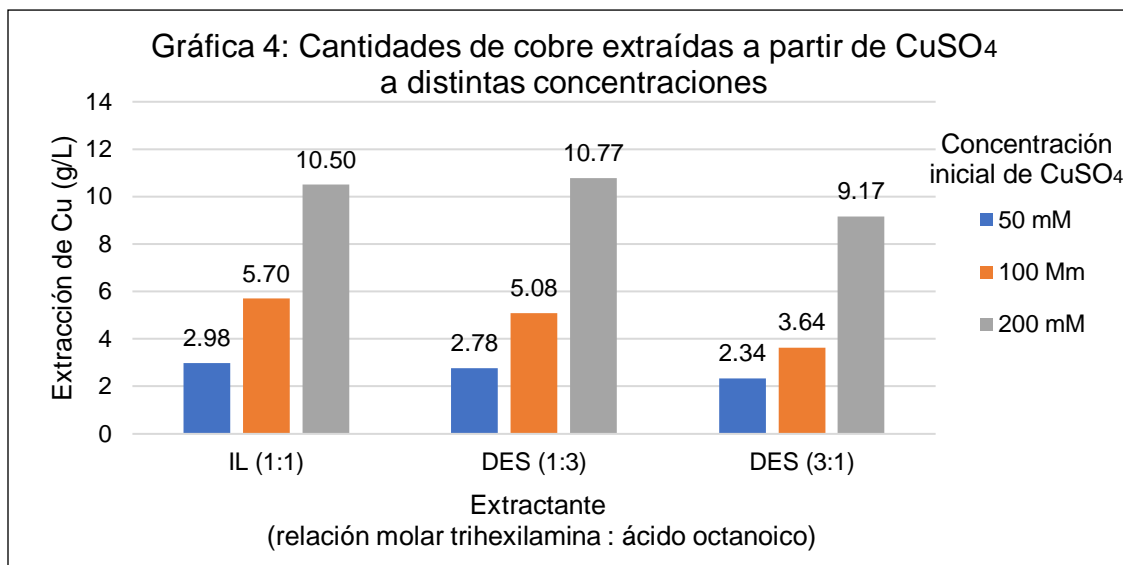
El disolvente eutéctico 1:3 extrae la mayor cantidad de cobre entre las tres relaciones molares, alcanzando 84.76% en los iones cobre y 66.22% en los iones sulfato. La mayor parte de la extracción ocurre por extracción neutral, ocurriendo el 21.87% de la extracción mediante un mecanismo de intercambio iónico.

La relación 3:1 extrae la menor cantidad de cobre, retirando 72.13% del cobre presente en la fase acuosa, sin embargo, solamente alcanza un 27.88% de extracción de los iones sulfato. La diferencia entre la extracción de ambos iones es de 44.26%, de manera que esta relación presenta el mayor intercambio iónico entre las tres relaciones molares, llevándose a cabo el 61.35% de la extracción por intercambio iónico.

Al aumentar la concentración de sulfato de cobre (II) de 100 mM a 200 mM, el intercambio iónico en la extracción con líquido iónico disminuye, siendo la extracción neutral el mecanismo que predomina significativamente. En el caso del disolvente eutéctico 1:3, el intercambio iónico aumenta levemente.

El aumento en la concentración de sulfato de cobre (II) de 100 mM a 200 mM afecta de manera negativa al disolvente eutéctico 3:1, porque el intercambio iónico con una concentración 200 mM es mayor que a una concentración 100 mM.

En las extracciones a partir de sulfato de cobre (II), los porcentajes de extracción de cobre disminuyen a medida que la concentración inicial de la sal cúprica aumenta (**gráficas 1, 2 y 3**), sin embargo, con concentraciones iniciales de sulfato de cobre (II) más altas se extrae mayor cantidad de cobre de la fase acuosa, como se muestra en la gráfica 4.



Gráfica 4. Cantidades de cobre extraídas a partir de disoluciones de sulfato de cobre (II) a distintas concentraciones, utilizando el líquido iónico (IL, relación molar 1:1) y los disolventes eutécticos (DESs, relaciones molares 1:3 y 3:1).

Esta gráfica muestra las cantidades de cobre extraídas al líquido iónico y los disolventes eutécticos por litro de fase acuosa. Estas cantidades corresponden a los porcentajes de extracción de cobre que se muestran en las gráficas 1, 2 y 3, en las que se observan porcentajes de extracción cercanos entre cada gráfica. Sin embargo, con el cobre extraído en g/L se ve que las cantidades de cobre que fueron transferidas a la fase del líquido iónico o disolvente eutéctico aumenta cuando la concentración inicial de sulfato de cobre (II) también lo hace.

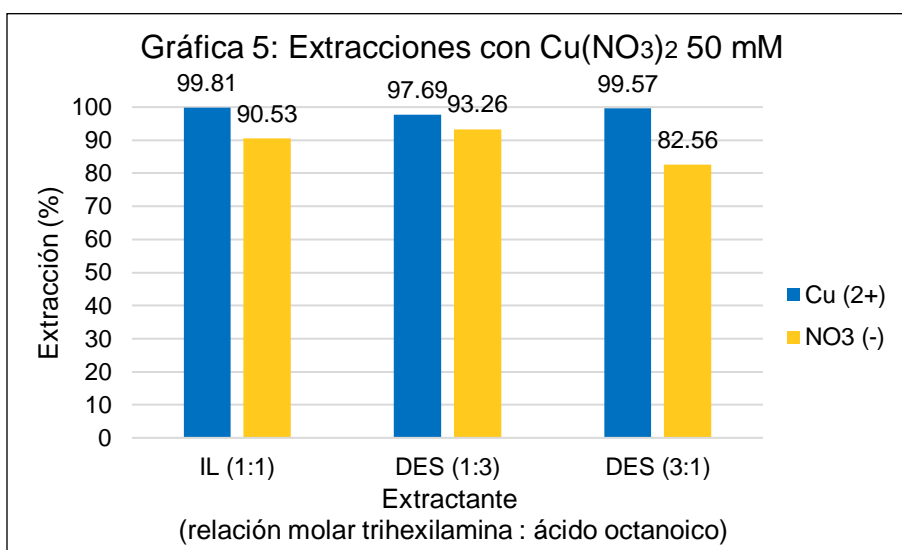
El líquido iónico extrajo más cantidad de cobre al duplicar la concentración de sulfato de cobre (II) de 50 mM a 100 mM, pasando de 2.98 gramos por litro de fase acuosa a 5.70 g/L, mientras que el disolvente eutéctico 1:3 pasa de 2.78 a 5.08 g/L y el disolvente eutéctico 3:1 aumenta su extracción de cobre de 2.34 a 3.64 g/L.

En las extracciones de cobre que se realizaron con las disoluciones de sulfato de cobre (II) 200 mM, el disolvente eutéctico 1:3 es capaz de extraer 10.77 gramos de cobre por litro de la fase acuosa, mientras que el líquido iónico y el disolvente eutéctico 3:1 alcanzan valores cercanos, obteniendo 10.50 y 9.17 gramos de cobre por litro respectivamente.

Las cantidades de cobre que se extraen de las fases acuosas a las fases del líquido iónico y los disolventes eutécticos aumentan con tendencias muy parecidas con cada uno de estos extractantes, de manera que al duplicar la concentración inicial del sulfato de cobre (II), las cantidades de cobre extraído tienden aproximadamente a duplicarse.

6.2.- Extracciones a partir de nitrato de cobre (II) a distintas concentraciones.

En la gráfica 5 se muestran los distintos valores de extracción de los iones del nitrato de cobre (II) a una concentración 50 mM. Estos iones fueron extraídos de las fases acuosas hacia las fases del líquido iónico y los disolventes eutécticos. En la tabla 7 se presentan los porcentajes de los mecanismos de extracción involucrados en estas extracciones, los cuales se calcularon con las ecuaciones 10 a 12.



Gráfica 5. Extracciones de iones cobre (II) y nitratos a partir de una disolución de nitrato de cobre (II) 50 mM con el líquido iónico (IL, relación molar 1:1) y los disolventes eutécticos (DESs, relaciones molares 1:3 y 3:1).

Tabla 7: Mecanismos de extracción con Cu(NO₃)₂ 50 mM			
Mecanismo (%)	Extractante		
	IL (1:1)	DES (1:3)	DES (3:1)
Extracción neutral	90.70	95.47	82.92
Intercambio iónico	9.30	4.53	17.08

Tabla 7. Porcentajes de los mecanismos de extracción de las extracciones de cobre a partir de una disolución de nitrato de cobre (II) 50 mM, utilizando el líquido iónico (IL, relación molar 1:1) y los disolventes eutécticos (DESs, relaciones molares 1:3 y 3:1).

Se observa que la relación 1:1 extrae una mayor cantidad de cobre que las otras dos relaciones molares, con 99.81% de extracción y los iones nitrato fueron extraídos con un porcentaje del 90.53%. La extracción de ambos iones tiene una diferencia de 9.28%, por lo que la mayor parte de los iones que son extraídos de la fase acuosa a la fase del líquido iónico lo hacen mediante un mecanismo de extracción neutral, predominando este mecanismo en el 90.70% de la extracción.

En el caso de la relación 1:3, se tiene 97.69% de extracción de cobre, esta relación presenta el mayor porcentaje de extracción de los iones nitrato, teniendo 93.26%. Los iones nitrato solamente se encuentran 4.43% por debajo de la extracción de cobre, al tener porcentajes de extracción de ambos iones tan cercanos, el 95.47% de la extracción se lleva a cabo mediante un mecanismo de extracción neutral.

La relación 3:1 extrae un gran porcentaje de cobre, llegando al 99.57%, sin embargo, presenta el menor porcentaje de extracción de nitratos entre las tres relaciones molares, alcanzando solamente 82.56%. La diferencia en estos porcentajes es de 17.01%, siendo la relación molar que presenta mayor intercambio iónico, sin embargo, el 82.92% de la extracción se lleva a cabo mediante extracción neutral.

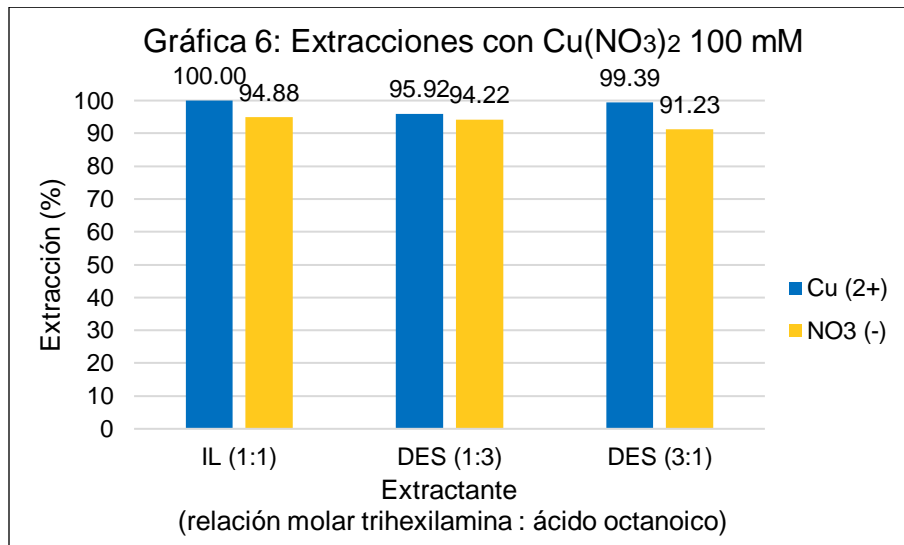
Los iones nitrato tienden a transferirse a la fase del líquido iónico y los disolventes eutécticos, presentando altos porcentajes de extracción en cada una de las relaciones molares. Al igual que los nitratos, los iones cobre tiene altos rendimientos de extracción, debido a la presencia de los nitratos que estabilizan la interfase. De esta manera, los altos rendimientos de extracción de ambos iones permiten que las

extracciones realizadas a partir de una concentración 50 mM de nitrato de cobre (II) se lleven casi por completo por mecanismos de extracción neutral.

En todas las relaciones molares el mecanismo que predomina es el mecanismo de extracción neutral. La relación molar 1:3 presenta la menor cantidad de intercambio iónico, mientras que las relaciones 1:1 y 3:1 presentan un poco más de este fenómeno.

En la gráfica 6 se exponen los porcentajes de extracción de los iones cobre y nitrato, obtenidos a partir de una disolución de nitrato de cobre (II) 100 mM, mientras que en la tabla 8 se muestran los porcentajes de los mecanismos de extracción correspondientes a esta gráfica.

Al aumentar la concentración de nitrato de cobre (II) de 50 mM a 100 mM se observa que en las tres relaciones molares no hay cambio en el orden de eficiencia de extracción de cobre ni en el orden de sus porcentajes de mecanismos de extracción, sin embargo, el intercambio iónico disminuye.



Gráfica 6. Extracciones de iones cobre (II) y nitratos a partir de una disolución de nitrato de cobre (II) 100 mM con el líquido iónico (IL, relación molar 1:1) y los disolventes eutécticos (DESs, relaciones molares 1:3 y 3:1).

Tabla 8: Mecanismos de extracción con Cu(NO₃)₂ 100 mM			
Mecanismo (%)	Extractante		
	IL (1:1)	DES (1:3)	DES (3:1)
Extracción neutral	94.88	98.23	91.79
Intercambio iónico	5.12	1.77	8.21

Tabla 8. Porcentajes de los mecanismos de extracción de las extracciones de cobre a partir de una disolución de nitrato de cobre (II) 100 mM, utilizando el líquido iónico (IL, relación molar 1:1) y los disolventes eutécticos (DESs, relaciones molares 1:3 y 3:1).

La relación 1:1 extrae todo el cobre de la fase acuosa alcanzando el 100.00% de extracción, mientras que los iones nitrato alcanzan 94.88%, de manera que se tiene solo 5.23% de diferencia en la extracción de ambos iones. Tan solo el 5.12% de la extracción se lleva a cabo mediante intercambio iónico, ocurriendo casi en su totalidad la extracción por extracción neutral.

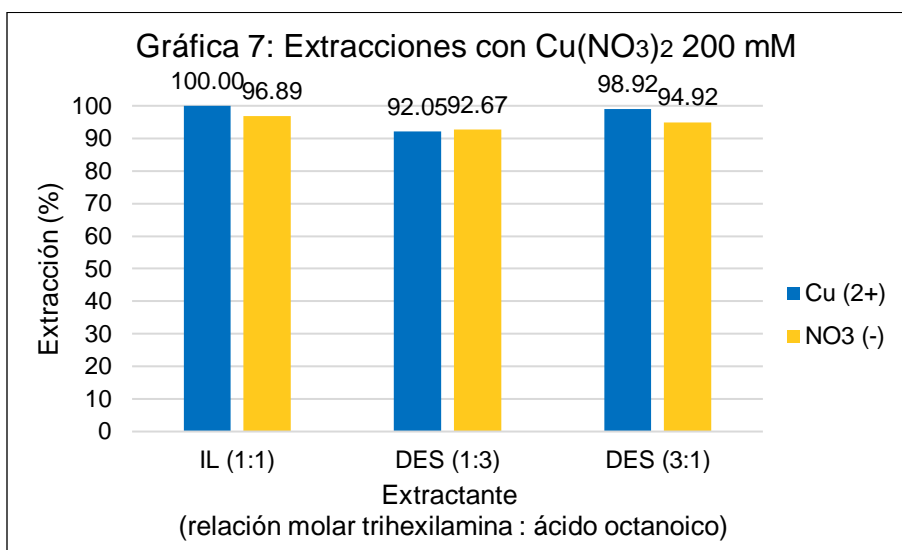
El disolvente eutéctico 3:1 consigue extraer prácticamente todo el cobre, alcanzando 99.39% de extracción, mientras que los iones nitrato solo consigue 91.23%. La diferencia del 8.16% entre ambos iones indican intercambio iónico, aunque el 91.79% de la extracción se lleva a cabo mediante extracción neutral.

