



# UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería  
Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales  
Doctorado en Ciencias de los Materiales

## *“ EXTRACCIÓN LÍQUIDO –LÍQUIDO DE Zn(II) Y Fe(III) EMPLEANDO LÍQUIDOS IÓNICOS ”*

# T E S I S

Que para obtener el grado de:

**DOCTOR EN CIENCIAS DE LOS MATERIALES**

Presenta:

**Liliana Hernández Perales**

Bajo la dirección de:

**Dra. Leticia E. Hernández Cruz. (UAEH).**

**Dr. Mario Ávila Rodríguez. (U de Gto.)**

PACHUCA, HIDALGO.  
MÉXICO2013.

## *A B S T R A C T*

---

In this work a systematic study for the separation of Zn(II)/Fe(III) using as extractants a of the selection of five ionic liquids (IL): trihexyl(tetradecyl)-phosphonium chloride (Cyphos IL 101), bistrihexyl(tetradecyl)-phosphonium-(trifluoromethylsulfonyl) imide (Cyphos IL 109), 1-hexyl bromide pyridinium (1HOP), 1-octyl bromide pyridinium (1BOP) and 1-methyl imidazole (1-MI) were evaluated, considering physicochemical properties, structure and extraction efficiency. We found that Cyphos IL 109 was the most suitable for the extraction of Fe(III) in acidic media and for Zn(II) in ammoniacal basic media.

Several parameters were studied, such as: nature of the aqueous extraction media (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and NH<sub>4</sub>/NH<sub>3</sub>), at several concentrations (pH), decanol/kerosene relation (10, 30, 50, 70, 90 and 100% v/v), diluents nature (kerosene, tributyl phosphate and toluene), modifier content, IL concentration (extractant) [0.01-0.1 mol•L<sup>-1</sup>]. Finally the re-utilization of ionic liquid (extractant) was evaluated.

The ionic liquid selected, Cyphos IL 109, has a higher affinity for Zn (II) in ammoniacal medium (98%, pH = 9.2) than in acid medium (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 5.8%, pH 2.4, HCl: 7.0%, pH 0.5). On the other hand, the Zn(II) extraction was better (percentage of extraction 98% at pH 9.2), when it was extracted from NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/NH<sub>3</sub><sup>-</sup> media with an organic phase composed by Cyphos IL 109 dissolved in kerosene with 50% of decanol. Moreover, it was found that increasing the concentration of Cyphos IL 109 higher percentages of zinc extraction were obtained and Zn(II) was transferred to the organic phase quickly, reaching the equilibrium within 20 minutes of contact between the phases with a efficiency of 98% extraction.

It was found that using high concentrations of Cyphos IL 109 it was possible to obtain higher percentages of Fe(III) extraction (98% ) with a fast speed of transfer (the equilibrium of extraction was reached after 30 minutes of stirring). Also, the loaded extractant could be reused after several washings with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at a concentration of 2.0 mol•L<sup>-1</sup>. Nuclear magnetic resonance of <sup>1</sup>H, was performed in order to determine the presence of the Fe(III)-Cyphos II 109, into the organic phase.

Finally, the feasibility of separation of Zn(II) and Fe(III) from sulfate media was evaluated. The separation factor obtained was  $S_{Zn/Fe}=58$ . The results obtained indicate the possibility to recover selectively Zn(II) from Fe(III) in acidic media.

## *RESUMEN*

---

En este trabajo se llevó el estudio de la separación de Zn(II) de Fe(III) contenidos en soluciones ácidas, por medio de extracción líquido-líquido. Los líquidos iónicos (LI) fueron : cloruro de trihexiltetradecilfosfonio, (Cyphos IL 101), trihexiltetradecilfosfonio bis-(trifluorometilsulfonyl) imida (Cyphos IL 109), bromuro 1-hexil-piridinio (B1HP), bromuro 1-octil-piridinio (B1OP) y el 1-metil imidazolio (1-MI), considerando propiedades fisicoquímicas, estructura química y eficiencia en la extracción. Se encontró que el más adecuado fue el Cyphos IL 109.

Una vez seleccionado el extractante, se evaluaron varios parámetros como lo son: medio de trabajo ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , HCl y  $\text{NH}_3/\text{NH}_4$ ), proporción decanol/queroseno (10, 30, 50, 70, 90 y 100% v/v), influencia de diversos modificadores (queroseno, fosfato de tributilo y tolueno), concentración del LI (extractante) [ $0.01\text{-}0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ] y recuperación del líquido iónico. Encontrando que el líquido iónico seleccionado presenta una mayor afinidad por el Zn(II) en medio amoniacal (98 %, pH=9.2) que en medio ácido ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 5.8%, pH 2.4, HCl: 7.0%, pH 0.5). Las condiciones más adecuadas al estudiar la proporción del modificador, se obtuvieron al trabajar a un pH de 9.2 a una concentración de  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  de Cyphos IL 109 en Queroseno/Decanol 50% v/v. Por otra parte, se encontró que al incrementar la concentración del Cyphos IL 109 se obtuvieron mayores porcentajes de extracción de cinc y que el equilibrio de extracción se alcanzó a partir de los 20 minutos de agitación manteniéndose constante el 98 % de extracción.

Por otra parte, para el caso de la extracción del Fe(III), también se estudió la influencia de la concentración del extractante, el tiempo de equilibrio entre fases, así como la reutilización de la fase orgánica. Se encontró que al emplear altas concentraciones de Cyphos IL 109 se obtienen mayores porcentajes de extracción de hierro. El equilibrio de extracción se alcanzó a partir de los 30 minutos de agitación donde el porcentaje de Fe(III) extraído fue de 98%. Así también se observó que el extractante cargado puede ser

reutilizado después de varios lavados con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a una concentración de  $2.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , lo cual es comprobado con los resultados de resonancia magnética nuclear de protón (RMN  $^1\text{H}$ ).

Finalmente se evaluó la viabilidad de separar selectivamente los dos iones  $\text{Zn(II)}$  y  $\text{Fe(III)}$  contenidos en soluciones de sulfatos de manera independiente y conjunta. Para lo cual se cálculo el factor de separación obtenido para cada solución ( $S_{\text{Zn/Fe}}=110$ , soluciones separadas y  $S_{\text{Zn/Fe}}=58$  presentes en la misma solución) haciendo posible la separación selectiva de estos dos iones metálicos, en un solo paso.

## **DEDICATORIA**

---

A Dios por regalarme cada maravilloso día para cumplir cada una de mis metas y pertenecer a una maravillosa familia.

Con mucho amor a **mis padres**: vale y Lulú, que siempre estuvieron apoyándome, brindándome esos sabios consejos que me ayudaron a concluir esta etapa, por su amor, cariño y comprensión. De corazón gracias!!!

A **mi hermana**, menor de en medio, Ari, por apoyarme y estar conmigo en las buenas y en las malas, con ese singular carisma y modo de ver el mundo.

A **mi carnal**, hermano menor más chico, Micky, por consentirme, hacerme segunda en mis locuras, y brindarme su apoyo incondicional.

A **mi sobrino**, Leo, que con su alegría y ocurrencias, me roba una sonrisa, así como también a **mi cuñado** Fer, por su apoyo y comprensión.

Familia, gracias por estar siempre presentes LOS AMOOO!!!.

## ***A G R A D E C I M I E N T O S***

---

A más dos veces asesora la Dra., Leticia E. Hernández Cruz, por permitirme trabajar en este proyecto, por su gran ayuda y apoyo constante sin los cuales no hubiese concluido.

A el Dr. Mario Ávila Rodríguez por compartirme su conocimiento, brindarme su amistad y apoyarme durante todo este tiempo.

A todos mis compañeros Paty Román, Lowy, José Antonio, Uriel, Iván, Hernán, y Dieuvins, a cada uno por los buenos momentos y apoyo.

A mis compañeros del laboratorio en la universidad de Guanajuato: Bere, Jes, Pipis, Adri, Daniel, Rafa, Diana, Vianey, por su ayuda y amistad durante los meses que compartimos.

A los Dr. Ana M. Bolarín, Felipe Legorreta, Víctor E. Reyes, Enrique Cruz y Félix Sánchez, por su tiempo y consejos los cuales sirvieron para enriquecer éste trabajo.

A La Dra. Isabel Reyes Valderrama, por sus consejos, brindarme su amistad y apoyo incondicional. Así como también a la Dra. Rosa Ángeles García por su ayuda en la interpretación de los espectros

A Paty Ortega, por ser tan buena en su trabajo y orientarme en tanto trámite administrativo.

## **AGRADECIMIENTOS**

---

A el M. en C. Eric David Cachú Buendía,  
por sus consejos, apoyo y amistad otorgada  
durante la estancia industrial.

A la Q. Martita, por estar siempre en la  
mejor disposición y apoyarme en el laboratorio.

A Dalía por consentirnos y mantener  
siempre bonito y limpio el lugar de trabajo.

A mis parejitas Lety y Paty, que sin su  
apoyo, risas, buenos y malos momentos,  
desayunos cirquenses y cafés mañaneros, estos  
cuatro años no hubieran sido lo mismo. Las  
quiero mil!!!

Al Ingeniero Pablo Fabián Mata  
Muños, y familia, por ser un gran amigo,  
estar presente en todos estos años y ser un  
buen chalan.

AL CONSEJO NACIONAL DE CIENCIA  
Y TECNOLOGÍA (CONACYT) por la beca  
que me otorgaron durante mis estudios.

Estar rodeada de mujeres inteligentes y con las faldas bien puestas, como ustedes, Isa, Lety y  
Paty es uno de los mejores recuerdos que me llevo de esta bella etapa de mi vida.

Lo mejor está por venir!!!

Cambio y fuera...



## ***TABLA DE CONTENIDO***

ABSTRACT.....	ii
RESUMEN.....	iv
DEDICATORIA.....	vi
AGRADECIMIENTOS.....	vii
LISTA DE FIGURAS.....	xii
LISTA DE TABLAS.....	xvi
INTRODUCCIÓN.....	1
Objetivo general.....	3
Capítulo I. MARCO TEÓRICO.....	5
I.1. Generalidades del Zn.....	5
I.1.1. El Fe y su problemática en la refinación del Zn.....	7
I.2. Fundamentos de la extracción por líquido–líquido (ELL).....	9
I.2.1. Equilibrios de distribución en la extracción líquido - líquido.....	11
I.2.2. Extractantes.....	14
I.2.3. Sistemas de extracción.....	15
I.2.3.1. Extracción por intercambio iónico.....	16
I.2.3.2. Extracción por solvatación.....	18
I.3. Termodinámica en la extracción líquido – líquido.....	20
I.3.1. Complejación del ion metálico e hidratación.....	22
I.3.2. Factores que influyen en las constantes de estabilidad.....	23

I.4. Líquidos Iónicos en la Extracción por Solventes.....	24
I.4.1. Líquidos Iónicos.....	25
I.4.2. Propiedades de los líquidos Iónicos.....	26
I.4.3. Aplicaciones de los LI. ....	27
I.4.4. Mecanismo de extracción en los líquidos Iónicos. ....	28
Capítulo II . A N T E C E D E N T E S .....	31
II.1.Extracción líquido-líquido de iones metálicos. ....	31
II.2. Líquidos Iónicos en la Extracción por Solventes. ....	38
II.2.1. Líquidos Iónicos en la Extracción Fe(III)/Zn(II).....	40
Capítulo III . PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	42
III.1. Metodología. ....	42
III.2. Reactivos. ....	43
III.2.1.Selección del líquido iónico. ....	44
III.2.2. Determinación del medio de trabajo .....	45
III.2.3. Variación del modificador en la fase orgánica. ....	46
III.2.4. Estudio cinético. ....	47
III.3. Técnicas de análisis químico.....	47
III.3.1. Análisis de la fase acuosa por Espectrofotometría de Absorción Atómica.....	48
III.3.2. Determinación del agua en la fase orgánica de extracción por la técnica de Karl Fischer.....	48
III.3.3. Determinación de la concentración de ácido en la fase orgánica de extracción por la técnica Titulación Ácido-base.....	49
III.3.4. Análisis del líquido iónico por la técnica de resonancia magnética nuclear. ....	50

Capítulo IV . RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	52
IV.1. Selección del líquido Iónico.....	52
IV.2. Determinación del medio de trabajo. ....	56
IV.3. Variación de la relación diluyente/Líquido Iónico. ....	61
IV.4. Influencia de la concentración del LI en la extracción de Zn(II).....	62
IV.5. Determinación del tiempo de equilibrio de extracción de Zn(II) usando el LI Cyphos IL 109.....	63
IV.6. Etapa de des extracción para la reutilización del LI Cyphos IL 109. ....	64
IV.7. Influencia del medio de trabajo (pH) en la extracción de Fe(III). ....	66
IV.8. Determinación del tiempo de equilibrio de extracción de Fe(III).....	67
IV.9. Influencia de la concentración del LI en la extracción de Fe(III).....	68
IV.10 Determinación del factor de separación (Pruebas de selectividad).....	69
IV. 11. Reutilización de Cyphos IL 109.....	73
IV. 12. Estudio termodinámico de la extracción de Fe (III) y Zn(II) con Cyphos IL 109 en medio H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	77
CONCLUSIONES .....	85
BIBLIOGRAFÍA .....	88
ARTICULO PUBLICADO.....	100

## *LISTA DE FIGURAS*

Figura	Pág.
I.1. Aplicaciones más importantes del cinc.....	7
I.2. Diagrama ejemplificando la extracción de $ZnCl_2^{2-}$ por medio de intercambio iónico simple. ....	17
I.3. Diagrama ejemplificando la extracción por intercambio iónico acoplado a la formación de complejos.....	18
I.4. Diagrama simplificado de la extracción por solvatación.....	19
I.5. El crecimiento en el número de publicaciones de los líquidos iónicos y áreas representativas de interés.....	27
I.6. Estructura del complejo Zn(II)-D2EHPA.....	28
I.7. a) Ejemplos coordinación de complejos metálicos (M), con el anión bis(trifluorometilsulfonil)imida, ( $NTf_2$ ). b) Coordinación del átomo de nitrógeno del anión $NTf_2$ con Zn-N (49). ....	29
I.8. Estructura molecular del anión $NTf_2$ (a), cadena de dímero (b) y dímero cíclico (c). ....	30
II.1. Estructuras de extractantes importantes para el Zn. ....	33
III.1. Diagrama de flujo general de la metodología de este trabajo. ....	42
III.2. Diagrama de flujo para cada efecto estudiado. ....	43
III.3. Estructura de los líquidos iónicos utilizados. ....	44
III.4. Representación esquemática del equipo utilizado para los experimentos efectuados en la extracción líquido-líquido.....	46
III.5. Dispositivo empleado en las pruebas cinéticas. ....	47

III.6.	Equipo de Absorción Atómica marca Perkin-Elmer 3110.....	48
III.7.	Titulador automático Karl Fischer marca Titrino 701 de Metrohm.....	49
III.8.	Titulador automático marca Titrino 798 de Metrohm.....	50
III.9.	Equipo de Resonancia Magnética Nuclear “JEOL” de 300 MHz.....	51
IV.1.	Variación del porcentaje de extracción en función del pH. [LI]=0.1 mol•L <sup>-1</sup> en queroseno/50% de decanol, [Zn(II)]=10ppm, (en medio NH <sub>3</sub> /NH <sub>4</sub> ), v=90rpm, t=120 minutos, T=25°C, V <sub>ac</sub> =V <sub>org</sub> .....	55
IV.2.	Extracción de Zn(II) en función del pH utilizando Cyphos IL 109 (0.1mol•L <sup>-1</sup> en decanol/queroseno 10:90) como extractante. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> y HCl. [Zn(II)]=10ppm, t=120min. ....	57
IV.3.	Espectros de infrarrojo de las fases orgánicas (a) fase orgánica nueva, (b) fase orgánica cargada.....	57
IV.4.	Extracción de Zn(II) (en medio NH <sub>3</sub> /NH <sub>4</sub> ) en función del pH utilizando Cyphos IL 109 (0.1 mol•L <sup>-1</sup> en decanol/queroseno 90:10) [Zn(II)]=10ppm, t=120min.....	59
IV.5.	Extracción de Zn(II) (en medio NH <sub>3</sub> /NH <sub>4</sub> ) a diferentes proporciones de decanol:queroseno, a) Queroseno/30% de Decanol, b) Queroseno/50% de Decanol, c) Queroseno/70% de Decanol, d) Queroseno/90% de Decanol, e) 100% de Decanol, [LI]=0.1 mol•L <sup>-1</sup> , [Zn(II)]=10ppm, t=120min.....	60
IV.6.	Estudio de la extracción de Zn(II) (NH <sub>3</sub> /NH <sub>4</sub> ) en función del pH utilizando (□) Cyphos IL 109 (0.1mol•L <sup>-1</sup> , Queroseno/Decanol 50:50), (◇) Cyphos IL 109 (0.1mol•L <sup>-1</sup> en Tolueno/Decanol 50:50), (×) Cyphos IL 109 (0.1mol•L <sup>-1</sup> en TBP/Decanol 50:50). [Zn(II)]=10ppm, t=120min.....	62

IV.7.	Variación del porcentaje de extracción en función del pH a diferentes concentraciones de extractante Cyphos IL 109. Fase acuosa: [Zn(II)]=10ppm, [NH <sub>3</sub> /NH <sub>4</sub> ]=0.01 mol•L <sup>-1</sup> , pH=9.2, V <sub>org</sub> =V <sub>ac</sub> . T=25°C. ....	63
IV.8.	Porcentaje de extracción de Zn(II) en función del tiempo. Fase orgánica: [Cyphos IL 109]= 0.1 mol•L <sup>-1</sup> (en Queroseno/Decanol 50:50), Fase acuosa: [Zn(II)]=10ppm, [NH <sub>3</sub> /NH <sub>4</sub> ]=0.01 mol•L <sup>-1</sup> , pH=9.2, V <sub>org</sub> =V <sub>ac</sub> . T=25°C. ....	64
IV.9.	Extracción de Fe (III) en función del pH utilizando Cyphos IL 109 (0.5 mol•L <sup>-1</sup> en decanol/queroseno 50:50) Fase acuosa: [Fe(III)]~10ppm, [H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]=0.1-0.001 mol•L <sup>-1</sup> , V <sub>org</sub> =V <sub>ac</sub> , t=120 min, T=25°C. ....	66
IV.10.	Porcentaje de extracción de Zn(II) y Fe(III) en función del tiempo. Fase orgánica: [Cyphos IL 109]=1.0 mol•L <sup>-1</sup> (en Queroseno/Decanol 50:50), Fase acuosa: [Zn(II)-Fe(III)]~10ppm, [H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]=0.1-0.001 mol•L <sup>-1</sup> , pH=1.8, V <sub>org</sub> =V <sub>ac</sub> , T=25°C. ....	68
IV.11.	Efecto de la concentración de Cyphos IL 109 en la extracción de cinc y hierro (pH 1.8, la proporción A / O = 1, y T = 25 °C. (◇) Fe y Zn (□). ....	69
IV.12.	Efecto del pH de equilibrio con respecto al factor de separación de Zn (II) del Fe (III) con Cyphos IL 109 a 0.5 mol•L <sup>-1</sup> en queroseno y decanol al 50% (en soluciones separadas). ....	70
IV.13.	Porcentaje de extracción de Fe(III) (◇) y Zn(II) (□) (presentes en la misma solución) en función de pH <sub>Eq</sub> . Fase orgánica: [Cyphos IL 109]=1.0 mol•L <sup>-1</sup> en queroseno con decanol al 50%). Fase acuosa: [Fe(III)]=20 ppm, [Zn(II)]= 15 ppm, t= 50 min. ....	72
IV.14.	Efecto del pH de equilibrio con respecto al factor de separación de Zn (II) del Fe (III) con Cyphos IL 109 a 0.5 mol•L <sup>-1</sup> en queroseno y decanol al 50% presentes en la misma solución. ....	72

IV.15.	Extracción de Fe (III) con el Cyphos ILR 109 reutilizado.FO: [Cyphos ILR 109]=0.1-1.0 mol•L <sup>-1</sup> (en Queroseno/Decanol 50:50), FA: [Fe(III)]~10ppm, pH=1.63, t=30 min, V <sub>org</sub> =V <sub>ac</sub> , T=25°C.....	74
IV.16.	Región característica del grupo OH del espectro de RMN de <sup>1</sup> H-RMN 300MHz. del anión NTf <sub>2</sub> del líquido iónico Cyphos IL 109 nuevo y del líquido iónico conteniendo Fe(III), (LIC) en CCID. ....	75
IV.17.	Región alifática del espectro de RMN de <sup>1</sup> H-RMN 300MHz del anión NTf <sub>2</sub> del líquido iónico Cyphos IL 109 nuevo y del líquido iónico conteniendo Fe(III), (LIC) en CCID. ....	76
IV.18.	Espectro de RMN de <sup>1</sup> H-RMN 300MHz. de la fase orgánica fresca (LIF) y lavada y reutilizada (LIR) en CCl D.....	77
IV.19.	Variación del log de D <sub>Zn(II)</sub> en función del pH [Cyphos IL 109]= 0.1 y 0.05 mol•L <sup>-1</sup> (en Queroseno/Decanol 50:50), Fase acuosa: [Zn(II)]=10ppm, [NH <sub>3</sub> /NH <sub>4</sub> ]=0.01 mol•L <sup>-1</sup> , pH=9.2, V <sub>org</sub> =V <sub>ac</sub> . T=25°C.....	80
IV.20.	Variación del log de D <sub>Zn(II)</sub> en función del log[Cyphos IL 109] (en Queroseno/Decanol 50:50), Fase acuosa: [Zn(II)]=10ppm, [NH <sub>3</sub> /NH <sub>4</sub> ]=0.01 mol•L <sup>-1</sup> , pH=9.2, V <sub>org</sub> =V <sub>ac</sub> . T=25°C.....	81
IV.21.	Efecto del (a) pH y (b) la concentración inicial de Cyphos IL 109 en la extracción de cinc.....	81
IV.22.	Efecto del (a) pH y (b) la concentración inicial de Cyphos IL 109 en la extracción de hierro.....	83
IV.23.	Efecto de la concentración inicial de Cyphos IL 109 (a) [2, 4, 5 mol•L <sup>-1</sup> ] y (b) [6, 7, 8 y 9 mol•L <sup>-1</sup> ] en la extracción de hierro.....	84

## *LISTA DE TABLAS*

Tabla	Pag.
I.1. Impurezas que afectan la electrólisis de cinc.....	6
I.2. Tabla de grados del cinc. ....	8
I.3. Referencias para la extracción líquido – líquido de Zn(II) / Fe(II).....	9
I.4. Aniones utilizados para la síntesis de LI.....	25
II.1. Ejemplos de extractantes. ....	32
II.2. Extractantes para la recuperación de Zn (II) en función del medio en el que se encuentra. ....	37
III.1. Reactivos empleados. ....	43
IV.1. Porcentaje de Desextracción de Zn(II) obtenido.....	65
IV.2. Valores de $D_{Zn(II)}$ , $D_{Fe(III)}$ y $S_{Zn/Fe}$ a diferentes concentraciones de $H_2SO_4$ .....	71
IV.3. Valores de $D_{Zn(II)}$ , $D_{Fe(III)}$ y $S_{Zn/Fe}$ obtenidos de iones Fe(III)/Zn(II) presentes en la misma solución a diferentes concentraciones de $H_2SO_4$ . ....	73



## *INTRODUCCIÓN*

---

Debido a la rápida industrialización la demanda de metales pesados se ha incrementado en la última década ocasionando que las reservas naturales de minerales de alto grado disminuyan. Trayendo como consecuencia la necesidad de explotar fuentes alternativas de metales pesados. La rápida industrialización genera una serie de residuos industriales. Dichos residuos poseen elementos tóxicos como lo son los metales pesados. La eliminación inadecuada de estos residuos ocasiona un grave problema de contaminación ambiental, ya que la mayoría de estos metales son tóxicos y difíciles de recuperar (1). Tal es el caso de los iones metálicos de hierro y cinc los cuales están presentes en efluentes industriales provenientes de la galvanización de piezas metálicas, o como resultado del decapado, por ejemplo, en donde la concentración de cinc en estas soluciones es de hasta  $130\text{g dm}^{-3}$  y el contenido de hierro es de  $100\text{g dm}^{-3}$ , la cual llega a variar dependiendo de cada planta industrial así como el tipo de decapado empleado (2).

La separación/concentración de metales, no sólo implica beneficios medioambientales sino también económicos, debido al gran ahorro que conlleva la recuperación de los mismos. Las técnicas comúnmente empleadas para la eliminación de metales son (3): la precipitación química (4), las resinas de intercambio iónico o catiónico (5), la biolixiviación (6), y la extracción por solventes o extracción líquido – líquido, la cual es una de las técnicas más prometedoras en la recuperación y separación de metales de efluentes acuosos, esta técnica puede ser empleada para tratar soluciones de diversas composiciones, como soluciones de lixiviación de minerales sulfurados, menas de bajo grado o efluentes industriales recuperándose metales con una pureza alta (7).



Un gran número de agentes de extracción han sido desarrollados para la separación de metales de transición, incluyendo ácido fosfórico,  $\alpha$ -hidroxioximas,  $\beta$ -dicetonas, aminas y piridinas, al igual del tipo alquilimidazol, resultando ser candidatos atractivos para la extracción de iones de metálicos (8). La principal limitación de esta técnica es que requiere áreas de trabajo extensas y, por consiguiente, de grandes cantidad de reactivos, con lo que se produce así una mayor posibilidad de pérdida de solvente por evaporación, que además tiene un impacto perjudicial sobre la salud y el medio ambiente (9). Este último aspecto (medio ambiente), debería ser fundamental sin embargo, el uso generalizado y masivo de solventes orgánicos tóxicos o contaminantes sigue siendo normal en multitud de procesos industriales. Estos solventes son muy volátiles, lo cual origina no sólo grandes gastos, sino una gran contaminación ambiental a gran escala.

Es por ello que es conveniente promover innovaciones tecnológicas para reducir o eliminar el empleo o generación de sustancias tóxicas peligrosas en el diseño, manufactura y uso de procesos y productos químicos. En este sentido, recientemente han surgido compuestos llamados líquidos iónicos (LI's), los cuales han sido considerados como una nueva generación de solventes, esto debido a características específicas que los hacen únicos, tales como: alta estabilidad térmica, no son flamables, tienen una presión de vapor casi nula, lo que evita la contaminación atmosférica (10) (11) (12).

A medida que se han ido conociendo sus singularidades ha crecido el interés por aplicarlos en diferentes campos, entre los cuales se encuentra la extracción de iones metálicos, donde se han reportado pocos trabajos. Algunos de estos trabajos se refieren principalmente a su uso como medios para la extracción y no precisamente como extractantes, tal es el caso los líquidos iónicos de tipo imidazolio: 1-alquil-3-metilimidazolio hexafluorofosfato [Cnmim] [PF<sub>6</sub>], tetrafluoroborato [Cnmim] [BF<sub>4</sub>] y bis [(trifluorometil)sulfonil] imida [Cnmim] [NTf<sub>2</sub>], tri-n-butil fosfato (13).



Tomando en cuenta lo anterior y en busca de utilizar solventes que no dañen el medio ambiente el objetivo general de este trabajo es:

***Objetivo general.***

“Estudiar la extracción de Zinc (II) a partir de sulfatos, mediante extracción líquido – líquido, empleando líquidos iónicos como extractantes con la finalidad de facilitar su separación en sustancias donde se encuentre presente el Fe(III) y dar solución a esta problemática industrial además de reducir o eliminar el uso o generación de sustancias tóxicas que contribuyen a contaminar el medio ambiente”.

Para lo cual se tienen los siguientes objetivos específicos:

- 1.- Seleccionar el líquido iónico comercial más adecuado que sirva como solvente para lograr la extracción de cinc a partir de sulfatos.
- 2.- Encontrar el pH, relación orgánico/acuoso, tipo de diluyente, relación solvente – diluyente, tiempo de contacto y concentración de LI más favorables para facilitar la transferencia de Zn(II) de la fase acuosa a la fase orgánica mediante el análisis y caracterización de las fases (orgánica y acuosa) con diversas técnicas tales como, absorción atómica, espectroscopia de infrarrojo, resonancia magnética nuclear, con la finalidad de construir las isotermas de extracción, así como también, determinar la viabilidad de reutilización del LI.
- 3.- Encontrar el pH, tiempo de contacto y concentración de LI más favorables para facilitar la transferencia de Fe(III) de la fase acuosa a la fase orgánica mediante el análisis y caracterización de las fases (orgánica y acuosa), con la finalidad de construir las isotermas de extracción y determinar la viabilidad de reutilización del LI.
- 4.- Con el líquido iónico seleccionado, efectuar pruebas de extracción para determinar los parámetros experimentales de separación selectiva de iones Zn(II) y Fe(III), analizando y caracterizando con las técnicas mencionadas.



5.- Efectuar un estudio termodinámico de la extracción líquido-líquido de Zn(II) y Fe(III).

Para tal fin, el desarrollo del presente trabajo de investigación está integrado por cuatro capítulos, en el primer capítulo se plantean las definiciones más importantes referentes al tema, en el cual se describen los procesos de separación y se explican que son los líquidos iónicos, así como también sus propiedades físico-químicas. En el Capítulo II, se dan los antecedentes que sirvieron de base para la elaboración de este trabajo. En el Capítulo tercero, se describe lo relacionado a los reactivos y dispositivo experimental empleado en las pruebas. La discusión de resultados se presenta en el Capítulo IV (resultados y discusión) para finalmente emitir las conclusiones pertinentes.

# CAPÍTULO I. MARCO TEÓRICO

---

En este capítulo se mencionan las generalidades del cinc y la problemática de la presencia del hierro en su refinación, así como también los fundamentos teóricos de la extracción líquido-líquido (ELL), por otra parte se presentan las generalidades de los líquidos iónicos (LI), sus propiedades y potenciales aplicaciones en la extracción de iones metálicos. Finalmente de manera general se presentan algunos aspectos termodinámicos relacionados con la extracción líquido-líquido. Todo esto con la finalidad de obtener un conocimiento general el cual pretende ayudar a la comprensión de este trabajo de investigación.

## *1.1. Generalidades del Zn.*

Se conocen numerosos minerales de cinc, por ejemplo los sulfuros ( $\text{ZnS}$ , esfalerita y wurtzita), sulfatos ( $\text{ZnSO}_4$ , zincosita;  $\text{ZnSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , goslarita), óxidos ( $\text{ZnO}$ , zincita;  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ , franklinita;  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ , ganita), carbonatos (smithsonita,  $\text{ZnCO}_3$ ), fosfatos ( $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , hopeita) y silicatos ( $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ , wilemita;  $\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7 (\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , hemimorfita). Los principales minerales comerciales de cinc son la esfalerita, esmitsonita, hemimorfita y la wurtzita (14). La esfalerita y la wurtzita son minerales relativamente comunes y se encuentran a menudo en combinación con minerales sulfurosos de  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Fe(II)}$ ,  $\text{Mn(II)}$  y  $\text{Pb(II)}$ .

La recuperación de cinc por lo general se lleva a cabo por vía hidrometalúrgica, pirometalurgia o la combinación de ambas. Los concentrados generados por la tostación son disueltos con ácido sulfúrico para producir una solución que contiene sulfato de cinc e impurezas. Para eliminar las impurezas se siguen una serie de pasos para posteriormente concentrar el cinc por electrólisis. En la solución purificada el éxito de la electrólisis depende del nivel de impurezas que contenga. La solución electrolítica de sulfato de cinc es introducida en el proceso electrolítico y el ácido sulfúrico se regenera



durante el proceso. Las soluciones regeneradas de sulfato de cinc y ácido sulfúrico son devueltas a la etapa de lixiviación del proceso, algunas impurezas no son removidas totalmente las cuales se van acumulando lo que podría afectar seriamente la calidad de la depositación de cinc. Algunas de las impurezas que puedan estar presentes y que podría afectar a la calidad del cinc se muestran en la Tabla I.1 (15).

Tabla I.1. Impurezas que afectan la electrólisis de cinc.

