



**HAL**  
open science

# Study of the physicochemical properties of the ionic liquid. Extractants mixtures and their applications for the recovery of silver

Rafael Manuel Rios Vera

► **To cite this version:**

Rafael Manuel Rios Vera. Study of the physicochemical properties of the ionic liquid. Extractants mixtures and their applications for the recovery of silver. Analytical chemistry. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI; Universidad de Guanajuato (México), 2015. Español. NNT : 2015PA066570 . tel-01331685

**HAL Id: tel-01331685**

**<https://theses.hal.science/tel-01331685>**

Submitted on 14 Jun 2016

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Université Pierre et Marie Curie

Universidad de Guanajuato

Ecole doctorale 388 : Chimie Physique et Chimie Analytique de Paris Centre

*Laboratoire d'Hydrométallurgie / Ressources et matériaux pour un monde durable*

**Étude des propriétés physicochimiques de mélanges de  
liquide ionique et d'extractants et leurs applications pour  
la récupération de l'argent**

Par Rafael Manuel RIOS VERA

Thèse de doctorat de Chimie

Dirigée par Alexandre CHAGNES et Mario ÁVILA-RODRÍGUEZ

Présentée et soutenue publiquement le 27 novembre 2015

Devant un jury composé de :

PEYRE, Veronique, Maître de conférences, HDR, Membre du jury

REYES-AGUILERA, Jose Antonio, Professeur, Membre du jury

CHOLICO-GONZÁLEZ, Diana Fabiola, Chercheur, Membre du jury

HERNÁNDEZ-CRUZ, Leticia, Professeur, Rapporteur

SÁNCHEZ-LOREDO, Guadalupe, Professeur, Rapporteur

El presente trabajo fue realizado en:

- El Departamento de Química, de la Unidad Pueblito de Rocha de la División de Ciencias Naturales y Exactas de la Universidad de Guanajuato bajo la dirección del Dr. Mario Ávila Rodríguez,
- El laboratorio de Hydrométallurgie del grupo de Ressources pour un Monde Durable (RM2D) de la École Nationale Supérieure de Chimie de Paris bajo la dirección del Dr. Alexandre Chagnes y
- En el laboratorio de PHysico chimie des Electrolytes et Nanosystèmes Interfaciaux (PHENIX) Campus Jussieu de la Université Pierre et Marie Curie Paris VI bajo la dirección de la Dra. Juliette Sirieix – Plénet.

Un agradecimiento especial al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca nacional 339666 para el periodo de Agosto de 2012 a Septiembre de 2015 así como su correspondiente beca mixta para el periodo de Octubre de 2013 a Marzo de 2015 y para la Universidad de Guanajuato por el apoyo recibido mediante el proyecto “Síntesis y caracterización de nuevos materiales: estudio de sus aplicaciones” en el marco de la Convocatoria Institucional para Fortalecer la Excelencia Académica.

Por medio de la presente, me responsabilizo de la autenticidad y originalidad del presente trabajo titulado:

Estudio de las propiedades fisicoquímicas de mezclas de líquido iónico y de extractantes y sus aplicaciones para la recuperación de plata

Asesores

---

Dr. Mario Ávila Rodríguez

---

Dr. Alexandre Chagnes

Miembros del jurado que para obtener el grado de Doctor en Química (Universidad de Guanajuato) y el diploma de Docteur de l'UPMC (Université Pierre et Marie Curie Paris VI) presenta el M. en C. Rafael Manuel Rios Vera:

PRESIDENTE

SECRETARIO

SINODAL

SINODAL

SINODAL

SINODAL SUPLENTE

## Agradecimientos

*Fue el mejor de los tiempos, fue el peor de los tiempos, la edad de la sabiduría y también de la locura; la época de las creencias y la de la incredulidad; la era de la luz y de las tinieblas; la primavera de la esperanza y el invierno de la desesperación. Todo lo poseíamos pero no teníamos nada...*

(Historia de Dos Ciudades, Charles Dickens)

*No, este no es el final, no es siquiera el principio del final. Puede ser, más bien, el final del principio.*

(Winston Churchill, Noviembre de 1942)

## ÍNDICE GENERAL

Contenido	Página
<b>ÍNDICE GENERAL</b> .....	i
<b>ÍNDICE DE TABLAS</b> .....	iii
<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b> .....	vi
<b>RESUMEN</b>	
<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	1
<b>1. Antecedentes</b> .....	5
1.1 Generalidades sobre la plata.....	6
1.1.1 Producción y precios de la plata a nivel mundial.....	6
1.1.2 Procesos de recuperación de plata de fuentes primarias.....	7
1.1.3 Recuperación de plata de fuentes secundarias.....	10
1.2 Generalidades sobre la extracción líquido – líquido.....	11
1.2.1 Química de la extracción.....	12
1.2.2 Descripción de la extracción líquido – líquido.....	14
1.3 Extracción líquido – líquido con líquidos iónicos.....	16
1.3.1 Naturaleza de los líquidos iónicos.....	17
1.3.2 Tipos de líquidos iónicos.....	18
1.3.3 Los líquidos iónicos derivados de fosfonio y de colinio.....	19
<b>2. Metodología Experimental</b> .....	27
2.1 Metodología general.....	28
2.2 Reactivos y soluciones.....	28
2.3 Procedimiento experimental.....	29
2.3.1 Síntesis de líquidos iónicos derivados de colinio.....	29
2.3.2 Determinación de las propiedades fisicoquímicas de los LI derivados de colinio como sustancias puras.....	29
2.3.3 Extracción líquido – líquido de Ag(I) con LI derivados de colinio.....	31
2.3.4 Extracción líquido – líquido de Ag(I) con un LI comercial.....	34

<b>3. Líquidos Iónicos Derivados de Colinio; Síntesis, Propiedades Físicoquímicas y de Extracción.....</b>	<b>37</b>
3.1 Síntesis y caracterización fisicoquímica de los líquidos iónicos derivados de colinio .....	37
3.1.1 Síntesis de líquidos iónicos derivados de colinio.....	37
3.1.2 Caracterización espectroscópica.....	42
3.1.3 Caracterización de propiedades fisicoquímicas.....	51
3.1.4 Extracción líquido – líquido de plata a partir de medio de nitratos.....	63
<b>4. Líquidos Iónicos Comerciales derivados de fosfonio.....</b>	<b>76</b>
4.1 Extracción con Cyphos IL 104.....	77
4.1.1 Caracterización fisicoquímica del Cyphos IL 104.....	77
4.2 Extracción líquido – líquido de Ag(I) y su caracterización fisicoquímica.....	81
<b>5. Conclusiones y Bibliografía.....</b>	<b>97</b>
5.1 Conclusiones a los derivados de colinio.....	98
5.2 Conclusiones a los líquidos iónicos comerciales.....	100
5.3 Conclusiones generales.....	101
<b>6. Bibliografía.....</b>	<b>103</b>
<b>Anexo.....</b>	<b>108</b>



## Introducción

El uso de líquidos iónicos como agentes extractantes de diferentes analitos de interés ha sido propuesto en repetidas ocasiones en consonancia con el interés que este tipo de sustancias ha despertado dentro de la investigación en las últimas décadas. Sea como extractante de compuestos orgánicos en mezcla o como agentes de recuperación de iones metálicos, el uso de los líquidos iónicos se ha probado repetidamente en el afán de encontrar sustitutos de costos asequibles, capaces de lograr altos niveles de recuperación y que requieran menores niveles de cuidado en cuanto a su toxicidad a los extractantes orgánicos ya empleados por la industria.