La relación 1:3 presenta el mayor porcentaje de extracción neutral, debido a que solamente 1.77% de la extracción ocurre por intercambio iónico. Sin embargo, esta relación presenta el menor porcentaje de extracción de cobre, extrayendo solamente 95.92%. mientras que para los iones nitratos consigue 94.22%.

El aumento de la concentración de nitrato de cobre (II) de 50 mM a 100 mM permite una mayor estabilización de la interfase al aumentar la cantidad de iones nitrato presentes en la fase acuosa. Este aumento de iones nitrato causa que la extracción de estos aniones tenga mayores rendimientos y las extracciones de cobre (II) presenten mecanismos con mayor dominio de extracción neutral.

En las extracciones con nitrato de cobre (II) 100 mM, el mecanismo de extracción dominante es el de extracción neutrales, siendo la relación 1:3 la que presenta el menor porcentaje de extracción por intercambio iónico.

La gráfica 7 muestra las extracciones realizadas a partir de nitrato de cobre (II) con una concentración 200 mM. Se observa que en cada extracción hay una muy pequeña diferencia en los porcentajes de extracción de los iones cobre y nitrato, de manera que el mecanismo de intercambio iónico influye muy poco, como se muestra en la tabla 9.



Gráfica 7. Extracciones de iones cobre (II) y nitratos a partir de una disolución de nitrato de cobre (II) 200 mM con el líquido iónico (IL, relación molar 1:1) y los disolventes eutécticos (DESs, relaciones molares 1:3 y 3:1).

Mecanismo (%)	Extractante		
	IL (1:1)	DES (1:3)	DES (3:1)
Extracción neutral	96.89	99.34	95.95
Intercambio iónico	3.11	0.66	4.05

Tabla 9. Porcentajes de los mecanismos de extracción de las extracciones de cobre a partir de una disolución de nitrato de cobre (II) 200 mM, utilizando el líquido iónico (IL, relación molar 1:1) y los disolventes eutécticos (DESs, relaciones molares 1:3 y 3:1).

La relación 1:1 tiene el mayor rendimiento en la extracción de cobre, extrayendo todo el cobre de la fase acuosa, consiguiendo un porcentaje del 100.00% de extracción. Los iones nitrato los extrae hasta 96.89%, teniendo una diferencia entre la extracción de ambos iones de solamente 3.15%, ocurriendo el 96.89% de la extracción mediante un mecanismo de extracción neutral.

La relación 3:1 consigue 98.92% de extracción de cobre y 94.92% de extracción de iones nitrato, teniendo solamente una diferencia del 4.00% en la extracción de estos iones, el mecanismo de extracción neutral domina en el 95.95% de la extracción.

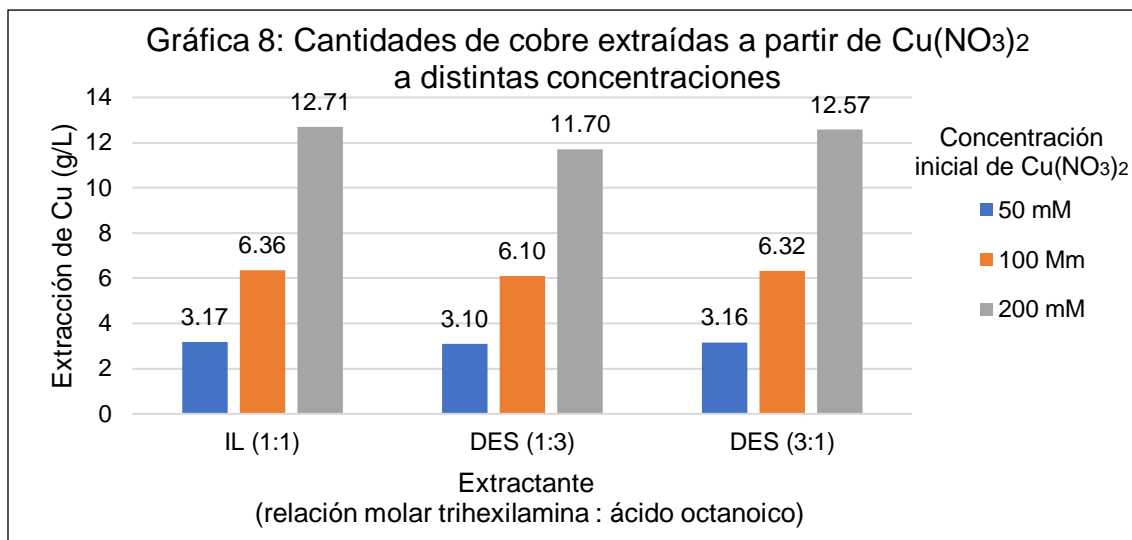
La relación 1:3 presenta el más bajo porcentaje de extracción de cobre, llegando solamente a 92.05%, mientras que la extracción de iones nitrato alcanzan 92.67%. Como la diferencia de extracción entre los dos iones es solamente 0.62%, se considera que el mecanismo de extracción es totalmente neutral, debido a que el 99.34% de la extracción ocurre mediante este mecanismo.

Al incrementar la concentración de nitrato de cobre (II) de 100 mM a 200 mM se tuvo el mismo efecto que, cuando se aumentó la concentración de 50 mM a 100 mM (**Gráfica 5 y Gráfica 6**). Estas observaciones son: el orden de las relaciones conforme a su eficiencia de extracción no se ve alterado y los mecanismos de extracción se acercan más a un mecanismo de extracción neutral.

Al aumentar la concentración del nitrato de cobre (II) de 50 mM a 200 mM, se observa que el mecanismo de extracción por intercambio iónico se reduce, predominando en todas las extracciones el mecanismo de extracción neutral, sin importar la concentración inicial del nitrato de cobre (II) y la relación molar que se utiliza.

Las extracciones realizadas a partir de nitrato de cobre (II) presentan muy altos rendimientos de extracción de cobre sin presentar grandes diferencias al cambiar la relación molar, alcanzando a extraer todo el cobre en dos de las tres extracciones realizadas con el líquido iónico.

Los porcentajes de extracción de cobre varían muy poco al aumentar la concentración inicial de nitrato de cobre (II) por lo cual la cantidad de cobre extraído desde la fase acuosa con el líquido iónico y los disolventes eutécticos varían de manera proporcional a la concentración inicial del nitrato de cobre (II) como se muestra en la gráfica 8.



Gráfica 8. Cantidades de cobre extraídas a partir de disoluciones de nitrato de cobre (II) a distintas concentraciones, utilizando el líquido iónico (IL, relación molar 1:1) y los disolventes eutécticos (DESS, relaciones molares 1:3 y 3:1).

En esta gráfica se muestran las cantidades de cobre extraídas al líquido iónico y los disolventes eutécticos por litro de fase acuosa, las cuales corresponden a los porcentajes de extracción de las gráficas 5, 6 y 7.

Las tres relaciones molares duplican la cantidad de cobre extraído de la fase acuosa al aumentar la concentración de nitrato de cobre (II) de 50 mM a 100 mM. El líquido iónico pasa de extraer 3.17 gramos de cobre por litro de fase acuosa a 6.36 g/L, el disolvente eutéctico 1:3 pasa de 3.10 a 6.10 g/L y el disolvente eutéctico 3:1 aumenta su extracción de cobre de 3.16 a 6.32 g/L.

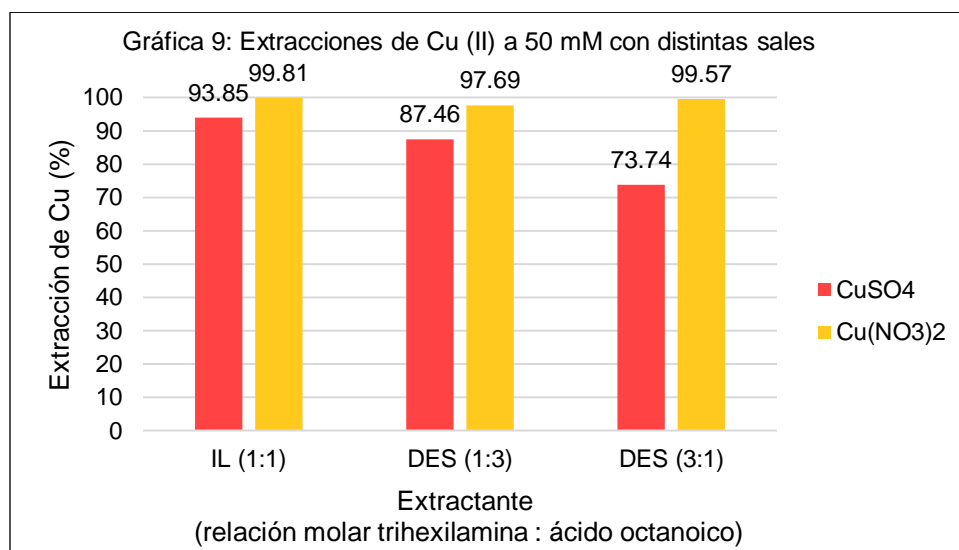
De igual manera que al aumentar la concentración de nitrato de cobre (II) de 50 mM a 100 mM, cuando se duplica la concentración de la sal cúprica de 100 mM a 200 mM las cantidades de cobre extraídas desde las fases acuosas hacia las fases del líquido iónico y los disolventes eutécticos se duplica, extrayendo con el líquido iónico 12.71 gramos de cobre por litro de fase acuosa, 11.70 g/L con el disolvente eutéctico 1:3 y 12.57 g/L con el disolvente eutéctico 3:1.

Las cantidades de cobre que se extraen de las fases acuosas a las fases del líquido iónico y los disolventes eutécticos aumentan con tendencias iguales entre cada una

de las relaciones molares, incrementándose de manera proporcional al aumento de las concentraciones iniciales de nitrato de cobre (II).

6.3.- Comparación entre las extracciones de cobre a partir de sulfato de cobre (II) y nitrato de cobre (II) a diferentes concentraciones.

La gráfica 9 muestra los porcentajes de extracción de cobre a partir de las disoluciones 50 mM de sulfato de cobre (II) y nitrato de cobre (II) (mostrados en las gráficas 1 y 5). Esto permite ver la influencia que tiene el anión de la sal en la extracción de este metal. Además, permite realizar la comparativa entre la capacidad de extracción del líquido iónico y los dos disolventes eutécticos con cada una de las sales.



Gráfica 9. Extracciones de iones cobre (II) a partir de disoluciones 50 mM de nitrato de cobre (II) y sulfato de cobre (II), con el líquido iónico (IL, relación molar 1:1) y los disolventes eutécticos (DESs, relaciones molares 1:3 y 3:1).

Las extracciones con nitrato de cobre (II) 50mM presentan altos porcentajes de extracción de cobre y no hay grandes diferencias entre los rendimientos de las tres relaciones molares. La relación molar 1:1 extrae la mayor cantidad de cobre, alcanzando 99.81% de extracción, mientras que las relaciones 1:3 y 3:1 consiguen extraer 97.69% y 99.57% respectivamente.

Los porcentajes obtenidos a partir de las extracciones con sulfato de cobre (II) 50 mM presentan distintos rendimientos en cada una de las relaciones molares. El líquido iónico extrae más cobre de la fase acuosa que los disolventes eutécticos, alcanzando 93.85% de extracción.

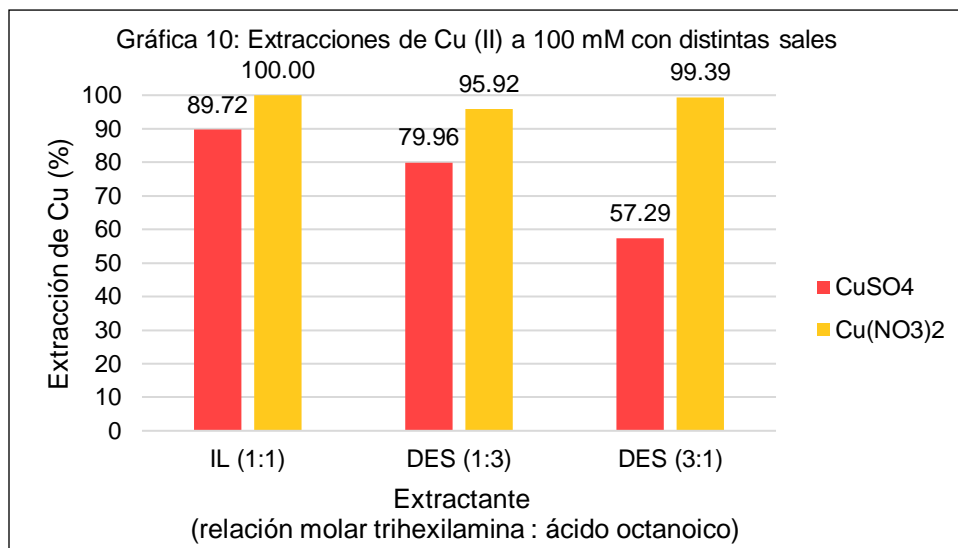
El disolvente eutéctico 1:3 extrae solamente 6.39% menos que el líquido iónico y alcanza el 87.46% de extracción de cobre, mientras que el disolvente eutéctico 3:1 es la relación molar que extrae menos cantidad de cobre, extrayendo solamente 73.74%.

Las extracciones de cobre a partir de nitrato de cobre (II) 50 mM presentan mayores porcentajes de extracción que las de sulfato de cobre (II) en cada una de las relaciones molares.

Como lo sugiere el efecto Hofmeister, los iones sulfato tienden a desestabilizar la interfase entre el líquido iónico o el disolvente eutéctico y el agua disuelta en este, mientras que los iones nitrato tienden a estabilizarla. Esta diferencia entre ambos aniones se asocia claramente a su posición en la serie de Hofmeister (**Figura 19**), en donde los iones sulfato se encuentran en un extremo debido a su naturaleza kosmotrópica, mientras que los iones nitrato se encuentran en el extremo contrario, siendo aniones caotrópicos.

En las extracciones de cobre a partir de sulfato de cobre (II) 50 mM y nitrato de cobre (II) 50 mM se ve la influencia que tiene el efecto Hofmeister en cada una de las relaciones molares. Este efecto incrementa en el eje horizontal de la gráfica 9 de izquierda a derecha, siendo menor la diferencia de extracción de cobre entre ambas sales cúpricas con el líquido iónico y mayor con el eutéctico 3:1.

Para ver el efecto de la concentración de las sales cúpricas en las extracciones de cobre, se decidió duplicar la concentración de 50 mM a 100 mM en las disoluciones de ambas sales. Los resultados obtenidos en estas extracciones se comparan en la gráfica 10, los cuales corresponden a los porcentajes expuestos en las gráficas 2 y 6.



Gráfica 10. Extracciones de iones cobre (II) a partir de disoluciones 100 mM de nitrato de cobre (II) y sulfato de cobre (II), con el líquido iónico (IL, relación molar 1:1) y los disolventes eutécticos (DESs, relaciones molares 1:3 y 3:1).

Al aumentar la concentración del nitrato de cobre (II) de 50 mM a 100 mM, las relaciones molares no presentan variaciones significativas en su capacidad extractiva. La extracción realizada con la relación molar 1:1 tiene un 100.00% de extracción, retirando todo el cobre presente de la fase acuosa. El disolvente eutéctico 1:3 extrae el 95.92% del cobre proveniente del nitrato de cobre 100 mM, mientras que el disolvente eutéctico 3:1 alcanza el 99.39%.

Las variaciones más evidentes tienen lugar en las extracciones realizadas a partir de sulfato de cobre (II). El aumento de la concentración causa cambios en la cantidad de cobre extraído, pero no en el orden de eficiencia de las distintas relaciones molares.

La relación molar 1:1 se mantiene como la relación que mayor cantidad de cobre extrae, alcanzando 89.72%, siendo menor su rendimiento que la extracción con sulfato de cobre (II) 50 mM, solamente por 4.13%.

En el caso de las relaciones 1:3, al aumentar la concentración de 50 mM a 100 mM, la cantidad de cobre extraída a partir de sulfato de cobre (II) decrece 7.50%, extrayendo 79.96% del cobre presente en la disolución 100 mM.