Impureza	Efecto sobre la electrólisis
Hierro	En grandes cantidades afecta gravemente en la eficiencia, y en pequeñas cantidades inhibe la deposición de plomo con el cinc.
Cobalto	Es uno de los elementos más perjudiciales se tolera hasta $0.1 \text{ g L}^{-1}$ . Produce huecos grandes en el cátodo.
Níquel	En cantidades superiores a $0.0001 \text{ g L}^{-1}$ , y en combinación con cobalto puede ser muy perjudicial.
Cobre	Se sedimentará con el cinc y además corroerá el recubrimiento de aluminio del cátodo.
Arsénico	Ocasiona irregularidades superficiales en la depositación de cinc.
Antimonio	Perjudicial en cantidades de $0.00002 \text{ g L}^{-1}$ o más.
Germanio	Perjudicial en cantidades tan bajas como $0.1 \text{ ppm}$ , particularmente con la presencia de cobalto o antimonio.
Estaño	Considerables cantidades ocasionan una disminución en la eficiencia.
Selenio	Efectos en la depositación de cinc en concentraciones tan bajas como $0.0001 \text{ g L}^{-1}$
Telurio	Similar al selenio, particularmente perjudicial en presencia de cobalto.
Cadmio	Tiene poco efecto en la eficiencia, sin embargo las placas de cinc resultan un producto impuro.
Cloro	Puede estar presente hasta un $0.04 \text{ g L}^{-1}$ sin afectar la eficiencia. Si está presente como cloruros, el ánodo se oxidará ocasionado por el ácido perclórico. Altas cantidades de cloruros ocasionan la adhesión en el ánodo de aluminio.
Flúor	Provoca la adhesión del cinc en el cátodo.
Manganeso	No tiene efectos graves, y su presencia puede mejorar el proceso.

El uso que se da al cinc es diverso, (ver Figura I.1), el más importante es la protección contra la corrosión, como en el galvanizado del acero, este es un proceso que consiste en aplicar una fina capa de cinc a las superficies de los objetos de acero deteniendo la oxidación (16).

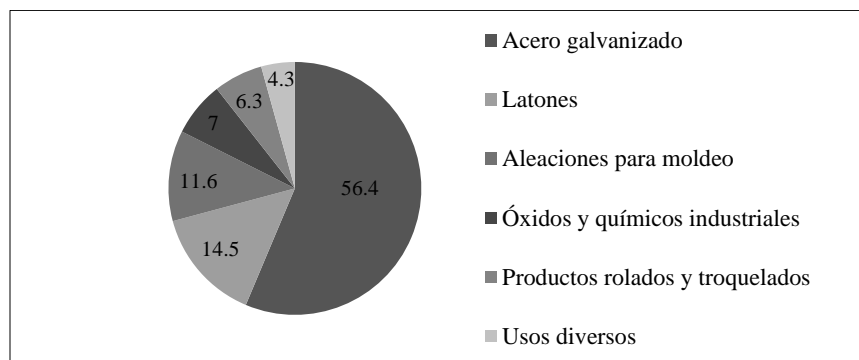


Figura I.1. Aplicaciones más importantes del cinc.

### ***1.1.1. El Fe y su problemática en la refinación del Zn.***

Las principales fuentes para la recuperación de iones de hierro y cinc son: las soluciones lixiviadas cargadas (SPL), desechos industriales, en la transformación de materiales secundarios, tal como en la escoria de altos hornos, desechos de la industria del galvanizado, óxidos Waelz etc., en las cuales se hace necesario remover el hierro ya que, como se ha venido mencionando, resulta perjudicial en la electrolisis del cinc.

El tratamiento de los residuos provenientes de la hidrometalurgia o de la lixiviación de concentrados de cinc es de gran importancia en la industria metalúrgica ya que se recuperan gran cantidad de valores metálicos, las especies no deseadas son también disueltas junto con el metal de interés y algo de hierro los cuales deben ser removidos (17) (18). Por otra parte, lodos procedentes de procesos del galvanizado por inmersión en caliente y empresas metalúrgicas constituyen uno de los desechos industriales inorgánicos de mayor poder contaminante por sus características tóxicas y corrosivas, dentro de las impurezas que se pueden encontrar están una gran variedad de especies metálicas siendo el cinc y hierro las más predominantes haciéndose necesaria la recuperación selectiva de dichos metales, tanto por factores económicos como medioambientales (19) (20) (21).



La extracción de Fe (III) en el diagrama de flujo de la tostación-lixiviación-electro-obtención del Zn(II) ha sido objeto de estudio de por lo menos dos décadas. La extracción líquido - líquido es una de las técnicas más prometedoras para producir un polvo de hierro libre de subproductos, y de esa manera evitar el problema de la eliminación de residuos de hierro en la industria del cinc (22).

Otra de las industrias donde se encuentran iones de cinc es en el decapado de piezas metálicas. Decapar una pieza metálica es eliminar los óxidos superficiales de la misma por un ataque ácido. Normalmente estas piezas son de hierro o acero al carbono por lo que en el decapado se disuelve hierro como Fe (II).

Hoy en día, la extracción por solventes resulta ser una técnica particularmente atractiva para la recuperación y/o concentración de metales a partir de soluciones diluidas obteniendo concentrados de alta calidad. Esta decisión, sin duda, se verá influida por varios factores como: el precio de venta de cinc, la concentración, la cantidad de producción diaria y el grado de pureza requerido de este metal (ver Tabla I.2).

Tabla I.2. Tabla de grados del cinc.

<b>GRADO</b>	<b>Pb<sub>MAX</sub></b>	<b>Fe<sub>MAX</sub></b>	<b>Cd<sub>MAX</sub></b>	<b>Zn<sub>min</sub></b>
Alto Grado Especial (SHG)	0.003	0.003	0.003	99,990
Alto Grado (HG)	0.07	0.02	0.02	99.90
Intermedio	0.20	0.03	0.40	99.5
Latón Especial	0.60	0.03	0.50	99.0
Prime Western	1.60	0.05	0.50	98.0
IZA Asociación internacional de productores de cinc.				
Notas curso. Introducción a la Hidrometalurgia, Ernest Peter. London metal Comex.				

Si bien, el proceso de separación de dichos metales incluye varias etapas, la que se hará especial énfasis es en la extracción líquido – líquido. En la literatura se pueden encontrar un gran número de compuestos de naturaleza orgánica empleados como extractantes con la intención de lograr una separación selectiva que involucre a estos





dos iones metálicos, sin embargo, es importante señalar que su separación presenta varios inconvenientes a nivel industrial. En la Tabla I.3 se resumen algunos de los trabajos recientemente reportados los cuales son de interés para este tema.

Tabla I.3. Referencias para la extracción líquido – líquido de Zn(II) / Fe(II).

<b>Iones Metálicos</b>	<b>Medio</b>	<b>Sistema de Extracción</b>	<b>Referencia</b>
Zn(II) / Fe(II)	Cloruros	Tri-n-octilamina, mezclas de keroseno/isodecanol	(23)
Zn(II) / Cu(II)	Sulfúrico	bis(2-etilhexil) ácido fosfórico (DEHPA), bis-(2,4-trimetilpentil)-ácido fosfónico (Cyanex 272)	(24)
Fe(II) / Zn(II)	Cloruros	Alamine 336, mezclas de D2EHPA and MIBK	(25)
Zn(II), Fe(II) y Fe(III)	Cloruros	Dibutilbutilfosfonato	(26)
Zn(II), Fe(II), Fe(III) y Cd(II)	Cloruros	Fosfato de tributilo (TBP) y Óxidos de trioctil fosfina (CYANEX921)	(27)
Zn(II) / Fe(II)	Cloruros	Fosfato de tributilo (TBP)	(28)
Zn(II)	Sulfatos	bis(2-etilhexil) ácido fosfórico (DEHPA)	(29)
Co(II), Cu(II) y Zn(II)	Sulfatos	LIX 984 para el Cu, y D2EHPA para Zn y Co en queroseno	(30)
Zn(II), Cd(II), Fe(II)	Sulfatos	di-2-etilhexil ácido fosfórico (D2EHPA)	(31)
Fe(III), Cu(II) Zn(II)	Sulfato/Cloruro	Fosfato de tributilo (TBP), 2-hidroxil-5-nonilacetofenoneoxima (Lix 841), Óxidos de trioctil fosfina (Cyanex 925) en queroseno	(32)
Zn(II) / Fe(III)	Cloruros	Fosfato de tributilo (TBP), Cyanex 301 [bis(2,4,4-Trimetilpentil) ácido ditiofosfónico] y Cyanex 272 [bis(2,4,4-trimetil)ácido fosfónico]	(33)

### ***1.2. Fundamentos de la extracción por líquido–líquido (ELL).***

La extracción por solventes o extracción líquido–líquido (ELL), es una técnica ampliamente utilizada en la separación y/o concentración de una gran diversidad de iones metálicos en solución (34).



La extracción por solventes es una técnica de separación en la que se transfiere uno o varios solutos contenidos en una fase (generalmente acuosa) a otra fase inmisible (fase orgánica). En hidrometalurgia, la fase acuosa contiene el ion o los iones metálicos de interés que serán concentrados en fase orgánica (35).

La clave para una extracción exitosa radica en la naturaleza de la fase orgánica, la cual está compuesta por el extractante, el modificador y el disolvente. El extractante es el principal componente y su selección estará ligada al proceso y al soluto que se quiera separar o extraer de la fase acuosa. El modificador tiene por objeto estabilizar la fase orgánica, de forma que no se formen emulsiones o terceras fases, pero no participa directamente en el proceso de extracción (36). El disolvente se usa, por un lado, para reducir la viscosidad de la fase orgánica, y por otra parte, para evitar la formación de terceras fases.

La fase acuosa es aquella que contiene, en la mayoría de los casos, el soluto o una mezcla de solutos a separar, puede contener ácidos o bases, esto debido al origen de la muestra, o bien porque estos son agregados para favorecer la extracción de la especie de interés, como lo es el caso de los ligantes. El pH de la fase acuosa es un factor determinante para llevar a cabo la extracción de la especie de interés ya que de él depende la forma en la que se encuentra el soluto (en caso de tener propiedades ácido - base) que ha de interaccionar con el extractante (solvente). También se tiene influencia del sistema de extracción cuando existe la presencia de agentes salinos que favorecen las asociaciones de iones al disminuir la actividad de agua y por lo tanto se beneficia el transporte del soluto de interés.

Aunque rara vez se logra reunir las en un mismo sistema, las características generales con las que debe contar un extractante (solvente) para conseguir la extracción del metal deseado son las siguientes:



**Selectividad:** Un extractante selectivo es capaz de reaccionar tan sólo con aquellos iones metálicos de interés, dejando de reaccionar con todos los demás.

**Coefficiente de distribución:** Debe ser lo más alto posible, para conseguir la máxima extracción, minimizando la cantidad de extractante, el cual ya ha sido descrito previamente.

**Capacidad de carga:** Corresponde a la máxima concentración del ión metálico de interés presente en la fase orgánica, a un pH y a una concentración de extractante dada. Se requiere una gran capacidad de carga.

**Insolubilidad:** Es de gran importancia, ya que si existe un alto grado de mutua insolubilidad entre el extractante y la fase acuosa, sería más fácil su recuperación y disminuirían las pérdidas de fase orgánica.

**Capacidad de regeneración:** Siempre es necesario recuperar la mayor cantidad posible de extractante, para volverlo a utilizar; favoreciendo así la reducción de costos.

**Densidad:** Se requiere que exista una diferencia de densidad entre las fases líquidas en contacto. Cuanto mayor sea esta diferencia, mejor es la separación de las fases, en la extracción convencional.

**Viscosidad:** Valores bajos del parámetro favorecen la transferencia de masa, la separación de fases y por consiguiente, la extracción.

**Tensión superficial:** Cuanto mayor sea la tensión superficial, más rápida ocurrirá la coalescencia de las emulsiones, aumentando la separación de las fases.

**Seguridad:** No tóxico, no inflamable.

**Estabilidad química:** El agente extractante debe ser estable y químicamente inerte frente a los demás componentes del sistema (37).

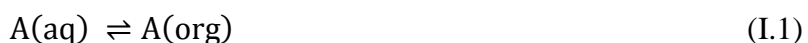
### ***1.2.1. Equilibrios de distribución en la extracción líquido - líquido.***

La extracción líquido-líquido, como ya se mencionó, es el proceso de distribución de un soluto entre dos fases mutuamente inmiscibles, después de un tiempo de contacto entre las fases se puede establecer un equilibrio y el ion metálico se encontrará distribuido en ambas fases debido a la diferencia de solubilidad de la especie formada



con el extractante. Esto implica que en el equilibrio las concentraciones de soluto en las dos fases están relacionadas entre sí. La extracción está regida por la ley de distribución, derivada en 1898 por W. Nernst, la cual se refiere a la distribución de un soluto entre dos fases inmiscibles es constante e independiente de la cantidad del mismo en el equilibrio a presión y temperatura constante, siempre que dicho soluto se encuentre en la misma forma en ambas fases.

Así de manera general el equilibrio de extracción para el soluto  $A$  que pasa de una fase acuosa a una fase orgánica está dada por:



Donde  $A_{(\text{aq})}$  representa el soluto que se encuentra en la fase acuosa y  $A_{(\text{org})}$  al soluto presente en la fase orgánica, la constante termodinámica que rige este equilibrio se denomina constante de partición (o de reparto). Su expresión es:

$$K_D = \frac{\overline{\alpha}_A}{\alpha_A} = \frac{[A]_{\text{org}}}{[A]_{\text{aq}}} \quad (\text{I.2})$$

Siendo  $\overline{\alpha}_A$  y  $\alpha_A$  la actividad del soluto en la fase orgánica y fase acuosa respectivamente.

En la práctica, en lugar de dicha constante, se utiliza el coeficiente de distribución,  $D$ , que corresponde a una relación molar total de la especie  $A$  en todas sus formas en ambas fases:

$$D = \frac{[\overline{A}]_T}{[A]_T} \quad (\text{I.3})$$

En donde  $[\overline{A}]_T$  representa la concentración total de la especie  $A$  en todas sus formas en fase orgánica al equilibrio y  $[A]_T$  representa la concentración total de la especie  $A$  en todas sus formas en fase acuosa al equilibrio. Para poder aplicar el coeficiente de distribución es imprescindible que se haya alcanzado el equilibrio termodinámico entre ambas fases. Si el coeficiente de distribución  $D_A$  es igual a 1, el soluto se encontrará igualmente distribuido entre ambas fases.



El rendimiento de extracción (%E) se refiere a la relación de la cantidad de soluto A presente en la fase orgánica al equilibrio con respecto a la cantidad inicial del soluto A expresado en forma de porcentaje de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\%E = \frac{[\bar{A}]}{[A]_0} \cdot 100 \quad (I.4)$$

Donde  $[A]_0$  representa la concentración inicial del soluto de A, y  $[\bar{A}]$  es la concentración del soluto A en fase orgánica al equilibrio. El rendimiento de extracción se relaciona con el coeficiente de distribución y la relación del volumen de la fase orgánica con respecto al de la fase acuosa de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\%E = \frac{D_A r}{D_A r + 1} \cdot 100 \quad (I.5)$$

Donde r es la relación de volúmenes de fase definida por:

$$r = \frac{\bar{V}}{V} \quad (I.6)$$

Donde  $\bar{V}$  y V son los volúmenes de la fase orgánica y de la fase acuosa respectivamente.

La existencia de más de una especie química en solución dará lugar a que dichas especies se distribuyan entre las fases acuosa y orgánica de acuerdo a sus respectivas solubilidades. Las diferencias en las solubilidades entre ambas fases se pueden aprovechar para extraer las especies más solubles y separarlas de las menos solubles, de este modo, se puede establecer el concepto de factor de separación como la relación de los coeficientes de distribución de dos especies distintas ( $D_A$  y  $D_B$ ), que realmente mide la posibilidad de separación de las especies A y B y que se conoce con el nombre de selectividad (ver Ec. I.7).

$$S = \frac{D_A}{D_B} \quad (I.7)$$

Otro concepto útil dentro de la ELL son las isothermas de extracción, este es el tipo más utilizado de representación, y básicamente consiste en graficar la concentración de un



elemento específico en la fase orgánica contra la concentración del mismo elemento en la fase acuosa.

El inconveniente de su utilización radica en que el método no está estandarizado ya que depende de la temperatura, volumen de orgánico y acuoso, tiempo de contacto etc.

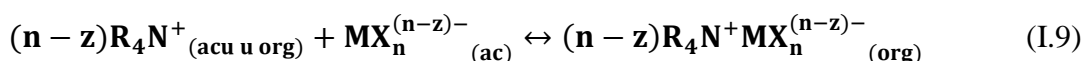
### ***1.2.2. Extractantes.***

Debido a que generalmente los metales están en soluciones acuosas en forma de iones hidratados antes de que se encuentren en forma metálica, estos iones pueden ser extraídos por una fase orgánica no polar, las moléculas de agua pueden ser sustituidas por cualquier carga iónica y así reducir o eliminar iones metálicos. Esto puede lograrse de diversas maneras empleando tres tipos de extractantes: ácidos, básicos o solvatantes, los cuales extraen iones metálicos de acuerdo a las siguientes reacciones de equilibrio:

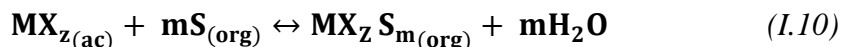
Ácidos



Básicos



Solvatantes



a) *Extractantes ácidos:* Este tipo de extractantes actúan intercambiando protones por cationes metálicos presentes en la fase acuosa de alimentación formando complejos. Por lo tanto, tal y como se describe en la Ec. I.8 , en el proceso de extracción se liberan protones por lo que la extracción se ve favorecida al disminuir la acidez siendo importante controlar el pH en la fase acuosa para conseguir una eficaz extracción. Como agentes de extracción ácidos se han empleado los ácidos



carboxílicos que presentan la ventaja de ser relativamente baratos y accesibles, siendo su solubilidad en los medios acuosos el principal inconveniente (38) (39).

Los procesos de intercambio catiónico se pueden clasificar, a su vez, en dos subgrupos:

- Extracción ácida: en la que se engloban los ácidos alquil-carboxílicos, ácidos organofosforados, sulfónicos, etc.
- Extracción por quelatación: a las que pertenecen los extractantes con grupos funcionales dicetonas, oximas, etc.

*b) Extractantes básicos:* Los cloro complejos aniónicos son fácilmente extraídos por extractantes básicos, en concreto por aminas primarias, secundarias y terciarias y por sales de amonio cuaternarias.

Las aminas primarias, aunque usadas por varios autores no son convenientes por ser fuertes activadoras de la superficie disminuyendo la tensión interfacial lo cual facilita la formación de emulsiones.

### ***1.2.3. Sistemas de extracción.***

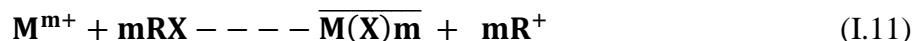
Existen numerosas clasificaciones de los sistemas de extracción que han sido propuestos. Éstas presentan, en general, el inconveniente de distinguir un número muy grande de grupos, los cuales pueden presentar características muy similares. Sin embargo, es posible limitar la clasificación en dos categorías.

- 1 Extracción por intercambio iónico.
  - a) Intercambio iónico simple.
  - b) Intercambio iónico acoplado a la formación de complejos.
- 2 Extracción por solvatación.



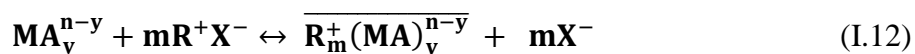
### ***1.2.3.1. Extracción por intercambio iónico.***

La extracción por intercambio iónico presenta la formación de uno o más enlaces entre el extractante y alguna especie acuosa, lo que da lugar a la formación de una sal. Este intercambio puede ser catiónico o aniónico, y de acuerdo a investigaciones de diversos sistemas de extracción se muestra que los extractantes intercambiadores catiónicos (ácidos carboxílicos y organofosforados), son una buena selección para la separación de metales. Cuya reacción se caracteriza porque intercambian su ión de  $H^+$  por algún catión en particular y puede ser escrita de la siguiente forma:



#### *a) Intercambio iónico simple.*

En este tipo de extracción el metal a extraer,  $M^{n+}$ , está presente en la fase acuosa en forma de complejo aniónico del tipo  $MA_y^{n-y}$ . El extractante es un compuesto orgánico  $R^+X^-$  hidrófobo. El metal se extrae a la fase orgánica al formar un par iónico entre el reactivo catiónico  $R^+$  del extractante y el complejo metálico aniónico, la reacción se describe mediante:



en donde las especies testadas se encuentran en la fase orgánica.

En la Figura I.2 se muestra este tipo de mecanismo de extracción ejemplificado para el caso de la extracción de un cloro complejo de cinc.



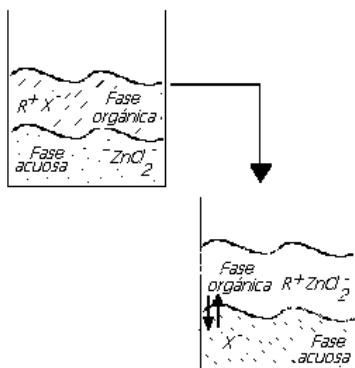


Figura I.2. Diagrama ejemplificando la extracción de  $ZnCl_2$  por medio de intercambio iónico simple.

Los reactivos empleados, también llamados intercambiadores de iones líquidos, pueden ser aminas protonadas en medio ácido, tales como la tri-n-octal amina (TOA), triisooctilamina (TIOA), triarilamina (TLA) o bien las sales cuaternarias de amonio de los cationes metiltrioctilamonio y tetra-n-hexilamonio.

*b) Intercambio iónico acoplado a la formación de complejos.*

Es el caso en el que el extractante está constituido por una parte hidrófoba y una función acomplejante (tiene pares de electrones libres para formar iones de coordinación con los metales) con carácter ácido, simbolizado como HL. Dicho extractante con tales características tiene la capacidad de ceder un protón y de formar un complejo hidrófobo, con el metal a extraer, soluble en fase orgánica. En algunos casos el complejo formado puede ser un quelato teniendo el extractante varios centros de coordinación que se pueden enlazar con el ion metálico. En la Figura I.3 se muestra esquematizado dicho mecanismo.

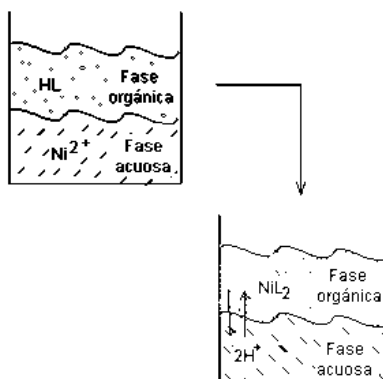
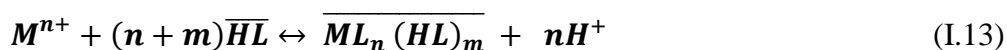


Figura I.3. Diagrama ejemplificando la extracción por intercambio iónico acoplado a la formación de complejos.

En general, la reacción puede ser representada por:



en donde  $\overline{HL}$  y  $\overline{ML_n(HL)_m}$  son el extractante y el complejo, respectivamente, contenidos en la fase orgánica.

Existe un intercambio entre los protones ligados al extractante y  $M^{n+}$ . En este caso, el rendimiento de extracción depende del pH. La desextracción se realiza en medio ácido, a un pH inferior al de extracción de manera que se desplaza el equilibrio a la izquierda, liberando a  $M^{n+}$ .

### ***1.2.3.2. Extracción por solvatación.***

Este tipo de extracción está basado en la diferencia de energía de solvatación de una especie eléctricamente neutra (molécula o par iónico) entre la fase orgánica y la fase acuosa. En el caso de los iones metálicos, es necesario considerar la naturaleza del contraión necesario para la formación de un ion extraíble, estos son, en la mayoría de los casos, iones cloruro o nitrato. El mecanismo general de este tipo de extracción se esquematiza en la Figura I.4, en la cual, se ha representado la extracción del  $BiCl_3$ . Si la energía de solvatación de la especie  $BiCl_3$  es menor en la fase orgánica que en la fase



acuosa, el  $\text{BiCl}_3$  pasará a la fase orgánica. Esto debido a que la naturaleza de todos los cuerpos tienden a estar en su nivel más bajo de energía.

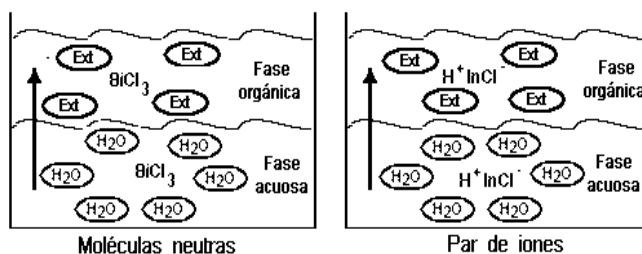


Figura I.4. Diagrama simplificado de la extracción por solvatación.

Los extractantes empleados en algunos casos pueden ser simplemente solventes orgánicos polares que disponen de átomos donadores de electrones (oxígeno, azufre) como ésteres, alcoholes, cetonas; aunque en la mayoría de los casos se emplea un solvente orgánico no polar en el cual está disuelto un extractante de polaridad relativamente alta. Ejemplos típicos son los compuestos organofosforados y sus derivados tales como, fosfato de tributilo (TBP); fosfato de alquilo, fosfonatos de alquilo, fosfinatos de alquilo y óxidos de alquil fosfina.

La extracción de iones metálicos por este mecanismo de extracción involucra también la extracción de ácidos minerales y agua, especies que se encuentran en la solución acuosa acompañando al ión metálico. La extracción de ácidos y agua juegan un papel importante en la extracción de un ión metálico, por lo que se debe tomar en cuenta si se desea tener una mejor comprensión de los mecanismos de extracción. Además, en este tipo de sistemas de extracción es frecuente encontrar concentraciones elevadas de iones por lo que, el desarrollar un modelo matemático de extracción es complicado debido a los cambios en los coeficientes de actividad de las especies que participan en el proceso de extracción.



### ***1.3. Termodinámica en la extracción líquido – líquido.***

Si lo que se desea es conocer las especies presentes en un sistema, se hace necesario un estudio termodinámico, y por ello es necesario conocer el comportamiento individual de cada uno de los elementos que conforman el sistema, (el ion metálico a extraer, el extractante, el modificador y su respectivo diluyente), para ello es importante estudiar el efecto que tiene el medio sobre los iones, la hidratación, la solvatación, las interacciones ácido-base de Lewis, la quelatación, al influencia de las estructuras de los extractantes para posteriormente evaluar y mejorar el diseño de nuevos sistemas de extracción en la separación y purificación de iones metálicos.

En los sistemas de extracción líquido - líquido, la interacción del soluto extraído, tanto en fase acuosa como en fase orgánica juega un papel importante en la distribución de fases. Por lo tanto, es necesario determinar las propiedades físico-químicas de las soluciones para así comprender las interacciones con el soluto. La termodinámica de las soluciones acuosas y orgánicas es extensa, por lo que en este apartado se mencionan los conceptos fundamentales de las interacciones moleculares en dichas soluciones.

Comúnmente en los sistemas de extracción líquido – líquido una de las fases entre las que se distribuye el soluto es en solución acuosa la cual contiene uno o más electrolitos. Es probable que los iones del soluto estén asociadas aguas de hidratación, en las fases acuosas y moléculas asociadas al solvente en la fase orgánica. A concentraciones suficientemente altas, los iones pueden interactuar unos con otros, repelerse si son signos de la misma carga, atraerse si son de signos opuestos. Un principio fundamental de las soluciones electrolíticas es el de la electro neutralidad de la solución. Otro concepto útil, relacionado con las actividades de los electrolitos, es el de la fuerza iónica,  $I$ , de la solución donde  $I = 1/2 \sum c_i z_i^2$  (la suma se extiende a la concentración y la carga de todos los cationes y aniones presentes en la solución). Debye y Hückel obtuvieron una ecuación para el cálculo del coeficiente actividad



iónica medio de una solución electrolítica diluida. Cuando dos o más electrólitos están presentes en la misma solución, y uno está a una concentración significativamente mayor, el coeficiente de actividad de los electrolitos secundarios es una función del componente de mayor concentración.

Las soluciones de disolventes orgánicos o de mezclas de disolventes orgánico-acuosos pueden comportarse de manera similar a las soluciones puramente acuosas. En particular, si la permitividad relativa ( $\epsilon$ ) del solvente es mayor o aproximadamente 40, electrolitos a concentraciones inferiores, están completamente disociado en iones. Sin embargo, para los solventes de  $\epsilon < 10$ , la disociación iónica es insignificante y el comportamiento es probable que difieran significativamente al de los sistemas acuosos. También debe tenerse en cuenta que las soluciones mixtas de naturaleza acuosa-orgánica por lo general tienen un trastorno considerable de enlaces tridimensional, que caracteriza las estructuras de agua en soluciones acuosas.

La presencia de un solvente orgánico, incluso a bajas concentraciones, en una mezcla de disolvente afecta el coeficiente de actividad de un electrolito en relación a su valor en agua.

La atracción anión-cación para formar "pares iónicos" se produce fácilmente en orgánicos y mezclas de solventes acuoso-orgánico. También ocurre en soluciones acuosas, en particular con electrolitos de valencia mayores a concentraciones altas. Un concepto útil que describe la asociación de un catión y un anión, para formar un par de iones es la teoría de Bjerrum. Las interacciones electrostáticas también deben incluir enlace ion-dipolo y dipolo-dipolo. Las interacciones Dipolo-dipolo entre partículas de soluto polares y solventes orgánicos pueden ser tanto interacciones de repulsión "cabeza-cabeza" o de interacciones de atracción "cola - cabeza. Tales interacciones pueden llevar a la acumulación de solutos, de dímeros, y de agregados cíclicos de cadena (oligómeros). Las sales de amina terciaria en solventes hidrocarbonados son



ejemplos típicos de tales agregados. El enlace de hidrógeno entre las partículas de soluto también conduce a la agregación. Ejemplos típicos de dichos solutos son los ácidos carboxílicos, ésteres de fosfato ácido y dímeros cíclicos. Los agregados no cíclicos se pueden formar como resultado del aumento en la viscosidad de la solución con el aumento de la concentración. Otro tipo de interacción soluto-soluto, donde el donante tiene un par de electrones no unidos, (por ejemplo, el átomo de nitrógeno en la trioctilamina), y el aceptor tiene un orbital vacío que puede aceptar el par de electrones. Estos efectos juegan diversos papeles en la extracción del soluto entre la fase acuosa y el solvente orgánico.

### ***1.3.1. Complejación del ion metálico e hidratación.***

La complejación de los iones metálicos puede tener una influencia importante en la afinidad relativa de diferentes metales para las fases de solvente y puede proporcionar una diferencia significativa en la extracción y así permitir la separación de los metales. En esta sección se describen brevemente, la termodinámica de complejación de los metales concerniente a la extracción por solventes, los parámetros que influyen en la formación de complejos y a los modelos de formación de complejos.

Para cualquier sistema de metal-ligando, la constante de equilibrio (es decir, la constante de estabilidad) es una medida cuantitativa de la complejación de iones metálicos, y se expresa paso a paso por la constante  $K_n$ , para la reacción  $M + nL = ML_n$ , o como la constante total,  $\beta_n$ , para la reacción neta  $M + nL = ML_n$ , ( $\beta_n, \prod_{i=1}^n K_i$ ). Estas constantes se escriben también en general con varios subíndices; por ejemplo,  $\beta_{pqr}$ , donde  $p$  = número de iones metálicos,  $q$  = número de protones (o, si es negativo, el número de OH) y  $r$  = número de ligandos. La relación de complejos y especies libre se expresa por la ecuación:

$$\frac{[ML_n]}{[M]} = \beta_n * [L]^n \quad I.14$$

Rigurosamente, una constante de estabilidad termodinámica es definida en términos de condiciones de estado estándar donde la constante se define por las actividades de



las diferentes especies. Sin embargo, las condiciones de las mediciones de iones y complejos proporcionan su concentración la cual están relacionada por los coeficientes de actividad. Los coeficientes de actividad a fuerzas iónicas inferiores a  $2 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

### ***1.3.2. Factores que influyen en las constantes de estabilidad.***

Muchos factores influyen en las constantes de estabilidad entre ellos el efecto estadístico, el efecto electrostático, geométrico (unión e impedimento estérico), la quelatación, y la naturaleza de los ligandos metálicos.

a) Efecto estadístico: Si un ligando con un solo sitio de unión se aproxima al metal, la probabilidad de interacción es proporcional al número de sitios de enlaces disponibles en el metal,  $N$ . La probabilidad de la disociación del complejo es proporcional a la cantidad de ligandos presentes, es decir, 1 para ML. Por lo tanto, estadísticamente la constante de estabilidad,  $K_1$ , debe ser proporcional a la relación de las probabilidades de ML de formación y de ML de disociación, es decir,  $K_1, \propto N / 1$ .

b) Efecto electrostático: La ecuación de Born, describe las interacciones electrostáticas entre un anión y un catión en un solvente, tiene la forma:

$$\Delta G_{el} = -A_{el} z_+ z_- / \epsilon_r \quad \text{I.15}$$

Donde  $A_{el}$  es una constante,  $z^+$  y  $z^-$ , son las cargas catiónicas y aniónicas,  $E$  es la constante dieléctrica y  $r$  es la distancia entre los centros de carga (es decir, la suma de los radios del catión y anión). Radios iónicos para un número de cationes y aniones se enlistan. Aunque la ecuación anterior calcula de forma teórica  $\Delta G_{el}$ , los valores adecuados de  $\epsilon$  son valores inciertos y empíricos de  $\epsilon$  o de  $\epsilon / r$  se obtiene a partir de valores experimentales de  $\Delta G_{el}$  para uso en el cálculo de los sistemas relacionados.