Sin embargo, antes de poder proponer opciones potenciales para determinadas aplicaciones, es necesario establecer las características fisicoquímicas de este tipo de sustancias bajo diversas condiciones así como los mecanismos de recuperación bajo los cuales se lleven a cabo los procesos de interés de suerte que puedan diseñarse metodologías robustas. Es en este espacio precisamente donde se enmarca el presente trabajo; por un lado se ha pretendido llegar a elevados niveles de recuperación de un catión metálico en particular, pero, al mismo tiempo, se busca establecer la forma bajo la que se lleva a cabo dicho proceso.

Así, se llevó a cabo la síntesis de dos líquidos iónicos derivados de colinio para los cuales no se tenía reporte de su síntesis, sus propiedades fisicoquímicas o su comportamiento de extracción: el N-(2-hidroxietil)-N,N-dimetil-N-octylamonio bis(trifluorometanosulfonil)imida ( $[C_{8}linCol]^{+}[NTf_{2}]^{-}$ ) y el 2-etil-N-(2-hidroxietil)-N-(2-etilhexil)-N,N-dimetilamonio bis (trifluorometanosulfonil)imida ( $[C_{8}ramCol]^{+}[NTf_{2}]^{-}$ ) la cual fue caracterizada fisicoquímica y espectroscópicamente. Estos líquidos iónicos, una vez que hubo sido confirmada su naturaleza, fueron objeto de una serie de etapas de purificación que permitieran conocer algunas de sus propiedades como sustancia pura antes de evaluar el impacto de su puesta en contacto con otros medios.

Finalmente se utilizaron ambas sustancias para determinar los rendimientos de extracción de plata bajo diferentes condiciones y los valores así obtenidos fueron

contrastados con los valores de recuperación que se obtuvieron haciendo uso de un líquido iónico comercial: el 2,4,4-trimetilpentil fosfinato de trihexil (tetradecil) fosfonio (Cyphos IL 104). Se espera en consecuencia que los resultados que se han obtenido con estos nuevos líquidos iónicos sirvan como base para futuras experimentaciones.

A continuación se presentan los objetivos, tanto el general como los particulares, que han orientado los trabajos que se han llevado a cabo en este proceso experimental:

### **Objetivo General:**

Estudiar las propiedades fisicoquímicas de los líquidos iónicos sintetizados a partir de sales de colinio y su capacidad de extracción del catión Ag (I).

### **Objetivos Específicos:**

1. Realizar la síntesis de líquidos iónicos derivados de colinio con características hidrófobas.
2. Estudiar las propiedades fisicoquímicas como sustancias puras de los líquidos iónicos derivados de colinio sintetizados.
3. Determinar las propiedades de extracción de Ag (I) a partir un medio de nitrato de los líquidos iónicos derivados de colinio.
4. Determinar la capacidad de extracción de Ag (I) a partir de un medio de nitratos con un líquido iónico de origen comercial (Cyphos IL 104) y establecer las interacciones entre el LI y el ion metálico.
5. Establecer la comparación en cuanto a las interacciones de los LI con el ión metálico de los LI derivados de colinio y el LI comercial.

El presente trabajo se halla dividido en 6 capítulos; el primero y el segundo conciernen fundamentalmente a la revisión del estado del arte en el uso de los líquidos iónicos como agentes extractantes y en particular los ensayos que se han llevado a cabo para la recuperación del catión de plata. El tercer capítulo describe exhaustivamente la metodología empleada en cada punto del desarrollo experimental mientras que el cuarto y quinto capítulos están dirigidos a los

resultados obtenidos en el curso de la experimentación. Posteriormente, el sexto capítulo se encarga de perfilar las conclusiones que han podido desprenderse de los resultados presentados mientras que el séptimo se consagra a la bibliografía utilizada en el presente escrito.

## **Capítulo 1**

# **De los Antecedentes**

## 1.1 Generalidades sobre la plata

Los primeros indicios de utilización de la plata datan de 5000 años a.C. aunque se sabe que el trabajo de beneficio como tal comenzó alrededor del año 3000 a.C. en la región de Anatolia en la actual Turquía[1]. En la antigüedad, las regiones de Grecia y España se convirtieron en los principales productores aunque nada cambió tanto la producción como el descubrimiento del Nuevo Mundo. Entre los años 1500 y 1800, Bolivia, Perú y México produjeron y comerciaron más del 85% del total mundial[1]. Desde la antigüedad se ha utilizado a la plata como ornamentos y utensilios para el intercambio e incluso como la base de muchos sistemas monetarios. Entre todos los metales, la plata pura presenta el color más blanco, la más alta reflectividad óptica y las más altas conductividades térmica y eléctrica.

Debido a las propiedades anteriormente descritas, la plata es un metal noble con un amplio uso a nivel industrial ya sea en fotografía, en componentes electrónicos o bien en la soldadura, debido a sus propiedades de conducción eléctrica y térmica[2]. Entre los usos más grandes de la plata se encuentra la joyería y bisutería, al igual que la aplicación en circuitos en electrónica o en la industria aeroespacial como aleación y ya en mucho menor medida en la fotografía o como moneda. La plata también se utiliza en teléfonos celulares para reducir la propagación de bacterias o bien en ropa como un agente para eliminar malos olores. Además, sus propiedades catalíticas hacen ideal a la plata para uso en reacciones de oxidación como en la producción de formaldehído a partir de metanol y aire.

Del total de plata producida en el año 2014, el 20% se usó en inversiones, el 4% en cubiertos, el 18% en joyería, el 5% en fotografía y el 53% para usos industriales. Más aún, existe la expectativa de que la plata puede ser empleada como un reemplazo de metales mucho más costosos en dentro de los convertidores catalíticos que se utilizan en vehículos todo terreno.

Aunque la producción de plata es el objeto principal de muchas minas a nivel mundial, el grueso de la obtención del metal se realiza como un subproducto en el beneficio de minas de plomo-zinc, cobre y oro (orden descendente en cuanto a su producción). Estos depósitos polimetálicos suman alrededor de 2/3 partes de la

producción mundial del metal y de hecho muchos de los hallazgos más recientes en la producción del metal están asociados con sitio de ocurrencia del oro.