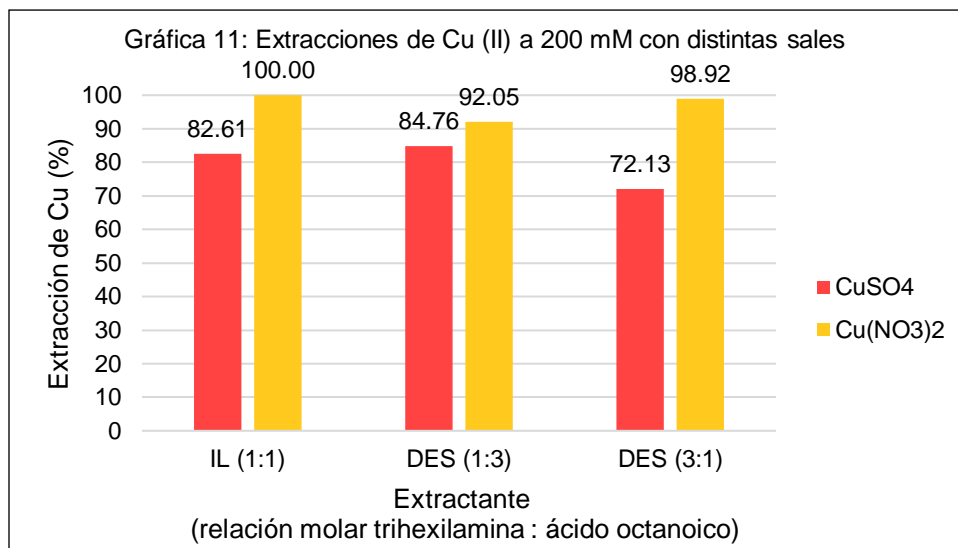
Por su parte, las relaciones 3:1 presentan el mayor decremento en su capacidad extractiva al aumentar la concentración de 50 mM a 100 mM. Este disolvente eutéctico presenta el menor rendimiento de extracción de cobre entre las tres relaciones molares, alcanzando un porcentaje de extracción de tan solo el 57.29%.

Al variar la concentración de las sales cúpricas de 50 mM a 100 mM, los porcentajes de extracción de cobre no varían en el caso del nitrato de cobre (II), mientras que en el caso del sulfato de cobre (II) sí hay una disminución.

Las diferencias entre los porcentajes de extracción obtenidos con sulfato de cobre (II) y nitrato de cobre (II) incrementan en cada una de las relaciones molares al aumentar la concentración de las sales cúpricas de 50mM a 100 mM. Esto ocurre debido al aumento de las concentraciones de los aniones, causando un mayor efecto Hofmeister.

Los rendimientos de extracción de los iones cobre en las extracciones a partir de sulfato de cobre (II) son afectados negativamente por el efecto Hofmeister al incrementar la concentración de 50 mM a 100 mM, esto se debe a la presencia de una mayor cantidad de sulfatos, causando que la interfase entre el líquido iónico o el disolvente eutéctico y el agua sea más inestable.

Aumentando la concentración de sulfato de cobre (II) y nitrato de cobre (II) a 200 mM, se obtienen los resultados que se muestran en la gráfica 11. Esta gráfica compara los porcentajes de extracción de cobre (II) expuestos en las gráficas 3 y 7.



Gráfica 11. Extracciones de iones cobre (II) a partir de disoluciones 200 mM de nitrato de cobre (II) y sulfato de cobre (II), con el líquido iónico (IL, relación molar 1:1) y los disolventes eutécticos (DESs, relaciones molares 1:3 y 3:1).

Al incrementar la concentración de 100 mM a 200 mM, las extracciones a partir de nitrato de cobre (II) no presentan grandes cambios en su capacidad extractiva con las relaciones molares 1:1 y 3:1, mientras que la relación 1:3 presenta un leve descenso.

El líquido iónico consigue el mayor rendimiento de extracción entre las tres relaciones molares, extrayendo todo el cobre presente en la fase acuosa, alcanzando 100.00% de extracción.

El disolvente eutéctico 3:1 extrae 98.92%, mientras que el disolvente eutéctico 1:3 alcanza 92.05% de extracción del cobre presente en la fase acuosa, siendo esta última la relación molar que tiene el más bajo rendimiento.

Los porcentajes de extracción obtenidos a partir de sulfato de cobre (II) 200 mM si presentan variaciones con respecto a las extracciones con sulfato de cobre (II) 100 mM. La relación 1:1 solamente decrece 7.11% en la cantidad de cobre extraído, mientras que las relaciones molares 1:3 y 3:1 presentan incrementos de 4.80% y 14.84% respectivamente.

El disolvente eutéctico 1:3 consigue extraer la mayor cantidad de cobre entre las tres relaciones molares, extrayendo 84.76%, mientras que el líquido iónico y el disolvente eutéctico 3:1 solamente alcanzan 82.61% y 72.13% respectivamente.

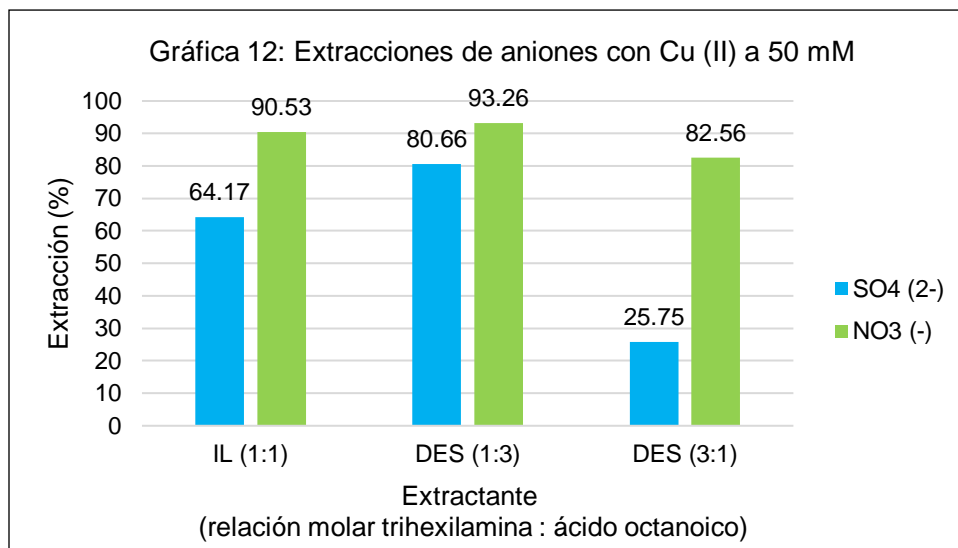
Al aumentar la concentración del nitrato de cobre (II) de 50 mM a 200 mM la capacidad de extracción de cobre no varía independientemente de la relación molar que se utiliza.

En el sulfato de cobre (II), el aumento en la concentración de la sal cúprica causa una gran disminución al utilizar el disolvente eutéctico 3:1, alcanzando valores mínimos en la concentración 100 mM. En el caso de la relación 1:1 y 1:3 solo presentan leves disminuciones.

Los porcentajes de extracción de cobre son significativamente mayores cuando se extraen estos iones metálicos a partir de nitrato de cobre (II) que a partir de sulfato de cobre (II). Esto ocurre debido al efecto Hofmeister, el cual explica que el anión nitrato estabiliza la interfase entre el líquido iónico o el disolvente eutéctico y el agua, mientras que el anión sulfato la desestabiliza.

6.4.- Comparación entre las extracciones de aniones a partir de sulfato de cobre (II) y nitrato de cobre (II) a diferentes concentraciones.

La gráfica 12 presenta los porcentajes de extracción de los aniones nitrato y sulfato, obtenidos a partir de las disoluciones de sus respectivas sales de cobre (II) con una concentración de los iones cobre de 50 mM (que corresponden a las gráficas 1 y 5).



Gráfica 12. Extracciones de iones nitrato y sulfato a partir de disoluciones de nitrato de cobre (II) y sulfato de cobre (II), con una concentración 50 mM con respecto al cobre, utilizando el líquido iónico (IL, relación molar 1:1) y los disolventes eutécticos (DESs, relaciones molares 1:3 y 3:1).

Las extracciones con nitratos muestran altos porcentajes de extracción, siendo las relaciones 1:1 y 1:3 las que presentan los porcentajes de extracción más cercanos, al conseguir 90.53% y 93.26% respectivamente, mientras que la relación 3:1 se diferencia por tener el porcentaje de extracción más bajo entre las tres relaciones molares, extrayendo 82.56%.

En el caso de las extracciones con sulfato de cobre (II), la relación 1:3 extrae el mayor porcentaje de sulfatos, retirando el 80.66% de la fase acuosa, mientras que la relación 1:1 llega al 64.17% de extracción. La relación 3:1, al igual que con los nitratos, extrae la menor cantidad de aniones, obteniendo un bajo porcentaje de extracción de iones sulfato, alcanzando solamente 25.75%.

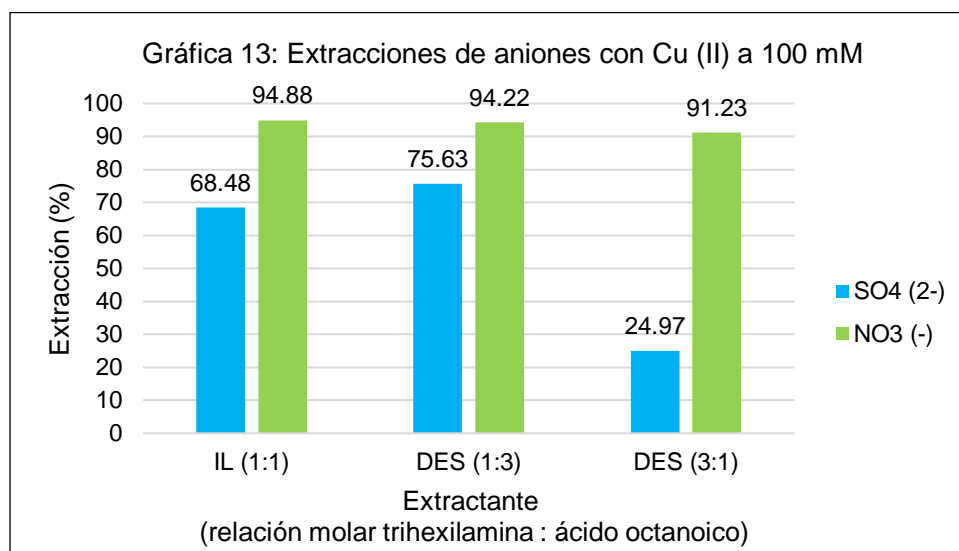
En las extracciones realizadas con una concentración 50mM se obtienen mayores porcentajes de extracción de los iones nitrato que los iones sulfato, sin importar la relación molar. Estas diferencias entre los porcentajes de extracción de ambos aniones se relacionan al efecto Hofmeister y a la posición de estos iones en la serie de Hofmeister (**Figura 19**), esto debido a que los aniones sulfato desestabilizan y

los aniones nitrato estabilizan la interfase entre el líquido iónico o disolvente eutéctico y el agua disuelta en este.

Los porcentajes de extracción de los iones nitrato no varían mucho conforme a la relación molar, siendo la relación 3:1 la que presenta la mayor deferencia con las otras dos relaciones, teniendo el menor porcentaje de extracción de iones nitrato.

De igual manera que con los iones nitrato, la relación 3:1 presenta el menor rendimiento de extracción con los sulfatos. Además, en estas extracciones con sulfato de cobre (II) 50 mM la relación 1:3 supera a la 1:1 significativamente.

Posteriormente se duplicó la concentración de las sales cúpricas de 50 mM a 100 mM, obteniendo los resultados que se muestran en la gráfica 13, los cuales corresponden a los porcentajes de extracción de los aniones de las gráficas 2 y 6.



Gráfica 13. Extracciones de iones nitrato y sulfato a partir de disoluciones de nitrato de cobre (II) y sulfato de cobre (II), con una concentración 100 mM con respecto al cobre, utilizando el líquido iónico (IL, relación molar 1:1) y los disolventes eutécticos (DESs, relaciones molares 1:3 y 3:1).

En las extracciones a partir de nitrato de cobre (II) 100 mM las relaciones 1:1 y 1:3 solo tienen una diferencia tan solo de décimas en sus porcentajes de extracción, teniendo 94.88% y 94.22% de extracción respectivamente, mientras que la relación 3:1 alcanza 91.23%.

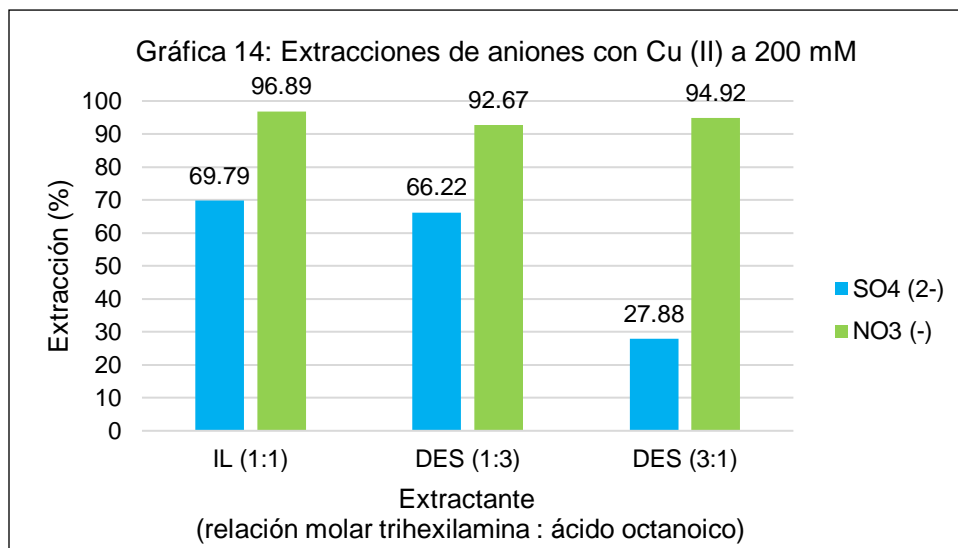
En el caso de los sulfatos, la relación 1:3 extrae la mayor cantidad de estos aniones, alcanzando 75.63%, mientras que la relación 1:1 extrae 68.48%. Utilizando la relación 3:1 se extrae la menor cantidad de sulfatos, extrayendo solamente 24.97%.

Sin importar la relación molar que se utiliza, los iones nitrato se extraen con altas eficiencias, obteniendo valores cercanos en las extracciones a partir de nitrato de cobre (II) 100 mM.

En las extracciones a partir de sulfato de cobre (II) 100 mM, la eficiencia de extracción de los aniones es considerablemente menor a la de los iones nitrato. Los porcentajes de extracción de sulfatos obtenidos en las relaciones molares 1:1 y 1:3 son bastante cercanos. Además, el porcentaje de extracción de la relación 1:3 es hasta tres veces más alto al obtenido con la relación 3:1.

El efecto Hofmeister es mayor cuando la concentración inicial de los iones nitrato aumenta, causando que los porcentajes de extracción de estos aniones sean más altos. En el caso de los sulfatos, el aumento de la concentración de 50 mM a 100 mM causa que los porcentajes de extracción de estos aniones varíe, el porcentaje de extracción de sulfatos aumenta con la relación molar 1:1, mientras que los porcentajes de extracción de sulfatos disminuyen con las relaciones molares 1:3 y 3:1.

Al aumentar la concentración del sulfato de cobre (II) y el nitrato de cobre (II) a 200 mM, se obtienen los resultados que se muestran en la gráfica 14, estos porcentajes corresponden a los expuestos en las gráficas 3 y 7.



Gráfica 14. Extracciones de iones nitrato y sulfato a partir de disoluciones de nitrato de cobre (II) y sulfato de cobre (II), con una concentración 200 mM con respecto al cobre, utilizando el líquido iónico (IL, relación molar 1:1) y los disolventes eutécticos (DESs, relaciones molares 1:3 y 3:1).

En las extracciones de iones nitrato realizadas a partir de nitrato de cobre (II) 200 mM los aniones se extraen en muy altos porcentajes. El líquido iónico consigue extraer la mayor cantidad de nitratos, alcanzando 96.89%, mientras que los disolventes eutécticos 1:3 y 3:1 extraen el 92.67% y el 94.92% de extracción de cobre respectivamente.