Otra correlación útil puede derivar de la ecuación anterior es: un protón asociación con ligandos es electrostático por lo que la ecuación puede ser aplicable a la asociación de protones. Por otra parte, si ambos HL y ML son iónicos,  $\log \beta_1$  debe correlacionarse con



$K_a$  registro, (o con  $pK_a$ ), suponiendo que no hay cambios estructurales en el complejo metálico. Estas correlaciones pueden ser muy útiles en la estimación de la función de las constantes de estabilidad desconocida de nuevos ligandos complejante / extractante y ser considerados para uso en de extracción con solventes.

c) Efectos geométricos: La geometría del complejo puede desempeñar un papel significativo en la resistencia de muchos complejos. Los tamaños relativos de los cationes y aniones son muy importantes en la determinación del patrón geométrico en cristales iónicos. Los factores importantes en la geometría de los complejos metálicos son: (a) arreglo de los ligandos sobre el metal para minimizar las repulsiones electrostáticas (predominante en complejos iónicos) y (b) la superposición del metal y orbitales ligando (importante en los compuestos covalentes). El primer requisito (a) favorece una configuración tetraédrica para  $NC = 4$ .

d) El efecto quelato: Este efecto consiste en la unión del metal a más de un sitio donante del ligando. Complejos de quelatos se utilizan en muchos sistemas extracción por solventes. En tales sistemas, los ligandos quelantes son compuestos orgánicos que proporcionan solubilidad en la fase orgánica. El metal se une a los sitios donantes polares cargados, dejando una estructura exterior orgánico sobre el metal que favorece la solubilidad en un disolvente orgánico, y, por lo tanto, la extracción de la fase acuosa (40).

#### ***1.4. Líquidos Iónicos en la Extracción por Solventes.***

En la extracción con solventes de iones metálicos, recientemente, se han investigado a los líquidos iónicos como medio de extracción y no precisamente como extractantes, sustituyendo a los solventes orgánicos tradicionales.

La posibilidad de modular las propiedades físicas y químicas de los líquidos iónicos, así, su elevado poder como solvente y la capacidad de ajustar fácilmente su





hidrofobicidad ha hecho posible la sustitución de los solventes orgánicos tradicionales volátiles, esta característica hace que también sean conocidos como “solventes verdes” o “solventes de diseño” y cumplan con los objetivos de la química verde, la cual busca crear una química más limpia y más sostenible que no dañe el medio ambiente, mediante el diseño de productos y procesos que reduzcan o eliminen el uso o la producción de sustancias peligrosas ofreciendo alternativas de mayor compatibilidad ambiental.

### ***1.4.1. Líquidos Iónicos.***

Los líquidos iónicos (LI's) son sales fundidas de bajo punto de fusión formados totalmente de iones, en las que el anión puede tener origen tanto orgánico, como inorgánico, contrario al catión que es de naturaleza orgánica, voluminoso y asimétrico, muchos de ellos son líquidos a temperatura ambiente (41). Los cationes y aniones más comunes utilizados para la síntesis de líquidos iónicos se presentan en la Tabla I.4.

Tabla I.4. Aniones utilizados para la síntesis de LI.

Catión	Anión	Hidrofobicidad del Anión
	$\text{NO}_3^-$ , $\text{Cl}^-$ , $\text{Br}^-$ , $\text{CuCl}_2^-$ , $\text{ClO}_4^-$ , $\text{BF}_4^-$ , $\text{PF}_6^-$ , $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ , $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$ , $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2^-$	

Estos nuevos solventes están siendo de gran interés al ser empleados como alternativas ecológicas reemplazando a los solventes orgánicos convencionales, todo esto gracias a las características de los iones que los constituyen ya que presentan grandes diferencias



de tamaño y simetría repercutiendo de manera directa sobre algunas de sus propiedades físicas.

#### ***1.4.2. Propiedades de los líquidos Iónicos.***

La singularidad de sus propiedades ha atraído la atención de científicos y técnicos y ha impulsado su estudio con el objetivo de explorar las posibilidades de aplicación de estos compuestos, dentro de las propiedades más importantes se encuentran (42):

- Elevado poder de disolución: permitiendo ser utilizados en multitud de aplicaciones.
- La densidad: ya que la mayoría de estos compuestos cuentan con una densidad superior a la del agua.
- La viscosidad es una propiedad que afecta a la difusión de los solutos y a importantes parámetros técnicos de operación como la agitación de la mezcla.
- Amplio intervalo de estabilidad térmica, muchos líquidos iónicos usados como disolventes son tan estables que el límite superior de temperatura no constituye ningún obstáculo para su empleo.
- El pH variable, de estos compuestos ya que podemos encontrar LI ácidos, neutros o básicos.
- La estabilidad química, ya que son compuestos no inflamables y químicamente inertes.

Por último la *baja presión de vapor*, esta es la ventaja más importante ya que los hace fácilmente manejables al no evaporarse, lo que los convierte en atractivos sustitutos de los tradicionales solventes orgánicos volátiles.

La hidrofobicidad de LI se determina por el anión. Los líquidos iónicos que contienen aniones cloruro son miscibles en agua, mientras que los compuestos de bis(trifluorometilsulfonilimida) hexafluorofosfato son muy hidrófobos.



### I.4.3. Aplicaciones de los LI.

En 1992 se publicaron los primeros reportes sobre aplicaciones de los líquidos iónicos, desde entonces se ha incrementado considerablemente el número de publicaciones, tan sólo en el año 2005 surgieron más de un millar de artículos relativos a la síntesis, análisis y aplicaciones), como: sensores, celdas solares, celdas fotoeléctricas de estado sólido, fluidos térmicos, lubricantes, fluidos hidráulicos, síntesis y catálisis, por nombrar sólo algunos (43) (44) (45).

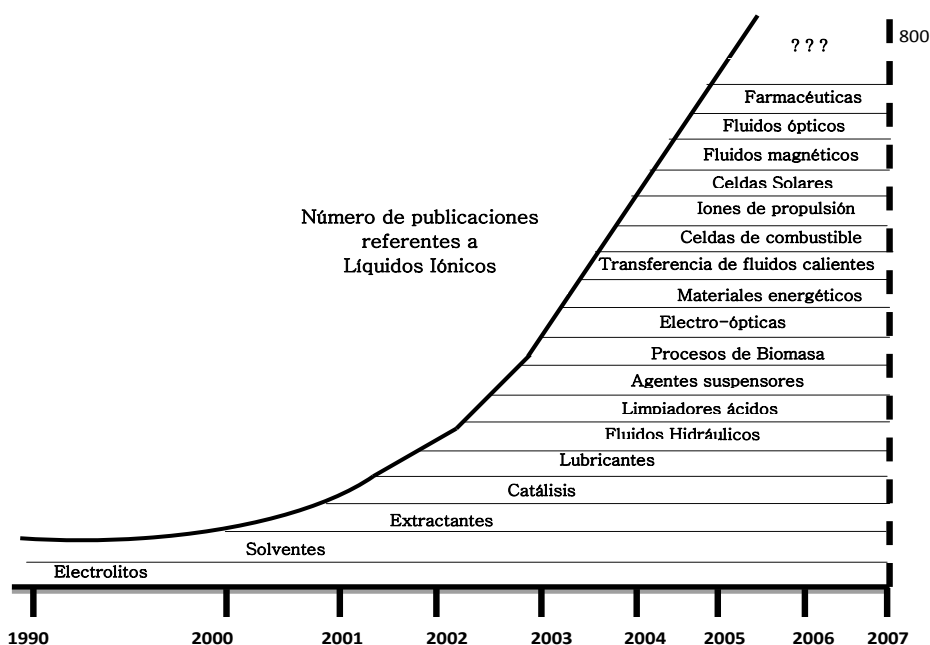


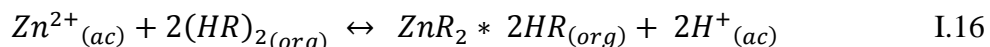
Figura I.5. El crecimiento en el número de publicaciones de los líquidos iónicos y áreas representativas de interés.

A medida que se han ido conociendo sus singularidades ha crecido el interés por aplicarlos como medio de reacción en una gran variedad de reacciones químicas que sólo podían efectuarse en medios orgánicos. El potencia de los LI (especialmente de los basados en el catión 2-dialquilimidazolío) cuenta con un amplio campo de aplicación en procesos químicos el cual está atrayendo la atención de las industrias por los beneficios ambientales que prometen (46).



### I.4.4. Mecanismo de extracción en los líquidos Iónicos.

Los líquidos iónicos pueden actuar no sólo como solventes, sino también como intercambiadores de iones, por lo tanto, el mecanismo de extracción de iones metálicos es complicado (47). Cosa que no ocurre con los extractantes comerciales (ver apartado I.2.3.1), como en el caso del D2EHPA en la extracción de Zn(II), la cual ha sido ampliamente estudiada (48), este extractante suele encontrarse dimerizado al estar disuelto en diluyentes alifáticos. El equilibrio de extracción se regiría en aquellos casos donde exista una alta concentración del extractante en la fase orgánica respecto al contenido del metal en la fase acuosa, mediante la siguiente ecuación:



donde HR, (HR)<sub>2</sub> y ZnR<sub>2</sub>·2HR denotan el extractante, su dímero y el complejo con el metal, respectivamente. La estructura del complejo Zn-D2EHPA se presenta en la Figura I.6.

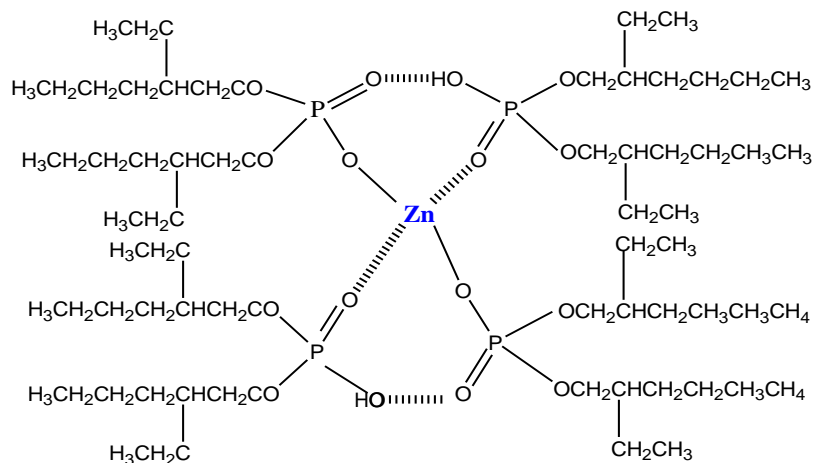


Figura I.6. Estructura del complejo Zn(II)-D2EHPA.

Donde se aprecia que dos moléculas del extractante se enlazan al metal y otras dos actúan solvatando a través de la densidad electrónica del doble enlace P=O y mediante la formación de enlaces el tipo puente de hidrógeno.



Por otra parte, para el caso de los LI, el estudio de las fuerzas intermoleculares son verdaderos desafíos, estos sistemas ofrecen un ambiente químico novedoso que puede influir en forma específica en las reacciones químicas en comparación con los solventes tradicionales. En aplicaciones que implican especies metálicas disueltas, la interacción del catión o anión del líquido iónico con el complejo metálico puede controlar o influenciar fuertemente su comportamiento químico. Sin embargo, la química de coordinación de complejos metálicos con líquidos iónicos como solventes es complicada manteniéndose desconocida (49).

Un complejo de coordinación entre el metal (M) y el anión del líquido iónico estudiado en este trabajo se muestra en la Figura I.7, en la cual se observa el enlace existente entre el metal y los átomos de N y O (a), en tanto que en el inciso b), se muestra el átomo de nitrógeno del anión  ${}^{-}\text{NTf}_2$  con Zn-N.

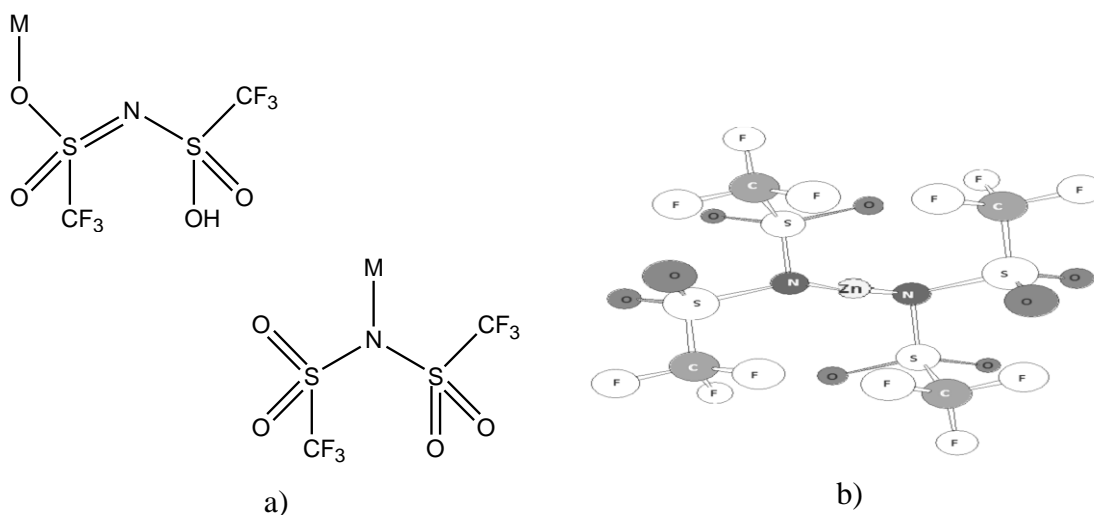


Figura I.7. a) Ejemplos coordinación de complejos metálicos (M), con el anión bis(trifluorometilsulfonyl)imida, ( ${}^{-}\text{NTf}_2$ ). b) Coordinación del átomo de nitrógeno del anión  ${}^{-}\text{NTf}_2$  con Zn-N (49).

Lo anterior se sustenta si se conoce que los extractantes orgánicos cuentan con grupos funcionales donadores como los átomos de oxígeno, nitrógeno o azufre, los cuales



pueden formar complejos de diversas estructuras. Además, estos extractantes tienen la capacidad de interactuar unos con otros creando una gran diversidad de moléculas asociadas. En este sentido, la molécula del anión bis(trifluorometilsulfonyl) imida,  $\text{NTf}_2^-$ , forma cadenas debido a la simétrica bifurcada (tres en el centro), de enlaces de hidrógeno  $\text{N-H}\cdots\text{O}$  y del grupo  $\text{NH}$  con dos grupos  $\text{S}=\text{O}$  de la molécula adyacente, por lo que tiene la facilidad de formar dímeros cíclicos unidos en infinitos enlaces, también por los enlaces de hidrógeno en el centro, tal y como se muestra en la Figura I.8, a pesar de que esta molécula se sintetizó por primera vez en 1984 (50), la estructura del  $\text{NTf}_2^-$  en solución aún no ha sido estudiada (51).

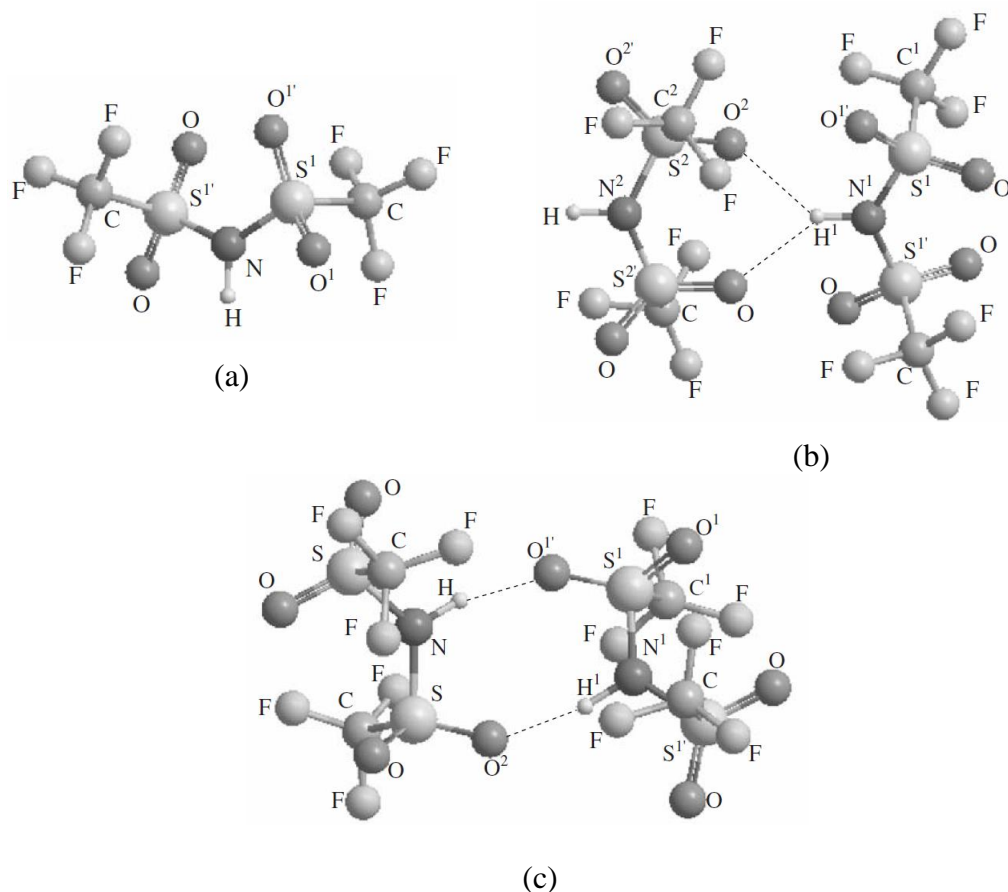


Figura I.8. Estructura molecular del anión  $\text{NTf}_2^-$  (a), cadena de dímero (b) y dímero cíclico (c).

## CAPÍTULO II . ANTECEDENTES

---

En este capítulo se expondrán los antecedentes que sirvieron de base para la elaboración del presente trabajo, donde primeramente se hablará de investigaciones relevantes referentes a extracción líquido-líquido para posteriormente hablar de líquidos iónicos actualmente utilizados en la extracción.

### *II.1.Extracción líquido-líquido de iones metálicos.*

Hoy en día existen un gran número de extractantes, más de 40 reactivos, los cuales están disponibles y al menos una docena son de uso diario, por lo que la extracción líquido-líquido es una técnica ampliamente estudiada aplicada en varios sectores como lo es la hidrometalurgia, la industria nuclear, la petroquímica, la industria alimenticia, farmacéutica, etc. En los últimos cuarenta años se han construido a nivel mundial grandes plantas de extracción líquido-líquido para recuperar metales valiosos, que incluye una larga lista de elementos, entre los cuales se encuentran concentrados que contienen diferentes iones metálicos como: Au, Ag, Cu, Fe, Zn, Mn, Mg Co, Cr, Pb, La, Al, Mo, (52), entre otros, esta diversidad ocasiona que las soluciones sean muy complejas, lo cual, se ve reflejado, en gran medida en la selección del agente de extracción, así como también interviene la naturaleza y concentración de las impurezas presentes en solución. En la mayoría de los diagramas de flujo es necesario eliminar el hierro antes de la purificación, por esta razón otro factor importante en la selección del extractante es la selectividad que esté presente para extraer el elemento deseado libre de hierro. Algunos extractantes empleados en procesos industriales se muestran en la siguiente tabla (53):



Tabla II.1. Ejemplos de extractantes.

<b>Extractantes ácidos</b>		
Di-2-etilhexil ácido fosfórico	D2EHPA	Co/Ni, Zn, Be, Cu, Ca, tierras raras
Di-p-octilfenil ácido fosfórico	OPPA	U de H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
Ácido 2-etilhexil-2-etilhexilfosfórico	EHEHPA	Tierras raras
2-etilhexil ácido fosfórico ester mono-2-etilhexil	PC88A	Zn, Th y tierras raras
ácido di-2,4,4-trimetilfenil fosfórico	Cyanex272	Tierras raras , Co/Ni
β-dicetona	LIX 54	Extracción de cobre de solución amoniacal. Ni
ácido ditionfosfórico	Cyanex301	Zn/Fe y tierras raras
<b>Extractantes básicos</b>		
Amina primaria (1,1,3,3,5,5,7,7,9,9- decametildecilamina)	Primene JMT	Th, U, y tierras raras
Amina secundaria (di-tridecil amina)	Adogenn283	Th, U, Cr, Cd y Mo
Amina ternaria (Triocetilamina)	TiOA/Adogen381	U, V, W, Cu y tierras raras
Sal de amonio cuaternaria (Cloruro de tri-octilmetil amonio)	Aliquat336	U, Mo, V y W
<b>Extractantes solvatantes</b>		
Tributil fosfato	TBP	U,Zr/Fe, y Tierras raras
Oxido de trioctilfosfina	TOPO	U de H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
Sulfuro de isobutil fosfina	Cyanex 473	Ag/Cu y Pd/Pt
Metilisobutil cetona	MIBK	Ta/Nb, Co/Zn, Au y Li
Oxima 2-hidroxi-5-dodecilbenzofenona	LIX64	Cu y Ni
Oxima 2-hidroxi-3 cloro-5-nonil benzofenona	LIX70	Cu
Mezcla de cuatro óxidos de trialquilfosfina	Cyanex 923	Nb/Ta

El uso de un sistema de extracción que permita una separación eficiente de los iones metálicos de interés depende en buena medida de las características del extractante. En la extracción líquido - líquido el ácido di(2-etilhexil) fosfórico(DEHPA), es ampliamente utilizado para la separación de diferentes iones metálicos, tales como Zn, Cd, Co, Ni, Cu, etc. (54) (55), de un medio acuoso de sulfatos, así como también, ácido fosfórico 2-etilhexilester mono-2-etilhexil (PC-88A), ácido fosfónico bis-(2,4,4-trimetilpentil), (CYANEX 272), y ácido ditionfosfórico bis-(2,4,4-trimetilpentil), (CYANEX 301) (56). Las estructuras químicas de estos extractantes están mostradas en





la Figura II.1. Estos extractantes organofosforados principalmente son de intercambio catiónico, y la extracción de iones de cinc depende principalmente del pH.

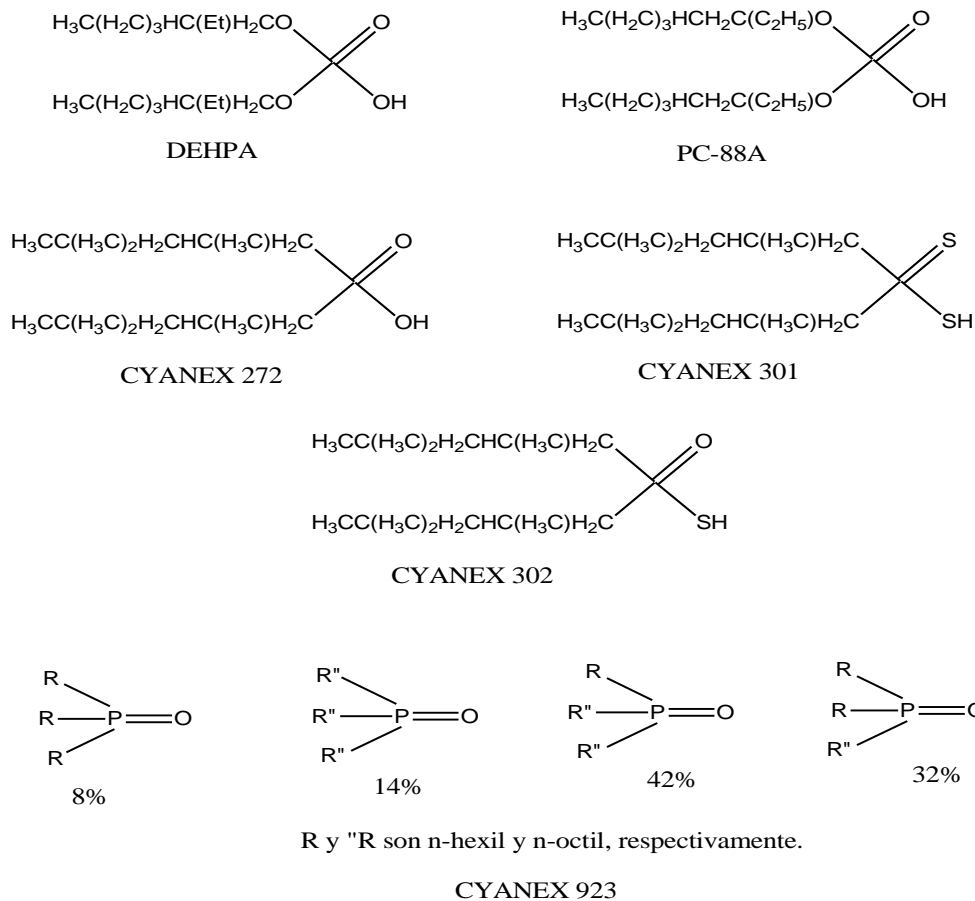


Figura II.1. Estructuras de extractantes importantes para el Zn.

El cinc es utilizado en diversas industrias como la textil, durante la fabricación de hilo rayón se generan efluentes que contienen iones de cinc, las cuales debido a las estrictas regulaciones ambientales y a la presencia de metales y otros componentes tóxicos, la descarga de efluentes de aguas residuales está restringida. Por lo que se ha empleado la extracción líquido-líquido para la recuperación de cinc a partir de estos residuos usando extractantes tiofosfínicos como el Cyanex 272 (bis (2,4,4-trimetilpentilo) ácido fosfínico) y 302 (ácido monotiofosfínico) (57).



Agrawal y col., (2008), estudiaron a detalle diversas condiciones experimentales para la recuperación tanto de ácido sulfúrico como de cinc a partir soluciones residuales generadas en refinerías durante la electrolisis de cinc utilizando tris-(2-etilhexil) amina (TEMA) disuelto en queroseno, reportando que TEMA es un potencial agente para la extracción de ácido sulfúrico y así obtener cinc electrolítico de alta pureza (58).

Un método económico selectivo y simple, ha sido desarrollado por Nikam y col. (2012), para la extracción de Zn (II) utilizando Cyanex 272, ( $0.001 \text{ mol L}^{-1}$ ) disuelto en tolueno, medio acetato de sodio. Las características importantes del método propuesto son la baja concentración de extractante, tiempos de extracción de 5 min, y que permite la separación de cinc a partir de mezclas multicomponentes reales (59). Otro trabajo que empleo Cyanex 272 y sales de sodio es el de Devi y col. (1996), en el cual se extrajo cinc y manganeso a partir de soluciones de sulfato, reportando que la extracción de iones metálicos aumentó con el aumento de pH de equilibrio y la concentración de extractante, además que el factor de separación era dependiente del pH (60).

Plantas de extracción líquido-líquido de mediano o gran tamaño se han desarrollado con éxito en todo el mundo, tal es el caso de los iones metálicos de cinc, manganeso, cobalto y cadmio provenientes de baterías alcalinas gastadas a las cuales se les aplica un tratamiento preliminar seguido de una lixiviación con ácido sulfúrico, ya en solución se emplea como extractante ácido (bis-2,4,4-trimetilpentil) fosfínico, (Cyanex 272) disuelto en Escaid 110 (61). El extractante ácido di-(2-etilhexil) fosfórico (D2EHPA) ha sido utilizado como agente de extracción en medio sulfato proveniente de efluentes industriales, extrayéndose prácticamente todo el cinc a un pH de 2.5 y  $[D2EHPA] = 20\% \text{ (w / w)}$ , bajo estas condiciones Dayrelly col. (2007) aseguran que el extractante podría ser selectivo para el cinc (62). Borges (2011), igual empleó D2EHPA disuelto en Exxsol D-80 para separar selectivamente cinc en medio ácido sulfúrico.

La separación y extracción de Cd(II) y Zn(II) con extractantes organofosforados como el ácido bis(2,4,4-trimetilpentil) ditiofosfórico (Cyanex 301) y un ligando hexadentado



que contiene seis nitrógenos donadores N,N,N',N''-tetraquis (2-piridilmetil) etilendiamina (TPEN), fue estudiada por Takeshita y col. (2004). Cuando el TPEN se añade en la fase acuosa que contiene Cd (II) y Zn (II), se forma un complejo extrayéndose sinérgicamente Cd en fase orgánica, por el contrario, la extracción de cinc se ve minimizada (63). El sinergismo es un fenómeno que se define como el aumento anormal de la extracción cuando se utilizan conjuntamente dos agentes extractantes. El fundamento de este fenómeno no siempre es el mismo para todos los sistemas extractantes, pero se considera que este se produce principalmente en la fase orgánica, ya que los agentes extractantes utilizados modifican su capacidad de extracción, debido a la interacción mutua y, además, las especies extraídas presentan una composición distinta al que presentan en ausencia de sinergismo (64). Un ejemplo de mezclas sinérgicas es el reportado por Keshavarz y col., donde estudian el efecto sinérgico de la mezcla del ácido fosfórico mono-2-etilhexilo, (MEHPA) y el ácido fosfórico di-2-etilhexilo (DEHPA) en la co-extracción de cinc y cadmio (65).

Dessouky y col., (2008) reportan la extracción de Zn (II), Fe (II), Fe (III) y Cd (II) con fosfato de tributilo (TBP) y óxidos de trioctilfosfina (CYANEX 921) en queroseno a partir cloruros, ellos estudiaron los diferentes parámetros que afectan a la extracción de los iones metálicos tales como concentración de ácido clorhídrico, de iones de hidrógeno, del agente de extracción, de iones metálicos, la temperatura. Por otro lado el TBP, (fosfato de tributilo), LIX 84I (2-hidroxi-5-nonilacetofenoneoxima) y Cyanex 923 (mezcla de óxidos de fosfina) son ampliamente utilizados para la separación de diversos iones metálicos como el hierro (III), cobre, cinc, cobalto y níquel (66).

En el caso especial del TBP, según la información técnica de la empresa Bayer (Bayer, 2002), se puede usar puro sin diluir. Sin embargo, el TBP puro produce muchos problemas potenciales como pérdidas de extractante debido a su solubilidad en la fase acuosa, formación de una segunda fase orgánica, (emulsión). Estos problemas pueden ser evitados si el extractante es diluido usando TBP o hidrocarburos de alto punto de



ebullición, por ejemplo en queroseno, reportado por Regel y col. (2005). Otra opción es utilizar disolventes hidrocarburos alifáticos de bajo punto de ebullición para evitar la formación de terceras fases.

En un medio de cloruros ha habido varias rutas propuestas para la extracción de cinc. El uso del TBP ha sido propuesto por el Laboratorio de Primavera Warren. En dicho trabajo se reportó la separación de cinc del cadmio en soluciones de cloruro provenientes de licores de plantas de sinterización que contenían arsénico, cinc, y pequeñas cantidades de plomo, talio, calcio y magnesio empleando un tratamiento de intercambio iónico (67). Sin embargo, son varios los estudios que certifican que al diluir el TBP, disminuye la transferencia de Zn(II), según los cuales, la concentración del TBP debe ser al menos del 80%.