### 1.1.1 Producción y precios de la plata a nivel mundial

La producción mundial anual de plata, en el año 2014 fue de aproximadamente 26,000 toneladas, lo que representa un máximo histórico y con reservas estimadas de al menos 530,000 toneladas a nivel global. El incremento se debió al aumento en la producción de las minas en China, México y Rusia. Como se observa en la Tabla 3, México ha sido uno de los principales productores de plata siendo actualmente el primer productor del metal como puede verse en la Tabla 1

Tabla 1.1 Producción mundial de plata y reservas estimadas del metal[3]

País	Producción Minera (ton)		Reservas (ton)
	2013	2014	
México	4,860	4,700	37,000
Perú	3,670	3,700	98,900
China	4,100	4,200	43,000
Australia	1,840	1,900	85,000
Chile	1,170	1,200	77,000
Rusia	1,720	1,700	ND
Bolivia	1,290	1,300	22,000
Polonia	1,200	1,200	85,000
Estados Unidos	1,040	1,170	25,000
Canadá	627	646	7,000
Otros países	4,440	4,400	50,000
<b>Total Mundial</b>	<b>26,000</b>	<b>26,100</b>	<b>530,000</b>

Por otro lado, el precio de la plata se ha elevado en los últimos años debido a las tribulaciones de la economía mundial, y aunque ha sufrido un descenso en los últimos años su valor permanece elevado en comparación con los niveles previos lo que coadyuva al interés que existe por recuperar a este metal y reutilizarlos en otras aplicaciones. Más aún, si se considera que México es el primer exportador hacia los Estados Unidos, con una balanza comercial por mes de 149,000,000 de dólares solo en el mes de marzo de 2015 por medio del envío de plata en lingote o en su mezcla como doré. Para visualizar de forma más clara la importancia que

tiene la recuperación de plata, se muestra a continuación el gráfico resumen de los precios del metal desde 1950 hasta 2013, se muestra en la Figura 1.

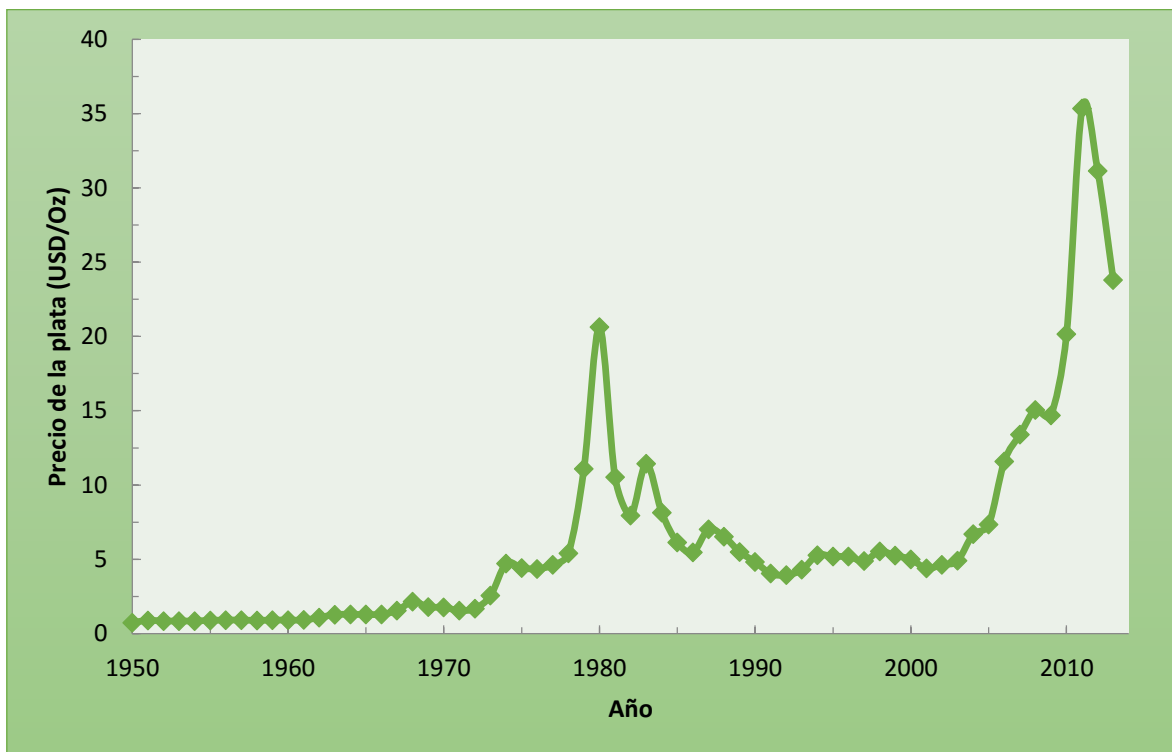


Figura 1.1 Precio de la plata 1950-2013[4].

Habida cuenta además del bajo porcentaje de dispositivos electrónicos que se recicla en México y del alto precio del metal en épocas recientes, es posible establecer que existe un clima favorable a la recuperación del metal a partir de fuentes secundarias si se desarrollan procesos asequibles.

### 1.1.2 Procesos de recuperación de plata de fuentes primarias

En los procesos de recuperación primaria donde los yacimientos tienen presencia tanto de oro como de plata, el método estándar a nivel mundial para la recuperación de ambos metales es la cianuración de donde se obtiene un lingote conocido comercialmente como “dore” mezcla de oro y plata (Figura 1.2)