En las extracciones realizadas a partir de sulfato de cobre (II), las relaciones molares 1:1 y 1:3 consiguen porcentajes de extracción muy cercanos. El líquido iónico alcanza el 69.79% de extracción, mientras que el disolvente eutéctico 1:3 extrae 66.22% de los iones sulfato. En el caso del disolvente eutéctico 3:1, este extrae la menor cantidad de estos aniones, alcanzando solamente 27.88% de extracción.

Al encontrarse las sales cúpricas a una concentración 200 mM, las extracciones de los iones nitrato no presentan diferencias significativas en sus porcentajes de extracción conforme se varia la relación molar de trihexilamina y ácido octanoico, mientras que en las extracciones de los iones sulfato si hay diferencias significativas en sus porcentajes de extracción, estas diferencias se presentan solamente entre

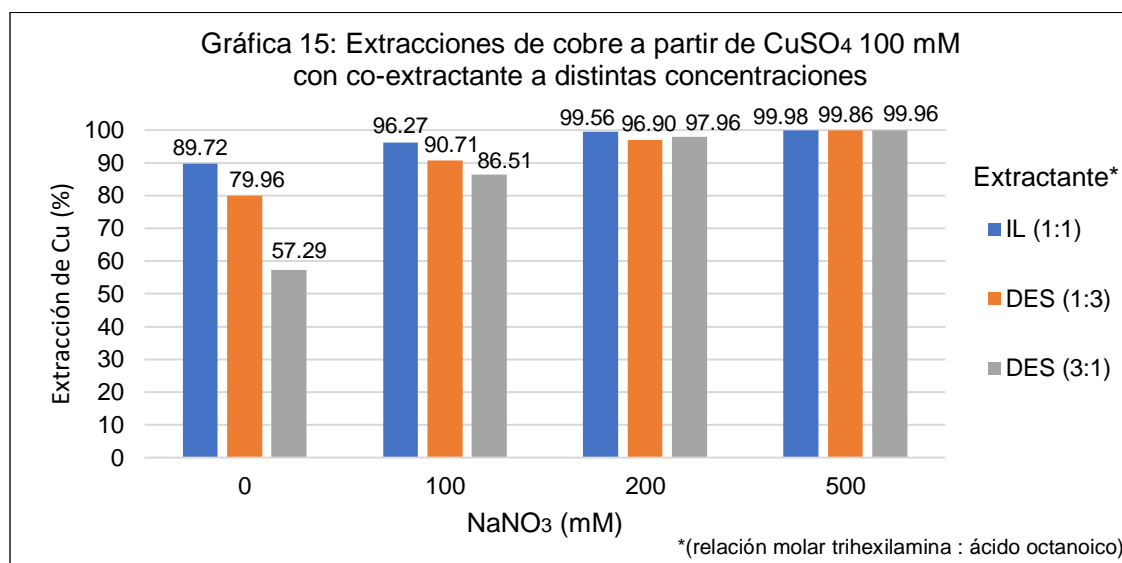
la relación 3:1 con las otras dos relaciones molares, debido a que las relaciones 1:1 y 1:3 consiguen rendimientos de extracción cercanos.

Con todas las relaciones molares, a las distintas concentraciones iniciales de las sales cúpricas, las extracciones presentan mayores rendimientos de extracción de los aniones al utilizar nitrato de cobre (II) que al utilizar sulfato de cobre (II). Esto se debe a que ambos iones se encuentran en extremos opuestos de la serie de Hofmeister (**Figura 19**).

El efecto Hofmeister permite explicar por qué los rendimientos de extracción de los iones nitrato son mayores a los de los iones sulfato, este efecto indica que los iones nitrato se extraen más favorablemente por su capacidad de estabilizar la interfase entre el líquido iónico o el disolvente eutéctico y el agua disuelta en este, mientras que la extracción de los iones sulfatos se dificulta por la capacidad de los sulfatos de desestabilizarla.

6.5.- Extracción de cobre a partir de sulfato de cobre (II) con co-extractante.

Para observar la capacidad de aprovechamiento del efecto Hofmeister sobre las extracciones de cobre (II), se hicieron distintas extracciones a partir de una disolución de sulfato de cobre (II) 100 mM, a la cual se le adicionó nitrato de sodio como co-extractante en tres diferentes concentraciones: 100 mM, 200 mM y 500 mM.



Gráfica 15. Extracciones de cobre a partir de una disolución de sulfato de cobre (II) 100 mM con nitrato de sodio como co-extractante a distintas concentraciones, utilizando el líquido iónico (IL, relación molar 1:1) y los disolventes eutécticos (DESs, relaciones molares 1:3 y 3:1). En esta gráfica también se incluyen los porcentajes de extracción de cobre a partir de sulfato de cobre (II) 100 mM expuestos en la gráfica 2 con el fin de facilitar la comparación de los datos.

En la gráfica 15 se observan dos tendencias semejantes entre las extracciones a partir de sulfato de cobre (II) sin usar co-extractante y las extracciones en las que participa el nitrato de sodio como co-extractante a una concentración 100 mM.

Al adicionar nitrato de sodio 100 mM como co-extractante, hay un incremento en la capacidad extractiva de las tres relaciones molares. La relación molar 3:1 presenta el mayor aumento, debido a que incrementa de 53.97% a 86.51% de extracción de iones cobre.

La participación del nitrato de sodio 100 mM en la extracción realizada con el disolvente eutéctico 1:3 causó un incremento del 10.75% en el porcentaje de extracción de cobre, pasando de 79.96% a 90.71%, superando a los tres rendimientos obtenidos en las extracciones sin nitrato de sodio.

Al adicionar nitrato de sodio 100 mM, el porcentaje de extracción obtenido por la relación molar 1:1 incrementa considerablemente, alcanzando 96.27% de extracción del cobre presente en la fase acuosa, siendo la relación molar con el mayor rendimiento de extracción de cobre con co-extractante 100 mM.

Todos los porcentajes de extracción obtenidos con co-extractante 200 mM superan los porcentajes de extracción de cobre de las tres relaciones molares obtenidos en las extracciones con co-extractante a una concentración 100 mM.

Los porcentajes de extracción obtenidos con co-extractante a una concentración 200 mM son bastante altos. La relación molar 1:1 alcanza un 99.56%, teniendo el mayor rendimiento en comparación con las otras dos relaciones y extrayendo casi todo el cobre de la fase acuosa. Los disolventes eutécticos 1:3 y 3:1 alcanzan a extraer 96.90% y 97.96% respectivamente.

Con respecto a las relaciones molares, las extracciones a partir de nitrato de sodio 200 mM presentan una tendencia distinta a la obtenida en las extracciones con nitrato de sodio 100 mM.

El comportamiento obtenido con el co-extractante a una concentración 200 mM se asemeja más al de las extracciones realizadas a partir de nitrato de cobre (II) (**Gráfica 6**). Estas similitudes se encuentran tanto en la tendencia al variar la relación molar como en los porcentajes de extracción, las cuales se deben a la presencia de los iones nitrato que aporta el co-extractante y que se encuentran a la misma concentración que en las extracciones mostradas en la gráfica 6.

Al adicionar nitrato de sodio a una concentración 500 mM, los porcentajes de extracción superan el 99.00% en las tres relaciones molares. El líquido iónico y los disolventes eutécticos son capaces de extraer altos porcentajes del cobre disuelto en las fases acuosas, diferenciándose solamente por unas cuantas décimas en sus

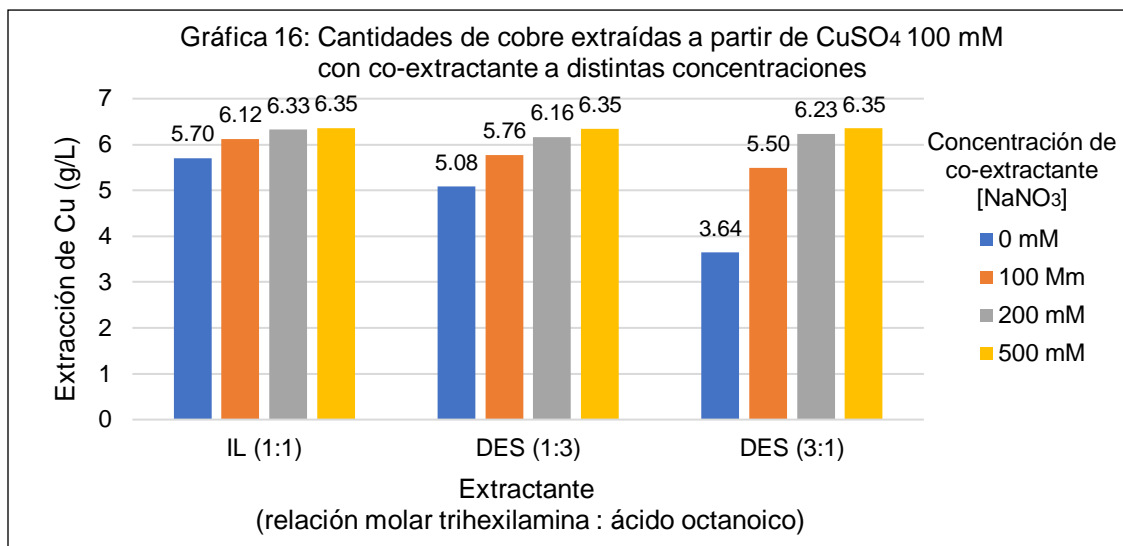
porcentajes de extracción. El líquido iónico extrae 99.98%, el disolvente eutéctico 3:1 extrae 99.96% y el disolvente eutéctico 1:3 extrae 99.86% del cobre.

La gráfica 15 muestra que la capacidad de extracción del líquido iónico y los disolventes eutécticos aumenta conforme la concentración del nitrato de sodio es mayor. Esto se debe a que los nitratos provenientes del co-extractante estabilizan la interfase conforme al efecto Hofmeister, promoviendo la transferencia de los iones cobre desde la fase acuosa hacia la fase del líquido iónico o el disolvente eutéctico.

Además del efecto Hofmeister, en las extracciones con nitrato de sodio 500 mM la extracción de cobre es promovida por un exceso de iones nitrato (del co-extractante) bajo el principio Le Chatelier (**Figura 16**), esto debido a que en esta concentración del co-extractante se encuentran los iones nitrato en exceso estequiométricamente con respecto a los iones cobre (II), mientras que en las extracciones con co-extractante 100 mM y 200 mM este efecto no ocurre debido a que los nitratos no se encuentran en exceso.

Al aumentar la concentración del co-extractante a 500 mM, las diferencias entre las capacidades de extracción de cobre entre las tres reacciones molares son de unas cuantas décimas, obteniendo porcentajes de extracción de cobre superiores al 99.80%.

Los porcentajes de extracción de cada extractante son proporcionales a la cantidad de cobre extraído debido a que en todas las extracciones la disolución de sulfato de cobre tiene la misma concentración inicial (100 mM). En la gráfica 16 se muestran las cantidades de cobre extraídas de las fases acuosas en gramos por litro de fase acuosa.



Gráfica 16. Cantidades de cobre extraídas a partir de una disolución de sulfato de cobre (II) 100 mM con nitrato de sodio como co-extractante a distintas concentraciones, utilizando el líquido iónico (IL, relación molar 1:1) y los disolventes eutécticos (DESs, relaciones molares 1:3 y 3:1). En esta gráfica también se incluyen las cantidades de cobre extraídas a partir de sulfato de cobre (II) 100 mM expuestas en la gráfica 4 con el fin de facilitar la comparación de los datos.

En esta gráfica se puede observar más claramente el incremento en la capacidad extractiva de cada extractante, al aumentar la concentración del co-extractante.

El líquido iónico presenta el menor incremento en su capacidad extractiva, pasando de extraer 5.70 gramos de cobre por litro de fase acuosa sin co-extractante, a extraer los 6.35 gramos de cobre presentes en la fase acuosa con co-extractante 500 mM. El disolvente eutéctico 1:3 extrae una mayor cantidad de cobre, incrementando de 5.08 gramos de cobre por litro a extraer todo el cobre presente en la fase acuosa.

Finalmente, el disolvente eutéctico 3:1 presenta el mayor aumento en su capacidad extractiva entre los tres extractantes, pasando de extraer 3.64 gramos de cobre por litro sin co-extractante a extraer todo el cobre de la fase acuosa al utilizar nitrato de sodio 500 mM como co-extractante.

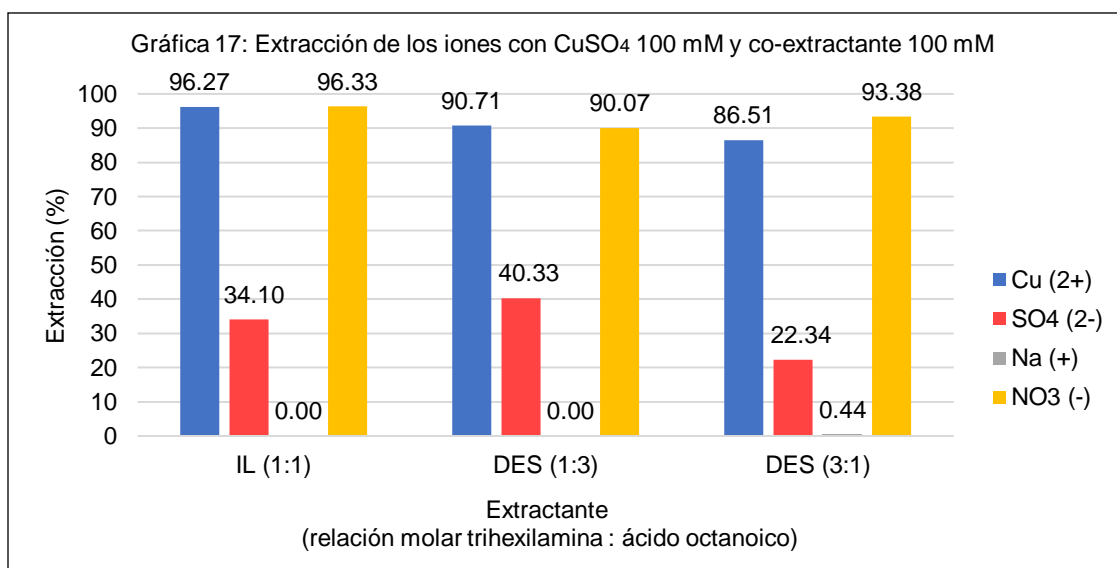
El mayor aumento de la capacidad de extracción de cobre del líquido iónico y los disolventes eutécticos se aprecia entre las extracciones sin co-extractante y las extracciones con nitrato de sodio 100 mM como co-extractante, mostrando la gran

capacidad que tiene el nitrato de sodio para mejorar los rendimientos de extracción de todas las relaciones molares, permitiendo extraer todo el cobre presente en las fases acuosas con co-extractante a una concentración 500 mM.

6.5.1.- Cantidades de los iones extraídos de las fases acuosas.

En las extracciones realizadas a partir de sulfato de cobre (II) con nitrato de sodio como co-extractante a distintas concentraciones (100 mM, 200 mM y 500 mM), se encuentran cuatro diferentes tipos de iones en las fases acuosas (Cu^{2+} , SO_4^{2-} , Na^+ y NO_3^-), que pueden ser extraídos en distintas proporciones hacia la fase del líquido iónico o el disolvente eutéctico. A continuación, se muestran los porcentajes de extracción de cada uno de estos iones para cada una de las concentraciones del co-extractante.

En la gráfica 17 se exhiben los porcentajes de extracción de los iones cobre (II), sulfato, sodio y nitrato, que se obtuvieron en las extracciones a partir de sulfato de cobre (II) con nitrato de sodio 100 mM como co-extractante.



Gráfica 17. Extracción de los distintos iones a partir de una disolución de sulfato de cobre (II) 100 mM con nitrato de sodio como co-extractante con una concentración 100 mM, utilizando el líquido iónico (IL, relación molar 1:1) y los disolventes eutécticos (DESs, relaciones molares 1:3 y 3:1).