Algunos estudios sobre el uso de Cyanex 923 se han reportado para diferentes metales de transición en los cuales dicho extractante muestra una cinética de extracción rápida siendo selectivo para el Zn(II) en presencia de iones metálicos, tales como Ti (IV), Mn (II), Co (II), Ni (II) y Cu (II) (68). La extracción selectiva de Zn (II) se logró a  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  de iones cloruro, en el que Ti (IV), Mn (II), Co (II), y Ni (II), permanecieron en el refino. Bina Gupta y col., (2002), también estudiaron el Cyanex 923 como extractante de metales tales como: Ti (IV), V (IV), Cr (III), Fe (III) Mn (II), Co (II), Ni (II), Cu (II) y Zn (II) en un medio ácido (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y HNO<sub>3</sub>), ellos reportan el uso de Cyanex 923 en una solución de tolueno encontrándose que el porcentaje de extracción de los iones metálicos es mayor al 90 % en un medio de  $[\text{HCl}] = 5 \text{ mol L}^{-1}$ . El Cyanex 923 tiene una buena estabilidad hidrolítica, se puede reciclar y cuenta con una buena capacidad de carga (69).

Príncipe y Demopoulos, usaron el ácido octilfenilfosfato (OPAP) y DEHPA, en la extracción de Fe(III) de soluciones ZnSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, obteniendo un producto comercializable libre de residuos, también reportan que el OPAP a 20°C es un excelente



agente de extracción para la obtención de soluciones concentradas de hierro empleando HCl como solución de despojo (70).

La extracción selectiva y cuantitativa de Zn (II) en diferentes medios (sulfato, cloruro nitrato, perclorato, ácidos orgánicos y fosfatos), es posible ya que existe una gran variedad de extractantes comercialmente disponibles, incluyendo ácidos y óxidos orgánofosforados, aminas de alto peso molecular, y los reactivos quelantes, los cuales cumplen con esta finalidad (ver Tabla II.2).

Tabla II.2. Extractantes para la recuperación de Zn (II) en función del medio en el que se encuentra.

Referencia	Medio	Extractante	Nombre comercial
N.B. Devi, K.C. Nathasarma, 1996.	Sulfatos	Bis (2,4,4-trimetilfenil) ácido fosfónico	Cyanex 272
L.Gotfryd, J. Szymanowski, 2004.		Bis (2,4,4-trimetilfenil) ácido fosfónico-Di (2-etilhexil) ácido fosfórico	Cyanex 272-D2EHPA
A.Ocio, M.P. Elizalde, 2003		Bis(2,4,4-trimetilpentil) ácido ditiiofosfonico-Tolueno	Cyanex 301-Tolueno
K.Sarangi, P.K.Parhi.2006	Sulfatos/cloruros	Tributil fosfato, 2-hidroxi-5-nonil acetofenonoxima,	TBP, Lix 841, Cyanex 923
M. Regel, A.M. Sastre y J. Szymanowski (2001)	Cloruros	óxidos de trioctilfosfina, Mezcla de cuatro óxidos de trialquil fosfina, bis-(2,4,4-trimetilpentil) ácido monotiofosfínico Tributil fosfato	Cyanex921, Cyanex923, Cyanex302, TBP
B. Gupta, A.Deep. 2002	Cloruros	Mezcla de cuatro óxidos de trialquil fosfina	Cyanex 923-Tolueno
Riveros and Dutrizac. 1996	Fosfórico	Di (2-etilhexil) ácido fosfórico, Bis(2,4,4-trimetilpentil) ácido ditiiofosfonico, bis-(2,4,4-trimetilpentil) ácido monotiofosfínico y Bis (2,4,4-trimetilfenil) ácido fosfónico.	DEHPA, Cyanex301, Cyanex 302, Cyanex 272

El principal inconveniente en el proceso de extracción líquido-líquido para la recuperación de iones metálicos, es la gran cantidad de base orgánica (solventes)



empleada para llevarse a cabo. Es por ello que además de las investigaciones para lograr una separación efectiva de iones de cinc se busca en este trabajo como alternativa el empleo de los líquidos iónicos, base fosfonio, compuestos que se espera sean una buena opción como extractantes además de disminuir el uso de los solventes orgánicos.

## ***II.2. Líquidos Iónicos en la Extracción por Solventes.***

La búsqueda de medios de reacción más favorables al medio ambiente ha impulsado el desarrollo de una amplia gama de sistemas alternativos como es el caso de los líquidos iónicos, novedosos solventes que han mostrado contar con una potencial aplicación en la extracción de iones metálicos (71) (72) (73), debido a que estos compuestos pueden reducir significativamente las emisiones contaminantes a temperatura ambiente (volatilidad casi nula), sin embargo, no han sido ampliamente estudiados encontrándose pocos trabajos reportados en los que principalmente se refieren a su uso como medios para la extracción y no precisamente como extractantes. Tal es el caso del trabajo reportado por Kazunori y col. (2003), proponen la novedosa posibilidad de emplear LI como medio de separación o extracción líquido-líquido en los procesos industriales. En su trabajo emplearon dos soluciones, una solución de octil (fenil)-N, N-diisobutil carbamoymetil óxido de fosfina (CMPO) y el líquido iónico 1-butil-3-metilimidazolio hexafluorofosfato ([Bmin][PF<sub>6</sub>]) y la otra con el mismo extractante el (CMPO) y el solvente orgánico n-dodecano para la extracción de lantánidos trivalentes (Ln<sup>3+</sup>) como el cerio, europio e itrio encontrando que los líquidos iónicos son solventes alternativos con una alta capacidad de extracción y muy selectivos para lantánidos trivalentes en la extracción líquido-líquido de los procesos industriales (74). En ese mismo contexto Jun Yoon y col., (2010), reporta la extracción de cinco lantánidos, Ce, Nd, Sm, Dy, y Yb utilizando DEHPA disuelto en los líquidos iónicos 1-Cn-3-metilimidazolio, (Cn = C2, C4) o el 1-butil-4-metilpiridina, los resultados obtenidos se compararon con solventes orgánicos convencionales como el hexano, encontrando que el sistema de líquido iónico muestra tres veces mayor extracción comparado el emplear hexano. El coeficiente de



distribución de los iones metálicos disminuyó a medida que la longitud de la cadena alquílica se incrementaba (etil y butil). Además, en un líquido iónico el catión imidazolio muestra un coeficiente de distribución mayor en comparación con el catión de piridinio (75).

En el caso de la aplicación de los LI como medios para la extracción líquido-líquido Wei y col., utilizaron el hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio [C<sub>4</sub>min] [PF<sub>6</sub>] como solvente para la extracción de iones metálicos como Cd(II), Pb(II), Hg(II), y Cu(II), usando ditizona como quelante para formar una especie neutra extraíble, la cual depende fuertemente del pH. Además, lograron llevar a cabo la separación de Cu (II) de los demás iones presentes en la fase acuosa, demostrando la potencial aplicación de los LI como sustitutos de los solventes orgánicos y su posterior reutilización (76).

Por su parte Toh y col. (2006), reportaron las propiedades de líquidos iónicos tanto hidrófobos como hidrófilos de derivados de sales imidazólicas. Las propiedades estudiadas fueron la solubilidad, la tensión interfacial así como la conductividad eléctrica encontrando que la solubilidad de agua en el LI decrece conforme se aumenta la longitud de la cadena alquílica en el catión debido a que se aumenta la naturaleza hidrófoba del LI. También se reportan que los LI estudiados, presentan baja tensión superficial e interfacial favoreciendo la formación de emulsiones con soluciones acuosas debido a la agitación mecánica. Por otro lado, la emulsión incrementa el área de contacto y como consecuencia la eficiencia de extracción (77).

Los LI, como se ha comentado están formados normalmente por un catión orgánico, por ejemplo, imidazolio, piridinio, pirrolidinio, fosfonio, amonio entre otros, trabajos reportados en los que emplean líquidos iónicos imidazolio y amonio como agentes de extracción es el reportado por De los Ríos y col., (2012), para extraer Zn (II), Cd (II), Cu (II) y Fe (III) en un medio de ácido clorhídrico, demostrándose el gran potencial de los líquidos iónicos al ser usados como agentes de extracción en la eliminación de iones metálicos (78).



En lo concerniente a las propiedades que presentan los líquidos iónicos derivados de sales fosfonio una de las más grandes diferencias que existen entre los LI fosfonio y los LI amonio es su estabilidad térmica, aunque ambos son estables a altas temperaturas, en general las sales de fosfonio son mucho más estables, hasta 300°C, en cuanto a la viscosidad de estos compuestos, los LI base fosfonio cuentan con viscosidades más altas comparados con sus análogos los LI amonio a temperatura ambiente. Para todos los LI la viscosidad decrece a altas temperaturas (79).

### ***II.2.1. Líquidos Iónicos en la Extracción Fe(III)/Zn(II).***

Los líquidos iónicos más utilizados son los derivados de iones imidazolio y piridinio, sin embargo, se ha reportado que las sales de fosfonio suelen ser más estables con el incremento de la temperatura por grandes periodos de tiempo, por otra parte se ha reportado que la eficiencia de extracción de los líquidos iónicos de fosfonio disminuye al aumentar la hidrofobicidad del anión (80).

De los primeros trabajos utilizando sales de fosfonio se encuentra el reportado por Cieszynska y el de Regel-Rosocko en el que se utiliza el cloruro de trihexil(tetradecil) fosfonio (Cyphos IL 101) como extractante de Pb(II)/Zn(II)/Fe(II), respectivamente (81).

Son agentes de extracción efectivos y potenciales el cloruro de trihexil (tetradecil) fosfonio (Cyphos IL101) y trihexil (tetradecil) fosfonio bis (2,4,4 - trimetilpentil) fosfinato (Cyphos IL 104), ya que extraen de forma rápida y casi completamente la mayoría de los cloro complejos de cinc (eficacia de la extracción cerca de 100%).

También se encuentra el trabajo de Regel-Rosocka, en donde se reporta la extracción de Zinc(II) en medios de cloruros empleando una mezcla del Cyphos IL 101/tolueno, la velocidad inicial de transferencia de metal a la fase de líquido iónico es igual a 0,3 mol





$\text{dm}^{-3} \text{s}^{-1}$ , la separación de fases después de la extracción es muy rápida, y no se observan formación de emulsiones.

Este tipo de compuestos base fosfonio, (líquidos iónicos basados en cationes fosfonio) ofrecen varias ventajas sobre otros tipos de líquidos (cationes basados en nitrógeno), incluyendo, una mayor estabilidad térmica, baja viscosidad, y una mayor estabilidad en condiciones fuertemente básicas y reductoras. Por estos motivos es necesario seguir estudiando sus propiedades físicas y químicas con el fin de comprender mejor la relación que existe entre su estructura química y las propiedades que le confiere (82). Aplicaciones investigadas recientemente sobre el Cyphos IL 109, incluyen su uso como la extracción con solventes, solventes en síntesis químicas, electrolitos en baterías y súper condensadores y de protección contra la corrosión.

En lo que respecta a la extracción de  $\text{H}_2\text{O}$  con cationes fosfonio recientemente se ha reportado que el agua presente en la fase orgánica llega a alcanzar el 0.07% p/p cuando es puesto en contacto con una fase acuosa.

Actualmente Industrias Cytec Inc. Ha promovido la comercialización del líquido iónico trihexil (tetradecil) fosfonio bis (trifluorometilsulfonyl)imida. El Cyphos IL 109 es un líquido iónico que contiene una molécula de (trifluorometilsulfonyl) imida asociada a una sal de fosfonio que neutraliza a dicho ácido orgánico. Esto puede conferirle las propiedades de un extractante neutralizado repercutiendo de manera positiva en el proceso de extracción de  $\text{Zn(II)}$  eliminando la generación de protones en el medio y conservando el factor de separación que provee el Cyanex 272.

Son pocos los trabajos reportados donde se emplean los líquidos iónicos como extractantes, más bien se han empleado como medios en la extracción líquido-líquido y no precisamente como extractante por lo que hay mucho campo de acción y oportunidad para este tema.

## CAPÍTULO III . PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En este apartado se describe todo lo referente a la parte experimental desarrollada para el análisis y estudio de las propiedades extractivas de la fase orgánica en la obtención y/o recuperación selectiva de Fe (III) y Zinc (II), en el cual se describen los reactivos, equipos utilizados, metodología, condiciones experimentales y las técnicas de caracterización utilizadas para analizar químicamente ambas fases, acuosa y orgánica, y de esta forma proponer las condiciones óptimas de extracción.

### III.1. Metodología.

La metodología general seguida en este trabajo de investigación se muestra en el siguiente diagrama de flujo (ver Figura III.1).



Figura III.1. Diagrama de flujo general de la metodología de este trabajo.



Una vez mostrada la metodología general, ahora se mencionan las pruebas realizadas a cada ion metálico de estudio las cuales son mostradas en la Figura III.2.

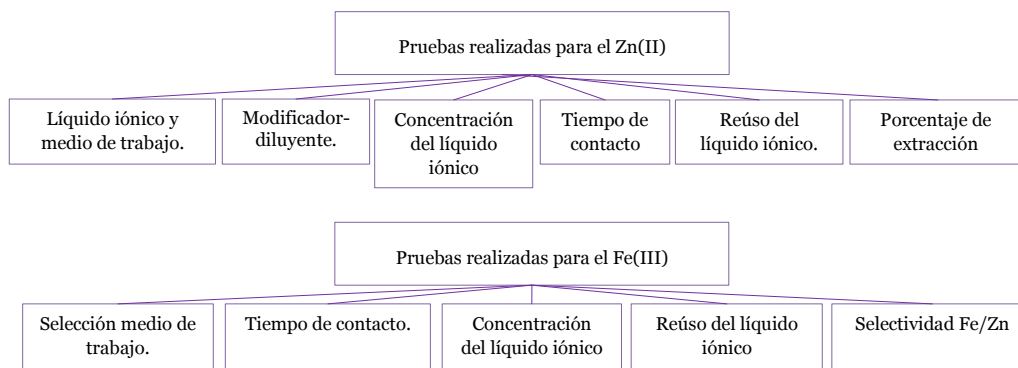


Figura III.2. Diagrama de flujo de pruebas realizadas para el Zn(II) y el Fe(III).

### III.2. Reactivos.

Los reactivos utilizados en el desarrollo de este estudio se muestran en la tabla siguiente, los cuales se utilizaron sin una purificación posterior.

Tabla III.1. Reactivos empleados.

REACTIVO	FÓRMULA	PESO MOLECULAR	PUREZA (%)	PROVEEDOR
<i>Reactivos empleados para elaboración del medio</i>				
Sulfato de Zinc	ZnSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	287.56 gr mol <sup>-1</sup>	98.0	Merck
Sulfato Férrico	Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·nH <sub>2</sub> O	399.845 gr mol <sup>-1</sup>	98.0	Merck
Ácido Sulfúrico	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	98.06 gr mol <sup>-1</sup>	98.08	UT Baker
Ácido Clorhídrico	HCl	36.46 gr mol <sup>-1</sup>	98.0	Aldrich
Cloruro de Amonio	NH <sub>4</sub> Cl	53.49 gr mol <sup>-1</sup>	99.8	Merck
Amoniaco	NH <sub>3</sub>	17.03 gr mol <sup>-1</sup>	99.0	J.T Baker
<i>Extractantes empleados (Líquidos iónicos)</i>				
Cyphos IL 109	C <sub>34</sub> H <sub>68</sub> F <sub>6</sub> NO <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	764.0 gr mol <sup>-1</sup>	96	Cytec
Cyphos IL 101	C <sub>38</sub> H <sub>68</sub> CIP	519.31 gr mol <sup>-1</sup>	95	Cytec
B1HP	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> N	244.167 gr mol <sup>-1</sup>	1.162	-
B1OP	C <sub>13</sub> H <sub>27</sub> N	272.224 gr mol <sup>-1</sup>	1.1123	-
1MI	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N <sub>2</sub>	82.11 gr mol <sup>-1</sup>	1.035	Fluka
<i>Modificadores y Diluyentes</i>				
Queroseno	Mezcla hidrocarburos	170.0 gr	98	Aldrich
n-decanol	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> O	158.20 gr	98	FAFC
Tolueno	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> C	92.14 mol <sup>-1</sup>	0.80	Reasol
Fosfato de tributilo	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OPO <sub>3</sub>	266.31 mol <sup>-1</sup>	0.896	Exxon Movil



### III.2.1. Selección del líquido iónico.

Los líquidos iónicos probados fueron cloruro de (trihexiltetradecil) fosfonio (Cyphos IL 101), trihexiltetradecilfosfonio bis trifluorometilsulfonilimida (Cyphos IL 109), los cuales son sales de fosfonio, así como también líquidos iónicos derivados de iones imidazolio y piridinio (83), como el bromuro 1-hexil-Piridinio (B1HP), bromuro 1-octil-Piridinio (B1OP), y el 1-metil imidazolio (1-MI). La Figura III.3 muestra la estructura de los líquidos iónicos, arriba mencionados, empleados como extractantes.

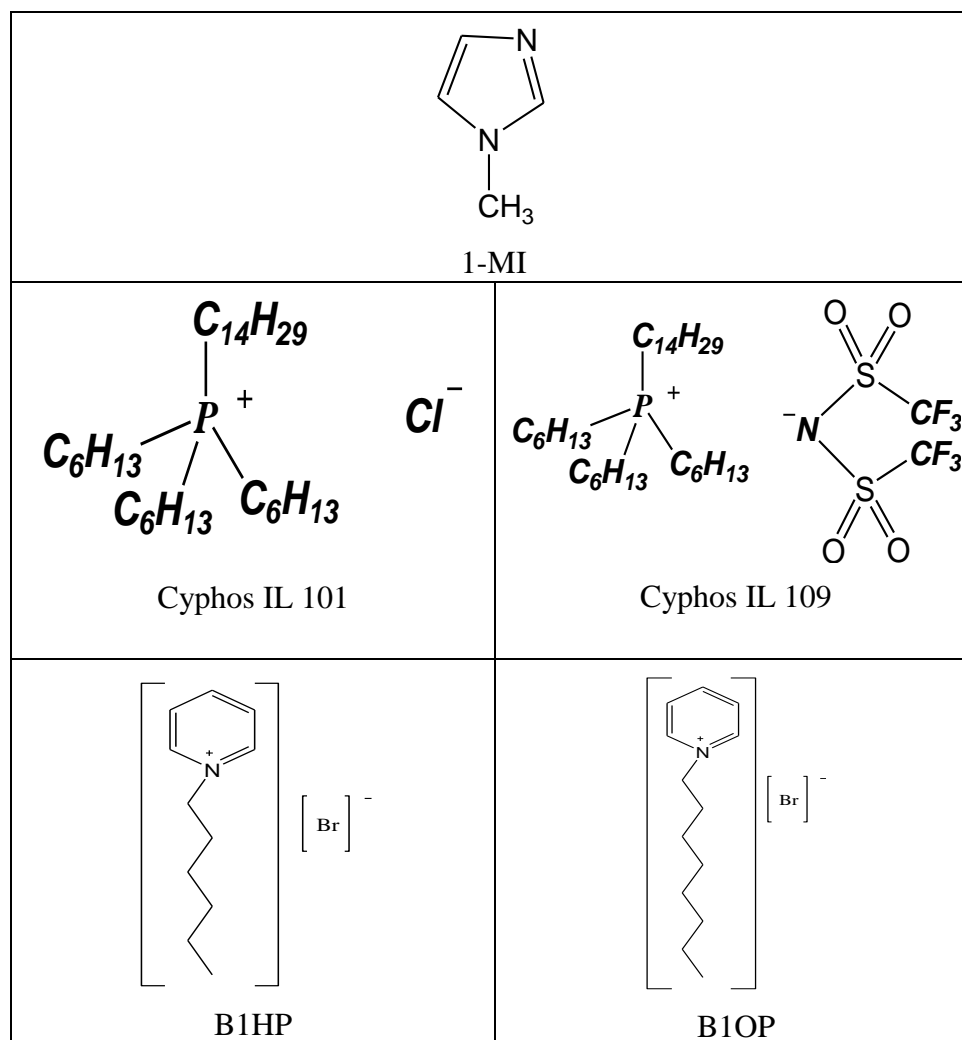


Figura III.3. Estructura de los líquidos iónicos utilizados.



Para estos experimentos, la fase orgánica (extractante), se preparó a una concentración de  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , diluida en queroseno con 10% v/v de n-decanol para evitar la formación de emulsiones.

En lo que respecta a las soluciones acuosas de Zn (II) estas se prepararon partiendo de soluciones sintéticas a partir de  $\text{ZnSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  a una concentración de 10 ppm empleando diversos medios, con ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ambos a diversas concentraciones y una solución de Amoniac/Amonio a diversos pH (6.5, 7.0, 7.5, 8.0, 8.5, 9.0, 9.5, 10.0, 10.5, 11.0), a una concentración de  $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Una vez preparadas las fases tanto orgánica como acuosa, se pusieron en contacto volúmenes iguales (5mL) de cada una de ellas, las cuales se agitaron a 90 rpm durante 2 horas, manteniéndose a temperatura constante de  $25^\circ\text{C}$ . Finalizado el experimento se separan las fases, analizando la fase acuosa por absorción atómica.

La deseextracción o despojo de la fase orgánica se efectuó mediante lavados con ácido sulfúrico ( $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ), relación 1:2 orgánico/ácido, Para encontrar las condiciones óptimas en la concentración de iones de cinc, se toman en cuenta lo relación de volúmenes orgánico/acuoso, y la acidez de la solución despojante, y en este caso es la solución de lavado la que se envía a análisis por absorción atómica.

### ***III.2.2. Determinación del medio de trabajo***

Se realizó poniendo en contacto volúmenes iguales (5mL) tanto de la fase orgánica como de la fase acuosa, empleando diversas soluciones ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , HCl y Buffer  $\text{NH}_4/\text{NH}_3$ ) las cuales se agitaron a 90 rpm durante 90 minuto, manteniéndose a temperatura constante de  $25^\circ\text{C}$ .

El extractante, (la fase orgánica), se preparó a una concentración de  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , diluido en queroseno con 10% v/v de n-decanol para evitar la formación de emulsiones.



En lo que respecta a las soluciones acuosas de Zn (II) y Fe(III) utilizadas se prepararon partiendo de soluciones sintéticas a partir de  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  y sulfato Férrico n-hidrato  $[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$  a concentraciones de 10 ppm empleando diversos medios, con ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ambos a diversas concentraciones y una solución de amoníaco/amonio a diversos pH (6.5, 7.0, 7.5, 8.0, 8.5, 9.0, 9.5, 10.0, 10.5, 11.0), a una concentración de  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

### ***III.2.3. Variación del modificador en la fase orgánica.***

La evaluación del efecto de diversos modificadores se hizo utilizando a el líquido iónico Cyphos IL 109. Los reactivos empleados fueron queroseno (98% pureza; Aldrich), fosfato de tributilo (TBP), tolueno (98%; Reasol) en proporción decanol modificador del 50:50, la solución acuosa se preparó a partir de sulfatos, preparada como en el apartado anterior.

Para las pruebas en la determinación del medio de trabajo, la variación de la relación modificador y en el estudio del líquido iónico se empleó un agitador de ping pong Eberbach modelo 6000 mostrado en la Figura III.4.



Figura III.4. Representación esquemática del equipo utilizado para los experimentos efectuados en la extracción líquido-líquido.



### ***III.2.4. Estudio cinético.***

Para conocer el tiempo en el cual es alcanzado el equilibrio entre las fases durante la extracción de los iones metálicos de interés, primero se analizaron las curvas de porcentaje de extracción versus pH obtenidas de los experimentos anteriores, a partir de ese análisis se obtuvo el pH, para posteriormente estudiar la cinética de reacción, la cual se llevó a cabo poniendo en contacto volúmenes iguales de fase acuosa y fase orgánica variando el tiempo de contacto entre las fases. Para el estudio se empleó un reactor de extracción líquido-líquido con doble envoltura de vidrio para control de temperatura, a una velocidad de agitación de 500 rpm y temperatura de 25°C, con un baño de recirculación con control de temperatura (ver Figura III.5).

La fase orgánica estaba compuesta del extractante el líquido iónico Cyphos IL 109 disuelto en queroseno con 50% (v/v) de decanol. La solución acuosa de Fe(III)-Zn(II) (10ppm) se preparó a partir de una solución de sintética a partir de sulfatos.



Figura III.5. Dispositivo empleado en las pruebas cinéticas.

### ***III.3. Técnicas de análisis químico.***

A continuación se describen las técnicas analíticas utilizadas para determinar los contenidos de extracción de iones de cinc, de agua y por último de acidez.



### ***III.3.1. Análisis de la fase acuosa por Espectrofotometría de Absorción Atómica.***

Este método es de gran utilidad en la determinación de trazas de metales en líquidos obteniendo el contenido total de metal en la muestra independientemente del estado de oxidación o de complejación molecular en que se encuentre. El método es tan sensible que permite detectar elementos distintos a concentraciones tan bajas como 1 ppm (84). En tanto que la concentración de Zn(II) en la fase orgánica se obtuvo por un balance de materia.

Para la cuantificación de los iones metálicos en fase acuosa se utilizó un espectrofotómetro de Absorción Atómica, marca Perkin-Elmer 3110 (EAA) (ver Figura III.6), para efectuar la cuantificación de los iones metálicos de Fe(III) y Zn(II) contenidos en la fase acuosa de extracción, a una longitud de onda de 248.3 nm y 213.9 nm, respectivamente.



Figura III.6. Equipo de Absorción Atómica marca Perkin-Elmer 3110.

### ***\*III.3.2. Determinación del agua en la fase orgánica de extracción por la técnica de Karl Fischer.***

La determinación de la cantidad de agua en la fase orgánica fue realizada con un titulador automático Karl Fischer marca Titrino 701 de Metrohm, (ver Figura III.7) el cual es un método visual electrométrico, en donde se determina el agua libre y el agua de hidratación de muchos sólidos y líquidos en partes por millón de agua pura, se





efectúa la técnica agregando una cantidad determinada de muestra a un recipiente en el que previamente se ha depositado una cantidad de metanol el cual se neutralizó con reactivo Karl Fischer, constituido de cuatro compuestos principales (piridina, metanol, bióxido de azufre y yodo). Más adelante cuando se agrega la muestra, la solución debe nuevamente neutralizarse hasta lograr el equilibrio de potencial, esto se logra cuando la solución adquiere un color café parduzco o bien con la ayuda de un potenciómetro. Cuando el potencial permanece constante y se ha alcanzado el equilibrio (85).



Figura III.7. Titulador automático Karl Fischer marca Titrino 701 de Metrohm.

### ***III.3.3. Determinación de la concentración de ácido en la fase orgánica de extracción por la técnica Titulación Ácido-base.***

En lo que respecta a la determinación de la concentración de ácido en la fase orgánica se empleó la técnica de titulación o valoración ácido-base, dicha técnica es empleada para determinar concentraciones de sustancias químicas con precisión y exactitud. Estas titulaciones se llevan a cabo gracias a la reacción que ocurre entre ácidos y bases, formando sales y agua.

El procedimiento de las titulaciones consiste en: colocar una de las sustancias en una bureta, y la otra en un matraz aforado o no, dependiendo de las circunstancias. A la sustancia colocada en el matraz se le añade un reactivo indicador, como por ejemplo:



fenolftaleína. En las titulaciones es importante agitar constantemente el matraz, y verter gota a gota la otra solución para que la reacción se lleve de forma constante y homogénea. La misma culmina con el viraje de color del reactivo indicador. Para la determinación del ácido de la fase acuosa se empleó un titulador automático marca Titrino 798 de Metrohm (v), el cual se muestra en la Figura III.8.



Figura III.8. Titulador automático marca Titrino 798 de Metrohm.

#### ***III.3.4. Análisis del líquido iónico Cyphos IL 109 por la técnica de resonancia magnética nuclear.***

Para determinar que el líquido iónico Cyphos IL 109 ha sido recuperado sin impurezas después de la extracción de los iones de cinc es necesario hacer uso de la espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) para lo cual se empleó un equipo “Varian” 300 MHz (ver Figura III.9).

La espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) es la herramienta más poderosa de que se dispone para la determinación de la estructura de los compuestos orgánicos. Como la espectroscopia infrarroja, la de resonancia magnética nuclear se puede emplear con una muestra muy pequeña sin alterarla. El espectro de resonancia magnética nuclear da una gran cantidad de información acerca de la estructura del compuesto, y se pueden determinar algunas estructuras tan solo con el empleo del



espectro de RMN. Sin embargo, con frecuencia este espectro se emplea en conjunto con otras formas de espectroscopia y con el análisis químico para determinar la estructura de moléculas orgánicas complicadas (86).



Figura III.9. Equipo de Resonancia Magnética Nuclear “JEOL” de 300 MHz.

## CAPÍTULO IV . RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---

En este capítulo se presentan los resultados de la extracción líquido - líquido del Fe(III) y Zn(II). Mostrando primeramente los referentes a la extracción del cinc, empezando por la selección del líquido iónico en base a sus propiedades físico-químicas y características estructurales, posteriormente los obtenidos al evaluar el medio de trabajo, ( $H_2SO_4$ , HCl y  $NH_3/NH_4$ ), así como también, la influencia del modificador y diluyente variando la relación de proporciones, la concentración del extractante y las pruebas de reutilización del líquido iónico descargado. Por otro lado, se muestra la influencia de la concentración del extractante, el tiempo de equilibrio entre fases así como reutilización de la fase orgánica, pero ahora para el Fe(III) y finalmente se presentan los resultados de las pruebas de selectividad Fe(III)/Zn(II) a partir de sulfatos.

### *IV.1. Selección del líquido Iónico.*

La selección de un líquido iónico (LI), depende de las propiedades físicas y químicas que lo hacen atractivo (las cuales ya han sido mencionadas en el apartado I.3.). Su elevado poder como solvente y la capacidad de ajustar fácilmente su hidrofobicidad han hecho posible su empleo como solventes en procesos de extracción líquido-líquido (87).

En este sentido, se revisaron las propiedades y el comportamiento de los líquidos iónicos: cloruro de (trihexiltetradecil) fosfónio (Cyphos IL 101), trihexiltetradecilfosfonio bis trifluorometilsulfonilimida (Cyphos IL 109) (88) (89), los cuales son sales de fosfonio, así como también, se trabajó con derivados de iones imidazolio y piridinio, tal como, el bromuro 1-hexil-piridinio (B1HP), bromuro 1-octil-piridinio (B1OP), y el 1-metil imidazolio (1-MI). (Ver tabla de propiedades en capítulo experimentación).



La selección del LI más adecuado para la recuperación de Zn(II) se realizó considerando tres aspectos: sus propiedades fisicoquímicas, su estructura química y el rendimiento de recuperación del ion metálico de interés en función del pH empleado.

Al hacer la selección del LI si se considerara tan solo el estado físico, este no sería un buen punto de elección, ya que los cinco compuestos estudiados se encuentran en forma líquida. Si se considerara su densidad, se pudo observar que todos tienen mayor densidad que el agua, lo cual es importante ya que de esa forma se asegura el proceso de extracción líquido – líquido, porque estos serán inmiscibles. Sin embargo, se ha reportado que a medida que aumenta el número de carbonos de la cadena alquílica disminuye la densidad (90), lo que se puede corroborar con el B1HP y el B1OP, cuyas densidades son  $1.1629$  y  $1.1124 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , respectivamente (91).

Otro factor importante a considerar es la viscosidad y de acuerdo a la literatura reportada, se pudo observar que estos compuestos cuentan con viscosidades elevadas y gravedades específicas grandes, por lo que su mezclado con la fase acuosa se dificulta. Considerando lo anterior, se recomendaría emplear un LI cuya viscosidad sea menor a la reportada para los LI's Cyphos IL 101 y Cyphos IL 109 ( $182.4$  y  $292.5$  cP, respectivamente), no obstante, cabe mencionar que rara vez se emplean solos, precisamente por esta característica, utilizando un diluyente, el cual se caracteriza por tener baja solubilidad y reactividad con el medio acuoso.