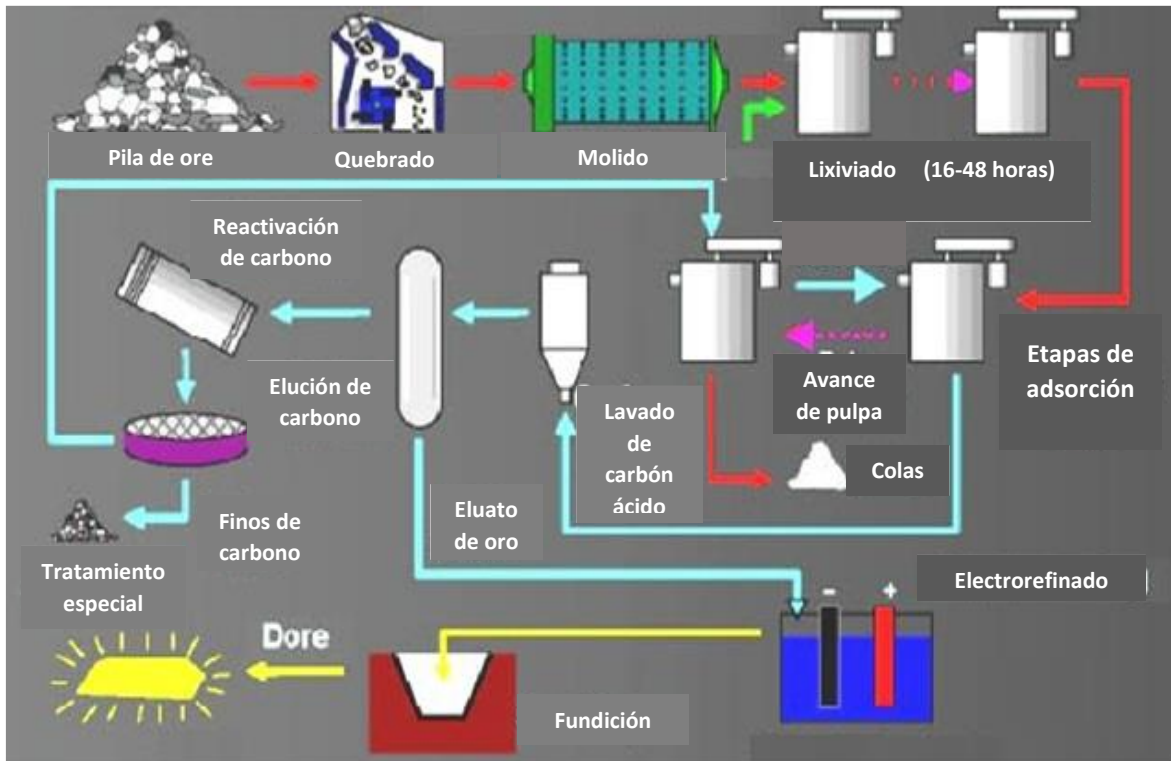
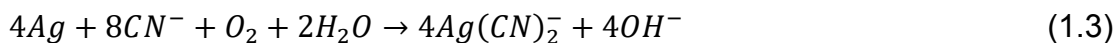
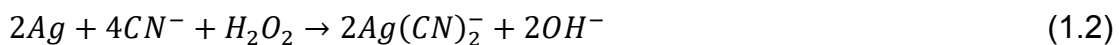
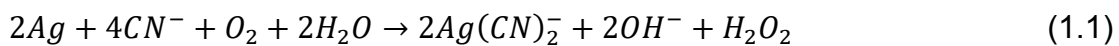


Figura 1.2 Diagrama de flujo del proceso de cianuración de plata

El proceso de cianuración para la plata, según se ha reportado[5], puede seguir las siguientes reacciones:



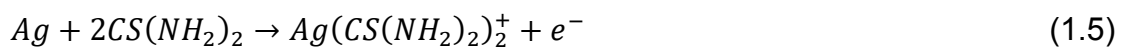
A pesar de la amplia implementación del proceso de cianuración, el uso de iones cianuro no puede dejar de ser considerado como un factor de riesgo en la producción y por tanto se ha buscado desde hace tiempo la sustitución del mismo.

Una de las alternativas más empleadas en los yacimientos primarios de oro y plata, es la tiourea; metodología desarrollada en la Unión Soviética en 1960[6]. La complejación con tiourea sigue la reacción:





Sin embargo, tras la puesta en solución, El-Aid y Blazy[2] han establecido la formación de un complejo de ditiourea mediante la reacción anódica:



Es necesario además realizar este proceso bajo condiciones de oxidación para favorecer la disolución de la plata pero, sobre todo, para frenar la descomposición de la tiourea, que es uno de los principales problemas en la implementación de esta metodología.

Además de la tiourea como agente lixivante, se han usado tiosulfatos o cloruros para promover la puesta en solución de la plata. En el primer caso la recuperación se da mediante un complejo del tipo  $Ag(S_2O_3)_2^{3-}$  cuya formación es catalizada con la presencia de cobre. Este hecho hace que la recuperación de la plata sea función de la concentración de tiosulfato y de la de Cu. En el segundo caso, la metodología con cloruros se ha utilizado en la recuperación de plata a partir de concentrados de cobre en presencia de hipoclorito de sodio logrando valores de hasta el 92.5% de solubilización en presencia de un oxidante[2].

En los casos donde la plata viene en la forma de un mineral azufroso con plomo denominado galena argentífera, el mineral quebrado es sometido a un proceso de recuperación denominado flotación. La flotación es un proceso de separación de partículas que se basa en la capacidad de las burbujas de aire para adherirse selectivamente a ciertas superficies minerales gracias a la acción de ciertos aditivos químicos clasificados como colectores, promotores, activadores, depresores y modificadores de pH. Las partículas metálicas con las burbujas adheridas son llevadas a la superficie donde pueden ser recuperadas en forma selectiva. De esta forma se logra la flotabilidad en celdas de estos metales azufrados y la depresión de otros componentes minerales. El concentrado obtenido es sinterizado y finalmente la plata es obtenida como subproducto en el proceso de refinación del plomo[7].

### 1.1.3 Recuperación de plata de fuentes secundarias

Debido a la asimetría entre la demanda y la oferta de plata proveniente de fuentes primarias, la recuperación de este a partir de las denominadas fuentes secundarias ha cobrado una relevancia mayor en los últimos años. El déficit de la producción primaria con respecto a la demanda mundial de plata en el año 2000 fue de más de 3,000 toneladas[7]. En el caso de las fuentes secundarias, los principales desechos con contenidos de plata son los fotográficos, los catalizadores usados y las piezas electrónicas que, al menos en los Estados Unidos en ese mismo año, contenían alrededor de 1,800 toneladas del metal, a pesar de lo cual su tasa de reciclado fue de apenas un 32% [7].

El reciclado se ve obstaculizado además por la gran variedad de aspectos físicos, contenidos de metal así como la heterogeneidad de los desechos sin mencionar la pobre o a veces inexistente infraestructura para la recuperación del metal a partir de dichas fuentes; Solo en el caso de los equipos de cómputo en el año 2000 aproximadamente 20 millones de ellos pasaron a la obsolescencia y se estima que menos de un 6% fue reciclado. Más aún, el valor de esta recuperación puede no ser claro de primera instancia dadas las pequeñas cantidades de metales preciosos que se encuentran entre toneladas de plástico y cerámicos no obstante las cantidades de los productos que los contienen son extremadamente grandes.

Debido a esta gran heterogeneidad es necesaria una etapa de trituración previo al proceso de recuperación del metal ya que debido a las bajas concentraciones presentes en cada fragmento una lixiviación en grandes trozos resulta impráctica[8]. Una vez hecho lo anterior, es necesario remover las partes no metálicas sin valor, lo que se lleva a cabo mediante un proceso de calcinación. Las cenizas y pedazos de metal obtenidos son reducidos a polvo en un molino de bolas habitualmente, el cual es tamizado. Finalmente los polvos son homogeneizados en un horno de inducción.

Si la plata está en soportes de vidrio, de plástico o en acero inoxidable más no cuando se halla con metales de base, la recuperación puede darse por vía húmeda mediante disolución alcalina con NaCN concentrado. En este caso la plata se

recupera por electrolisis y el depósito que se genera en el ánodo es fundido para obtener un lingote con 90.0% de pureza el cual puede ser subsecuentemente electrorefinado[9].