Como se observa, cada una de las relaciones molares extrae el catión cobre (II) preferentemente que el catión sodio. Este último se extrae solamente 0.44% con el disolvente eutéctico 3:1, mientras que el ión cobre (II) supera el 85.00% de extracción con todas las relaciones molares.

Los iones nitrato son extraídos en muy altos porcentajes con el líquido iónico y los disolventes eutécticos. El líquido iónico extrae el 96.33% de los iones nitratos presentes en la fase acuosa, mientras que los disolventes eutécticos 1:3 y 3:1 extraen el 90.07% y 93.38% respectivamente.

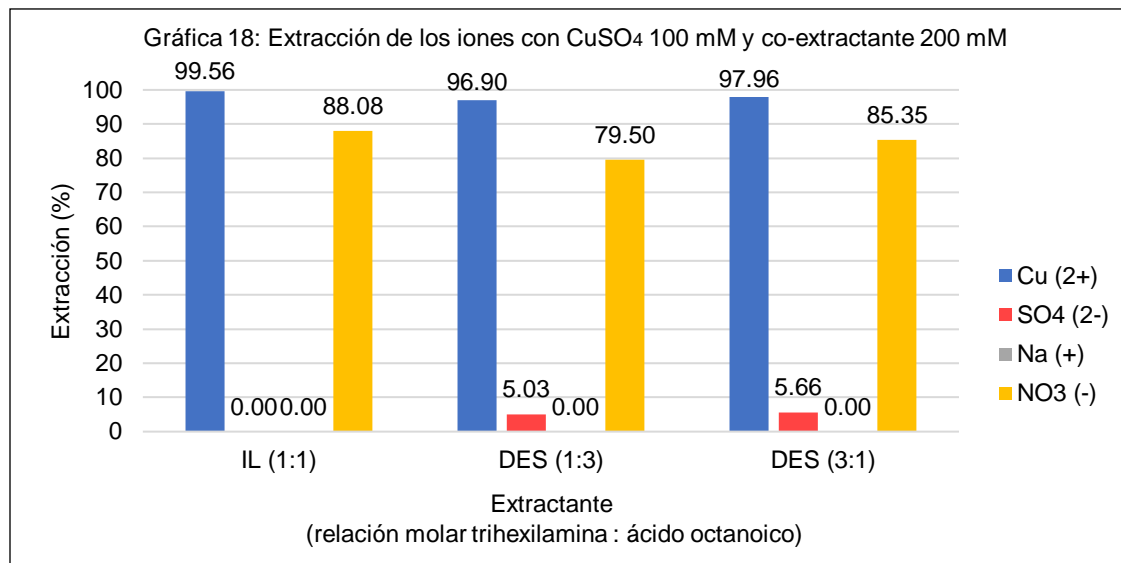
A diferencia de los iones nitrato, los porcentajes de extracción de los sulfatos son bajos. La relación 1:3 extrae la mayor cantidad de estos aniones entre las tres relaciones molares, alcanzando un 40.33% de extracción de sulfato, mientras que el líquido iónico extrae 34.10% de sulfato. El disolvente eutéctico 3:1 solamente alcanza a extraer 22.34% de los sulfatos presentes en la fase acuosa.

Las extracciones realizadas a partir de sulfato de cobre (II) 100 mM con nitrato de sodio 100 mM como co-extractante presentan altos porcentajes de extracción de cobre y nitratos en cada una de las relaciones molares. En todas las extracciones los iones sulfato tienen porcentajes de extracción considerables, mientras que la extracción del ion sodio se puede considerar nula.

Al comparar los porcentajes de extracción de los aniones sulfato sin co-extractante (**Gráfica 2**) con los mostrados en la gráfica 17, se aprecia el efecto negativo que tienen la presencia de los nitratos sobre los porcentajes de extracción de los sulfatos.

El efecto Hofmeister tiene un papel muy importante en la competencia que hay entre las extracciones de los iones nitrato y sulfato. Como se muestra en la serie de Hofmeister (**Figura 19**), los aniones nitrato tienen interacciones más débiles con las moléculas de agua que los aniones sulfato. Por tal razón, la extracción de los aniones nitrato es mucho mayor que la extracción de los sulfatos en cada una de las relaciones molares.

Como se muestra en la gráfica 18, el aumentar la concentración del co-extractante a 200 mM, no tiene algún efecto significativo sobre la extracción del ion sodio, el cual no se extrae con ninguna de las relaciones molares.



Gráfica 18. Extracción de los distintos iones a partir de una disolución de sulfato de cobre (II) 100 mM con nitrato de sodio como co-extractante con una concentración 200 mM, utilizando el líquido iónico (IL, relación molar 1:1) y los disolventes eutécticos (DESs, relaciones molares 1:3 y 3:1).

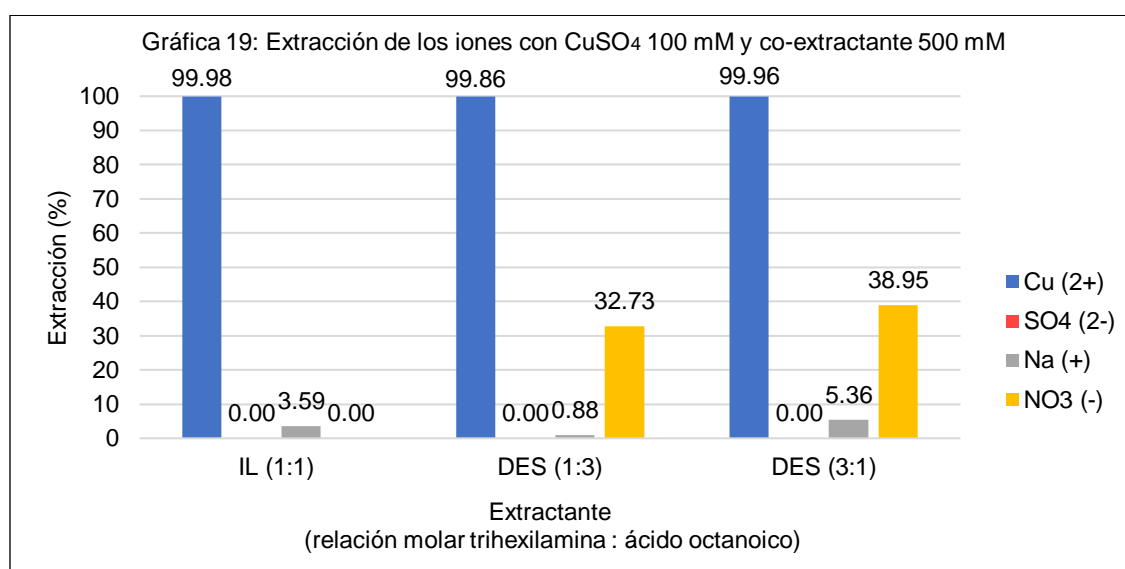
Los porcentajes de extracción de los aniones sulfato decrecen considerablemente con cada una de las relaciones molares, al aumentar la concentración del co-extractante. El líquido iónico no extrae los sulfatos presentes en la fase acuosa, mientras que los disolventes eutécticos con relación molar 1:3 y 3:1 solamente extraen 5.03% y 5.66% respectivamente.

En el caso de los nitratos, el líquido iónico extrae un 88.08% de estos aniones, el disolvente eutéctico 3:1 extrae el 85.35% y el disolvente eutéctico 1:3 solamente retira el 79.50% de los nitratos de la fase acuosa.

Comparando las extracciones con nitrato de sodio 100 mM (**Gráfica 17**) y las extracciones con nitrato de sodio 200 mM, los porcentajes de extracción de los iones nitratos decrecen solamente entre 8.00% y 10.00%. Sin embargo, esta disminución solo se debe al aumento en la concentración inicial de estos iones.

En las extracciones a partir de sulfato de cobre (II) 100 mM, el incremento de la concentración del co-extractante de 100 mM a 200 mM permite extraer mayores cantidades de cobre de las fases acuosas. Sin embargo, al tener mayor cantidad de iones nitrato, estos disminuyen su porcentaje de extracción y a la vez limitan la extracción de los iones sulfato.

Al incrementar la concentración del co-extractante de 200 mM a 500 mM, los aniones sulfato dejan de ser extraídos en cada una de las relaciones molares, como se observa en la gráfica 19.



Gráfica 19. Extracción de los distintos iones a partir de una disolución de sulfato de cobre (II) 100 mM con nitrato de sodio como co-extractante con una concentración 500 mM, utilizando el líquido iónico (IL, relación molar 1:1) y los disolventes eutécticos (DESs, relaciones molares 1:3 y 3:1).

Los aniones nitrato solamente son extraídos por los disolventes eutécticos y se extraen en aproximadamente un tercio de la cantidad total. El disolvente eutéctico 1:3 extrae 32.73% de estos aniones, mientras que el disolvente eutéctico 3:1 extrae 38.95% de los nitratos. Las eficiencias de extracción de los iones nitrato mostradas en la gráfica 19 son menores a las obtenidas con las otras concentraciones del co-extractante (**Gráfica 17** y **Gráfica 18**). Claramente se observa un efecto de saturación con el aumento de las cantidades de iones nitrato, causando que la eficiencia de extracción de estos iones decrezca.

En estas extracciones las tres relaciones molares extraen iones sodios. El líquido iónico extrae 3.59% de estos iones, mientras que los disolventes eutécticos 1:3 y 3:1 alcanzan a extraer 0.88% y 5.36% respectivamente.

El aumento de la concentración del co-extractante de 200 mM a 500 mM aumenta los rendimientos de extracción de cobre, permitiendo extraer casi todo el cobre de la fase acuosa con cada una de las relaciones molares. Esto debido a que los iones nitrato a una mayor concentración pueden estabilizar más la interfase entre el líquido iónico o el disolvente eutéctico y el agua disuelta en este (efecto Hofmeister) y, además, promueven la extracción de cobre (II) de acuerdo con el principio de Le Chatelier al estar en exceso con respecto a los iones cobre (**Figura 16**). Incluso, los nitratos a esta concentración permiten que el sodio sea extraído en bajos porcentajes.

Al adicionar nitrato de sodio 500 mM en la extracción de sulfato de cobre (II), el líquido iónico solamente extrae iones positivos de la disolución. Esto puede deberse a una transferencia de los protones que conforman al líquido iónico hacia la fase acuosa, provocando que solo se lleve a cabo un mecanismo de intercambio iónico en esta relación molar.

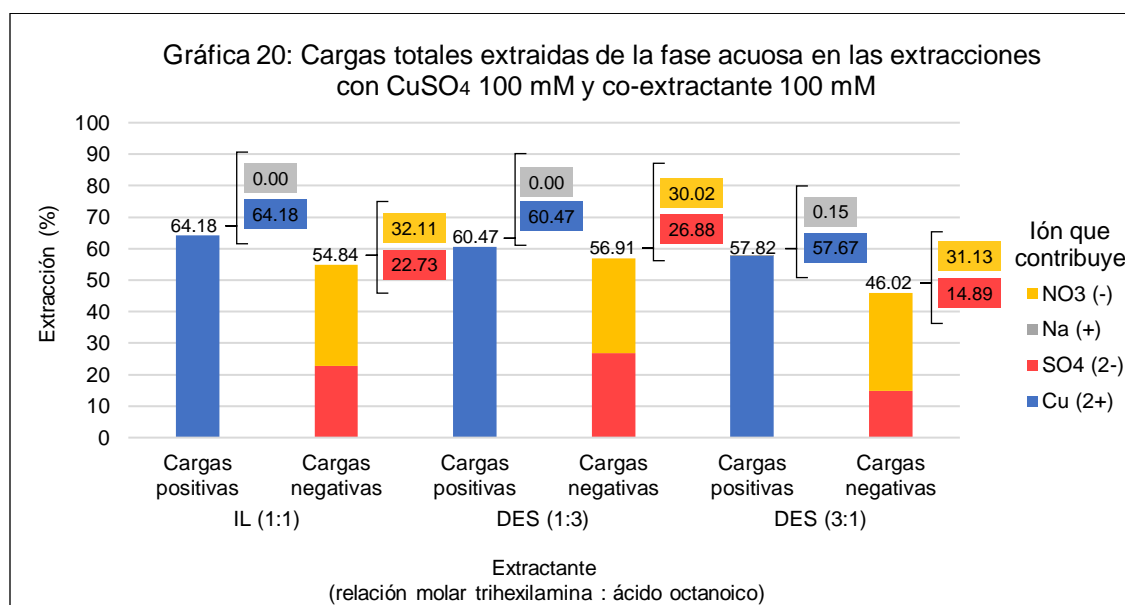
6.5.2.- Mecanismos de extracción.

Las extracciones a partir de sulfato de cobre (II) con nitrato de sodio como co-extractante involucran dos especies con carga positiva (Cu^{2+} y Na^+) y dos con carga negativa (SO_4^{2-} y NO_3^-). Para la determinación de los mecanismos de extracción se calculó el porcentaje de cargas positivas totales y cargas negativas totales extraídas de la fase acuosa con cada una de las relaciones molares. Esto se realizó debido a que las concentraciones de los cationes cobre (II) y aniones nitrato se encuentran en distintas proporciones a diferencia de cuando estos dos iones provienen de la misma sal.

En este caso, el mecanismo de extracción neutral se determinó por la transferencia igualitaria de cargas positivas y negativas, mientras que el mecanismo de

intercambio iónico se determinó por la transferencia desigual entre los dos tipos de cargas.

En la gráfica 20 se presentan los porcentajes de cargas que se extrajeron de la fase acuosa con cada una de las relaciones molares a partir de las disoluciones de sulfato de cobre (II) 100 mM y nitrato de sodio 100 mM. Además, se muestran las contribuciones de cada catión en el porcentaje de extracción total de cargas positivas y las contribuciones de cada anión en el porcentaje de extracción total de cargas negativas.



Gráfica 20. Extracción de la cargas positivas y negativas de la fase acuosa, extraídas a partir de una disolución de sulfato de cobre (II) 100 mM con nitrato de sodio como co-extractante con una concentración 100 mM, utilizando el líquido iónico (IL, relación molar 1:1) y los disolventes eutécticos (DESs, relaciones molares 1:3 y 3:1).

En la tabla 10 se presentan los porcentajes de los mecanismos de extracción de las extracciones de la gráfica 20, los cuales se calcularon con las ecuaciones 10 a 12 con los porcentajes de extracción de las cargas positivas y negativas.

Tabla 10: Mecanismos de extracción con CuSO ₄ 100 mM y co-extractante 100 mM			
Mecanismo (%)	Extractante		
	IL (1:1)	DES (1:3)	DES (3:1)
Extracción neutral	85.45	94.10	79.59
Intercambio iónico	14.55	5.90	20.41

Tabla 10. Porcentajes de los mecanismos de extracción de las extracciones de cobre a partir de una disolución de sulfato de cobre (II) 100 mM con co-extractante 100 mM, utilizando el líquido iónico (IL, relación molar 1:1) y los disolventes eutécticos (DESs, relaciones molares 1:3 y 3:1).

En la extracción con el líquido iónico, el cobre es el único catión que se extrae desde la fase acuosa, extrayéndose con este el 64.18% de las cargas positivas que se encontraban en la fase acuosa. En el caso de las cargas negativas, estas se extraen 54.82%, siendo el 32.11% por la extracción de aniones nitrato y 22.73% por la extracción de aniones sulfato.

En la extracción con el líquido iónico el mecanismo de extracción predominante es la extracción neutral, ocurriendo solamente el 14.55% de la extracción por intercambio iónico.

Con el disolvente eutéctico 1:3 se extraen solamente las cargas positivas mediante la extracción de cobre, teniendo un 60.47% de extracción de cargas positivas. En el caso de las cargas negativas, los aniones nitrato aportan 30.02% y los aniones sulfato 26.88%, sumando en total 56.91% de cargas negativas extraídas. Debido a que solo existe una diferencia del 3.56% entre los porcentajes de extracción de ambas cargas, el mecanismo de extracción dominante con este disolvente eutéctico es neutral, llevándose a cabo solo el 5.90% de la extracción por intercambio iónico.