Por otra parte, al observar la estructura química de estos LI, (ver Figura III.3), y teniendo el antecedente de que el DEHPA es uno de los extractantes mayormente empleado y estudiado en la recuperación de una gran diversidad de iones metálicos se planteó la premisa de estudiar LI cuyas características estructurales fueran parecidas, como: grupos funcionales reactivos (OH, O=, P), y largas cadenas alquílicas, tal es el caso de los LI's, Cyphos IL 101, Cyphos IL 109, B1HP y el B1OP ya que presentan cationes de cadena larga con diferente anión, también el 1-MI el cual ha sido numerosamente estudiado como solvente en procesos de separación. Considerando lo



anterior se espera que el B1OP tenga un porcentaje de recuperación mayor comparado al B1HP, lo cual se corrobora con el antecedente de que entre mayor sea el tamaño de la cadena alquílica, mejor será el porcentaje obtenido (92). En cuanto al Cyphos IL 101 y al Cyphos IL 109 los cuales son LI's base fosfonio, han sido considerados buenos prospectos para ser empleados en procesos de separación, y teniendo en cuenta la diferencia de aniones (cloruro y trifluorometilsulfonilimida), respectivamente se espera que el pH de equilibrio en la extracción sea diferente.

Todas estas características en su estructura tienen como consecuencia diferencias en la capacidad de átomos donadores de pares de electrones para lograr unirse al Zn(II) o al Fe(III) y así llevar a cabo la extracción.

En este sentido, se decidió probar a estos cinco LI's en pruebas de extracción para el cinc. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura IV.1 (a-e), en la que se aprecia en todos los casos que el pH influye drásticamente sobre las recuperaciones de este ion metálico. Su análisis permitió constatar que el porcentaje de extracción se incrementa conforme aumenta el pH para todos los extractantes estudiados, (excepto Cyphos IL 101). La Figura IV.1 (a) muestra los resultados obtenidos para el LI 1-MI, donde se aprecia la presencia de inestabilidad en la extracción, no pudiéndose obtener una curva característica de extracción, sin embargo se extrae a pH de 10.2 el 54% de extracción. En lo concerniente a los resultados obtenidos para los líquidos iónicos Cyphos IL 101 (b) y Cyphos IL 109 (c), mostraron comportamientos muy diferentes a los demás LI estudiados en este trabajo, lo que se atribuye a las características estructurales de cada uno de ellos, así como a la naturaleza del medio de extracción ( $\text{NH}_3/\text{NH}_4$ ). Por un lado, el pH de extracción del Cyphos IL 101 es ácido empezando a extraer 18% a valores de 2.2, incrementándose el porcentaje de extracción conforme aumenta el pH hasta 3.6, donde se obtiene el máximo porcentaje de extracción (68%), para posteriormente disminuir drásticamente, caso contrario se observa con el extractante Cyphos IL 109, donde su medio de trabajo es totalmente básico empezando a extraer a pH de 6.3 el 12% de Zn(II), llegando a 98% a valores de 9.2, para después a pH de 10.9 disminuir a 43%.

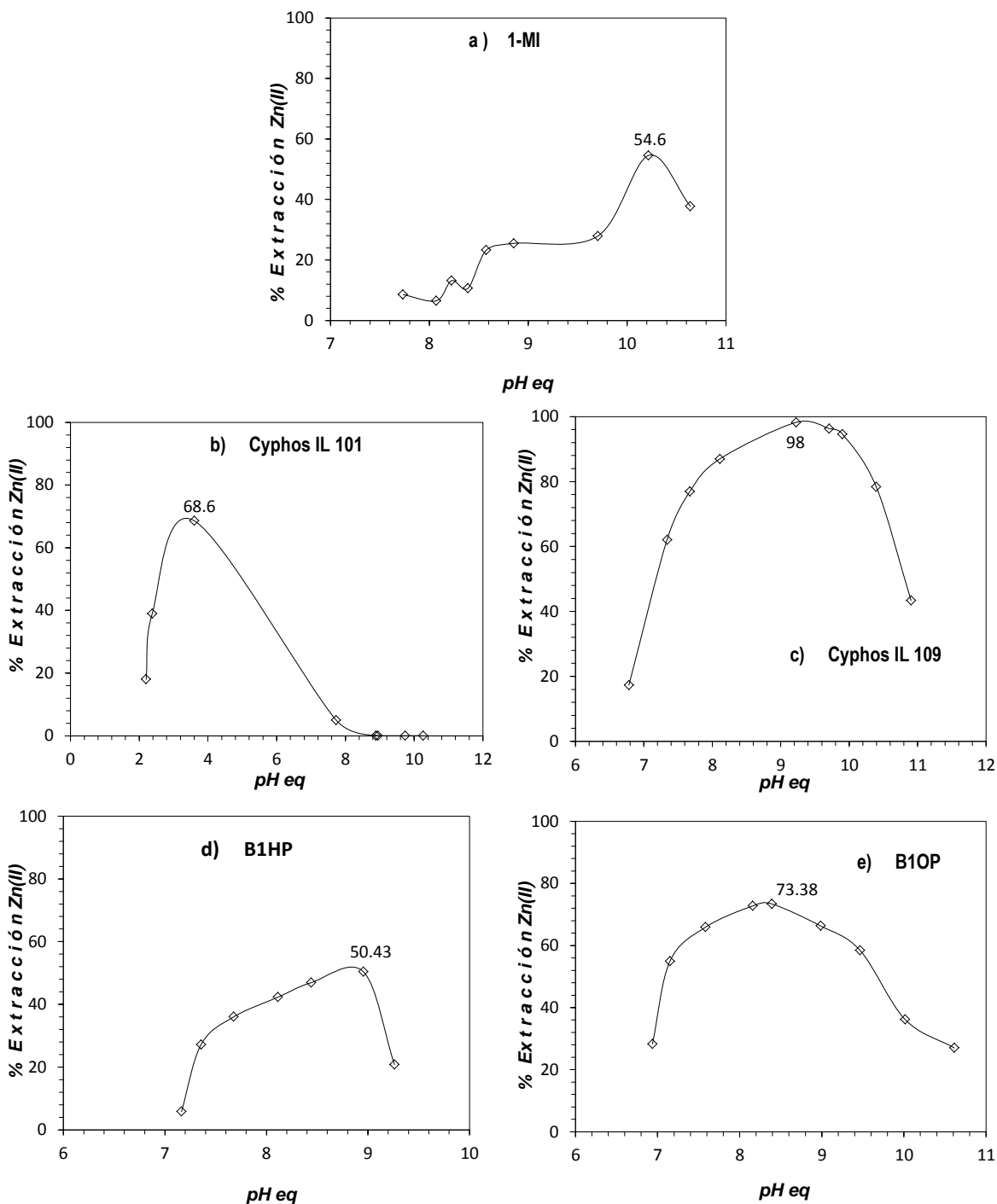


Figura IV.1. Variación del porcentaje de extracción en función del pH. [LI]=0.1 mol•L<sup>-1</sup> en queroseno/50% de decanol, [Zn(II)]=10ppm, (en medio NH<sub>3</sub>/NH<sub>4</sub>), v=90rpm, t=120 minutos, T=25°C, V<sub>ac</sub>=V<sub>org</sub>.



Al observar los resultados obtenidos al usar los líquidos iónicos B1HP (d) y B1OP (e), se aprecia que para un pH cercano a 7 es posible obtener 5.84% para cuando se emplea B1HP y el 77% para cuando se usa B1OP.

Como se mencionó anteriormente, una característica importante para seleccionar un LI es su inmiscibilidad, la cual no se presentó con los líquidos iónicos B1HP y B1OP, razón por la cual estos no pueden ser considerados como buenos candidatos para la extracción del ion metálico estudiado. Por último, con respecto a los resultados conseguidos al utilizar los líquidos iónicos Cyphos IL 101 y Cyphos IL 109, se pudo observar que el primero sólo extrae 68% de Zn(II), en comparación con el 98 % al utilizar Cyphos IL 109 además de no ser soluble en agua y ser químicamente estable. Razón por la cual se decidió que el líquido iónico Cyphos IL 109 es el más adecuado para la extracción de Zn(II) en medio básico.

#### ***IV.2. Determinación del medio de trabajo.***

Otro de los aspectos importantes a considerar en un proceso líquido- líquido, es el porcentaje de extracción del ion metálico de interés en función del medio de trabajo (pH) (93), por lo que se hicieron experimentos para evaluar este aspecto. Los resultados de estas pruebas se muestran en la Figura IV.2. En la cual se probaron dos medios ácidos (HCl y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) y se pudo observar que no hay una extracción significativa de Zn(II) hacia la fase orgánica, llegando a extraerse como máximo porcentaje de extracción el 9.5%, a pH 2.0 cuando se utilizó H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, y de 10.8% cuando se empleó HCl a pH 2.4. Tras los resultados obtenidos se pudo observar que la extracción del Zn(II) por el Cyphos IL 109 en medio ácido es ineficiente.

Lo cual se corrobora al efectuar los análisis de FT-IR para conocer la interacción entre el agente de extracción y el ion metálico, donde es claro que el cinc no es extraído en este medio, por el líquido iónico.



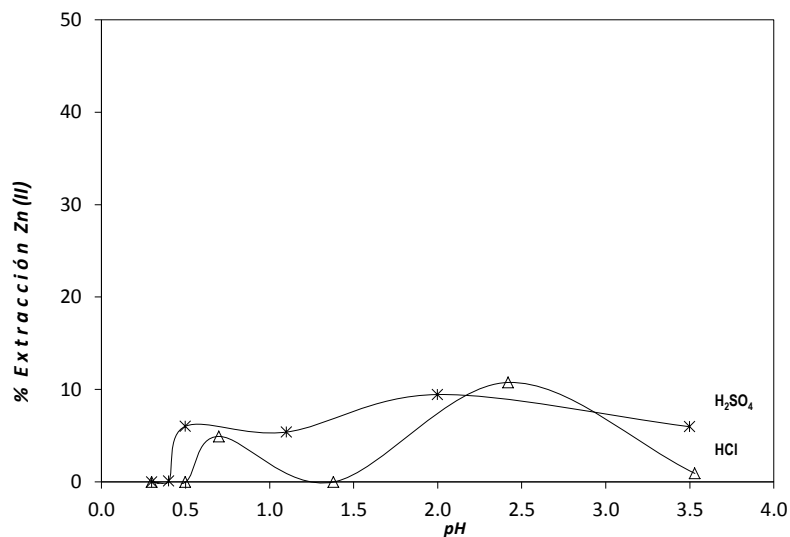


Figura IV.2. Extracción de Zn(II) en función del pH utilizando Cyphos IL 109 ( $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  en decanol/queroseno 10:90) como extractante.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y HCl.  $[\text{Zn(II)}]=10\text{ppm}$ ,  $t=120\text{min}$ .

Los resultados obtenidos se muestran en la Figura IV.3, en donde se observan los espectros de infrarrojo de las fases orgánicas (líquido iónico fresco y cargado), en la extracción de cinc.

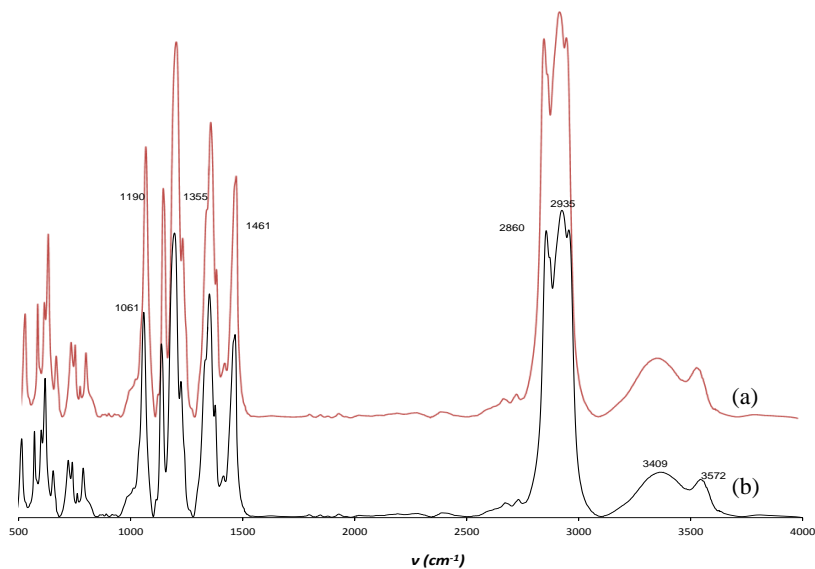


Figura IV.3. Espectros de infrarrojo de las fases orgánicas (a) fase orgánica nueva, (b) fase orgánica cargada.



Ambos espectros parecen ser idénticos, ya que se aprecian picos en los mismos números de onda, en caso de extraer cinc los picos característicos obtenidos (1061, 1190, 1355, 1461, 2860, 2935, 3409 y 3570  $\text{cm}^{-1}$ ) estaría desplazados hacia longitudes de onda mayores. La ausencia de estas bandas en los espectros de FT-IR muestra que el cinc no se extrae bajo estas condiciones de trabajo (94).

Los resultados de la extracción del Zn(II) en medio amoniacal muestran que existe un incremento importante en el rendimiento de extracción de este ion metálico. Esto se puede explicar si se considera que al incrementarse el pH, la concentración de iones  $\text{OH}^-$  aumenta lo cual provoca que exista la competencia entre los dos aniones, por el catión del Cyphos IL 109. Si el  $\text{OH}^-$  es extraído por el catión del Cyphos se libera el anión  $\text{NTf}_2^-$  que estando libre puede reaccionar con el Zn(II) para formar el complejo e incrementar la extracción.

Es importante señalar la existencia de una variación significativa en los valores obtenidos, lo cual se atribuyó a que en medio amoniacal se presentó la formación de una tercera fase, la cual se hizo evidente sólo cuando se dejó separar las fases por un largo periodo. Debido a esto la toma de muestras para su análisis no fue reproducible, por lo que en la Figura IV.4 se pueden observar puntos altos y bajos y para evitar este comportamiento o la aparición de esta tercera fase se decidió realizar los experimentos variando la proporción Queroseno/Decanol.

La presencia del decanol, además de ayudar a tener una buena separación de fases contribuye a solubilizar el Cyphos IL 109 en la fase orgánica. Sin embargo en la relación queroseno/decanol (90%/10%) (Figura IV.4), la solubilidad sigue siendo limitada. Cuando la fase orgánica sólo está compuesta por queroseno, es evidente la insolubilidad de líquido iónico en fase orgánica. De hecho se pudo constatar la presencia de Zn(II) en la segunda fase orgánica, lo cual concuerda con lo reportado por Dingsheng y col (95).

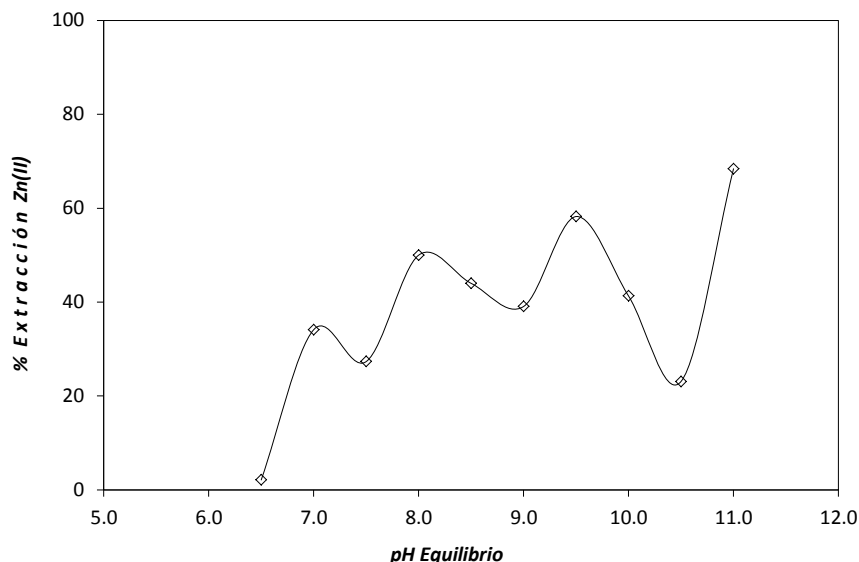


Figura IV.4. Extracción de Zn(II) (en medio  $\text{NH}_3/\text{NH}_4$ ) en función del pH utilizando Cyphos IL 109 ( $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  en decanol/queroseno 90:10)  $[\text{Zn(II)}]=10\text{ppm}$ ,  $t=120\text{min}$ .

Considerando lo anterior se realizaron una serie de experimentos de extracción del Zn(II) en medio amoniacal donde se varió la relación decanol/queroseno de la fase orgánica, los resultados obtenidos se muestran en la Figura IV.5 a)-e). Al analizar estas gráficas se observa una mejora significativa en la estabilidad del sistema siendo constante el pH de extracción inicial (6.3), a medida que la fase acuosa se vuelve más básica paulatinamente el porcentaje de extracción se incrementa, obteniéndose un máximo (99%) al trabajar a una relación decanol/queroseno 50:50 (Figura IV.5.b), al seguir graficando, claramente se aprecia como al incrementar el contenido de decanol en el sistema (ver figuras IV.5 (a-e)), la extracción final es mayor siendo la relación 0:100 la más favorecida (85%,  $\text{pH}=10$ ).

Por otra parte también se puede observar que la dispersión de los puntos es mínima, gracias a que se logró solubilizar adecuadamente al Cyphos IL 109.

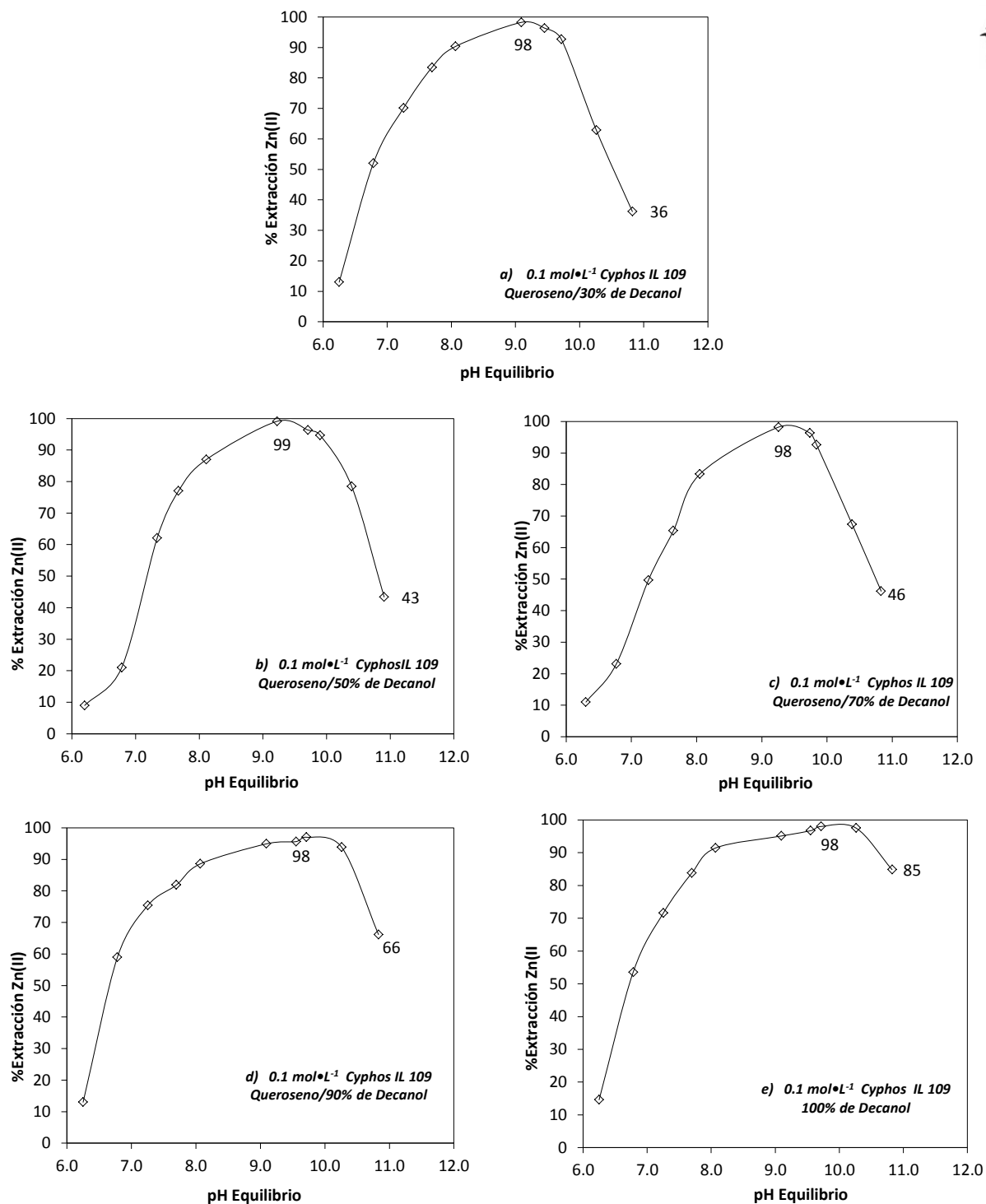


Figura IV.5. Extracción de Zn(II) (NH<sub>3</sub>/NH<sub>4</sub>). a) Queroseno/30% Decanol, b) Queroseno/50% Decanol, c) Queroseno/70% Decanol, d) Queroseno/90% Decanol, e) 100% Decanol, [LI]=0.1 mol•L<sup>-1</sup>, [Zn(II)]=10ppm, t=120min.



### ***IV.3. Variación de la relación diluyente/Líquido Iónico.***

Se sabe que los extractantes rara vez se emplean puros como fase orgánica, ya que pueden ser compuestos viscosos y con gravedades específicas grandes por lo que el mezclado con la fase acuosa se dificulta. En consecuencia es empleado un diluyente que suele ser el componente mayoritario de la fase orgánica. El diluyente de la fase orgánica se caracteriza por tener baja solubilidad y reactividad en un medio acuoso además de ser estable aún a temperaturas elevadas (96). No obstante, las especies extraídas pueden estar acompañadas de moléculas de agua u otros grupos polares existiendo algunas veces la tendencia a la formación de una tercera fase o una deficiencia en la separación de fases después de la extracción (97). Esto representa un problema para la manipulación de las fases que puede ser evitado por la adición de un modificador que mejora las propiedades superficiales (interfaciales) de la fase orgánica (98).

En este sentido, se probó el efecto del uso de diversos diluyentes tales como: queroseno, tolueno y fosfato de tributilo cuyos resultados son mostrados en la Figura IV.6, donde se puede apreciar que para los tres sistemas el porcentaje de extracción se ve incrementado conforme el pH se hace más básico alcanzando extracciones superiores al 90%. Tratándose específicamente de los estudios realizados para el queroseno y tolueno se puede observar un incremento paulatino en la extracción alcanzando un máximo del 98% de cinc a un pH de 9.2, y 8.4, respectivamente. Caso contrario ocurre cuando se emplea TBP, el cual se comporta de manera distinta extrayendo inicialmente el 56% a llegar a un máximo del 98% a pH=10.4 para posteriormente disminuir la extracción.

Se sabe que la solubilidad de los líquidos iónicos en los solventes orgánicos depende de la constante dieléctrica del solvente, por lo que si se toma en consideración su valor para cada reactivo (Queroseno= 2.8, Tolueno= 2.0 y TBP= 8.1) (99), y se conoce que cuando esta constante es mayor de 6, (a excepción del agua), el solvente orgánico será miscible con el LI y la capacidad de solvatación aumenta, mejorando la separación entre fases. De acuerdo a esto se puede decir que es más conveniente utilizar TBP, no



obstante, como los porcentajes de extracción son similares y por facilidad de adquisición, las pruebas siguientes se hicieron con queroseno.

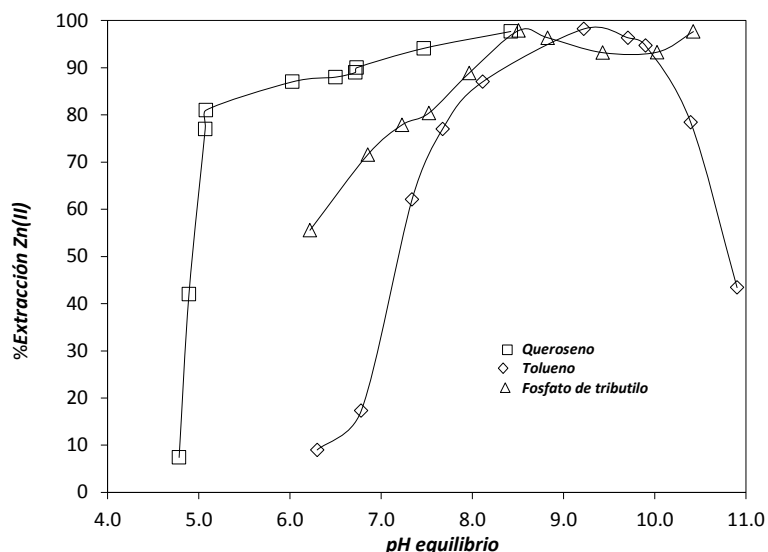


Figura IV.6. Estudio de la extracción de Zn(II) ( $\text{NH}_3/\text{NH}_4$ ) en función del pH utilizando (□) Cyphos IL 109 ( $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , Queroseno/Decanol 50:50), (◇) Cyphos IL 109 ( $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  en Tolueno/Decanol 50:50), (×) Cyphos IL 109 ( $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  en TBP/Decanol 50:50).  $[\text{Zn(II)}]=10\text{ppm}$ ,  $t=120\text{min}$ .

#### ***IV.4. Influencia de la concentración del LI en la extracción de Zn(II).***

Es necesario señalar que en la extracción con disolventes existen diversos factores que pueden influir sobre el rendimiento de extracción y por lo tanto deben ser tomados en consideración ya que caracterizan el sistema de extracción. Entre dichos factores se encuentra la composición de la fase orgánica (extractante, diluyente y modificador), la composición de la fase acuosa (pH, agentes salinos) las cuales se presentaron en los apartados anteriores y las condiciones en las que se realice la extracción tal como, la velocidad de agitación, la relación de fases y la concentración del extractante, entre otras cosas, (100). Razón por la cual en este apartado se evalúa la influencia de la concentración del extractante, el líquido iónico (LI) el cual fue diluido en



decanol/queroseno 50% v/v como fase orgánica, y como fase acuosa una solución búfer  $[\text{NH}_3/\text{NH}_4]=0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  a diversos pH (natural, 6.5,7.0,7.5,8.0,8.5,9.0,9.5,10.5 y 11).

Los resultados se muestran en la Figura IV.7, en donde se observa que la extracción del Zn(II) se incrementa con el aumento de la concentración del Cyphos IL 109. Cuando la concentración de Cyphos IL 109 es de  $0.02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  se tiene una extracción de Zn(II) de 90%, la cual va incrementando hasta llegar a 98% a concentración de  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

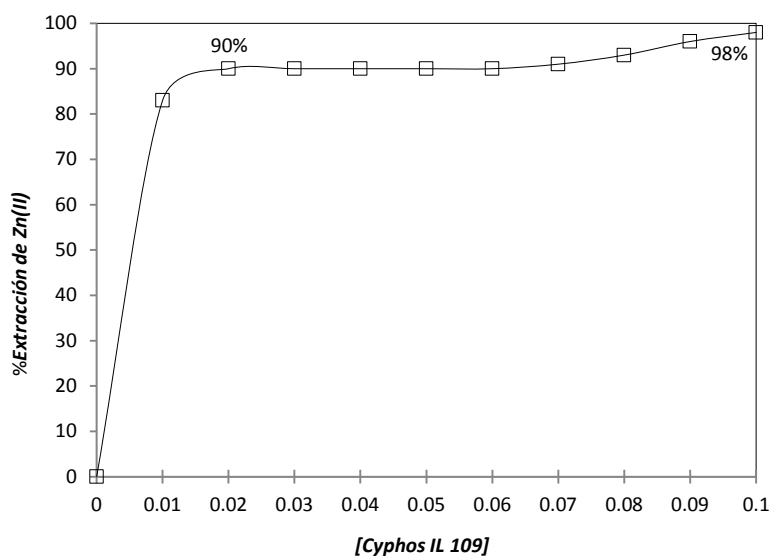


Figura IV.7. Variación del porcentaje de extracción en función del pH a diferentes concentraciones de extractante Cyphos IL 109. Fase acuosa:  $[\text{Zn(II)}]=10\text{ppm}$ ,  $[\text{NH}_3/\text{NH}_4]=0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\text{pH}=9.2$ ,  $V_{\text{org}}=V_{\text{ac}}$ .  $T=25^\circ\text{C}$ .

#### ***IV.5. Determinación del tiempo de equilibrio de extracción de Zn(II) usando el LI Cyphos IL 109.***

El estudio de la cinética de extracción se realizó usando como fase orgánica Cyphos IL 109 ( $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , Queroseno/Decanol 50:50), y en la fase acuosa se partió de una solución de  $\text{ZnSO}_4$  ( $[\text{Zn(II)}]=10\text{ppm}$  en medio  $\text{NH}_3/\text{NH}_4$ ) manteniendo el pH constante de la fase acuosa a 9.2, valor al cual se obtuvo el mejor porcentaje de recuperación de



este metal (ver apartado anterior). La Figura IV.8, muestra la variación del porcentaje de extracción en función del tiempo de contacto entre fases, en donde se puede observar que la extracción empieza a partir de los 5 minutos de agitación, extrayéndose el 92% de Zn(II), porcentaje que va aumentando a medida que transcurre el tiempo, notando que al llegar a los 30 minutos se obtiene el equilibrio, alcanzando un porcentaje máximo de extracción de 98%. Los experimentos efectuados para tiempos de contacto más prolongados mostraron que no hubo aumento en el contenido de cinc en la fase orgánica, por lo que de aquí en adelante los experimentos se hicieron considerando un tiempo de contacto de 30 minutos para asegurar la mayor extracción del ion metálico.

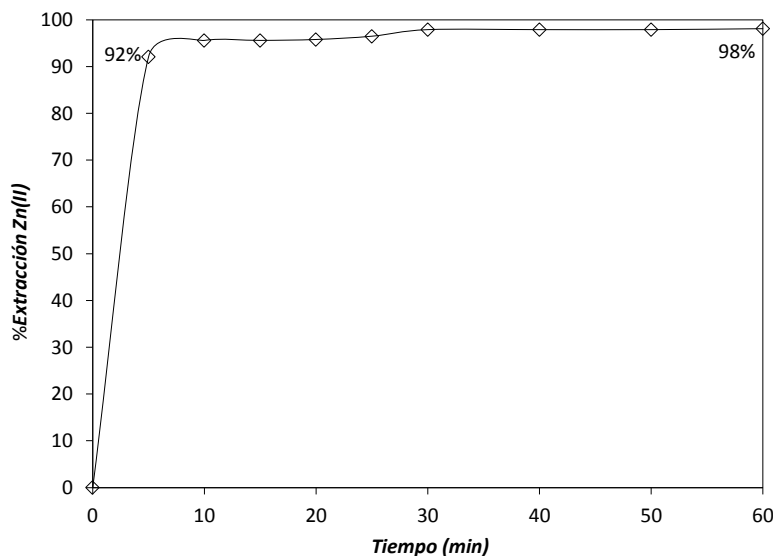


Figura IV.8. Porcentaje de extracción de Zn(II) en función del tiempo. Fase orgánica: [Cyphos IL 109]=  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  (en Queroseno/Decanol 50:50), Fase acuosa: [Zn(II)]=10ppm,  $[\text{NH}_3/\text{NH}_4] = 0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , pH=9.2,  $V_{\text{org}}=V_{\text{ac}}$ . T=25°C.

#### ***IV.6. Etapa de des extracción para la reutilización del LI Cyphos IL 109.***

La etapa de deseextracción en un proceso de extracción líquido-líquido es muy importante, ya que esto permite transferir al ion metálico de interés, el cual se ha





extraído en la fase orgánica, de nueva cuenta a la fase acuosa, lo que facilitará su concentración y por otra parte la reutilización de la fase orgánica.