Es claro a partir de lo anterior que existe una necesidad por encontrar metodologías de recuperación apropiadas tanto en lo que concierne a las diferentes configuraciones físicas como en lo que toca a los agentes que llevan a cabo dicha recuperación. El objetivo es encontrar sustancias asequibles, efectivas y menos contaminantes que las empleadas hoy en día. El campo de aplicación es muy grande: solo en 2005 se estima que pasaron a la obsolescencia alrededor de 63 millones de computadoras personales que, en muchas ocasiones, concluyen su vida útil en depósitos de desechos generales.

## **1.2 Generalidades sobre la extracción líquido – líquido**

Una de las alternativas empleadas en la recuperación de metales a partir de soluciones acuosas es la extracción líquido – líquido. El proceso se basa en el mecanismo de distribución de un elemento dado entre dos fases puestas en contacto denominadas de alimentación y recuperación. La selectividad y eficiencia de la recuperación son potenciadas mediante algún mecanismo físico que permita incrementar la superficie de contacto entre las fases y a través de la selección de una fase de recuperación que posea a la vez afinidad y selectividad por el analito de interés. Al final del proceso, el valor del rendimiento de recuperación puede ser tal, que cumpla con las expectativas del proceso o bien parcial; por lo que será necesario someter a la fase de alimentación a un número determinado de extracciones sucesivas que permitan alcanzar dicho nivel. Gracias a su versatilidad, es posible utilizar la extracción líquido – líquido en procesos de concentración de trazas de algún elemento, para eliminar algún contaminante y/o interferencia antes de poder realizar con mayor facilidad las determinaciones analíticas de algún o algunos solutos.

Aunque la primera aplicación a nivel industrial fue en la recuperación de Uranio en los años cuarenta, la gran transición al nivel industrial de la extracción líquido – líquido ha tenido en el cobre, el uranio, el cobalto y el níquel a sus mayores

exponentes y son estos casos a su vez los que han impulsado en mayor medida el desarrollo de diversos aspectos de la extracción líquido – líquido[10]. De esta forma, elementos como el torio, el vanadio o algunas tierras raras han sido recuperados de forma comercial y aunado a lo cual puede mencionarse el incontable número de sistemas desarrollados a nivel laboratorio, varios de los cuales pueden considerarse como viables desde el punto de vista técnico pero que no terminan de ser implementados más allá de las fases piloto debido a la volatilidad de precios en los metales.

Además de la posibilidad de llevar a cabo extracciones selectivas, la capacidad de manejar grandes volúmenes es otra de las razones que han impulsado la implementación de esta técnica no solo en la industria minera sino en áreas como la petrolera donde es posible tratar volúmenes de hasta 100.000 m<sup>3</sup>/h (y en ocasiones mayores) con la posibilidad adicional de recuperar un porcentaje importante de los solventes de extracción empleados mediante un proceso de reciclado o la alimentaria donde la recuperación de vitaminas puede darse con un proceso a temperatura ambiente lo que limita la degradación de las mismas por efecto del calor. En ese mismo sentido, la extracción ha sido también empleada de manera exitosa en la separación de impurezas con un alto punto de ebullición que no podrían ser separadas por destilación y en las que la alternativa sería una evaporación exhaustiva con los costos energéticos que conlleva una operación de este tipo.

### 1.2.1 Química de la extracción

Para lograr en la práctica la recuperación de un ion metálico a partir de una solución acuosa debe llevarse a cabo la formación de una especie que sea soluble en la fase de recuperación. Es por esto que a menudo deben agregarse algunas sustancias a los diluyentes que puedan solubilizar en la fase de interés a las sales metálicas. Debido a lo anterior ya sea que se utilice una sustancia simple como diluyente o que se agregue alguna especie extractante, lo ideal es que ambas sean completamente insolubles en agua para no tener pérdidas del reactivo debido a dicho fenómeno.

En función del tipo de reacción que promueven durante la extracción líquido – líquido, los extractantes se clasifican en 3 categorías[11]:

- Extractantes solvatantes.- que llevan a cabo una competencia con las moléculas de agua que se encuentran en la esfera de coordinación del catión metálico de tal suerte que neutralizan la carga de este para poder transportarlo hacia la fase de recuperación. En general puede decirse que la característica más representativa de este tipo de extractantes es la presencia de átomos de oxígeno o de azufre puesto que tienen pares de electrones libres que pueden usarse a su vez para coordinarse con los cationes metálicos de interés.
- Intercambiadores catiónicos y aniónicos.- son normalmente ácidos orgánicos o extractantes quelatantes en el primer caso mientras que en el segundo la especie extractante recupera aquellos metales que forman complejos de carga aniónica.
- Mezclas sinérgicas.- Que se producen cuando una determinada mezcla de extractantes promueve la recuperación particular de algún catión metálico con rendimientos de recuperación superiores a los que se obtendrían por la simple adición de los rendimientos individuales de las especies utilizadas.

Sin embargo, en muchas ocasiones el uso de un extractante puro puede ser impráctico, sea por su costo o por la viscosidad del producto o bien porque su separación de la fase acuosa después de la extracción resulta difícil. En esos casos, el uso de diluyentes basados en hidrocarburos de bajo costo es a menudo una alternativa empleada aunque debe tenerse en consideración que en muchas ocasiones el diluyente no actúa meramente como un acarreador y que de hecho puede afectar el rendimiento o la cinética de extracción de un determinado producto e incluso promover la formación de una tercera fase, lo que presenta una problemática especial en el manejo de dichas sustancias. En tales situaciones, es común agregar una especie más denominada modificador, normalmente un alcohol

que, por su cadena alquílica y la polaridad del grupo OH sea capaz de interactuar con las especies de interés y promueva la desaparición de la fase adicional.

Más aún, es claro que más de una reacción ocurre en casi todos los sistemas de extracción; tal como en la solución acuosa donde los iones metálicos tienen interacciones con los aniones, con agentes complejantes o incluso con agua, lo que da origen a varias especies. Estas reacciones pueden promover la extracción del metal de interés o bien inhibirla, con lo cual se promueve el proceso de desextracción. Existen además reacciones en la fase orgánica de asociación de la especie extractante en dímeros o incluso polímero y miscelas sin contar las reacciones que pueden darse en la interfase.

Y aunque se han estudiado muchos sistemas de extracción en la literatura, el número de parámetros estudiado en estos sistemas de alto nivel de interacción es aún muy pobre puesto que el desarrollo de un proceso de esta índole requiere de una gran cantidad de experimentación. Así, aunque el comportamiento general de un reactivo es conocido, las reacciones que tienen lugar en un sistema en específico deben evaluarse en cada caso por separado.