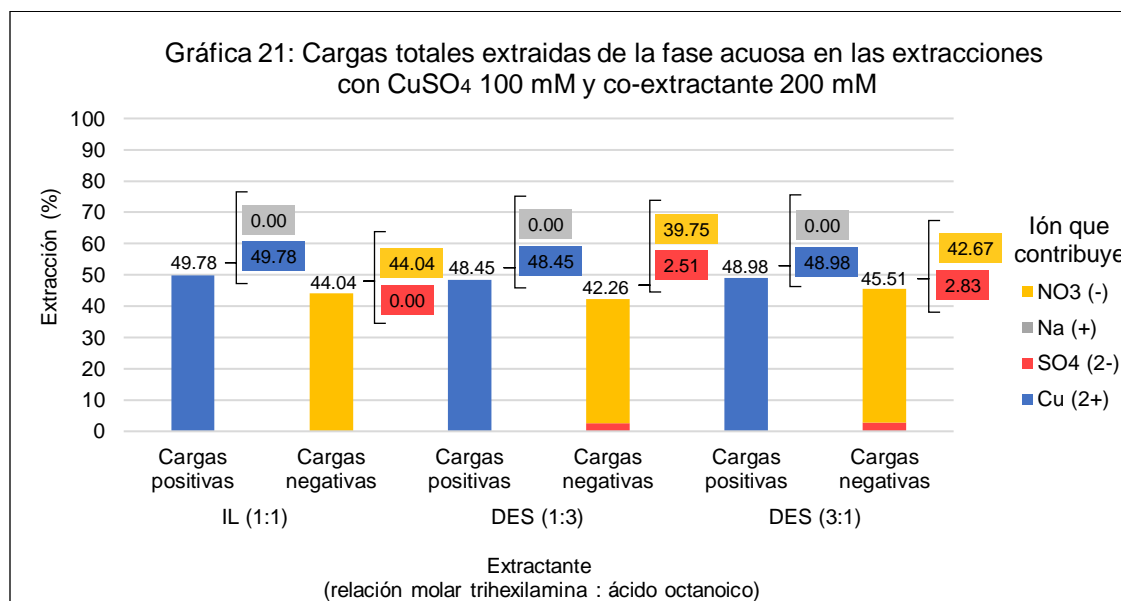
Los cationes sodio tienen una pequeña influencia en el mecanismo de extracción con el disolvente eutéctico 3:1, las cargas positivas se extraen 57.82%, en el cual el ión sodio solamente aporta 0.15% y el resto es contribuido por el cobre. Las cargas negativas se extraen 46.02%, siendo el 31.13% por los nitratos y 14.89% por los sulfatos. Como la diferencia entre los porcentajes de extracción de las cargas de los cationes y aniones es del 11.80%, se considera que el mecanismo de extracción es predominantemente neutral y solamente el 20.41% ocurre por intercambio iónico.

En las extracciones a partir de sulfato de cobre (II) con nitrato de sodio 100 mM como co-extractante, el mecanismo de extracción predominante es de extracción neutral. El disolvente eutéctico 1:3 presenta el menor porcentaje de intercambio iónico, mientras que el disolvente eutéctico 3:1 presenta la mayor influencia por este mecanismo.

En todas las extracciones con co-extractante 100 mM, los nitratos tienen mayor influencia que los sulfatos en la extracción neutral, sin embargo, los iones sulfatos contribuyen significativamente en el balance de cargas de la extracción.

En la gráfica 21 se exhiben los porcentajes de extracción de cargas positivas y negativas que se obtuvieron a partir de sulfato de cobre (II) 100 mM con nitrato de sodio 200 mM como co-extractante, mientras que en la tabla 11 se presentan los porcentajes de los mecanismos de extracción de estas extracciones.

Al incrementar la concentración de co-extractante de 100 mM a 200 mM los porcentajes de cargas disminuyen, esto debido a que incrementa la cantidad de cargas totales presentes en la fase acuosa antes de la extracción.



Gráfica 21. Extracción de la cargas positivas y negativas de la fase acuosa, extraídas a partir de una disolución de sulfato de cobre (II) 100 mM con nitrato de sodio como co-extractante con una concentración 200 mM, utilizando el líquido iónico (IL, relación molar 1:1) y los disolventes eutécticos (DESS, relaciones molares 1:3 y 3:1).

Tabla 11: Mecanismos de extracción con CuSO₄ 100 mM y co-extractante 200 mM			
Mecanismo (%)	Extractante		
	IL (1:1)	DES (1:3)	DES (3:1)
Extracción neutral	88.47	87.22	92.90
Intercambio iónico	11.53	12.78	7.10

Tabla 11. Porcentajes de los mecanismos de extracción de las extracciones de cobre a partir de una disolución de sulfato de cobre (II) 100 mM con co-extractante 200 mM, utilizando el líquido iónico (IL, relación molar 1:1) y los disolventes eutécticos (DESs, relaciones molares 1:3 y 3:1).

En todas las extracciones que involucran nitrato de sodio 200 mM como co-extractante, no se aprecia alguna contribución del ión sodio en los mecanismos de extracción. Este catión no se extrae de la fase acuosa con ninguna de las relaciones molares.

La extracción de cobre con el líquido iónico presenta una influencia del 49.78% de extracción de las cargas positivas presentes en la fase acuosa. En el caso de los aniones, el nitrato es el único que contribuye en la extracción de las cargas negativas, extrayéndose el 44.04% de este tipo de cargas. La diferencia de entre los porcentajes de ambas cargas es tan solo del 5.74%, debido a esto el 88.47% de la extracción se lleva a cabo mediante un mecanismo de extracción neutral.

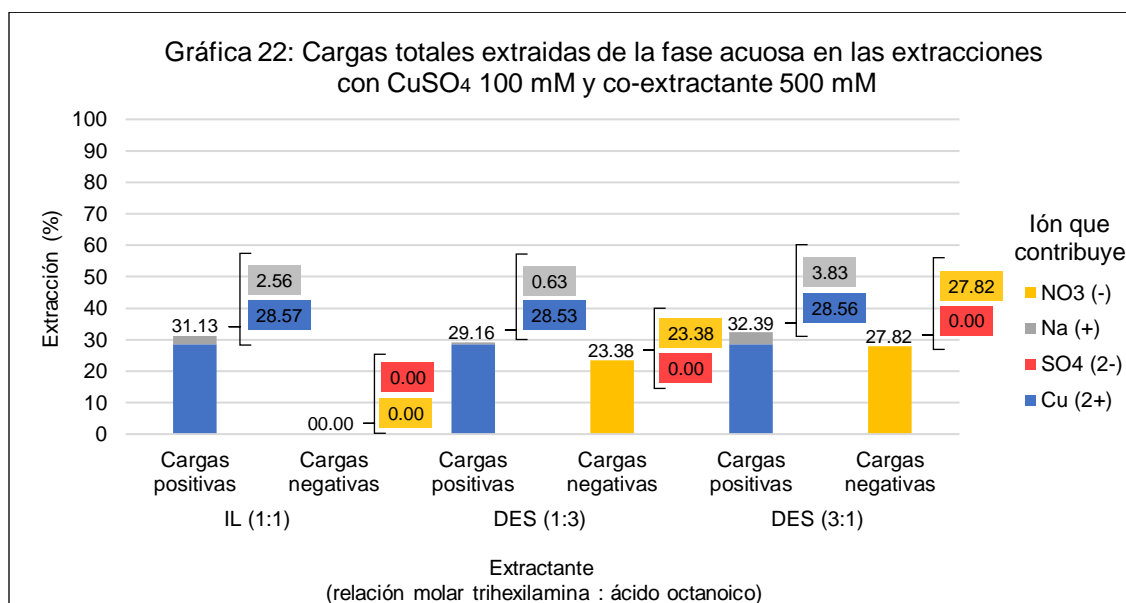
Con el disolvente eutéctico 1:3, el cobre aporta 48.45% en la extracción de las cargas positivas presentes en la fase acuosa. En el porcentaje de extracción de las cargas negativas el nitrato contribuye con 39.75% y el sulfato solamente con 2.51%, sumando en total 42.26%. Debido a que los porcentajes de extracción entre los dos tipos de cargas es del 6.19%, la extracción con este disolvente eutéctico presenta 12.78% de extracción por intercambio iónico, sin embargo, la mayor parte de la extracción se lleva a cabo mediante extracción neutral.

En la extracción con el disolvente eutéctico 3:1, las cargas positivas alcanzan un porcentaje de extracción del 48.98% debido a la extracción de cobre desde la fase acuosa. Las cargas negativas se extraen 45.51%, contribuyendo el sulfato solamente con el 2.83%, mientras que el nitrato contribuye con 42.67% en la extracción de cargas negativas. El 92.90% de esta extracción se lleva a cabo por el

mecanismo de extracción neutral, debido a la pequeña diferencia entre los porcentajes de extracción de ambas cargas.

Las extracciones a partir de sulfato de cobre (II) 100 mM con co-extractante 200 mM, presentan mayor influencia del mecanismo de extracción neutral. En todas las relaciones molares el intercambio iónico influye en menos de un quinto de la extracción.

En las extracciones a partir de sulfato de cobre (II) 100 mM con nitrato de sodio 500 mM se obtuvieron los porcentajes de extracción de las cargas positivas y negativas que se presentan en la gráfica 22. Mediante los porcentajes obtenidos en esta gráfica se calcularon los porcentajes de los mecanismos de extracción que se presentan en la tabla 12.



Gráfica 22. Extracción de la cargas positivas y negativas de la fase acuosa, extraídas a partir de una disolución de sulfato de cobre (II) 100 mM con nitrato de sodio como co-extractante con una concentración 500 mM, utilizando el líquido iónico (IL, relación molar 1:1) y los disolventes eutécticos (DESs, relaciones molares 1:3 y 3:1).

Tabla 12: Mecanismos de extracción con CuSO ₄ 100 mM y co-extractante 500 mM			
Mecanismo (%)	Extractante		
	IL (1:1)	DES (1:3)	DES (3:1)
Extracción neutral	0.00	80.16	85.91
Intercambio iónico	100.00	19.84	14.09

Tabla 12. Porcentajes de los mecanismos de extracción de las extracciones de cobre a partir de una disolución de sulfato de cobre (II) 100 mM con co-extractante 500 mM, utilizando el líquido iónico (IL, relación molar 1:1) y los disolventes eutécticos (DESs, relaciones molares 1:3 y 3:1).

En todas las extracciones con nitrato de sodio 500 mM, no se aprecia alguna contribución del anión sulfato en los mecanismos de extracción, ya que este anión no se extrae de la fase acuosa con ninguna relación molar.

En la extracción con el líquido iónico, el sodio aporta 2.56% del porcentaje total de las cargas positivas, mientras que el cobre contribuye con el 28.57%, alcanzando en total 31.13 %. En el caso de las cargas negativas, ningún anión contribuye en la extracción, ya que no se extraen ni sulfatos ni nitratos. Debido a que solamente se extraen cargas positivas desde la fase acuosa, la extracción se lleva a cabo totalmente por un mecanismo de extracción de intercambio iónico.

El porcentaje de extracción de las cargas positivas obtenido con disolvente eutéctico 1:3 presenta una influencia del 28.53% por parte del cobre, mientras que el sodio contribuye solamente con 0.63%, alcanzando en total 29.16% de extracción. En la extracción de cargas negativas solamente participa el anión nitrato, alcanzando 23.38%. La diferencia entre los porcentajes de ambos tipos de cargas es del 5.78%, debido a esta pequeña diferencia el 80.16% de la extracción ocurre mediante extracción neutral.

En la extracción con el disolvente eutéctico 3:1, el cobre aporta 28.56% en la extracción de las cargas positivas y el sodio 3.83%, alcanzando en total 32.39%. Las cargas negativas alcanzan 27.82% de extracción, contribuyendo solamente el anión nitrato. Como solo hay una diferencia de 4.57% en la extracción de ambas cargas, el mecanismo de extracción neutral influye en el 85.91% de la extracción.

En todas las extracciones a partir de sulfato de cobre (II) 100 mM con co-extractante (NaNO_3) a distintas concentraciones, el mecanismo de extracción neutral predomina en más de 80% de la extracción. Con excepción de la relación 1:1 que se lleva a cabo totalmente mediante el mecanismo de extracción de intercambio iónico, en la extracción con co-extractante 500 mM, lo cual podría deberse a la transferencia de protones del líquido iónico (que lo componen) hacia la fase acuosa, como se muestra en la ecuación 3.

7.- CONCLUSIONES.

Al mezclar trihexilamina y ácido octanoico en distintas relaciones molares, se pueden obtener un líquido iónico (relación molar 1:1) y dos disolventes eutécticos (relaciones molares 1:3, 3:1), los cuales funcionan como disolventes y a la vez como extractantes en la extracción de cobre (II) disuelto en fases acuosas.

Los rendimientos de extracción de cobre (II) que se alcanzan a partir de disoluciones de sulfato de cobre (II) dependen significativamente de la relación molar de trihexilamina y ácido octanoico que se utiliza, alcanzando porcentajes de extracción entre el 50% y 94%. Por el contrario, los rendimientos de las extracciones con disoluciones de nitrato de cobre (II) no presentan grandes diferencias, obteniendo porcentajes de extracción mayores al 95%.

El tipo de sal cúprica utilizada tiene una gran influencia en los rendimientos de extracción. Esto ocurre debido a que el anión estabiliza o desestabiliza la interfase entre el líquido iónico o disolvente eutéctico y el agua, este efecto se denomina el efecto Hofmeister.

Los resultados obtenidos concuerdan con la serie de Hofmeister, en la cual los iones nitrato y sulfato se encuentran en extremos opuestos, obteniendo mayores rendimientos de extracción de iones cobre a partir de nitrato de cobre (II). Como sugiere la teoría, si el anión es un ion caotrópico (nitrato) este estabilizará la interfase, favoreciendo la transferencia de iones cobre, por el contrario, si el anión es un ion kosmotrópico (sulfato), este desestabilizará la interfase, dificultando la transferencia de iones cobre.

Todas las extracciones a partir de nitrato de cobre (II) presentan mecanismos predominantes de extracción neutral y muy poco intercambio iónico, independientemente de la relación molar que se utiliza. En el caso de las extracciones con sulfato de cobre (II) la extracción neutral solamente predomina en las extracciones realizadas con la relación molar 1:1 y 1:3. Sin embargo, con esta sal sí hay extracción por intercambio iónico.

La influencia que tiene el intercambio iónico en las extracciones está relacionada con el anión de la sal de cobre conforme a la serie de Hofmeister. Las interacciones agua-agua son más fuertes que las interacciones ion-agua en la presencia de iones nitrato (naturaleza caotrópica), por lo cual, estos iones se extraen en altas proporciones como el ion cobre (II), adoptando un mecanismo predominantemente neutral. Por otro lado, los iones sulfato son de naturaleza kosmotrópica y sus interacciones ion-agua más fuertes que las agua-agua, de manera que su extracción ocurre en menores proporciones que la de los iones cobre, causando que el intercambio iónico sea mayor que en las extracciones con iones nitrato.

En todas las relaciones molares, la concentración de nitrato de cobre (II) tiene un pequeño efecto sobre el mecanismo de extracción. Cuando se aumenta la concentración de la sal, los porcentajes de extracción entre los iones cobre (II) y los nitratos se asemejan más, causando que el mecanismo de extracción tenga un carácter más neutral. En el caso del sulfato de cobre (II), no se encontró una relación entre el aumento de la concentración inicial de esta sal y la naturaleza del mecanismo de extracción.

Se comprobó que el nitrato de sodio como co-extractante mejora el rendimiento de extracción de cobre (II) mediante el efecto Hofmeister, debido a que los iones nitrato provenientes del co-extractante estabilizan la interfase e incrementan la eficiencia de las extracciones con sulfato de cobre (II). Además, en la mayoría de estas extracciones predomina el mecanismo de extracción neutral.

El aumento en la concentración del co-extractante tiene un efecto positivo en los rendimientos de extracción de cobre (II), contrarrestando las diferencias que hay en la capacidad extractiva del líquido iónico y los disolventes eutécticos.