Con la finalidad de asegurar que se ha des extraído todo el metal que inicialmente se extrajo en la fase orgánica es necesario efectuar un balance de masa, así como también considerar factores que afecten el equilibrio (p.e. una variación en la concentración de ácido en el electrolito). A nivel industrial, este balance de masa también puede ser un indicador de problemas mecánicos, tales como fugas en el orgánico lavado (101). Existen diversas soluciones las cuales han sido empleadas para despojar (lavar) la fase orgánica, tales como: ácido nítrico, sulfúrico, clorhídrico o agua destilada (102). Una buena selección de la solución de lavado implica varios aspectos a tomar en cuenta, entre los cuales se tiene: relación de volúmenes, concentración solución despojante, número de etapas o lavados, etc.). De acuerdo a la bibliografía, la solución más empleada es el  $H_2SO_4$  por lo que en este trabajo se decidió utilizarlo para llevar a cabo la deseextracción de los iones metálicos contenidos en la fase orgánica a una concentración de  $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , relación fase orgánica/fase acuosa 1:2, (103). En la Tabla IV.1, se presentan los porcentajes de deseextracción obtenidos.

Tabla IV.1. Porcentaje de Deseextracción de Zn(II) obtenido.

$H_2SO_4 = 2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}, (2:1)$	
pH	% Deseextracción
6.3	93.50
6.8	95.10
7.4	97.52
7.7	88.41
8.1	94.44
9.2	88.72
9.7	86.44
9.9	70.41
10.4	67.10
10.9	64.56

En dicha tabla se muestran los porcentajes de deseextracción del Zn(II) de la fase orgánica, observando que la deseextracción no es completa, recuperando como máximo el 88.72% a pH 9.2.



Por otra parte, de acuerdo a los resultados presentados hasta ahora, es posible concluir que con el líquido iónico Cyphos IL 109 [ $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ] en queroseno y decanol al 50%, en medio básico ( $[\text{NH}_3/\text{NH}_4] = 0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ), se puede extraer 98% de cinc, no así en medio  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y  $\text{HCl}$ . En base a esto, en los siguientes apartados se presentan los resultados obtenidos al utilizar este mismo líquido iónico (Cyphos IL 109), como fase orgánica, pero ahora en la extracción de  $\text{Fe(III)}$ , revisando la influencia del medio de trabajo, el tiempo de equilibrio de extracción, la concentración del líquido iónico, así como su reutilización, para finalmente estudiar la separación selectiva de  $\text{Fe(III)}$ -  $\text{Zn(II)}$  de soluciones sintéticas en medio ácido.

#### ***IV.7. Influencia del medio de trabajo (pH) en la extracción de Fe(III).***

Para determinar la influencia del medio de trabajo (pH) en la extracción de  $\text{Fe(III)}$  se efectuaron pruebas utilizando en la fase acuosa una solución de  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  a una concentración de 10 ppm y en la fase orgánica se utilizó Cyphos IL 109 en Queroseno/Decanol 50:50 en medio  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [ $0.1\text{-}0.001 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ] (Figura IV.9).

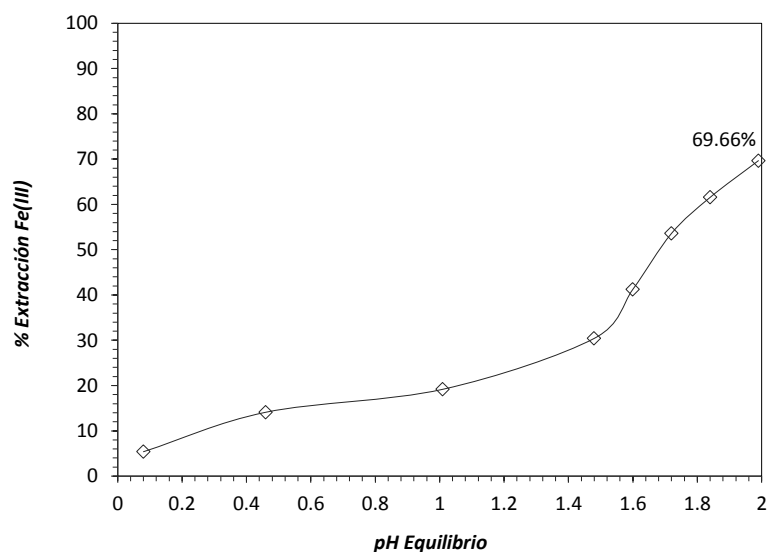


Figura IV.9. Extracción de  $\text{Fe(III)}$  en función del pH utilizando Cyphos IL 109 ( $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  en decanol/queroseno 50:50) Fase acuosa:  $[\text{Fe(III)}] \sim 10 \text{ ppm}$ ,  $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.1\text{-}0.001 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $V_{\text{org}} = V_{\text{ac}}$ ,  $t = 120 \text{ min}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ .



En la anterior, en la cual se grafica el porcentaje de extracción en función del pH, se observa que el porcentaje de extracción del Fe (III) va aumentando conforme aumenta el pH alcanzando un máximo del 69.66% a  $\text{pH} = 1.98$ .

Al comparar los resultados anteriores con los obtenidos en el apartado Figura IV.2 para el caso del Zn (II), en este mismo medio, en donde se puede observar que no existe una extracción significativa de este ion metálico hacia la fase orgánica (9.5% a  $\text{pH} 2.0$ ), es posible concluir que es viable la posibilidad de extraer Fe (III) en dicho sistema de extracción solo con un cambio de pH.

#### ***IV.8. Determinación del tiempo de equilibrio de extracción de Fe(III).***

La determinación del tiempo de equilibrio de extracción se realizó para cada ion metálico de manera independiente usando como fase orgánica [Cyphos IL 109]=1.0 mol $\cdot$ L<sup>-1</sup> (en Queroseno/Decanol 50:50), manteniendo constante el pH de la fase acuosa ([Zn(II) – Fe(III)]~10ppm)=1.8, para cada caso.

Los resultados obtenidos en ambas pruebas se muestran en la Figura IV.10, en donde al graficar el porcentaje de extracción con respecto al tiempo se aprecia que para 5 minutos de contacto entre las fases, es posible obtener 91% de Fe (III) y 7.6%, Zn (II).

Dicho porcentaje va aumentando a medida que transcurre el tiempo, siendo la máxima extracción obtenida de 96.7% y 17.2%, para Fe(III) y Zn(II), respectivamente.

De acuerdo con esto, se observa que el equilibrio del sistema es alcanzado a los 20 minutos de contacto entre las fases, razón por la cual el tiempo de contacto para todos los experimentos subsecuentes se estableció en 30 minutos, con la finalidad de asegurar que a las condiciones estudiadas se alcance el equilibrio.

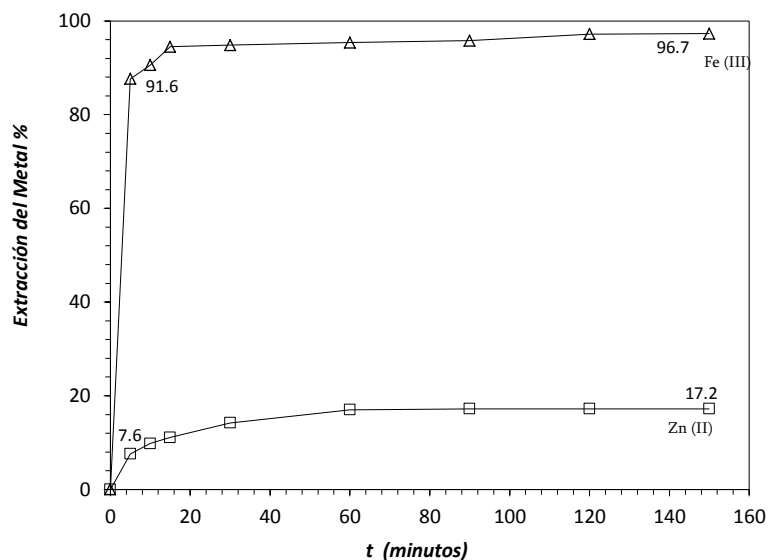


Figura IV.10. Porcentaje de extracción de Zn(II) y Fe(III) en función del tiempo. Fase orgánica: [Cyphos IL 109]=1.0 mol•L<sup>-1</sup> (en Queroseno/Decanol 50:50), Fase acuosa: [Zn(II)–Fe(III)]~10ppm, [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]=0.1-0.001 mol•L<sup>-1</sup>, pH=1.8, V<sub>org</sub>=V<sub>ac</sub>, T=25°C.

#### IV.9. Influencia de la concentración del LI en la extracción de Fe(III).

Para ver si existía alguna influencia en la extracción de Fe (III) al incrementar la concentración del LI, se efectuaron pruebas en donde se utilizó como fase acuosa una solución de Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> a una concentración de 10 ppm y en la fase orgánica se utilizó Cyphos IL 109 en Queroseno/Decanol 50:50, a diversas concentraciones [0.1-1mol•L<sup>-1</sup>], en medio H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a un valor constante de pH (1.8). Los resultados obtenidos se presentan en la Figura IV.11 en donde también se grafican los obtenidos en este mismo medio para el caso del Zn (II) y en la cual se puede apreciar un incremento en el porcentaje de extracción para ambos iones metálicos en función de la concentración del extractante (LI), obteniéndose 96.7% y 7.7% de extracción de Fe (III) y Zn (II), respectivamente, a una concentración de LI = 1 mol•L<sup>-1</sup>.

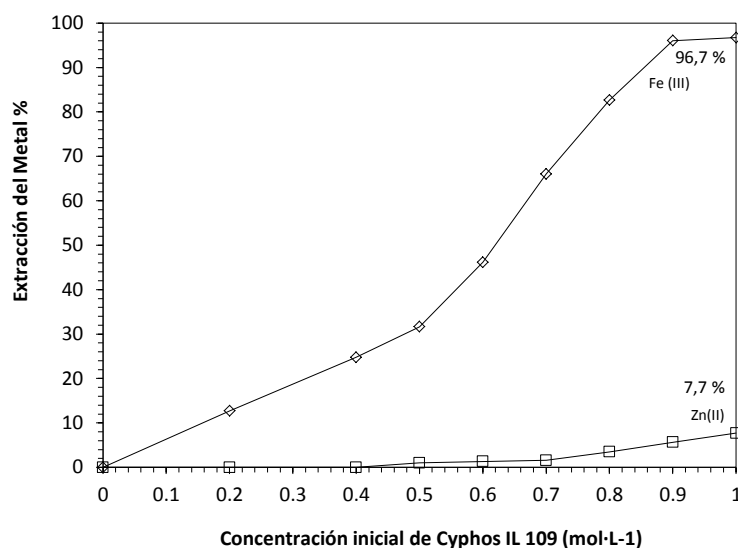


Figura IV.11. Efecto de la concentración de Cyphos IL 109 en la extracción de cinc y hierro (pH 1.8, la proporción A / O = 1, y T = 25 °C. (◇) Fe y Zn (□).

#### ***IV.10 Determinación del factor de separación (Pruebas de selectividad).***

Los resultados obtenidos confirman la posibilidad de extraer Fe (III) en soluciones en donde también se encuentre presente el Zn (II) con el LI de estudio a pH = 1.8.

De acuerdo con la serie Irving-Williams (104), de constantes de estabilidad para iones de metales de transición de la primera fila se podría establecer el orden de la selectividad del Cyphos IL 109 para estos metales, el cual sería  $Fe > Zn$ , lo que podría atribuirse a su naturaleza.

En este sentido, se sabe que en un proceso de extracción líquido - líquido, la selectividad del sistema debe ser lo más alta posible. Recordando que el factor de separación ( $S$ ) es el cociente de los coeficientes de distribución de dos sustancias diferentes en un mismo sistema (105).

Aplicando la Ec. I.7 en la Figura IV.12, se muestra el factor de separación,  $S_{Zn/Fe}$ , el cual aumenta cuando el valor de pH =1.5 debido a una fuerte disminución en la extracción de cinc.

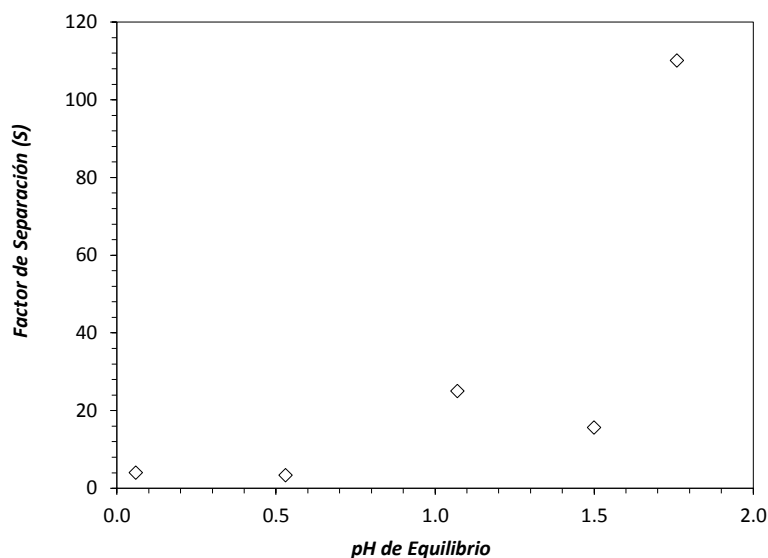


Figura IV.12. Efecto del pH de equilibrio con respecto al factor de separación de Zn (II) del Fe (III) con Cyphos IL 109 a  $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  en queroseno y decanol al 50% (en soluciones separadas).

La figura anterior muestra claramente que el LI estudiado tiene una mayor afinidad para el Fe (III) que por Zn (II), lo cual quedó demostrado al calcular el factor de separación ( $S_{\text{Zn/Fe}}$ ), el cual aumentó de forma casi lineal con la concentración inicial del agente de extracción, aunque cabe aclarar que estos cálculos se hicieron al trabajar con pruebas de extracción líquido- líquido de manera independiente para cada uno de los metales de estudio.

El factor de separación máxima obtenido es igual a 110, como se muestra en la Tabla IV.2, a un pH de equilibrio de 1.8, en donde también se presentan los coeficientes de distribución (D) (ver Ec.I.3), para cada uno de estos iones metálicos. A esta condición, la concentración de Fe en la fase orgánica es del 60%. Esto significa que la separación cuantitativa de estos dos cationes puede lograrse en un solo paso.



Tabla IV.2. Valores de  $D_{Zn(II)}$ ,  $D_{Fe(III)}$  y  $S_{Zn/Fe}$  a diferentes concentraciones de  $H_2SO_4$ .

$[H_2SO_4]$ ( $mol \cdot L^{-1}$ )	$D_{Zn(II)}$	$D_{Fe(III)}$	$S_{Zn/Fe}$
0.977	0.0170	0.0681	3.99
0.309	0.0563	0.1872	3.32
0.098	0.0157	0.3945	25.03
0.031	0.0350	0.5475	15.64
0.010	0.0131	1.4505	110.10

Por lo que se hicieron pruebas en medio ácido con una solución sintética la cual se preparó a partir de sulfatos de cada uno de los iones ( $Fe(III)$  y  $Zn(II)$ ), para tenerlos presentes de manera conjunta, ya que se sabe que grandes cantidades de iones tóxicos de cinc y de hierro frecuentemente están presentes en una gran diversidad de residuos industriales (ver apartado I.1.1), haciéndose necesario su separación (106).

En las pruebas efectuadas para este caso, se empleó como fase acuosa  $[Fe(III)]=20$  ppm y  $[Zn(II)]=15$  ppm en medio  $H_2SO_4$  ( $0.1-0.001 mol \cdot L^{-1}$ ) y como fase orgánica el líquido iónico a una concentración de  $1.0 mol \cdot L^{-1}$  en decanol/queroseno a 50% en volumen.

En la Figura IV.13 se presentan los resultados obtenidos de la extracción selectiva  $Zn(II)/Fe(III)$  y se observa que a  $pH = 1.43$  el porcentaje de extracción de  $Fe(III)$  con Cyphos IL 109 es del 87%, mientras que para el  $Zn(II)$  es de 10.85%.

Como ya se mencionó, en la extracción selectiva de iones metálicos, el factor de separación es más importante que su coeficiente de distribución. Por estas razones se decidió graficar el factor de separación contra el  $pH$  de equilibrio para los dos iones metálicos de estudio, (ver Figura IV.14Figura IV.15) los cuales ahora están presentes de manera conjunta, el dicha figura se puede observar que los resultados son sugiriendo la eficacia de la extracción selectiva para ambos iones metálicos, en la cual a  $pH$  de 1.53 se alcanza el valor más alto al calcular el factor de separación  $S_{Zn/Fe} = 58$ .

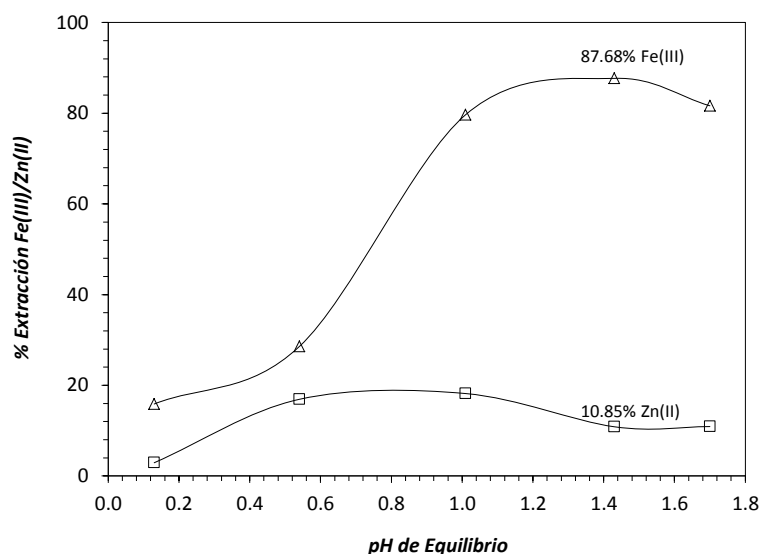


Figura IV.13. Porcentaje de extracción de Fe(III) ( $\diamond$ ) y Zn(II) ( $\square$ ) (presentes en la misma solución) en función de  $\text{pH}_{\text{Eq}}$ . Fase orgánica: [Cyphos IL 109]= $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  en queroseno con decanol al 50%). Fase acuosa: [Fe(III)]=20 ppm, [Zn(II)]= 15 ppm,  $t= 50$  min.

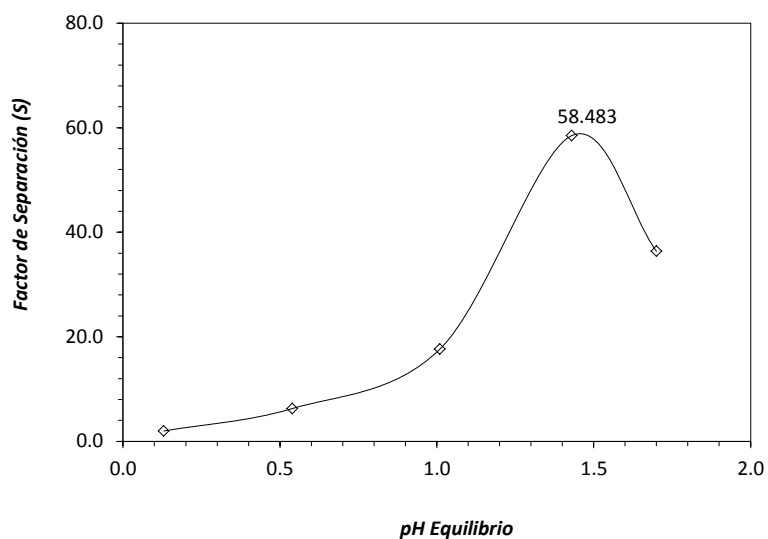


Figura IV.14. Efecto del pH de equilibrio con respecto al factor de separación de Zn (II) del Fe (III) con Cyphos IL 109 a  $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  en queroseno y decanol al 50% presentes en la misma solución.





Por otra parte en la Tabla IV.3, se presentan los resultados de la variación del factor de separación para el Fe(III) y el Zn (II) presentes en la misma solución sintética, a una concentración de ácido de  $0.02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , los cuales fueron calculados de la misma forma que cuando se trabajó con pruebas de extracción líquido – líquido por separado lo cual es indicativo de una fácil separación, bajo estas condiciones.

Tabla IV.3. Valores de  $D_{\text{Zn(II)}}$ ,  $D_{\text{Fe(III)}}$  y  $S_{\text{Zn/Fe}}$  obtenidos de iones Fe(III)/Zn(II) presentes en la misma solución a diferentes concentraciones de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

$[\text{H}_2\text{SO}_4] (\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$D_{\text{Zn(II)}}$	$D_{\text{Fe(III)}}$	$S_{\text{Zn/Fe}}$
0.29	0.030	0.189	1.963
0.10	0.204	0.400	6.274
0.04	0.222	3.921	17.646
0.02	0.122	7.120	58.834
0.01	0.122	4.447	36.345

#### **IV. 11. Reutilización de Cyphos IL 109.**

La capacidad de reutilizar la fase orgánica (líquido iónico) es de suma importancia para determinar la viabilidad del proceso de separación. En este sentido, los enlaces iónicos en la fase orgánica son muy fuertes, por lo tanto la extracción de Fe (III) con agua no es posible. Se ha investigado el uso de diversas soluciones, y se encontró que el ácido sulfúrico, bajo las condiciones que se están estudiando, es la mejor solución para concentrar el ion metálico de interés, por lo que se hicieron pruebas lavando a la fase orgánica utilizada (Cyphos IL 109 en queroseno y decanol al 50%) en la extracción de hierro, empleando  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , con una relación de fase orgánica / fase acuosa, 1:2.

Posteriormente se utilizó el compuesto orgánico descargado (al cual a partir de ahora se escribirá como Cyphos ILR 109, con la finalidad de diferenciarlo del nuevo) para saber si es factible su reutilización en la extracción de Fe(III). En estos experimentos se empleó como fase acuosa una solución de  $\text{FeSO}_4$  [10 ppm] en medio ácido sulfúrico (pH= 1.63) y en la fase orgánica se trabajó con Cyphos ILR 109 [ $0.1\text{-}1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ].



Los resultados obtenidos se observan en la Figura IV.15, en la cual se grafica la concentración del Cyphos ILR 109 en función del porcentaje de extracción de Fe (III), encontrando que el comportamiento es similar al obtenido empleando el Cyphos IL 109 nuevo (ver Figura IV.11), es decir, a medida que la concentración aumenta, el porcentaje de extracción es mayor, obteniéndose 68.3% de Fe(III) al utilizar la fase orgánica con el LI a su máxima concentración empleada,  $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

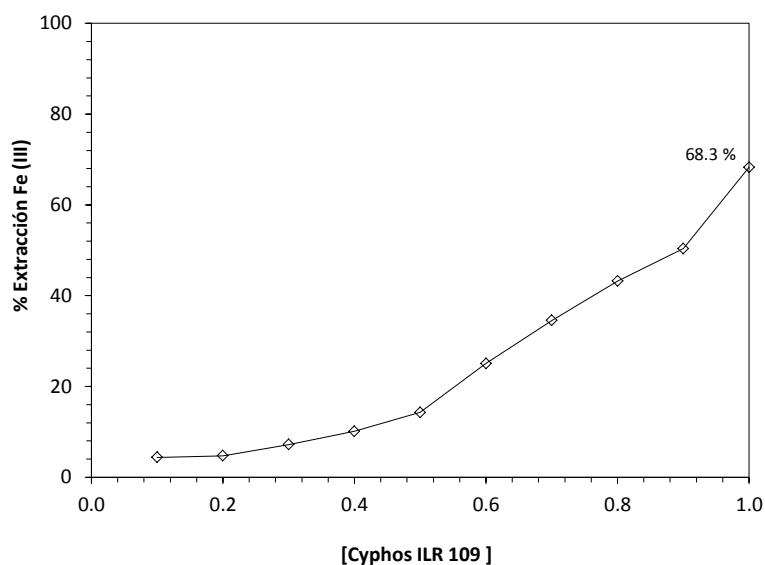


Figura IV.15. Extracción de Fe (III) con el Cyphos ILR 109 reutilizado. FO: [Cyphos ILR 109]=0.1-1.0  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  (en Queroseno/Decanol 50:50), FA: [Fe(III)]~10ppm, pH=1.63,  $t=30 \text{ min}$ ,  $V_{\text{org}}=V_{\text{ac}}$ ,  $T=25^\circ\text{C}$ .

Cabe mencionar, que el pH de equilibrio en el caso de la mezcla orgánica nueva, de acuerdo a los resultados presentados en apartados anteriores, se encontró que tuvo un valor de 1.8, mientras que para la mezcla orgánica lavada se tuvo un pH de equilibrio inferior igual a 1.63, sin embargo, como se puede apreciar en la Figura IV.15, la reutilización del extractante es viable.

Con el fin de poner en evidencia la interacción de los iones metálicos de Fe(III) y el anión ( $\text{NTf}_2$ ) del Cyphos IL 109 se utilizaron los espectros de (RMN), de la fase



orgánica de extracción obtenidas bajo diferentes condiciones, los cuales para su análisis fueron diluidos en cloroformo deuterado (CCID). Se sabe que la RMN se ha utilizado ampliamente para explicar la coordinación de un ligando a un ion metálico, ya que esta unión puede causar cambios significativos entre los desplazamientos químicos de  $^1\text{H}$  de los ligandos, en la reactividad y sus formas coordinadas (107).

En este sentido, la Figura IV.16 muestra la región característica del grupo NH del espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de los componentes puros de la fase orgánica fresca o nueva (líquido iónico Cyphos IL 109 diluido en 50% v/v queroseno/decanol, (LIF)), y la obtenida después de haber estado en contacto con la fase acuosa la cual contiene Fe(III) en medio  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (LIC). En la cual se confirma la diferencia existente entre el extractante (líquido iónico original) y el extractante cargado.

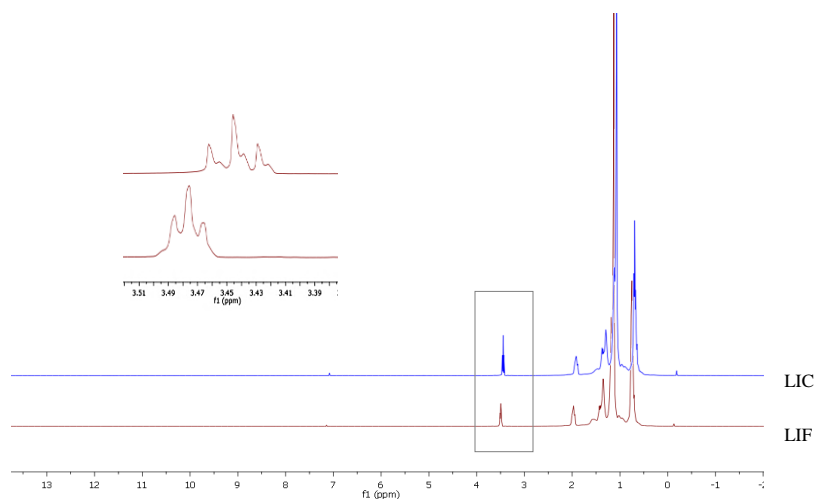


Figura IV.16. Región característica del grupo NH del espectro de RMN de  $^1\text{H}$ -RMN 300MHz. del anión  $\text{NTf}_2$  del líquido iónico Cyphos IL 109 nuevo y del líquido iónico conteniendo Fe(III), (LIC) en CCID.

En el espectro de RMN de  $^1\text{H}$ , se presenta una señal al centro de 3.50 ppm para el anión del LI original, cuando es comparada con el LIF se observa un desplazamiento químico a altas frecuencias ( $\delta$ ). Por otra parte, las señales se vuelven más amplias y la



frecuencia que separa a los tripletes disminuye. La ampliación de las señales se pueden atribuir a que se ha formado un compuesto organometálico como consecuencia de la interacción entre el anión del LI y el metal.

Por otra parte en la Figura IV.17, se muestra la región alifática de los espectros de RMN  $^1\text{H}$  del Cyphos LI 109-Fe(III) en CCID. En el cual se observa la existencia de un ligero desplazamiento químico debido a que las señales son afectadas por la coordinación del metal.

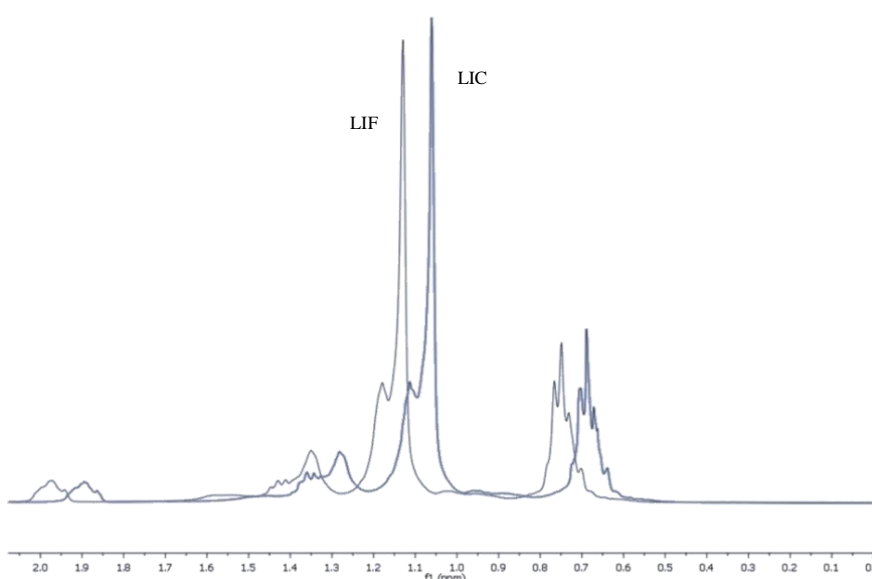


Figura IV.17. Región alifática del espectro de RMN de  $^1\text{H}$ -RMN 300 MHz del anión  $\text{NTf}_2^-$  del líquido iónico Cyphos IL 109 nuevo y del líquido iónico conteniendo Fe(III), (LIC) en CCID.

Para determinar la regeneración del sistema de extracción, se realizó el análisis de los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  al LIO y a la fase orgánica lavada (LIR), los cuales se muestran en la Figura IV.18, en la que se presenta una señal al centro de 3.50 ppm para el LIF y al compararla con el LIR se observa un ligero desplazamiento (señal al centro de 3.53). No obstante, no se presenta una significativa ampliación de las señales lo cual sugiere la regeneración del mismo, conllevando a su reutilización.

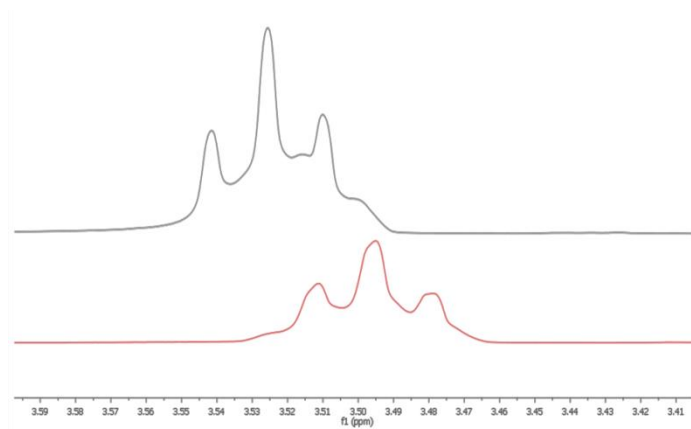
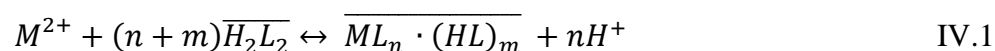


Figura IV.18. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$ -RMN 300MHz. de la fase orgánica fresca (LIF) y lavada y reutilizada (LIR) en  $\text{CCl}_4$ .

#### ***IV. 12. Estudio termodinámico de la extracción de Fe (III) y Zn(II) con Cyphos IL 109 en medio $\text{H}_2\text{SO}_4$ .***

La química en procesos de extracción líquido – líquido de iones metálicos implica los equilibrios de las especies presentes tanto en fase acuosa, como en fase orgánica. Una forma de conocer la estequiometría de la especies extraídas en fase orgánica puede efectuarse por el método de pendientes, el cual consiste en la representación del logaritmo del coeficiente de distribución ( $\log D$ ) en función del logaritmo ya sea de iones  $\text{H}^+$  o bien del logaritmo de la concentración de extractante (108). Los fundamentos de dicha metodología se presentan a continuación:

Por ejemplo, en el caso de la extracción de cinc empleando D2EHPA, como extractante disuelto en diluyentes alifáticos, el equilibrio viene dado por la ecuación (109):





Donde M puede ser cualquier metal como por ejemplo Fe (III) y Zn (II), HL es la molécula de extractante, p.e., D2EHPA; m es la valencia del metal y n es el coeficiente estequiométrico.

donde:

$$\overline{ZnL_n \cdot (HL)_m} = \sum_n \sum_m [ZnL_n(HL)_m] \quad \text{IV.2}$$

Las especies testadas representan las especies en fase orgánica. Las especies iónicas están presentes en la fase acuosa y las especies no cargadas están presentes en la fase orgánica.