### 1.2.2 Descripción de la extracción líquido – líquido

En términos fisicoquímicos, el proceso de recuperación de un analito a través de una separación líquido – líquido puede caracterizarse como una reacción química que ocurre a través de una frontera de fase líquido - líquido. Al colocar dos fases inmiscibles en contacto, conteniendo una de ellas un soluto A, la diferencia en el potencial químico de ambas soluciones provocara la transferencia de dicho soluto hacia la fase de menor concentración. Dicho proceso, enunciado por Walther Nerst en 1890 y 1891, continuara hasta alcanzar la igualdad en el potencial químico de ambas fases, es decir, el equilibrio, en cuyo momento podemos representar la distribución del soluto por la ecuación 1.6 y la relación de concentración por una constante de distribución tal como se muestra en la ecuación 1.7:

$$A_{acuoso} \leftrightarrow A_{organico} \quad (1.6)$$

$$K_{D,A} = \frac{\text{Concentracion de la especie A en fase organica}}{\text{Concentracion de la especie A en fase acuosa}} = \frac{[A]_{org}}{[A]_{Ac}} \quad (1.7)$$

Sin embargo, esta ecuación representa una generalización en la que ambas fases son completamente inmiscibles o bien, que el grado de solubilidad de una fase en la otra no es superior al 1%. Cuando tal situación no se presenta es necesario tomar en cuenta la variación en la concentración de ambas especies, por efecto de mezcla. Esto es, expresar nuestra ecuación 1.7 en términos de la actividad de forma tal que podemos expresar la ecuación como:

$$K_{D,A} = \frac{a_{A,org}}{a_{A,ac}} = \frac{\gamma_{A,org}[A]_{org}}{\gamma_{A,ac}[A]_{ac}} = P_{D,A}^0 \quad (1.8)$$

Donde el termino  $\gamma_A$  representa el factor de corrección por mezcla no ideal, mejor conocido como coeficiente de actividad mientras que el término  $P_{D,A}^0$  es denominado como coeficiente de participación. En la práctica es más común hacer uso del llamado coeficiente de distribución que engloba al analito en todas las especies existentes en cada una de las fases de la siguiente manera:

$$D = \frac{[A]_{org} \text{ en todas las especies existentes}}{[A]_{ac} \text{ en todas las especies existentes}} \quad (1.9)$$

Aunque de naturaleza matemática similar, en términos fisicoquímicos representan observaciones muy diferentes del proceso de extracción; mientras que la constante de distribución está dada por la relación de concentraciones de una especie definida entre ambas fases, el coeficiente de distribución tiene un valor variable dado que responde a la presencia de diferentes especies en solución.

Precisamente debido a la naturaleza de ciertos procesos industriales, (particularmente en la industria minera) donde se busca la recuperación máxima de un elemento y sin importar la especie en que lo hace, es que se prefiere en gran medida el uso de este último parámetro. Más aun, es el porcentaje de extracción, basado en el coeficiente de distribución, el que más a menudo se emplea para evaluar la extensión del proceso de recuperación (Ecuación 1.10).

$$\%E = \frac{100D}{\left[D + \left(\frac{V_{org}}{V_{ac}}\right)\right]} \quad (1.10)$$

Sin embargo, en ocasiones es necesario repetir el proceso de extracción un determinado número de ocasiones tal que se alcance cierto nivel de recuperación del soluto. En este caso, la ecuación 1.11 queda de la siguiente manera:

$$\%E = \left\{ 1 - \left[ \frac{1}{1 + K_D \left(\frac{V_{ac}}{V_{org}}\right)} \right]^n \right\} \times 100 \quad (1.11)$$

Donde n representa el número de ocasiones en que se repite el proceso de extracción líquido – líquido. A partir de esta última ecuación es posible entender que resulta más eficiente repetir el proceso un cierto número de ocasiones que aumentar indefinidamente el volumen de la fase de recuperación.

Una vez que se ha alcanzado un cierto nivel de recuperación es a menudo necesario realizar una etapa de des-extracción del soluto y, si bien es cierto que en términos físicos esta etapa suele ser similar a la extracción, existen algunas consideraciones que es necesario puntualizar. La fase de des-extracción ha de ser seleccionada de tal manera que no solo permita un alto nivel de recuperación del soluto sino que, idealmente, no debe degradar a la fase de extracción y más aún, ha de ser manejable para las etapas de purificación subsecuentes del proceso.

Por lo que toca a la fase de extracción descargada, es deseable que la misma pueda ser reciclada para reducir los costos de operación así como el impacto ambiental que se produciría al desechar este tipo de sustancia. Existe no obstante, una pérdida intrínseca al proceso de recuperación, ya sea por dilución en la fase de alimentación o por arrastre, por degradación de la misma durante el proceso, por evaporación o por formación de emulsiones.

### **1.3 Extracción líquido – líquido con líquidos iónicos**

Se han presentado una gran cantidad de trabajos en los últimos años con el objetivo de mostrar las propiedades como extractantes de los denominados líquidos iónicos



(LIs) desde que el primer trabajo sobre dicha aplicación de estas sustancias fue publicado en 1998 por Huddleston[12]. Desde entonces y gracias a las propiedades fisicoquímicas que generalmente les son atribuidas, su uso ha sido propuesto como potenciales sustitutos de los solventes orgánicos y de otras sustancias en diferentes procesos[13-20].

Sin embargo, aunque los líquidos iónicos han sido probados en múltiples ocasiones, la caracterización completa de sus propiedades específicas, de sus variaciones y las leyes que gobiernan sus interacciones se haya lejos de estar terminada, más aún si se considera el creciente número de compuestos que son sintetizados cada año en el mundo.

### 1.3.1 Naturaleza de los líquidos iónicos

En general puede decirse que los líquidos iónicos son especies completamente iónicas similares a las sales metálicas fundidas como el cloruro de sodio, pero con un punto de fusión por debajo de los 100°C (aunque esta consideración es arbitraria y no tiene alguna consecuencia física en particular)[21] o bien, ser diseñados para trabajar a temperaturas tan bajas como los -96°C[12]. El interés en ellos tiene su fundamento en algunas de sus excepcionales propiedades como una presión de vapor prácticamente despreciable, una amplia ventana de potencial eléctrico, una amplia estabilidad térmica o una amplia conductividad iónica, disponibles todas a temperatura ambiente. En conjunto, estas sustancias se han considerado como potenciales reemplazos de los solventes orgánicos dado el menor impacto que tendrían en la atmósfera al igual que por la posibilidad de ser recuperados para su reúso después de los procesos en los que son empleados[22].

Los líquidos iónicos gozan de gran notoriedad no solo por sus propiedades como potenciales extractantes, sino que además el campo de su aplicación se ha extendido también a su uso como medios de solvente en los campos de la catálisis, el procesamiento de biomasa, la refinación de petróleo, la electroquímica e incluso se han empleado como fluidos magnéticos o materiales energéticos[23-30].