El uso de este líquido iónico y disolventes eutécticos son una alternativa bastante atractiva para la purificación y concentración de cobre (II) en procesos hidrometalúrgicos, presentando altos rendimientos de extracción y ventajas económicas y medioambientales frente a los disolventes convencionales utilizados en la actualidad (extracción por solventes). Sin embargo, aún falta más desarrollo de estos disolventes iónicos para su utilización en procesos a gran escala.

8.- BIBLIOGRAFÍA.

1. Servicio Geológico Mexicano. (2018). *Anuario Estadístico de la Minería Mexicana*, 2017. Recuperado de http://www.sgm.gob.mx/productos/pdf/Anuario_2017_Edicion_2018.pdf
2. Secretaría de Economía. (2017). *Manual del Inversionista en el Sector Minero Mexicano*. Recuperado de https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/385468/MANUAL_DEL_INVERSIONISTA.pdf
3. Arboledas Martínez, L. (2007). *Minería y metalurgia romana en el alto Guadalquivir: aproximación desde las fuentes y el registro arqueológico* (Universidad de Granada). Recuperado de <http://hera.ugr.es/tesisugr/16830180.pdf>
4. Muñoz Portero, M. J. (2016). Extracción de metales por pirometalurgia: Procesamiento de hierro, acero, cobre y aluminio. *Universidad Politécnica de Valencia*, p. 10. Recuperado de <https://riunet.upv.es/handle/10251/68339>
5. Muñoz Portero, M. J. (2016). *Extracción de metales por hidrometalurgia: Procesamiento de cobre y cinc* (Universidad Politécnica de Valencia). Recuperado de <https://riunet.upv.es/handle/10251/68321>
6. Yedra Alvarado, P. (2016). *Metodología para la recuperación de metales valor en circuitos electrónicos* (Instituto Politécnico Nacional, Escuela Superior de Ingeniería química e industrias extractivas). Recuperado de <https://tesis.ipn.mx/handle/123456789/22756>
7. Figueroa, A., Vega, V., Dionisio, E., Caballero, M., Villacorta, H., y Moreno, L. (2012). Construcción de un prototipo de celda de flotación a escala piloto. *Revista del Instituto de Investigación de la Facultad de Ingeniería Geológica, Minera, Metalúrgica y Geográfica*, 12(23), 67–71. Recuperado de <https://revistasinvestigacion.unmsm.edu.pe/index.php/iigeo/article/view/421>
8. Salager, J. L., y Forgiarini de Guedez. (2007). *Fundamentos de la flotación* (Núm.

- 3). Recuperado de <http://www.firp.ula.ve/archivos/cuadernos/335a.pdf>
9. López López, M. A. (2015). *Estudio comparativo y analítico de la extracción y recuperación de cobre por las vías pirometalúrgica e hidrometalúrgica, a partir de ciertos desperdicios sólidos del sector minero-metalúrgico* (Instituto Politécnico Nacional, Escuela Superior de Ingeniería química e industrias extractivas). Recuperado de <https://tesis.ipn.mx/jspui/bitstream/123456789/17873/1/25-1-16790.pdf>
10. Pavez, O., Palacios, J. M., y Aguilar, C. (2009). Eliminación de arsénico mediante flotación por adsorción coloidal utilizando flóculos de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ en un sistema de flotación por aire disuelto. *Revista de Metalurgia*, 45(2), 85–91. <https://doi.org/10.3989/revmetalm.0724>
11. Rubio, J., Souza, M. L., y Smith, R. W. (2002). Overview of flotation as a wastewater treatment technique. *Minerals Engineering*, 15(3), 139–155. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(01\)00216-3](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0892-6875(01)00216-3)
12. Santander, M., Tapia, P., Pávez, O., Guzmán, D., y Valderrama, L. (2009). Remoción de partículas adsorbentes de iones cobre por flotación Jet. *Revista de Metalurgia*, 45(5), 365–374. <https://doi.org/10.3989/revmetalm.0845>
13. Muños Carpio, J. C. (2007). *Biosorción de plomo (II) por cáscara de naranja "Citrus cinensis" pretratada* (Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Facultad de Química e Ingeniería Química). Recuperado de <http://cybertesis.unmsm.edu.pe/handle/cybertesis/391>
14. Castañeda Bocanegra, J. J. (2015). *Evaluación de los métodos de hidrometalurgia, pirometalurgia y estabilización solidificación en el tratamiento de lodos procedentes de plantas de aguas residuales de procesos de cromado* (Universidad Nacional de Colombia). Recuperado de <http://bdigital.unal.edu.co/52729/7/79832161.2015.pdf>
15. Martínez Peñuñuri, R. (2012). *Manual de operaciones, planta adsorción, desorción y reactivación (ADR) de la Mina El Chanate* (Universidad de Sonora). Recuperado de <http://www.bidi.uson.mx/TesisIndice.aspx?tesis=22801>

16. Anaya, F., y Angulo, J. (2002). Extracción de cobre y plata con benzoiltioureas disustituidas. *Revista Peruana de Química e Ingeniería Química*, 5(1), 23–28. Recuperado de <http://revistasinvestigacion.unmsm.edu.pe/index.php/quim/article/view/4332>
17. Almiron Velasquez, M. L. (2016). *Investigación para la obtención de cobre electrolítico a partir de calcinas de cobre* (Universidad Nacional de San Agustín). Recuperado de <http://repositorio.unsa.edu.pe/handle/UNSA/1900>
18. Herrera Imperial, R., y Martínez Ballesteros, G. (2015). *Extracción de oro por solventes utilizando extractante LIX 7820* (Universidad de Sonora). Recuperado de <http://www.repositorioinstitucional.uson.mx/handle/unison/917>
19. Simpson, J., Navarro, P., y Alguacil, F. J. (1996). Iron(III) extraction by LIX 860 and its influence on copper(II) extraction from sulphuric solutions. *Hydrometallurgy*, 42(1), 13–20. [https://doi.org/10.1016/0304-386X\(95\)00078-U](https://doi.org/10.1016/0304-386X(95)00078-U)
20. Hernández Perales, L., y Hernández Cruz, L. E. (2013). Líquidos iónicos en la industria extractiva. *Boletín Científico de Ciencias Básicas e Ingenierías del ICBI*, 1, 2–6. Recuperado de <https://repository.uaeh.edu.mx/revistas/index.php/icbi/article/download/250/3529?inline=1>
21. Hernández Cruz, L., Carrillo Romo, F., y Patiño Cardona, F. (2001). Extracción de Fe (II) y Ni (II) con membranas líquidas. *Revista de la Sociedad Química de México*, 45(1), 29–32. Recuperado de http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0583-76932001000100007
22. Martínez Martínez, G. (2019). *Aplicación de las membranas líquidas soportadas a la separación de Cobalto y Níquel* (Universidad Politécnica de Cartagena). Recuperado de https://www.researchgate.net/publication/45253361_Aplicacion_de_las_membranas_liquidas_soportadas_a_la_separacion_de_Cobalto_y_Niquel
23. Chen, L., Wu, Y., Dong, H., Meng, M., Li, C., Yan, Y., y Chen, J. (2018). An

overview on membrane strategies for rare earths extraction and separation. *Separation and Purification Technology*, 197(August 2017), 70–85. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.12.053>

24. Ontiveros, J., Medina, H., Bullón, J., y Cárdenas, A. (2008). Extracción de zinc y cobre mediante membranas líquidas emulsionadas en diferentes condiciones fisicoquímicas de la fase externa. *Ciencia e Ingeniería*, 29(2), 157–164. Recuperado de <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=507550782009>
25. Canales Juárez, R. A. (2013). *Determinación de los parámetros de cementación de una solución cianurada aurífera por medio de aluminio metálico*. Recuperado de <http://www.ptolomeo.unam.mx:8080/jspui/bitstream/132.248.52.100/3649/1/Tesis.pdf>
26. Julve Salvadó, E. (2009). Historia de la galvanotecnia y técnicas afines. *Anales de química*, 105(3), 227–233. Recuperado de <https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=3094265>
27. Ricaurte, J., de la Torre, E., Espinoza, C., y Guevara, A. (2013). Estudio Comparativo de la Recuperación de Zn de Polvos de Acería por Lixiviación con H₂SO₄ y HCl , electrodeposición electrolítica y bi- electrolítica. *Revista EPN*, 33(1), 1–6. Recuperado de https://revistapolitecnica.epn.edu.ec/ojs2/index.php/revista_politecnica2/article/view/156
28. Flores Morales, A. W. (2009). *Instalación de ventilación de laboratorios con extracción de gases*. (Pontificia Universidad Católica del Peru). Recuperado de <http://tesis.pucp.edu.pe/repositorio/handle/20.500.12404/573>
29. Tamayo Escobar, L. M. (2015). *Formación de costras en la tostación de sulfuros de zinc* (Universidad de Oviedo). Recuperado de <https://www.unioviedo.es/sid-met-mat/TESIS/Tesis Liliana Tamayo.pdf>
30. Villagrán Flores, C. M. (2017). *Aplicación de las mediciones espectrales al monitoreo de variables críticas en la pirometalurgia del Cu* (Univeridad de

Concepción). Recuperado de <http://repositorio.udec.cl/handle/11594/3021>

31. Hunt Recabarren, C. C. (2017). *Modelamiento del enfriamiento controlado de escorias de fusión de cobre* (Universidad de Chile). Recuperado de <http://repositorio.uchile.cl/handle/2250/147400>
32. Guerra Zuleta, G. A. (2018). *Evaluación de cuellos de botella de una fundición de cobre, subproceso de planta de ácido y suministros*. (Universidad Andrés Bello). Recuperado de <http://repositorio.unab.cl/xmlui/handle/ria/6172>
33. Kong, M. J. (2009). Los líquidos iónicos a temperatura ambiente (RTILs): Propiedades, aplicaciones y perspectivas futuras. Room temperature ionic liquids (RTILs): Properties, applications and future prospects. *REVISTA DE QUÍMICA PUCP*, 23, 31–38. Recuperado de <http://revistas.pucp.edu.pe/quimica>
34. Romero Salvador, A. (2008). Líquidos iónicos a temperatura ambiente: Un nuevo medio para las reacciones químicas. *IX Programa de promoción de la cultura científica y tecnológica*, 102(1), 79–90. <https://doi.org/10.1124/jpet.105.099648>.The
35. Pérez de los Ríos, A. (2007). *Los líquidos iónicos como nuevos medios de reacción y separación en reacciones de transesterificación enzimáticas* (Universidad de Murcia). Recuperado de <http://tdx.cat/handle/10803/10937>
36. Padró, J. M. (2014). *Coeficientes de Partición entre líquidos iónicos y agua. Aplicación a la microextracción dispersiva de compuestos antichagásicos en muestras biológicas* (Universidad Nacional de la Plata). <https://doi.org/https://doi.org/10.35537/10915/34150>
37. Walden, P. (1914). Ueber die Molekulargrösse und elektrische Leitfähigkeit einiger geschmolzenen salze. *Bulletin de l'Académie Impériale des Sciences de St.-Petersbourg*, 8(6), 405–422. Recuperado de <http://www.mathnet.ru/links/b4e2f9ce1d9f648dd2c072f5799fe1e8/im6491.pdf>
38. Boon, J. A., Levisky, J. A., Lloyd Pflug, J., y Wilkes, J. S. (1986). Friedel-Crafts

Reactions in Ambient-Temperature Molten Salts. *Journal of Organic Chemistry*, 51(4), 480–483. <https://doi.org/10.1021/jo00354a013>

39. Wilkes, J. S., y Zaworotko, M. J. (1992). Air and Water Stable 1-Ethyl-3-methylimidazolium Based Ionic Liquids. *Chem. Commun.*, 13, 965–967. Recuperado de <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/1992/c3/c39920000965#!divAbstract>
40. Domínguez de María, P., y Maugeri, Z. (2011). Ionic liquids in biotransformations: From proof-of-concept to emerging deep-eutectic-solvents. *Current Opinion in Chemical Biology*, 15(2), 220–225. <https://doi.org/10.1016/j.cbpa.2010.11.008>
41. Abbott, A. P., Capper, G., Davies, D. L., Rasheed, R. K., y Tambyrajah, V. (2003). Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures. *Chemical Communications*, 9(1), 70–71. <https://doi.org/10.1039/b210714g>
42. Pena-Pereira, F., y Namieśnik, J. (2014). Ionic liquids and deep eutectic mixtures: Sustainable solvents for extraction processes. *ChemSusChem*, 7(7), 1784–1800. <https://doi.org/10.1002/cssc.201301192>
43. Castillo Borja, F. (2015). Líquidos Iónicos: Métodos de Síntesis y Aplicaciones. *Ciencia Tecnológica*, (49), 52–56. Recuperado de <http://www.redalyc.org/pdf/944/94438997007.pdf>
44. Berton, P., Manouchehr, S., Wong, K., Ahmadi, Z., Abdelfatah, E., Rogers, R. D., y Bryant, S. L. (2020). Ionic liquids-based bitumen extraction: Enabling recovery with environmental footprint comparable to conventional oil. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 8(1), 632–641. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b06336>
45. Keshapolla, D., Ijardar, S. P., y Gardas, R. L. (2018). Temperature dependent apparent molar properties of trihexylammonium carboxylate based protic ionic liquids in toluene and dodecane. *Journal of Molecular Liquids*, 272, 1058–1069. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.10.114>

46. Hayes, R., Imberti, S., Warr, G. G., y Atkin, R. (2013). The Nature of Hydrogen Bonding in Protic Ionic Liquids. *Angewandte Chemie - International Edition*, 52(17), 4623–4627. <https://doi.org/10.1002/anie.201209273>
47. Meenatchi, B., Renuga, V., y Manikandan, A. (2017). Cellulose dissolution and regeneration using various imidazolium based protic ionic liquids. *Journal of Molecular Liquids*, 238, 582–588. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.05.008>
48. Olivier-Bourbigou, H., Magna, L., y Morvan, D. (2010). Ionic liquids and catalysis: Recent progress from knowledge to applications. *Applied Catalysis A: General*, 373(1–2), 1–56. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.10.008>
49. Puga, A. V. (2012). *Líquidos iónicos como electrolitos estables para baterías de litio y otros dispositivos de almacenamiento de energía*. 108(3), 298–305. Recuperado de <https://www.researchgate.net/publication/256706375%0ALíquidos>
50. Díaz Alvarez, J. C., Rey Martínez, R., y Barrero Acosta, R. (2012). Líquidos iónicos : Propiedades fisicoquímicas y aplicación potencial en el mejoramiento de crudos pesados Ionic liquids : physicochemical properties and potential application in upgrading of heavy crude oils. *Revista ION*, 25(1), 61–87. Recuperado de http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0120-100X2012000100008
51. Baranyai, K. J., Deacon, G. B., MacFarlane, D. R., Pringle, J. M., y Scott, J. L. (2004). Thermal degradation of ionic liquids at elevated temperatures. *Australian Journal of Chemistry*, 57(2), 145–147. <https://doi.org/10.1071/CH03221>
52. Wilkes, J. S. (2004). Properties of ionic liquid solvents for catalysis. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 214(1), 11–17. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2003.11.029>
53. Bernal, E. G., De Los Rios, A. P., Hernandez, F. J., Larrosa, A., Ginestá, A., Sánchez, S., y Lozano, L. J. (2011). Aplicaciones de los líquidos iónicos en la