La constante termodinámica que representa la reacción de extracción se puede expresar en función de la concentración y los coeficientes de actividad de la siguiente manera:

$$K_{ext}^o = \frac{[\overline{ZnL_n \cdot (HL)_m}] \cdot \gamma_{[\overline{ZnL_n \cdot (HL)_m}]} \cdot [H^+]^n \cdot \gamma_{[H^+]}^n}{[Zn^{2+}] \cdot \gamma_{[Zn^{2+}]} \cdot [HL]^{(n+m)} \cdot \gamma_{[HL]}^{(n+m)}} \quad \text{IV.3}$$

donde:

$\gamma_i$  = coeficiente de actividad molar de las especies.

La constante aparente de la extracción, se puede escribir de la siguiente manera:

$$K_{ext} = \frac{[\overline{ZnL_n(HL)}] \cdot (H^+)^n}{[Zn^{2+}] \cdot [HL]^{(n+m)}} \quad \text{IV.4}$$

Esta constante de extracción depende de las condiciones del medio.

Una manera de determinar la eficiencia del sistema de extracción es por medio del coeficiente de distribución del ion metálico, el cual se define como la relación de la



concentración del ion metálico en fase orgánica en todas sus formas, con respecto a la concentración del ion metálico en fase acuosa en todas sus formas:

$$D = \frac{[\bar{M}]_T}{[M]_T} \quad \text{IV.5}$$

Involucrando el coeficiente de distribución en la constante de extracción se llega a la siguiente expresión:

$$\log D - n \log [HL] = \log K_{ext} + 2 pH \quad \text{IV.6}$$

Donde D representa el coeficiente de distribución del metal y [HL] la concentración del extractante libre en fase orgánica.

La variación de  $\log D - n \log [HL]$  frente al pH genera líneas rectas donde el valor de la pendiente obtenida indicará el número de moles que participan en la reacción de extracción.

Considerando que la extracción de Fe (III) y Zn (II) por el Cyphos IL 109 se lleva a cabo por un mecanismo parecido al mostrado arriba, podría ser posible calcular una aproximación a la reacción de extracción haciendo uso de un análisis de pendientes. Este análisis se efectuó primero en medio amoniacal para el caso del Zn(II) y después en medio ácido, tanto para el Zn (II) como para el Fe (III).

En este sentido, en la Figura IV.19, se muestra la variación del logaritmo del coeficiente de distribución ( $\log D$ ) en función del pH de equilibrio para el Zn(II), en medio amoniacal, a dos diferentes concentraciones de extractante ( $0.1$  y  $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ).

Se puede observar que en la zona de  $6 < \text{pH} < 9$  los resultados se agrupan en una línea recta, cuya pendiente es cercana a la unidad. Se puede decir que existe un protón involucrado en el proceso de extracción de este ion metálico.

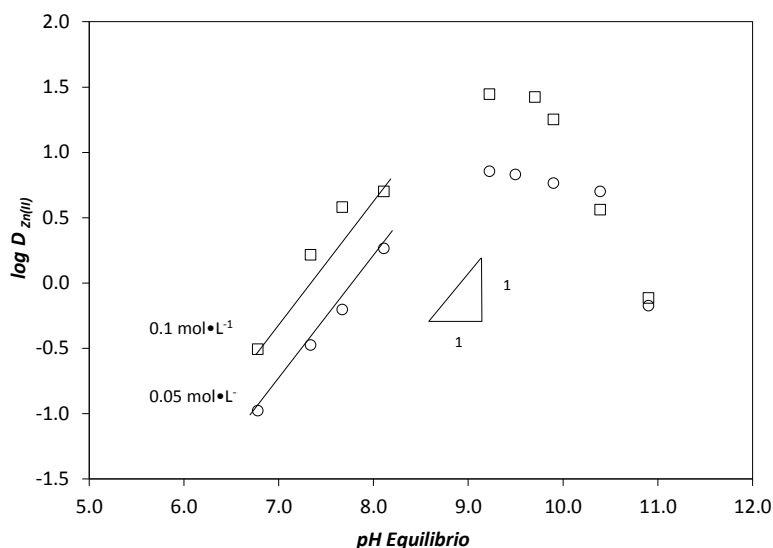


Figura IV.19. Variación del log de  $D_{Zn(II)}$  en función del pH [Cyphos IL 109]= 0.1 y  $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  (en Queroseno/Decanol 50:50), Fase acuosa:  $[Zn(II)]=10\text{ppm}$ ,  $[NH_3/NH_4]=0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\text{pH}=9.2$ ,  $V_{\text{org}}=V_{\text{ac}}$ .  $T=25^\circ\text{C}$ .

Para el caso de la variación del logaritmo del coeficiente de distribución con el logaritmo de la concentración de Cyphos IL 109 a pH constante (9.2), el estudio de pendientes se muestra en la Figura IV.20.

Se puede observar que los puntos experimentales pueden ser ajustados a una recta de pendiente cercana a la unidad, lo que implicaría que una molécula de extractante reacciona con un ion metálico durante la reacción de extracción.

Este estudio también se efectuó en medio ácido. Los resultados de la variación de log  $D$  vs equilibrio de pH, se muestran en la Figura IV.21 (a) observándose una pendiente cercana a cero, lo que representaría que no existe intercambio de protones en el proceso de extracción en estas condiciones



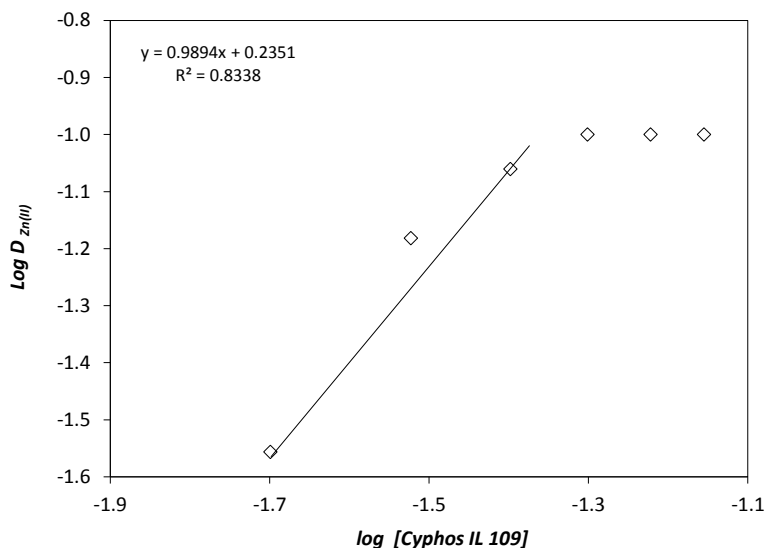


Figura IV.20. Variación del log de  $D_{Zn(II)}$  en función del  $\log[Cyphos\ IL\ 109]$  (en Queroseno/Decanol 50:50), Fase acuosa:  $[Zn(II)]=10ppm$ ,  $[NH_3/NH_4] =0.01\ mol\cdot L^{-1}$ ,  $pH=9.2$ ,  $V_{org}=V_{ac}$ .  $T=25^\circ C$ .

En la Figura IV.21 (b) se muestra la representación gráfica de  $\log D$  en función de  $\log [Cyphos\ IL\ 109]$ , obteniendo una pendiente = 1.21 en un intervalo de concentración del extractante de 0.01 a 0.1  $mol\cdot L^{-1}$ , lo que indica que 1 mol del agente de extracción reacciona con 1 mol de ión metálico.

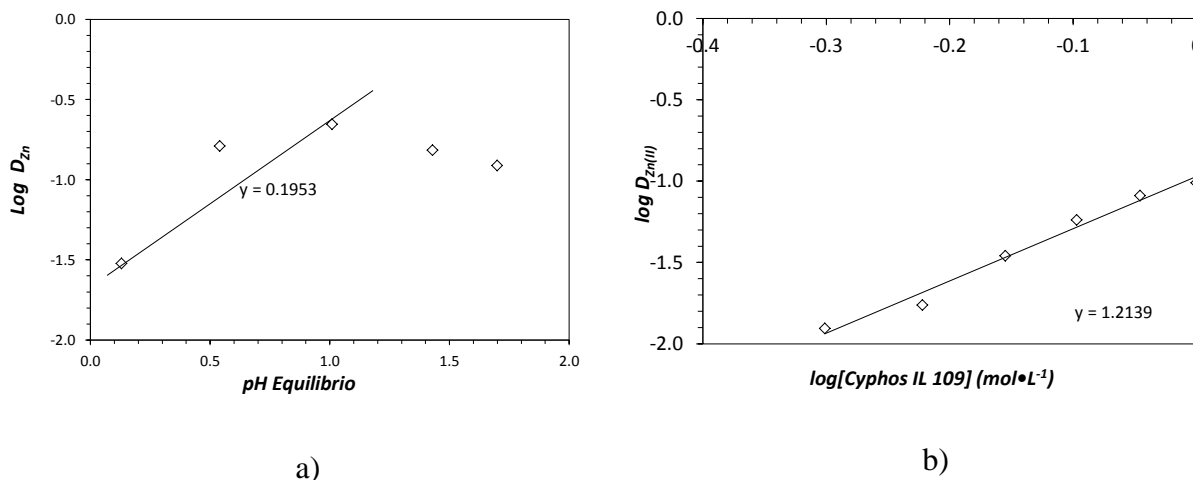
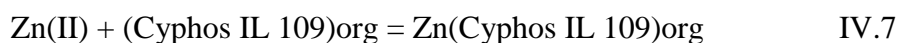


Figura IV.21. Efecto del (a) pH y (b) la concentración inicial de Cyphos IL 109 en la extracción de cinc.

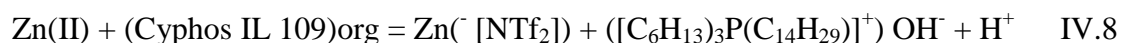


A partir de los resultados obtenidos se puede decir que se tiene una relación metal:ligando igual a 1:1, del complejo extraído en fase orgánica, tanto en medio ácido como en medio amoniacal. Esto se puede justificar si se considera la estructura del anión del Cyphos IL 109 (bis trifluorometilsulfonil imida,  $[\text{NTf}_2]$ ), en donde se tienen 4 átomos de oxígeno que son donadores de pares de electrones, por lo que la formación de un quelato es factible. Por otro lado, en medio ácido la pendiente obtenida en función del pH es prácticamente cero, lo cual se justifica ya que el Cyphos IL 109, no tiene protones en su estructura. En medio amoniacal (medio básico), la pendiente obtenida del estudio de  $\log D$  en función del pH es cercana a la unidad, lo que implica un intercambio de un protón. Esto se justifica si se toma en cuenta que en estas condiciones se tienen una mayor extracción del Zn(II), lo que implica que el anión del Cyphos IL 109 reacciona en mayor cantidad, de manera que el catión del Cyphos IL 109 (trihexil(tetradecil)fosfonio,  $([\text{C}_6\text{H}_{13})_3\text{P}(\text{C}_{14}\text{H}_{29})])$ ) tiene que ser neutralizado, lo que provoca la hidrólisis del  $\text{H}_2\text{O}$ , reaccionando con los  $\text{OH}^-$  y generando iones  $\text{H}^+$ .

En medio ácido la reacción de extracción se puede expresar como:



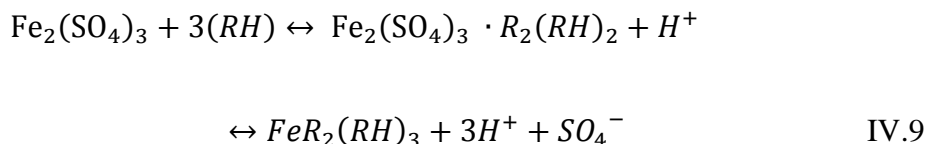
En tanto que en medio amoniacal la reacción propuesta es:



Se hizo este mismo tratamiento para el hierro asumiendo que la extracción es significativa y también que hay un exceso de LI en las soluciones orgánicas. En la Figura IV.22 se muestran las gráficas de  $\log (D)$  para la extracción de hierro con Cyphos IL 109, con el cambio de pH de equilibrio (Figura IV.22 (a)) y la concentración inicial de agente de extracción (Figura IV.22 (b)), respectivamente. De acuerdo con estas cifras, un átomo de hidrógeno y tres moléculas de Cyphos IL 109 podrían participar en la extracción de hierro.



Por lo tanto, el proceso de extracción para el hierro quedaría representado por la ecuación IV.9:



Produciendo  $SO_4$  y asumiendo que el Cyphos 109 (RH) es un monómero, la ecuación anterior es una estimación aproximada del equilibrio líquido-líquido de los sulfatos de hierro con Cyphos IL 109 y debe ser utilizada sólo como una base indicativa del mecanismo de extracción.

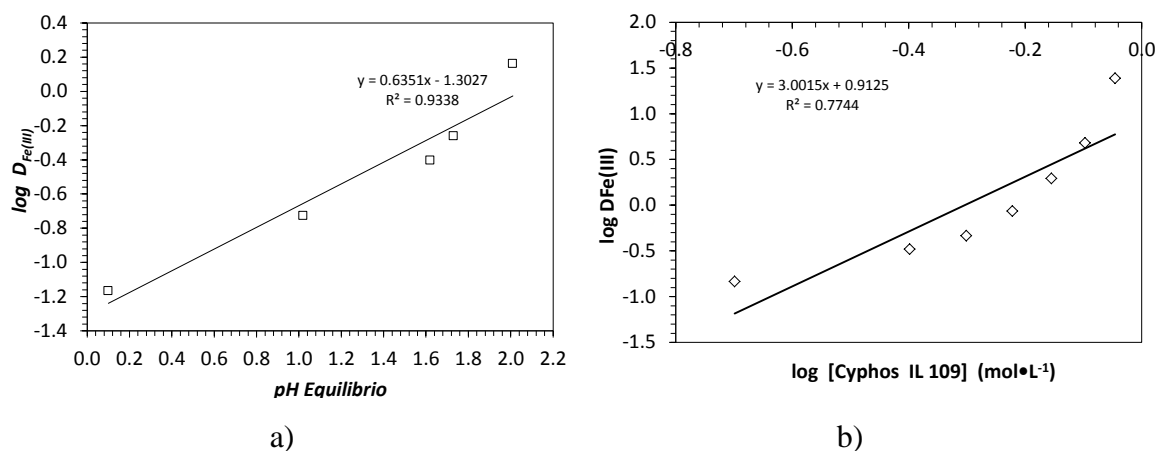


Figura IV.22. Efecto del (a) pH y (b) la concentración inicial de Cyphos IL 109 en la extracción de hierro.

Sin embargo, a medida que la concentración del extractante aumenta, es evidente la formación de otra línea recta, originando la presencia de dos pendientes. Lo cual podría indicar la presencia de dos mecanismos distintos de extracción, por un lado, se observa una pendiente de 1.24 la cual se obtiene a concentraciones bajas [2, 4, 5 mol·L<sup>-1</sup>] del extractante (Figura IV.23 (a)), sugiriendo un mecanismo de intercambio iónico, por otra parte, al aumentar la concentración, [6, 7, 8 y 9 mol·L<sup>-1</sup>], la pendiente cambia rápidamente, teniendo este un valor cercano a 8, (Figura IV.23 (b)), haciéndose evidente



la presencia de un mecanismo distinto de extracción, ya que al existir líquido iónico en exceso, los iones de este, se dispersan rodeando al ion metálico, y más moléculas de extractante son capaces de rodearlo, y más solvatado se encuentra el ion, originando una reacción por solvatación a concentraciones altas del extractante.

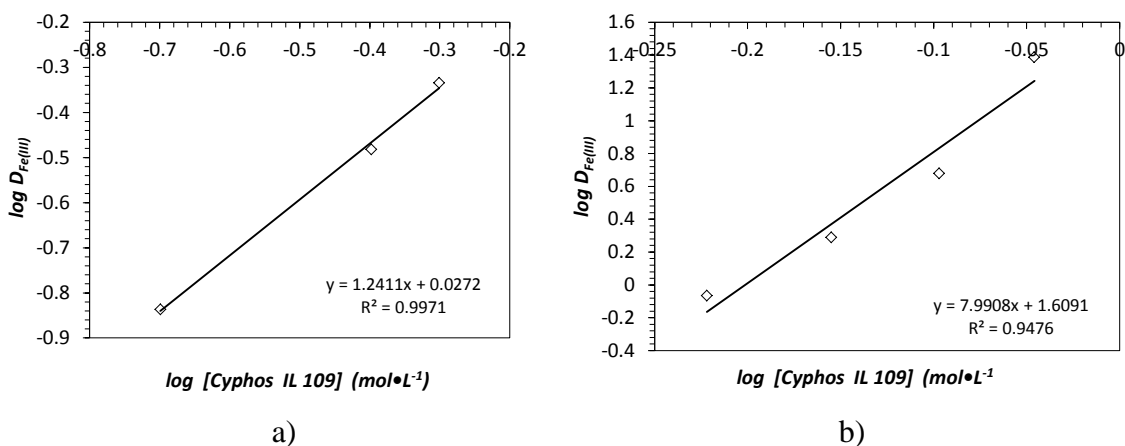


Figura IV.23. Efecto de la concentración inicial de Cyphos IL 109 (a) [2, 4, 5  $mol \cdot L^{-1}$ ] y (b) [6, 7, 8 y 9  $mol \cdot L^{-1}$ ] en la extracción de hierro.

El análisis mostrado anteriormente permite obtener de manera sencilla la posible estequiometría de las especies formadas en fase orgánica. Sin embargo esta metodología no representa una prueba física de la formación de dichas especies. Y la ecuación anteriormente propuesta (IV.9), no sería la correcta.

## *CONCLUSIONES*

---

En este trabajo se evaluó la extracción de Zinc (II) a partir de sulfatos, mediante extracción líquido – líquido, empleando líquidos iónicos como extractantes, con la finalidad de facilitar su separación en sustancias donde esté presente el Fe(III), encontrando que de los cinco líquidos iónicos evaluados (Cyphos IL 101, Cyphos IL 109, B1HP, B1OP y 1-MI), en medio  $\text{NH}_3/\text{NH}_4$ , con el 1-MI, no fue posible obtener una curva característica de extracción; con los LI's derivados de fosfonio (Cyphos IL 101 y Cyphos IL 109), fue posible extraer 68% de Zn (II) a un pH de 3.6 y 98%, a un pH de 9.2, respectivamente y al usar los líquidos iónicos B1HP y B1OP, se pudo obtener en un pH cercano a 7, 5.84% para cuando se emplea B1HP, y el 77% para cuando se usa B1OP, encontrando que a pesar de su elevado porcentaje de extracción, no es recomendable su empleo por presentar una gran solubilidad en agua, por lo que el líquido iónico comercial más adecuado para extraer los iones metálicos de estudio fue el Cyphos IL 109.

Al evaluar el medio de trabajo (pH de equilibrio) se obtuvo baja extracción de Zn (II) ( $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  de LI diluido en decanol/queroseno en una relación 10:90) en los medios ácidos estudiados ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  y HCl), alcanzando tan sólo 5.8% de extracción a pH 2.4 cuando se utilizó  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , y 7.0% con HCl a pH 0.5. Al trabajar en un medio amoniacal,  $\text{NH}_3/\text{NH}_4$ , se observó lo contrario, ya que fue posible extraer 98% de Zn (II) a pH de 9.2. Por otro lado, en ambos medios se observó la aparición de una tercera fase, la cual se atribuyó a que el líquido iónico estudiado no es soluble en queroseno y por ello se tuvo que variar la relación decanol:queroseno, encontrando que las condiciones más adecuadas para la extracción de Zn(II) se presentaron al usar una proporción de 50:50 a pH = 9.2 y una concentración de  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  de Cyphos IL 109. No obstante, estos resultados dieron pauta para estudiar el uso de 2 modificadores (tolueno y TBP) más,



para poder ser empleados en lugar del queroseno. Obteniendo que al utilizar TBP a un pH=10.4, se obtuvo 97.7% de extracción de Zn (II) y con tolueno a pH=8.4, 98%. A pesar de haber obtenido mejores resultados con el tolueno, se decidió seguir trabajando con queroseno debido a que los porcentajes de extracción son similares y por facilidad de adquisición.

En lo referente a los estudios efectuados para determinar el tiempo de contacto necesario para asegurar la transferencia del ion metálico a la fase orgánica, se encontró que a los cinco minutos se obtuvo un porcentaje de extracción del 92%, y después de haber transcurrido 30 minutos se alcanzó el equilibrio manteniéndose constante el 98 % de extracción, estableciendo ese tiempo como el de trabajo para todos los experimentos.

También se observó que el porcentaje de extracción aumenta conforme se incrementa la concentración del Cyphos IL 109 para todos los casos.

Se encontró que fue posible reutilizar la fase orgánica cargada después de lavarlo con  $\text{H}_2\text{SO}_4=2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  en proporción O/A = 1:2, observando que la desextracción no es completa, extrayendo tan solo 88.72% a pH 9.2.

Con respecto a las pruebas de extracción efectuadas con el Fe(III) ([Cyphos IL 109] =  $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , en Queroseno/Decanol 50:50) se observó que en medio ácido ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) se obtuvo 69.66% a pH = 1.98, porcentaje que se mejoró a 96.7% al incrementarse la concentración del LI a  $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , en un tiempo de contacto entre fases de 20 min.

Al igual que para el Zn fue posible reutilizar la fase orgánica cargada con Fe (III) después de haberla lavado con ácido sulfúrico ( $2 \text{ g}\cdot\text{L}$ ), sin embargo, existió una disminución del porcentaje de extracción (68.3% de Fe(III)) al reutilizar la fase orgánica a su máxima concentración,  $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Los resultados de las pruebas de separación selectiva de los dos iones metálicos empleando como fase acuosa  $[\text{Fe(III)}]=20 \text{ ppm}$  y  $[\text{Zn(II)}]=15 \text{ ppm}$ , en medio ácido,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $0.1-0.001 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ), presentes en la misma solución, y como fase orgánica el



líquido iónico a una concentración de  $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  (en decanol/queroseno a 50% en volumen), mostraron que a  $\text{pH} = 1.43$  el porcentaje de extracción de  $\text{Fe(III)}$  fue de 87%, mientras que para el  $\text{Zn(II)}$  fue de 10.85%, obteniendo un factor de separación entre estos dos iones metálicos de 58, siendo esto un indicativo de que la separación selectiva se puede hacer en un solo paso.

En lo que respecta a los resultados obtenidos al efectuar el estudio termodinámico de la extracción de  $\text{Zn(II)}$  y  $\text{Fe(III)}$ , se obtuvo que el mecanismo de extracción de ambos iones se podría llevar a cabo por un proceso de intercambio iónico, lo que cambia con el  $\text{Fe(III)}$  a concentraciones altas, proponiendo una reacción de solvatación, sin embargo, el modelo de extracción propuesto, permitió observar la complejidad del sistema ocasionada por los cambios estructurales que presenta el anión del líquido iónico.

De manera general y de acuerdo a los resultados obtenidos se pudo separar selectivamente  $\text{Fe(III)}$  y  $\text{Zn(II)}$  presentes en una misma solución, con lo cual se propone una alternativa menos contaminante, enfocada a la problemática que se tiene al encontrar a estos iones metálicos en efluentes industriales, concluyendo que el empleo de líquidos iónicos puede ser competitivo, por lo que en un futuro se podrían aplicar a sistemas que contengan diferentes especies metálicas.

## BIBLIOGRAFÍA

---

1. *A review of recovery of metals from industrial waste.* **U.U., Jadhav y H., Hocheng.** 2, Taiwan., 2012, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, Vol. 54, págs. 159-167.
2. *Extractive removal of Zinc(II) from chloride liquors with phosphonium ionic liquids/toluene mixtures as novel extractants.* **Regel-Rosocka, M.** 66, Polonia., 2009, Separation and Purification Technology, págs. 19-24.
3. *A review on methods of regeneration of spent pickling solutions from steel processing.* **Regel-Rosocka, M.** 177, Polonia., 2010, Journal of Hazardous Materials, págs. 57–69.
4. *Use of sodium decanoate for selective precipitation of metals contained in industrial wastewater.* **Mauchauffeé, S. y Meux, E.** 69, Francia., 2007, Chemosphere, págs. 763–768.
5. *Ion-exchange equilibria of Cu(II) and Zn(II) from aqueous solutions with Chelex 100 and Amberlite IRC 748 resins.* **Lin, N.C y Juang, R.S.** 112, Taiwan., 2005, Chemical Engineering Journal, págs. 211–218.
6. *Bioleaching of complex zinc sulphides using mesophilic and thermophilic bacteria: comparative importance of pH and iron.* **Deveci, H. y Akacil, H.** Turquia., 2004, Hydrometallurgy, Vol. 73, págs. 293–303.
7. *Synergistic effect of MEHPA on co-extraction of zinc and cadmium with DEHPA.* **Alamdari, E.K., Moradkhanib, D. y Darvishi, D.** 17, Iran., 2004, Minerals Engineering, págs. 89–92.





8. *Liquid–liquid extraction of transition metal ions with an alkylhistidine extractant.* **Morizono, H., Oshima, T. y Baba, Y.** 80, Japon 2011, Separation and Purification Technology, págs. 390–395.
9. *Estracción de Fe(II) y Ni(II) con membranas líquidas.* **Hernández, L.E., Carrillo, F. y Patiño, F.** 1, México., 2001, Revista de la sociedad química de México, Vol. 45, págs. 29-32.
10. *On the Chemical Stabilities of Ionic Liquids.* **Sowmiah., S. y Srinivasadesikan., V.** 14, Taiwan., 2009,, Molecules, págs. 3780-3813.
11. *Ionic liquids as a new solvents for extraction and analysis.* **Pletnev, I.V., Formanovskii, A.A. y Smirnova, S.V.** 7, Moscu., 2003, Journal of Analytical Chemistry, Vol. 58, pág. 633.
12. *Ionic Liquids: Innovative Fluids for Chemical Processing.* **Brennecke, J.F y Maginn, E.J.** 11, 2001, AIChE Journal, Vol. 47, págs. 2384-2389.
13. *Removal of Metal Ions from Aqueous Solutions by Extraction with Ionic Liquids.* **De los Rios, A.P.** España., 2008, J. Chem. Eng, págs. A-D.
14. **Akash, Deep y Carvalho, J.** "Review on the Recent Developments in the Solvent Extraction of Zinc". Portugal., Taylor & Francis Group, 2008. págs. 375–404. Vol. 26. 0736-6299.
15. *Effects of certain impurities on zinc electrowinning in high-purity synthetic solutions.* **Ault, A. R. y Frazer, E. J.** Australia., 1988, Journal of applied electrochemistry, Vol. 18, págs. 583-589.
16. *Solvent extraction applied to the recovery of heavy metals from galvanic sludge.* **Silva, J.E. y Paiva, A.P.** Portugal., 2004, Journal of Hazardous Materials, Vol. B120, págs. 113–118.
17. *Iron recovery from sulphate leach liquors in zinc hydrometallurgy.* **M.R.C., Ismael y J.M.R., Carvalho.** 16, Portugal., 2003, Minerals Engineering, págs. 31–39.



18. *Hydrometallurgical process for zinc recovery from electric arc furnace dust (EAFD). Part II: Downstream processing and zinc recovery by electrowinning.* **Tsakiridis, P.E., Oustadakis, P. y Katsiapi, A.** 179, Atenas., 2010, Journal of Hazardous Materials, págs. 8–14.
19. *Solvent extraction applied to the recovery of heavy metals from galvanic sludge.* **Silva, J.E., Paiva, A.P. y Soares, D.** B120, Portugal., 2005, Journal of Hazardous Materials, págs. 113–118.
20. *Hot-dip Galvanizing.* **Maass, P y Peissker, P.** Polonia., 1998, Agencia Wydawnicza Placet.
21. *Selective extraction of zinc(II) over iron(II) from spent hydrochloric acid pickling effluents by liquid–liquid extraction.* **M, Borges, Ferreira D, Sonia y S., Magalhaes.** 150, Brasil., Elsevier B.V., 2007, Journal of Hazardous Materials, págs. 669-678.
22. *Iron disposal options at Canadian electrolytic zinc. In: Dutrizac.* **Rosato, L.I., Agnew, M.J. y , .** Canada., 1996, Iron Control and Disposal, págs. 77-89.
23. *Extracción selectiva de zinc de baños residuales de procesos de decapado de la industria de la galvanotecnia.* **Belausteg, Y, Marquínez, R y Murillo, R.** Madrid Separata, 2003, Revista de Ciencia, Tecnología y Medio Ambiente, Vol. 1. 1696-8085.
24. *Development of a process for the separation of zinc and copper from sulfuric liquor obtained from the leaching of an industrial residue by solvent extraction.* **Gouvea, L.R. y Morais, C.A.** 23, Brasil., 2012, Minerals Engineering, págs. 492–497.
25. *Extraction of acid and iron values from sulphate waste pickle liquor of a steel industry by solvent extraction route.* **Agrawal, A., Kumari, S. y Ray, B.C.** 88, India., 2007, Hydrometallurgy, págs. 58–66.
26. *Extraction of zinc(II), iron(II) and iron(III) from chloride media with dibutylbutylphosphonate.* **Grzeszczyk, A. y Regel-Rosocka, M.** 86, Polonia., 2007, Hydrometallurgy, págs. 72–79.



27. *Solvent extraction separation of Zn(II), Fe(II), Fe(III) and Cd(II) using tributylphosphate and Cyanex 921 in kerosene from chloride medium.* **El Dessouky, S.E., El-Nadi, Y.A. y Ahmed, I.M.** 47, Egipto., 2008, Chemical Engineering and Processing, págs. 177–183.
28. *Iron(II) Transfer to the Organic Phase During Zinc(II) Extraction from Spent Pickling Solutions with Tributyl Phosphate.* **Regel-Rosocka, M. y Szymanowski, J.** 23, Polonia., 2005, Solvent Extraction and Ion Exchange, págs. 411–424.
29. *Recovery of zinc from arduous wastes using solvent extraction technique Part I. Preliminary laboratory studies.* **Gotfryd, L., Chmielarz, A. y Szolomicki, Z.** 47, Polonia., 2011, Physicochem. Probl. Miner. Process, págs. 149-158.
30. *Cobalt and zinc recovery from copper sulphate solution by solvent extraction.* **Kongolo, K., Mwema, M.D. y Banza, A.N.** 16, Congo., 2003, Minerals Engineering, págs. 1371–137.
31. *Recovery of zinc sulphate from industrial effluents by liquid-liquid extraction using D2EHPA (di-2-ethylhexyl phosphoric acid).* **Dayrell Pereira, Daniel, Ferreira Rocha, Sonia Denise y Borges Mansur, Marcelo.** Brasil., 2007, ScienceDirect, págs. 89-96.
32. *Separation of iron(III), copper(II) and zinc(II) from a mixed sulphate/chloride solution using TBP, LIX 84I and Cyanex 923.* **Sarangi, K., Parhi, P.K. y Palai, A.K.** 55, India., 44–49 de 2007, Separation and Purification Technology.
33. *Solvent extraction for metal and water recoveries from industrial wastes and effluents.* **Borges Mansur, M.** 64, España., 2011, REM, págs. 051-055.
34. **Ritcey, G.M. y A.W., Ashbrook.** *Solvent Extraction. Parte II* . Amsterdam., Elsevier, 1979. págs. 316-420.
35. *An introduction to some aspects of solvent extraction chemistry in hydrometallurgy.* **Hudson, M.J.** 9, Amsterdam., 1982, Hydrometallurgy, págs. 149-168.