Más aún, dado que las interacciones químicas, así como la termodinámica y la cinética de los procesos que son llevados a cabo en estos medios, son en muchas ocasiones diferentes de los ya conocidos en solventes moleculares y, dado que la experimentación y caracterización de muchos de ellos está aún en una etapa temprana, existe una importante ventana de oportunidad en cuanto a su estudio y aplicabilidad[31]. Adicionalmente, las propiedades de los diferentes líquidos pueden ser variadas significativamente combinando los distintos aniones y cationes que los componen, lo que les confiere una gran adaptabilidad para los usos particulares que puedan dárseles, con lo que el término de “solventes de diseño” ha tomado gran relevancia[12].

Generalmente, se puede decir que los líquidos iónicos caen en dos grandes categorías: los primeros que están constituidos como sales simples, donde solo existe un catión y un anión (Figura 1.3); y los segundos, denominados binarios, que se refieren a sales donde está involucrado un equilibrio. Un ejemplo de esto último es la mezcla de cloruro de aluminio con el cloruro de 1,3-dialquilimidazolio, donde se reporta la existencia de varias especies iónicas donde las propiedades finales de la mezcla varían en función de la presencia de cada uno de los componentes[32].

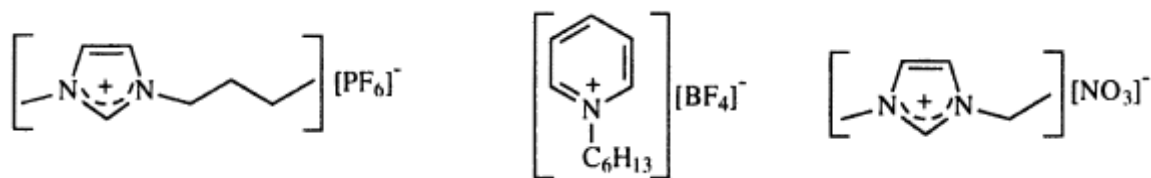


Figura 1.3 Ejemplos de líquidos iónicos como sales simples[32]

### 1.3.2 Tipos de líquidos iónicos

Dada la gran variación que se puede dar en las propiedades de los líquidos iónicos, autores como Koel[33] han resaltado el establecer categorías que engloben familias de líquidos iónicos con algunas similitudes. Las clases más populares y bien conocidas de los líquidos iónicos son: los imidazolio, piridinio, pirrolidinio, piperidinio amonio cuaternario, fosfonio y más recientemente triazolío[34-38]. No obstante, y

en base a algunas de sus características, existen otras formas de clasificación de los mismos. Los líquidos iónicos que son estables al agua, formados de un catión orgánico y un anión inorgánico u orgánico, sintetizados por primera vez por Wilkes y Zaworotko[39] en 1992 y que han sido objeto de un estudio amplio debido a dicha estabilidad[40-43].

Otra categoría de la clasificación de los líquidos iónicos lo representan los denominados como de tarea específica o funcionalizados (TSIL, de sus siglas en inglés) que recientemente han tenido su auge debido a la incorporación de grupos funcionales como cationes o aniones tales que les permite comportarse tanto como fase orgánica o diluyente, eliminando así el problema de la miscibilidad entre el extractante y el diluyente que se le incorpora, facilitando la recuperación de especies y del disolvente[44-48].

Así, considerando las posibilidades de combinación para cationes y aniones, se pueden obtener literalmente millones de compuestos diferentes, con amplias posibilidades para su estudio y aplicación aunque actualmente, solo alrededor de unos 350 LI se hallan disponibles comercialmente[33]. No obstante, los altos costos asociados a la producción de muchas de estas sustancias, sus altos valores de viscosidad que dificultan su aplicación a escalas mayores o su alta solubilidad en agua lo que podría implicar grandes pérdidas según el proceso en que se utilicen o incluso sus elevados valores de toxicidad han estimulado la búsqueda de nuevos líquidos iónicos y particularmente la creación de nuevas familias de estos compuestos durante la última década.

### 1.3.3 Los líquidos iónicos derivados de fosfonio y de colinio.

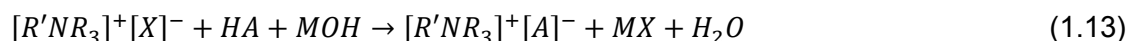
En comparación con los líquidos iónicos de familias tales como los imidazolio o los piridinio, aquellos que son derivados de fosfonio han recibido una menor cantidad de atención debido principalmente a los altos de costos de producción que históricamente se han asociado a ellos hecho que solo ha empezado a cambiar en los últimos años y que en consecuencia ha permitido la ampliación de la implementación de estos al menos en lo que concierne a la escala de laboratorio[49].

Las sales de tetra alquil fosfonio tienen algunas características especiales que los hacen sobresalir con respecto a otros cationes. Las numerosas posibles permutaciones que pueden sintetizarse utilizando varias cadenas alquílicas y arílicas aumentan la capacidad de ajuste que puede llevarse a cabo sobre las propiedades deseadas en la sustancia.

Además, se ha reportado previamente que las sales de fosfonio cuaternarias llegan a ser más estables bajo condiciones crecientes de temperatura durante periodos de tiempo más largos que otros líquidos iónicos basados en cationes nitrógenados. Sin embargo, presentan como desventaja los altos valores de viscosidad que normalmente ocurren en ellos así como sus propiedades de solubilidad que aún ahora son poco comprendidas[50].

Entre los diferentes derivados de fosfonio, el cloruro de trihexil(tetradecil) fosfonio (conocido comercialmente como Cyphos IL 101) (Figura 1.4) es el que ha recibido la mayor cantidad de atención[51-57]. Aunque originalmente se preparó como un catalizador de transferencia de fase estable térmicamente, la relativa simpleza con la que se lleva a cabo su preparación ha permitido aumentar la escala de su producción hasta el nivel de toneladas lo que, en comparación con otros líquidos iónicos, lo hace relativamente barato.

La síntesis del Cyphos IL 101 se da mediante una reacción de cuaternización de la trihexil fosfina con 1-clorotetradecano. En las siguientes reacciones se ejemplifica el proceso de obtención:



Donde R, R' = alquil, X= halógeno, M= metal alcalino y A= anión de interés.

No obstante, la generación del catión por medio de la reacción de alquilación con los haluros y el proceso de intercambio iónico que toma lugar resultan a menudo en líquidos iónicos con presencia de impurezas de haluro precisamente lo que en

última instancia puede ocasionar una alteración en las propiedades fisicoquímicas de la sustancia producida[58].

El Cyphos IL 101 ha sido probado de manera extensa en cuanto a su capacidad de recuperación de iones metálicos tales como el Pd (II), el Pt (IV), el Co (II), el Zn (II), el Cd (II), el Bi (III), el Fe (III), el Au (III), el Cr (VI), el Hg (II) o el Ni (II)[59-64], encontrándose en la gran mayoría de los casos con mecanismos de recuperación de intercambio iónico como en el caso del oro y el del hierro, donde fue necesaria la formación de un complejo de tipo  $[MCl_4^-]$  para efectuar la recuperación hacia la fase líquido iónico[65].