- industria química. *IV Jornadas de Introduccion a la invetigacion de la UPCT*, (4), 66–68. Recuperado de <http://repositorio.bib.upct.es/dspace/bitstream/10317/1745/1/ali.pdf%5Cnhttp://repositorio.bib.upct.es/dspace/handle/10317/1745>
54. Wytze Meindersma, G., Maase, M., y De Haan, A. B. (2012). Ionic Liquids. En *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry* (pp. 547–575). <https://doi.org/10.1002/14356007.114>
55. Guzmán, N. M., Fernández, J. F., Parada, M., Orbegozo, C., Rodríguez, M. A., y Padrón, A. (2010). Efecto del catión, del anión y del coión sobre la agregación de los líquidos iónicos en la solución de agua. *Química Nova*, 33(8), 1703–1708. Recuperado de http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422010000800016&script=sci_arttext
56. Seddon, K. R., Stark, A., y Torres, M. J. (2000). Influence of chloride , water , and organic solvents on the physical properties of ionic liquids. *Pure and Applied Chemistry*, 72(12), 2275–2287. <https://doi.org/https://doi.org/10.1351/pac200072122275>
57. Claros Vargas, M. C. (2012). *Síntesis, caracterización y aplicación de nuevos Líquidos Iónicos Dicatiónicos* (Universidad de Antofagasta). Recuperado de https://intranetua.uantof.cl/docs/carreras/tesis_martha_claros.pdf
58. Huddleston, J. G., Visser, A. E., Reichert, W. M., Willauer, H. D., Broker, G. A., y Rogers, R. D. (2001). Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation. *Green Chemistry*, 3(4), 156–164. <https://doi.org/10.1039/b103275p>
59. Guajardo, N., Santana, J., y Carlesi, C. (2010). Uso de un Líquido Iónico como Catalizador para la Oxidación de Alcoholes Hidrofóbicos de Alto Peso Molecular. *Información Tecnológica*, 21(3), 57–65. <https://doi.org/10.1612/inf.tecnol.4272ait.09>
60. Espinosa Rodríguez, T., Bermúdez Olivares, M. D., y Sanes Molina, J. (2012). Estudio de interacciones superficiales y recubrimientos de líquidos iónicos

- sobre metales. *En V Jornadas de introducción a la investigación de la UPCT*, (5), 57–59. Recuperado de <http://repositorio.upct.es/handle/10317/3094>
61. Espinosa Rodríguez, T., y Bermúdez Olivares, M. D. (2014). Nuevos líquidos iónicos de tiazolio en lubricación de contactos acero-zafiro. *Anuario Jóvenes Investigadores*, (1), 18–20. Recuperado de <http://hdl.handle.net/10317/4107>
62. Gimeno, M. P., Mayoral, M. C., y Andrés, J. M. (2013). Los líquidos iónicos como una alternativa a la captura de CO₂ en post-combustión. *Boletín del Grupo Español del Carbón*, (30), 2–5. Recuperado de <https://digital.csic.es/handle/10261/102699>
63. Lapuente, F. C., Corrales, T., Peinado, C., Palomar, J., Rodríguez, F., y Bernal, C. A. (2009). Nuevas aplicaciones de los líquidos iónicos como aditivos plastificantes en formulaciones de polímeros. *Revista de plásticos modernos*, 98(641), 345–348. Recuperado de http://www2.ictp.csic.es/qm/fq/publicaciones/2009/RPM_Aplic_plastif_Liquidos_ionicos.pdf
64. Fischer, L., Falta, T., Koellensperger, G., Stojanovic, A., Kogelnig, D., Galanski, M., ... Hann, S. (2011). Ionic liquids for extraction of metals and metal containing compounds from communal and industrial waste water. *Water Research*, 45(15), 4601–4614. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.06.011>
65. de los Ríos, A. P., Hernández-Fernández, F. J., Lozano, L. J., Ginestá, A., Sánchez, S., Larrosa, A., ... Godínez, C. (2010). Eliminación de iones metálicos de disoluciones acuosas por extracción con Líquidos Iónicos. *En III Jornadas de introducción a la investigación de la UPCT*, (3), 29–31. Recuperado de <http://repositorio.upct.es/handle/10317/2035>
66. Janssen, C. H. C., Sánchez, A., Witkamp, G. J., y Kobrak, M. N. (2013). A novel mechanism for the extraction of metals from water to ionic liquids. *ChemPhysChem*, 14(16), 3806–3813. <https://doi.org/10.1002/cphc.201300686>
67. Liliana Hernández, P., Avila R, M., Legorreta G., F., y Hernández C., L. (2011). Extracción líquido-líquido de Zn (II) en diferentes medios empleando como

- extractante el líquido iónico Cyphos IL 109. *Memorias del XX congreso internacional en metalurgia extractiva, Hermosillo, Sonora, México, 18-20 de mayo de 2011*, 500–508. Recuperado de <https://www.uaeh.edu.mx/investigacion/productos/2618/>
68. Stojanovic, A., y Keppler, B. K. (2012). Ionic Liquids as Extracting Agents for Heavy Metals. *Separation Science and Technology*, 47(2), 189–203. <https://doi.org/10.1080/01496395.2011.620587>
69. Visser, A. E., Swatloski, R. P., Reichert, W. M., Mayton, R., Sheff, S., Wierzbicki, A., ... Rogers, R. D. (2001). Task-specific ionic liquids for the extraction of metal ions from aqueous solutions. *Chemical Communications*, (1), 135–136. <https://doi.org/10.1039/b008041l>
70. Egorov, V. M., Djigailo, D. I., Momotenko, D. S., Chernyshov, D. V., Torocheshnikova, I. I., Smirnova, S. V., y Pletnev, I. V. (2010). Task-specific ionic liquid trioctylmethylammonium salicylate as extraction solvent for transition metal ions. *Talanta*, 80(3), 1177–1182. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2009.09.003>
71. Ginestá Anzola, A. (2014). *Desarrollo de nuevas tecnologías de separación basadas en líquidos iónicos para la recuperación de metales pesados de efluentes acuosos* (Universidad Politécnica de Cartagena). Recuperado de <http://repositorio.upct.es/handle/10317/4813>
72. Samaniego Peña, H. (2006). *Valorización de efluentes de decapado ácido metálico. Recuperación de zinc* (Universidad de Cantabria). Recuperado de <http://hdl.handle.net/10902/1236>
73. Janssen, C. H. C., Macías-Ruvalcaba, N. A., Aguilar-Martínez, M., y Kobrak, M. N. (2015). Metal extraction to ionic liquids: the relationship between structure, mechanism and application. *International Reviews in Physical Chemistry*, 34(4), 591–622. <https://doi.org/10.1080/0144235X.2015.1088217>
74. Dietz, M. L., Dzielawa, J. A., Laszak, I., Young, B. A., y Jensen, M. P. (2003). Influence of solvent structural variations on the mechanism of facilitated ion

- transfer into room-temperature ionic liquids. *Green Chemistry*, 5(6), 682–685. <https://doi.org/10.1039/b310507p>
75. Luo, H., Dai, S., Bonnesen, P. V., Buchanan, A. C., Holbrey, J. D., Bridges, N. J., y Rogers, R. D. (2004). Extraction of cesium ions from aqueous solutions using calix[4]arene-bis(tert.octylbenzo-crown-6) in ionic liquids. *Analytical Chemistry*, 76(11), 3078–3083. <https://doi.org/10.1021/ac049949k>
76. Patsos, N., Lewis, K., Picchioni, F., y Kobrak, M. . (2019). Extraction of Acids and Bases from Aqueous Phase to a Pseudoprotic Ionic Liquid. *Molecules*, 24(5), 1–12. Recuperado de <https://www.mdpi.com/1420-3049/24/5/894>
77. Janssen, C. H. C., Macías-Ruvalcaba, N. A., Aguilar-Martínez, M., y Kobrak, M. N. (2016). Copper extraction using protic ionic liquids: Evidence of the Hofmeister effect. *Separation and Purification Technology*, 168, 275–283. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.05.031>
78. Janssen, C. H. C., Sánchez, A., y Kobrak, M. N. (2014). Selective extraction of metal ions from aqueous phase to ionic liquids: A novel thermodynamic approach to separations. *ChemPhysChem*, 15(16), 3536–3543. <https://doi.org/10.1002/cphc.201402392>
79. Zhang, Q., De Oliveira Vigier, K., Royer, S., y Jérôme, F. (2012). Deep eutectic solvents: Syntheses, properties and applications. *Chemical Society Reviews*, 41(21), 7108–7146. <https://doi.org/10.1039/c2cs35178a>
80. Smith, E. L., Abbott, A. P., y Ryder, K. S. (2014). Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications. *Chemical Reviews*, 114(21), 11060–11082. <https://doi.org/10.1021/cr300162p>
81. Ünlü, A. E., Arıkaya, A., y Takaç, S. (2019). Use of deep eutectic solvents as catalyst: A mini-review. *Green Processing and Synthesis*, 8(1), 355–372. <https://doi.org/10.1515/gps-2019-0003>
82. Lai, P. K., y Skyllas-Kazacos, M. (1987). Aluminium deposition and dissolution in aluminium chloride-n-butylpyridinium chloride melts. *Electrochimica Acta*,

32(10), 1443–1449. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(87\)85083-1](https://doi.org/10.1016/0013-4686(87)85083-1)

83. Qin, H., Hu, X., Wang, J., Cheng, H., Chen, L., y Qi, Z. (2019). Overview of acidic deep eutectic solvents on synthesis, properties and applications. *Green Energy and Environment*, 5(1), 8–21. <https://doi.org/10.1016/j.gee.2019.03.002>
84. Abbott, A. P., Barron, J. C., Ryder, K. S., y Wilson, D. (2007). Eutectic-based ionic liquids with metal-containing anions and cations. *Chemistry - A European Journal*, 13(22), 6495–6501. <https://doi.org/10.1002/chem.200601738>
85. Li, X., y Row, K. H. (2016). Development of deep eutectic solvents applied in extraction and separation. *Journal of Separation Science*, 39(18), 3505–3520. <https://doi.org/10.1002/jssc.201600633>
86. Abbott, A. P., Capper, G., y Gray, S. (2006). Design of improved deep eutectic solvents using hole theory. *ChemPhysChem*, 7(4), 803–806. <https://doi.org/10.1002/cphc.200500489>
87. Wagle, D. V., Zhao, H., y Baker, G. A. (2014). Deep Eutectic Solvents: Sustainable Media for Nanoscale and Functional Materials. *ChemInform*, 45(41), no-no. <https://doi.org/10.1002/chin.201441292>
88. Alonso, D. A., Baeza, A., Chinchilla, R., Gómez, C., Guillena, G., Marset, X., ... Saavedra, B. (2018). Mezclas eutécticas como alternativa sostenible a los disolventes convencionales en Química Orgánica. *Anales de química*, 114(2), 79–87. Recuperado de <http://gestion.analesdequimica.es/index.php/AnalesQuimica/article/view/1072/1556>
89. Bica, K., Rijkssen, C., Nieuwenhuyzen, M., y Rogers, R. D. (2010). In search of pure liquid salt forms of aspirin: ionic liquid approaches with acetylsalicylic acid and salicylic acid. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12(8), 1648–1648. <https://doi.org/10.1039/c001176m>
90. Boisset, A., Menne, S., Jacquemin, J., Balducci, A., y Anouti, M. (2013). Deep eutectic solvents based on N-methylacetamide and a lithium salt as suitable

- electrolytes for lithium-ion batteries. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(46), 20054–20063. <https://doi.org/10.1039/c3cp53406e>
91. Li, J. J., Xiao, H., Tang, X. D., y Zhou, M. (2016). Green Carboxylic Acid-Based Deep Eutectic Solvents as Solvents for Extractive Desulfurization. *Energy and Fuels*, 30(7), 5411–5418. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b00471>
92. Hayyan, A., Mjalli, F. S., Alnashef, I. M., Al-Wahaibi, T., Al-Wahaibi, Y. M., y Hashim, M. A. (2012). Fruit sugar-based deep eutectic solvents and their physical properties. *Thermochimica Acta*, 541, 70–75. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2012.04.030>
93. Dai, Y., van Spronsen, J., Witkamp, G. J., Verpoorte, R., y Choi, Y. H. (2013). Natural deep eutectic solvents as new potential media for green technology. *Analytica Chimica Acta*, 766, 61–68. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2012.12.019>
94. Abbott, A. P., Boothby, D., Capper, G., Davies, D. L., y Rasheed, R. K. (2004). Deep Eutectic Solvents formed between choline chloride and carboxylic acids: Versatile alternatives to ionic liquids. *Journal of the American Chemical Society*, 126(29), 9142–9147. <https://doi.org/10.1021/ja048266j>
95. Gurau, M. C., Lim, S. M., Castellana, E. T., Albertorio, F., Kataoka, S., y Cremer, P. S. (2004). On the mechanism of the Hofmeister effect. *American Chemical Society*, 126(34), 10522–10523. <https://doi.org/10.1021/ja047715c>
96. Zhou, H. X. (2005). Interactions of macromolecules with salt ions: An electrostatic theory for the Hofmeister effect. *Proteins: Structure, Function and Genetics*, 61(1), 69–78. <https://doi.org/10.1002/prot.20500>
97. López León, T. (2006). *Efectos Hofmeister en partículas coloidales* (Universidad de Granada). Recuperado de https://www.researchgate.net/publication/46590026_Efectos_Hofmeister_en_sistemas_coloidales
98. Salis, A., y Ninham, B. W. (2014). Models and mechanisms of Hofmeister effects in electrolyte solutions, and colloid and protein systems revisited. *Chemical*

Society Reviews, 43(21), 7358–7377.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1039/C4CS00144C>

99. Collins, K. D. (1997). Charge density-dependent strength of hydration and biological structure. *Biophysical Journal*, 72(1), 65–76.
[https://doi.org/10.1016/S0006-3495\(97\)78647-8](https://doi.org/10.1016/S0006-3495(97)78647-8)
100. Naert, P., Rabaey, K., y Stevens, C. V. (2018). Ionic liquid ion exchange: exclusion from strong interactions condemns cations to the most weakly interacting anions and dictates reaction equilibrium. *Green Chemistry*, 20(18), 4277–4286. <https://doi.org/10.1039/c8gc01869c>
101. Dupont, D., Depuydt, D., y Binnemans, K. (2015). Overview of the Effect of Salts on Biphasic Ionic Liquid/Water Solvent Extraction Systems: Anion Exchange, Mutual Solubility, and Thermomorphic Properties. *The Journal of Physical Chemistry B*, 119(22), 6747–6757.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b02980>
102. Dupont, D., y Binnemans, K. (2015). Recycling of rare earths from NdFeB magnets using a combined leaching/extraction system based on the acidity and thermomorphism of the ionic liquid [Hbet][Tf2N]. *Green Chemistry*, 17(4), 1929–2588. <https://doi.org/https://doi.org/10.1039/C5GC00155B>
103. Almagro Fernández, B. (2008). *Desarrollo de nebulizadores neumáticos en las tecnologías Flow Focusing y Flow Blurring para su uso en técnicas analíticas basadas en plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES e ICP-MS)* (Universidad de Alicante). Recuperado de <http://hdl.handle.net/10045/11457>
104. Sánchez de Rojas, M. I., Pilar de Luxán, M., y Frías, M. (1986). La espectrometría de emisión con fuente de acoplamiento inductivo. *Materiales de Construcción*, 36(202), 31–46. Recuperado de <http://hdl.handle.net/10261/39485>
105. Zamora Martínez, O., Montañó Hilario, J. M., Galindo Zavala, V. B., Siebe Grabach, C., y Prado Pano, B. L. (2016). Determinación simultánea de cationes mayoritarios en muestras de agua residual por medio de cromatografía de iones

con detección conductimétrica. *Revista Internacional de Contaminacion Ambiental*, 32(3), 293–301. <https://doi.org/10.20937/RICA.2016.32.03.04>

106. Bolaños Alfaro, J. D., Cordero Castro, G., y Segura Araya, G. (2017). Determinación de nitritos, nitratos, sulfatos y fosfatos en agua potable como indicadores de contaminación ocasionada por el hombre, en dos cantones de Alajuela (Costa Rica). *Revista Tecnología en Marcha*, 30(4), 15–27. <https://doi.org/10.18845/tm.v30i4.3408>
107. García García, F. A., y González Guevara, K. (2008). *Evaluación de la concentración de iones contenidos en Material Particulado respirable y su incidencia sobre ambientes Intra-Extra murales en la localidad de Puente Aranda* (Universidad de la Salle). Recuperado de https://ciencia.lasalle.edu.co/ing_ambiental_sanitaria/601
108. Valdivia-Medina, R. Y., Pedro-Valdés, S., y Laurel-Gómez, M. (2010). Agua para uso en laboratorios. *Boletín Científico Técnico INIMET*, (1), 3–10. Recuperado de <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=223017807002>