36. *Extraction of zinc from sulfate solutions with bis(2-ethylhexyl)phosphoric acid in the presence of tri-n-octylphosphine oxide.* **Ruey Shin, J. y Yaw Tsong, C.** 11, Taiwan, 1991, nd. Eng. Chem. Res., , Vol. 30, págs. 2444–2449.
37. *Aplicaciones de los líquidos iónicos en la industria química.* **García Bernal, E., de los Ríos, A.P. y Hernández Fernández, F.J.** España., 2009, Investigación ETSII, págs. 66-68.
38. *Procesos de separación de las tierras raras.* **Alguacil, F.J. y Rodriguez, F.** 3, Madrid, 1997, Rev. Metal., Vol. 33, págs. 187-196.
39. *Metal complexes with organothiophosphorus Ligands and extraction phenomena.* **Cote, G. y Bauer., D.** Paris, France., 1998, Complexes with Organothiophosphorous Ligands, Vol. 10, págs. 121-140.
40. *Thermodynamic of solvent extraction.* **Choppin, G. R. y Morgenstern, & A.** 6, USA., 2000, Solvent Extraction and Ion Exchange, Vol. 18, págs. 1029-1049.
41. *On the Chemical Stabilities of Ionic Liquids.* **Sowmiah, S., Srinivasadesikan, V. y Tseng, M.C.** 14, Taiwan., 2009, Molecules, págs. 3780-3813.
42. *Physical Properties of Ionic Liquids: Database and Evaluation.* **Zhang, S, y otros, y otros.** 4, China., 2006, J. Phys. Chem., Vol. 35, págs. 1475-1517.
43. *The Second Evolution of Ionic Liquids: From Solvents and Separations to Advanced from the Ionic Liquid Cookbook.* **Smiglk, M., Meetlen, A. y Rogers, R.D.** 40, Alabama., 2007, Acc. Chem. Res, págs. 1182–1192.
44. *Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis.* **Welton, T.** 99, Londres., 1999, Chem. Rev, pág. 2071.
45. *Ionic Liquids.* **Holbrey, J.D. y Seddon, K.R.** U.K., 1999, Clean Products and Processes, Vol. 1, págs. 223–236.



46. *Influence of chloride, water and organic solvent on the physical properties of liquids.* **Seddon Star, K. y Torres, A.J.** 72, 2000, Pure and applied chemistry, págs. 2275-2287.
47. *Ionic Liquids as Extraction Media for Metal Ion.* **Hirayama, N.** 3, 2011, Journal of Ion Exchange, Vol. 22, págs. 73-80.
48. *Separation of zinc ions from an acidic mine drainage using a stirred transfer cell-type emulsion liquid membrana contractor.* **Valenzuela, F., Cabrera, J. y Basualto, C.** 42, 2007, Separation Science and Tecnology, págs. 363-377.
49. *Coordination chemistry of the bis(trifluoromethylsulfonyl)imide anion. molecular interactions in room temperature ionic liquids.* **Williams, D., Stoll, M.E. y Scott, B.L.** Reino Unido., 2005, Chem. Commun, págs. 1438–1440.
50. *Synthesis, properties, and reactions of bis((trifluoromethyl)sulfonyl) imide, (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH.* **Foropoulos Jr, J. y DesMarteau, D.D.** Carolina del Sur., 1984, Inorg. Chem., Vol. 23, págs. 3720–3723.
51. *Structure of Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide in Inert and Protophilic Media.* **Chipanina, N.N., Sterkhova, I.V. y Aksamentova, T.N.** 12, Rusia., 2008, Journal of General Chemistry, Vol. 78, págs. 2363–2373.
52. *A review of recovery of metals from industrial waste.* **Sadhav, U.U. y Hocheng, H.** Taiwan., 2012, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, Vol. 54, págs. 159-167.
53. *Solvent extraction in hydrometallurgy: the role of organophosphorus extractants.* **S. Flett, D.** UK., 2005, Journal of Organometallic Chemistry, Vol. 690, págs. 2426–2438.
54. *Recovery of zinc(II) from acidic sulfate solutions. Simulation of counter-current extraction-stripping process.* **Gotfryd, L. y Szymanowsky, L.** 38, 2004, Physicochemical Problems of Mineral Processing, págs. 113-120 .



55. *Selective extraction of zinc from sulfate leach solution of zinc ore.* **Wen qing, Q., Zhuo, L. y Wei zhong, L.** 6, China., 2003, Trans. Nonferrous Met. Soc., Vol. 13, págs. 1435-1439.

56. *Separation of Zn(II) and Mn(II) from sulphate solutions using sodium salts of D2EHPA, PC88A and Cyanex 272.* **Nathsarma, K.C. y Devi, Niharbala.** 84, India., Elsevier B.V., 2006, Hydrometallurgy, págs. 149-154.

57. *Processing of rayon waste effluent for the recovery of zinc and separation of calcium using thiophosphinic extractant.* **Jha, M.K., Kumar, V. y Bagchi, D.** 145, India., 2007, Journal of Hazardous Materials, págs. 221–226.

58. *Liquid–liquid extraction of sulphuric acid from zinc bleed stream.* **Agrawal, A., Kumari, S. y Sahu, K.K.** 92, India., 2008, Hydrometallurgy, págs. 42–47.

59. *Development of analytical method for extraction and separation of Zn (II) using Cyanex 272.* **Nikam, G.H. y Mohite, B.S.** 2, India., 2012, International Journal of Analytical and Bioanalytical Chemistry, págs. 116-121.

60. *Extraction and separation of Mn(II) and Zn(II) from sulphate solutions by sodium salt of Cyanex 272.* **Devi, N.V., Nathsarma, K.C. y Chakravortty, V.** 45, India., 1997, Hydrometallurgy, págs. 169-179.

61. *Analysis of a hydrometallurgical route to recover base metals from spent rechargeable batteries by liquid–liquid extraction with Cyanex 272.* **Pereira Mantuano, D., Dorella, G. y Alves Elias, R.C.** Brasil., 2006, Journal of Power Sources, Vol. 159, págs. 1510–1518.

62. *Recovery of zinc sulphate from industrial effluents by liquid-liquid extraction using D2EHPA (di-2-ethylhexyl phosphoric acid)".* **Pereira, D.D., Ferreira Rocha, S.D. y Borges Mansu, M.** 53, Brasil., 2007, Separation and Purification Technology, págs. 89–96.

63. *Extraction Separation of Cd(II) and Zn(II) with Cyanex301 and Aqueous Nitrogen-Donor Ligand TPEN.* **Takeshita, Kenji, Watanabe, Kunio y Nakano, Yoshio.** 2,



Japan., Marcel Dekker, Inc, 2004, Solvent Extraction and Ion Exchange, Vol. 22, págs. 203–218.

64. **Valcarcel Cases, M y Gómez Hens, A.** *Tecnicas Analíticas de Separacion.* Barcelona., Editorial Reverte, 1988. 84-291-7984-4.

65. *Synergistic effect of MEHPA on co-extraction of zinc and cadmium with DEHPA.* **Alamdari, E.K., Moradkhani, D. y Darvishi, D.** 17, Iran., 2004, Minerals Engineering, págs. 89–92.

66. *Separation of iron(III), copper(II) and zinc(II) from a mixed sulphate/chloride solution using TBP, LIX 84I and Cyanex 923.* **Sarangi, K., Parhi, P.K. y Padhan, E.** 55, Corea del Sur., 2007, Separation and Purification Technology, págs. 44–49.

67. *A Laboratory and Pilot Plant Program for The Development of a Solvent Extraction Process.* **W. Seward, Geoff y Maes, Charles J.** Acorga techical Service Center, págs. 197-207.

68. *Liquid-liquid extraction and recovery of some industrially.* **Deep, A.** Indian., 2004, Ph.D. Thesis.

69. *Extraction and separation of some 3d transition metal ions using Cyanex 923.* **Gupta, Bina, Deep, Akash y Malik, Poonma.** 1, India., Marcel Dekker, 2002, Solvent extraction and ion exchange, Vol. 20, págs. 81–96.

70. *Comparative study of iron(III) separation from zinc sulphate-sulphuric acid solutions using the organophosphorus extractants, OPAP and D2EHPA. Part I: Extraction.* **Principe, F. y Demopoulos, G.P.** Canada., 2004, Hydrometallurgy, Vol. 79, págs. 93–102.

71. *Liquid/liquid extraction of metal ions in room temperature ionic liquids.* **Vissera, A.E., Swatloskia, R.P. y Griffin, S.T.** 36, 2001, Separation Science and Technology, págs. 785–804.

72. *Application of ionic liquids in hydrometallurgy of nonferrous metals.* **Guo-cai, T., Jian, L. y Yi-xin, H.** 20, China., 2010, Trans. Nonferrous Met. Soc, pág. 513–520.



73. *Ionic Liquids-An Overview*. **Forsyth, S.A., Pringle, J.A. y MacFarlane, D.A.** 57, Australia., 2004, Aust. J. Chem, págs. 113-119.

74. *Ionic Liquids as novel solvent for Lanthanide Extraction*. **Kazunori, Nakashima, Fukiko, Kubota y Tatsuo, Maruyama.** Japan., The Jaoan Society for Analytical Chemistry, 2003, Analytical Sciences, Vol. 19, págs. 1097-1098.

75. *Extraction of lanthanide ions from aqueous solution by bis(2-ethylhexyl)phosphoric acid with room-temperature ionic liquids*. **Jun Yoon, S, Goo Lee, J. y Tajima, H.** 16, Japón., 2010, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, págs. 350–354.

76. *Room temperature ionic liquid as a novel medium for liquid/liquid extraction of metal ions*. **Wei, G.T., Yang, Z. y Chen, C.J.** 488, Taiwan., 2003, Analytica Chimica Acta, págs. 183–192.

77. *Room-Temperature Ionic Liquids in Liquid–Liquid Extraction: Effects of Solubility in Aqueous Solutions on Surface Properties*. **Toh, S. L. I., McFarlane, J. y Tsouris, C.** 24, USA., 2006, Solvent Extraction and Ion Exchange, págs. 33–56.

78. *On the use of imidazolium and ammonium-based ionic liquids as green solvents for the selective recovery of Zn(II), Cd(II), Cu(II) and Fe(III) from hydrochloride aqueous solutions*. **Ríos, A.P., Hernández, F.J. y Alguacil, F.J.** 97, España., 2012, Separation and Purification Technology, págs. 150–157.

79. **Technologies, Ionic Liquids.** *Ionic Liquids Today will be released 4 times a year*. Alemania., 2006. págs. 1-32.

80. *Ionic Liquids in Separation of Metal Ions from Aqueous Solutions*. **Regel-Rosocka, M y Wisniewski, M.** Poland., 2002, Institute of Chemical Engineering and Technology, págs. 375-398.

81. *Removal of Zn(II) from Chloride Acidic Solutions with Hydrophobic Quaternary Salts*. **Nowak, L., Regel-Rosocka, M. y Marszałkowska.** 3, Polonia., 2010, Pol. J. Chem. Technol, Vol. 12, págs. 24-28.





82. *Phosphonium-Based Ionic Liquids: An Overview*. **Fraser, K.J. y MacFarlane, D. R.** 62, Australia., 2009, Aust. J. Chem, págs. 309–321.
83. *Líquidos Iónicos: Fascinantes compuestos para la química del siglo XXI*. **Marcilla, R. y Mecerrelles, D.** 2, España., 2005, Anales de la real sociedad española de química, págs. 22-27.
84. *Atomic absorption spectrophotometric analysis of the metal content of waste water samples*. **Sterritta, R. M. y Lestera, J. N.** 9, Londres., 1980, Environmental Technology Letters, Vol. 1, págs. 402-417.
85. *Method of test for water in insulating liquids (Karl Fischer Method)*. American National Standar Institute. New York., 1988. D 1533-88.
86. **ASTM**. Metals Handbook Materials Characterization. 9. s.l., Metlas Park, Vol. 10.
87. *Ionic Liquids-New "Solutions" for Transition Metal Catalysis*. **Wasserscheid, P. y Keim, W.** 39, Alemania., 2000, Angew. Chem. Int. Ed., págs. 3772-3789.
88. **Industries., Cytec**. *Cyphos IL 101 ionic liquid*. 2005. págs. 1-10.
89. —. *Cyphos IL 109 ionic liquid*. 2000.
90. *The Influence of Alkyl Chain Length and Steric Effect on Extraction of Zinc(II)*. **Lenarcik, B. y Kierzkowska, A.** 24, Polonia., 2006, Solvent Extraction and Ion Exchange, págs. 433–445.
91. *Síntesis y caracterización del bromuro 1-hexilpiridinio: Líquido iónico con posibilidades de utilizarlo en la extracción de metales de transición*. **Daniel, L., Hernández, L.E. y Herrera, A.M.** México., 2008, I Encuentro de Investigación del Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, págs. 28-31.
92. *Los agentes de extracción del cobre. Asociaciones en la fase orgánica*. **Alguaci, F.J.** 35, España., 1999, Rev. Metal Madrid, Vol. 1, págs. 53-61.



93. *Zinc(II) Extraction from Phosphoric Media by bis(2,4,4-Trimethylpentyl)-dithiophosphinic Acid (Cyanex 301)*. **Ocio, A. y Elizalde, M.P.** 2, España., 2003, *Solvent Extraction and Ion*, Vol. 21, págs. 259–271.
94. *Solvent extraction of zinc from ammoniacal/ammonium chloride solutions by a sterically hindered  $\beta$ -diketone and its mixture with tri-*n*-octylphosphine oxide*. **Fu, W, Chen, Q. y Wu, Q.** China., 2010, *Hydrometallurgy*, Vol. 10, págs. 116–121.
95. *Study of transport and separation of Zn(II) by a combined supported liquid membrane/strip dispersion process containing D2EHPA in kerosene as the carrier*. **He, D., Luo, X. y Yang, Ch.** 194, China., 2006, *Desalination*, págs. 40–51.
96. **Rydberg, J., Musikas, J. y Choppin, G.R.** *Principles and Practices of Solvent Extraction*. 1992.
97. *Solvent Extraction in Hydrometallurgy: Present and Future*. **Ritcey, G.M.** 11, 2006, *Science and Technology*, págs. 137-152.
98. *Extraction studies of cobalt II and nickel II from // chloride solutions using Na-Cyanex 272. Separation of Co II-rNi II by the sodium salts of D2EHPA, PC88A and Cyanex 272 and their mixtures*. **Sarangi, K., Reddy, B.R. y Das, D.R.** 52, India., 1999, *Hydrometallurgy*, págs. 253–265.
99. **Mayortt, A.A. y Smith, E.R.** *Table of Dielectric Constants of Pure Liquids*. Washintong., 1994.
100. *Hydrometallurgy of Strategic Metals*. **Gerard, C.** 18, 2000, *Solvent extraction and ion exchange*, págs. 703-727.
101. *Practical Aspects of Copper Solvent Extraction from Acidic Leach Liquors*. **Spence, J.R. y Soderstrom, M.D.** U.S.A., Zeneca Specialties, ACORGA Metal Extraction Products.
102. *Solvent extraction separation of Zn(II), Fe(II), Fe(III) and Cd(II) using tributylphosphate and Cyanex 921 in kerosene from chloride medium*. **Dessouky, S.E.,**



**El-Nadi, Y.A. y Ahmed.** 47, Egipto., 2008, *Chemical Engineering and Processing*, págs. 177–183.

103. *Separation of cobalt and zinc from concentrated nickel sulfate solutions with Cyanex 272.* **Zhu, Z., Pranolo, Y. y Zhang, W.** 86, Australian., 2011, *J Chem Technol Biotechnol*, págs. 75–81.

104. *The stability of transition-metal complexes.* **Irvin, H. y Williams, R. J. P.** 637, 1953, *J. Chem. Soc.*, págs. 3192-3210.

105. **Valcárcel, M. y Silva., M.** *Teoría y práctica de la extracción líquido-líquido.* España: Alhambra, 1984. 84-205-1013-0.

106. *Selective removal of zinc(II) from spent pickling solutions in the presence of iron ions with phosphonium ionic liquid Cyphos IL 101.* **Regel-Rosocka, M. y Wisniewski, M.** 1-4, Polonia., 2011, *Hydrometallurgy*, Vol. 10, págs. 85–90.

107. *<sup>1</sup>H NMR Studies of Some Imidazole Ligands Coordinated to Co(III).* **Zamani, K, Mobinikhaledi, A. y Foroughifar, N.** 27, Iran., 2002, *Turk J Chem.*, págs. 71 -75.

108. *Sulphuric acid influence on liquid-liquid extraction of Co(II) and Zn(II) by MIBK from NH<sub>4</sub>SCN medium.* **Avila Rodríguez, M., Barrón Zambrano, JA y Alatorre Ordaz, A.** 45, Mexico., 1998, *Talanta*, págs. 875-882.

109. *Equilibrium analysis of the reactive liquid–liquid test system ZnSO<sub>4</sub>/D2EHPA/n-heptane.* **Mansur, M.B., Slater, M.J. y Biscaia Jr., E.C.** 63, Brasil., 2006, *Hydrometallurgy*, págs. 117– 126.

## **Study of extraction of Zn (II) from ammoniacal media with ionic liquids**

**L Hernández<sup>1</sup>, L E Hernández<sup>1</sup>, F Legorreta<sup>1</sup> and M Avila-Rodriguez<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Carr. Pachuca-Tulancingo Km. 4.5, C. P. 42074, Mineral de la Reforma, Hgo., México.

<sup>2</sup>Departamento de Química Sede Pueblito de Rocha, Universidad de Guanajuato, Cerro de la Venada S/N, Guanajuato, México.  
E-mail: he091802@uaeh.edu.mx

**Abstract.** In this paper a systematic study on liquid-liquid extraction of Zn (II) from ammoniacal media using ionic liquids (IL) as extractants is presented. The ionic liquids used for this study were: trihexyl(tetradecyl)-phosphonium chloride (Cy IL 101), bis trihexyl(tetradecyl)-phosphonium-(trifluoromethylsulfonyl) imide (Cy IL 109) and 1-octyl bromide pyridinium (1-BOP). With bis trihexyl(tetradecyl)-phosphonium-(trifluoromethylsulfonyl) imide (Cy IL 109), the efficiency of the liquid-liquid extraction system was evaluated as a function of the nature of the aqueous phase (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and NH<sub>4</sub>/NH<sub>3</sub>), the pH, the diluents nature (kerosene, tributyl phosphate and toluene), and the modifier content. The results showed a very fast kinetic of the Zn(II) transfer to the organic phase, reaching the equilibrium within 10 minutes of contact between the phases (organic/aqueous). On the other hand, the Zn(II) extraction was better (percentage of extraction 98% at pH 9.2), when it was extracted from NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/NH<sub>3</sub> media with an organic phase composed by Cy IL 109 dissolved in kerosene with 50% of decanol. The results showed that the uses of ILs in the extraction of metals ions, instead of organic solvents, in the liquid-liquid extraction processes are ecologically viable alternatives that require further study for its application.

### **1. Introduction**

Several technologies can be used to remove toxic metals from liquid effluents, including precipitation, solvent extraction, ion exchange, etc. [1]. Among these technologies, solvent extraction is highly used in the recovery and separation of metals from aqueous solutions; [2]. One disadvantage of solvent extraction is the losing of organic diluents by volatilization, which has a detrimental impact on the environment and human health. Consequently, greener extraction methods are being searched; the use of ionic liquids (ILs) could overcome this disadvantage [3]. Recently, considerable interest has been conventional solvation and solvolysis phenomena. ILs are usually composed of heterocyclic organic cations and various anions that have unique properties such as non-volatility, non-flammability, and a wide temperature range to remain in liquid phase [5]. The most attractive property of ILs according to separation techniques is that ionic liquids can be designed to be water-immiscible salts by extending



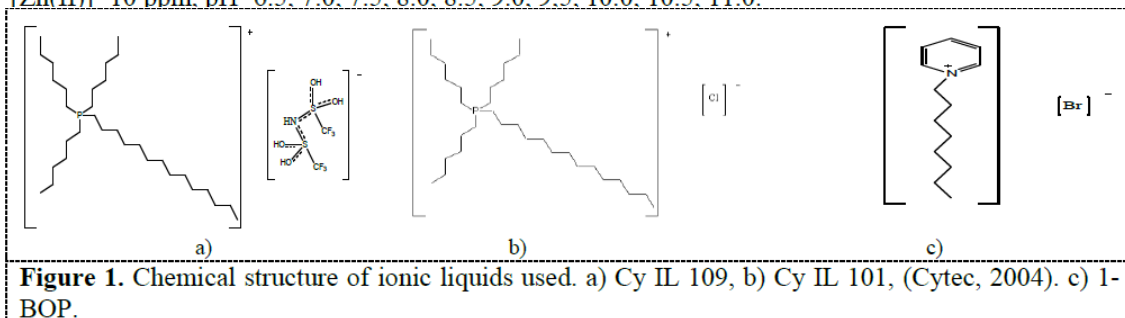
the chain length of the cation and/or incorporating hydrophobic anions. These hydrophobic ILs, are available for separation techniques that use a biphasic system, like liquid-liquid extraction [6].

The purpose of this researching work is to show the feasibility of ILs as alternative to traditional organic solvents employed in liquid-liquid processes and to study the extraction of Zn(II) from sulfate media using as extractant the ionic liquids (IL), trihexyl (tetradecyl)-phosphonium chloride (Cy IL 101), bis trihexyl(tetradecyl) - phosphonium - (trifluoromethylsulfonyl) imide (Cy IL 109) and 1-octyl bromide pyridinium (1-BOP).

## 1. Experiment

### 1.1. Reagents

As extractant phase (organic) we used three different ionic liquids: two commercial ionic liquids, Cy IL 109, Cy IL 101, both provided by Cytec Industries, and 1-BOP (see Figure 1), which was previously synthesized by our working group. They were prepared at  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$ , diluted in kerosene (98%, Aldrich) and n-decanol (98%, FAFC). In this case, the experimental conditions were: Organic phase=Cy IL 109, Cy IL 101, 1-BOP diluted in decanol/kerosene 50% v/v, Aqueous Phase= $\text{NH}_4/\text{NH}_3$  [ $\text{Zn(II)}$ ]=10 ppm. pH=6.5, 7.0, 7.5, 8.0, 8.5, 9.0, 9.5, 10.0, 10.5, 11.0.



The effect of using different diluents (kerosene, tributyl phosphate (TBP (98%, Aldrich)) and toluene (98%, Reasol)) in decanol proportion: modifier, 50:50 was studied. These tests were done only with the ionic liquid Cy IL 109.

The aqueous phase was prepared from zinc sulfate ( $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 98%, Merck) at 10 ppm. It was diluted in deionized water in a different media:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (98.08%, UT Baker), HCl (98%, Aldrich),  $\text{NH}_3$  (analytical grade 25% v / v, Aldrich) and  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (analytical grade, J. T. Baker).

Kinetic study was made only with Cy IL 109 because it was the IL that provided the best results. This one was diluted in decanol / kerosene 50% v / v, using like aqueous phase a  $0.01 \text{ mol L}^{-1}$  ammoniacal solution (pH 9.2).

### 1.2. Methodology

The Zn(II) extraction studies with different ionic liquids and diluents were carried out by contacting equal volumes of both phases (aqueous and organic) in an erlenmeyer flask, which was placed in a ping pong shaker (Eberbach model 6000), by 120 minutes. Subsequently the two phases were separated (in a separatory funnel) and the content of Zn(II) into the aqueous phase was analysed by atomic absorption spectrophotometry (AA) with a Perkin-Elmer 3110 (EAA) at a 213.9 nm wavelength. The Zn(II) concentration in the organic phase was obtained by mass balance.



In the kinetic study, it was used a double layer glass reactor, placing equal volumes of both phases (aqueous and organic). The mix was kept stirred in a magnetic stirring grid at constant temperature (298 K). After each test, the phases were separated for their subsequent Zn(II) analysis by AA. In the experiments, the pH of the aqueous solutions was measured using an automatic titrator (716 DMS Titrimo Metrohm) with a glass electrode.

## 2. Results and Discussion

### 2.1. Effect of different ionic liquids

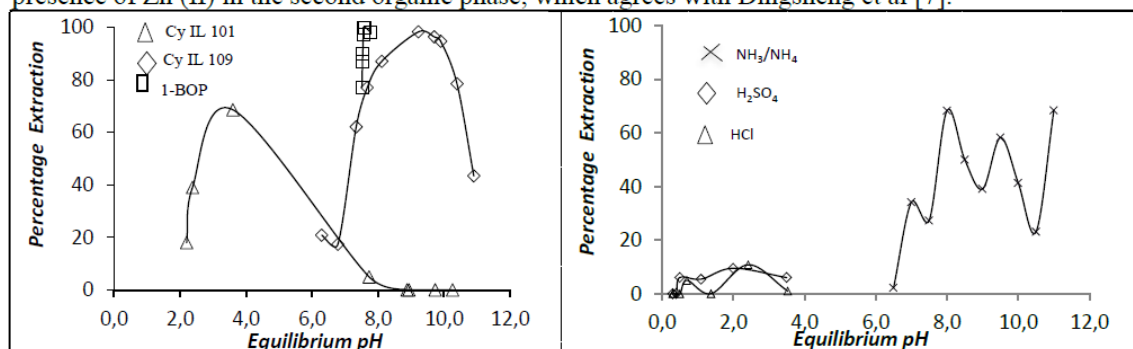
The results obtained in the Zn(II) extraction with three different ionic liquids, Cy IL 109, Cy IL 101 and 1-BOP, as a function of pH are showed in the figure 2. It is possible to see that the pH drastically influences on the extraction of the metal ion. There is a high zinc extraction of 98% at pH 9.2 with Cy IL 109 and 69% at pH = 3.2 with Cy IL 101. The Cy IL 101 extracts better in an acid medium, otherwise occurs with Cy IL 109 that has a better performance in basic media. This phenomenon is attributed to the nature of the different anions containing in each ionic liquid. Regarding to the ionic liquid 1-BOP, we could obtain 100% extraction at pH 7.6. However, this compound showed high solubility in water and for this reason it does not accomplish the required characteristics to be considered as a good solvent or IL [9].

### 3.2 Effect of the aqueous media

The results of the Zn(II) extraction from H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and HCl media showed that there is no a relevant extraction of this ion, reaching a maximum extraction percentage of 9.5% to pH 2.0 when H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> was used, and 10.8% with HCl at pH 2.4 (see Fig. 3). The behavior of the system did not show a stable trend, which can be attributed to the appearance of a third phase. Nevertheless, it is possible to say that the extraction of Zn(II) by the Cy IL 109 from acidic media is inefficient.

When we worked the aqueous phase in an ammoniacal solution the Zn(II) extraction was better than the one obtained in an acidic media.

It is necessary to remark that a second organic phase is formed during the liquid-liquid extraction of Zn(II), which is attributed to the insolubility of Cy IL 109 in kerosene. The presence of n-decanol, besides helping to have a good phase separation, it helps to solubilise the Cy IL 109 in the organic phase. However, in relation kerosene / decanol (90:10) the solubility is still limited. When the organic phase is only composed by kerosene, the insolubility of ionic liquid is evident. In fact, we verified the presence of Zn (II) in the second organic phase, which agrees with Dingsheng et al [7].



**Figure 2.** Effect of equilibrium pH on the extraction of Zn (II) using different ionic liquids.

**Figure 3.** Effect of equilibrium pH on the extraction of Zn (II) in different media.

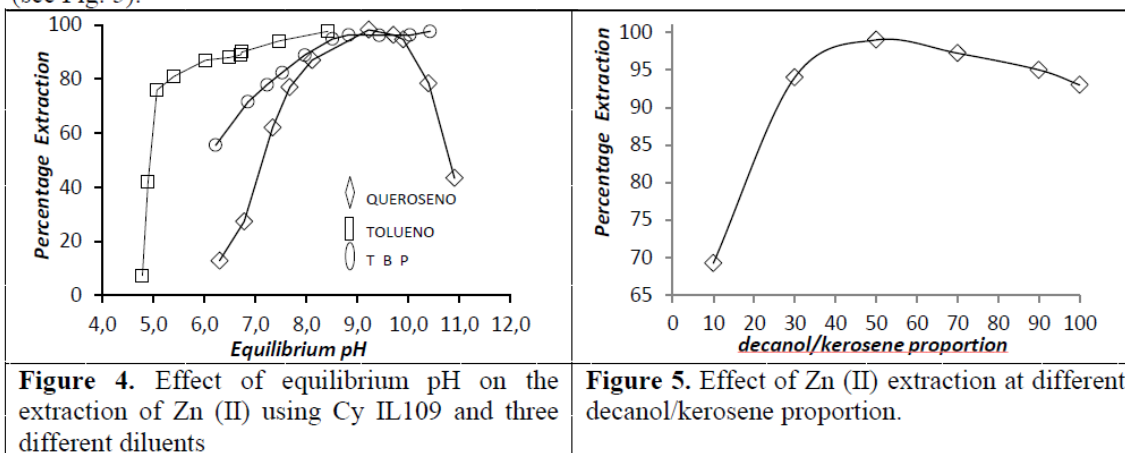


### 3.3 Effect of diluent

In solvent extraction is often added to the organic phase a third component called “modifier” [8], in order to prevent the formation of a third phase or the presence of stable emulsions in the extraction systems. In this sense, we studied the behavior modifier dissolved in three different diluents (see Fig. 4), kerosene, tributyl phosphate and toluene in decanol (proportion: 1:1). The results showed that with TBP and toluene was possible to get extractions of 99 and 97% at pH 10.4 and 8.4, respectively. When kerosene is used as diluent, the Zn(II) extraction was of 98% at pH 9.2, comparing it with that reported by Regel-Rosocka [10]. The Cy IL 109 in toluene extracted only 20% of Zn(II) from HCl solutions.

### 3.4 Effect of decanol/kerosene proportion

The Zn(II) extraction from ammoniacal media at pH 9.2, using Cy IL 109 as extractant, at different kerosene / decanol rate, shows that the Zn(II) extraction percentage increases as the relation of decanol / kerosene increases, reaching percentage of extraction up to 98% using a rate decanol / kerosene 1:1, (see Fig. 5).



### 3.5 Effect of time

The results obtained from the kinetic study, in the case of the Zn(II) by the Cy IL 109, showed that after 10 minutes of stirring it was possible to obtain 81% of Zn (II), this value increased until 160 minutes, time when we achieved a maximum extraction percentage (98%) which was maintained constant.

## 3. Conclusions

The liquid-liquid extraction of Zn (II) using Cy IL 109 as extractant dissolved in kerosene and n-decanol was possible in an ammoniacal medium (98% at pH 9.2). When the Cy IL 101 was used the Zn(II) extraction from acidic media was possible. When the 1-BOP was used as extractant the extraction of Zn(II) was very high, but the use of this extractant it is not recommended because of its high solubility in water. The most suitable conditions for the extraction of Zn (II) are: Cy IL 109 diluted in decanol-kerosene ratio of 1:1 at pH 9.2. The use of ionic liquids could be competitive and in the future they could be applied to systems containing different metal species.



#### 4. References

- [1] Lozano L J and Godínez C 2003 Comparative Study of SX of Vanadium from Sulphate Solutions by Primene 81R and Alamine *Miner Eng* **16** 291-294
- [2] Agrawal A Kumari S and Sahu K K 2008 Liquid-Liquid Extraction of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> from Zinc Bleed Stream *Hydrometallurgy* 42-47
- [3] Rogers R D and Voth G A 2007 Ionic Liquids *Acc. Chem. Res* **40** 1077-1078
- [4] Wilkes J S 2004 Properties of IL Solvents for Catalysis *J. Mol. Catal. A Chem* 11-17
- [5] Kazumori N 2005 *Ind. Eng. Chem. Res* **44** 4368-4372
- [6] Luo H., Dai, S. and Bonnesen P.V 2004 *Anal. Chem* **76** 2773-2779
- [7] He X 2006 Study of transport and separation of Zn(II) by a combined SLM strip dispersion process containing D2EPHA in kerosene as the carrier *Desalination* 40-51
- [8] Juair D Meseguer D 1998 Extracción de cromo con disolventes orgánicos. Extracción con DEHPA *Rev. Metal* **3** 253-260
- [9] Papaiconomou N Lee J L 2007 Selective Extraction of Copper, Mercury, Silver and Palladium Ions from Water Using Hydrophobic Ionic Liquids *American Chemical Society* A-G
- [10] Regel-Rosocka M 2008 Extractive removal of Zinc(II) from chloride liquors with phosphonium ionic liquids/toluene mixtures as novel extractants *Separation and Purification Technology* 960-965