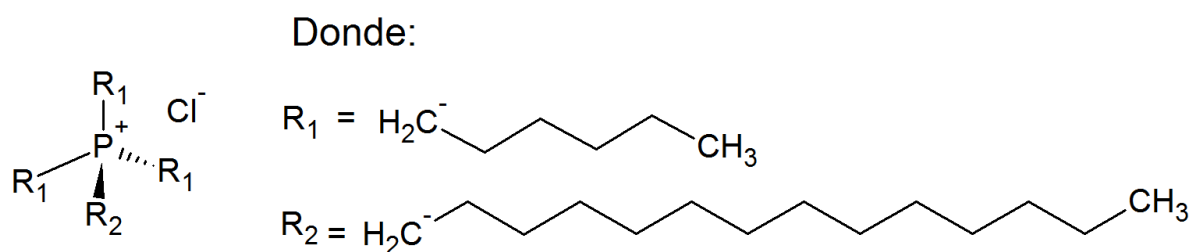


Figura 1.4 Estructura del cloruro de trihexil(tetradecil) fosfonio (Cyphos IL 101).

Sin embargo, el uso de un líquido iónico cuyo anión es un cloruro en la recuperación de plata resulta inviable dada la tendencia del medio a precipitar como cloruro de plata. Para solucionar esto se ha propuesto el uso de la tiourea como un complejante que impida la precipitación y cuyo uso en solitario ha sido ya propuesto[8], lográndose valores de recuperación superiores al 90% después de entre 60 y 90 minutos de agitación. El problema radica aquí en que el enlace entre la tiourea y la plata tiene una fuerza tal que resulta muy complicado llevar a cabo el proceso de desextracción.

Además, la utilización del Cyphos IL 101 en los procesos de extracción líquido – líquido tiene como desventaja la necesidad de utilizar solventes orgánicos en un intento por hacer descender el valor de la viscosidad de la fase de recuperación. Este hecho influye en consecuencia tanto en el precio como en la amigabilidad del proceso con el medio.

Conviene en consecuencia explorar a otros miembros de la familia de los fosfonios con aniones de mayor grado de complejidad que pueden presentar propiedades extractivas también aunque hayan recibido un menor grado de atención precisamente debido a la complejidad que se desprende de las interacciones que pueden darse en estos líquidos iónico aún y cuando algunos de estos compuestos presentan un valor de viscosidad menor que el del Cyphos IL 101 lo que debería hacerlos mucho más atractivo para su implementación a mayores escalas. Los fosfinatos de fosfonio son de particular interés puesto que su uso parte de lo que se conoce ya del Cyphos IL 101 que ha sido comercializado desde antes de que el término líquido iónico fuera tan usado. Es este el caso del 2,4,4 bis trimetilpentil fosfinato de trihexil(tetradecil) fosfonio (conocido de manera comercial como Cyphos IL 104) (Figura 1.5) .

El anión de este líquido iónico en su forma ácida es un bien conocido y popular solvente que se utiliza en la extracción de cobalto y níquel tanto en medio de sulfatos como en el de cloruros y es empleado para producir más de la mitad de la producción de cobalto en el mundo occidental. En consecuencia, los líquidos iónicos que contienen este anión fosfinato son de particular interés dadas sus posibles aplicaciones en la extracción con solventes.

En su caso, la síntesis del líquido iónico se lleva a cabo al combinar al cloruro de trihexil(tetradecil) fosfonio con el ácido (2,4,4-trimetil(pentil)fosfinico) en presencia de un exceso de hidróxido de sodio y agua. La mezcla se calienta hasta los 55°C con agitación vigorosa durante 4 horas y posteriormente es lavada en tres ocasiones con agua para remover el exceso de cloruro de sodio que se produce durante la reacción de sustitución. Finalmente, se lleva a cabo un calentamiento a 135°C en vacío para remover el agua residual lo que genera un líquido entre naranja y café con un 95% de pureza[66].

Y es que aunque ha sido empleado en la recuperación de paladio, cobalto y de algunas tierras raras [62, 67-69], hasta donde se ha podido comprobar no existen reportes de su utilización en la extracción líquido – líquido de plata. Más aún, el mecanismo de extracción posible mediante el cual se lleva a cabo la recuperación

de los otros iones metálicos que han sido probados ha sido descrito en muy pocas ocasiones.

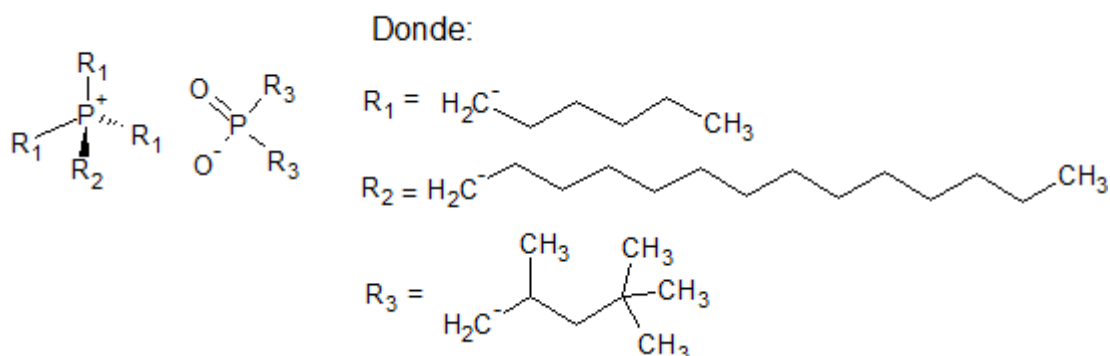


Figura 1.5 Estructura del 2,4,4 bis trimetilpentil fosfinato de trihexil(tetradecil) fosfonio (Cyphos IL 104)

En el caso de la otra clase de líquidos iónicos que fueron utilizados en el presente trabajo se encuentran los derivados de colinio. Las sales de colinio, que consisten un catión de amonio cuaternario con una cadena alcoxy, han recibido atención muy recientemente como una nueva clase de LIs pues se piensa que la este puede ser más benigno con el medio ambiente e incluso biodegradable debido a la presencia del grupo hidróxido en su estructura lo que incrementaría su degradabilidad[70]. Y es que las sales de colinio provienen de un micro nutriente natural denominado colina, cuya acción es fundamental para el desarrollo de las funciones cerebrales en el estado embrionario mientras que su deficiencia en la edad adulta puede conducir a la muerte de las neuronas por el incremento de ceramidas que son el segundo mensajero de la apoptosis[71]. Sin embargo, estudios anteriores mostraron que la posible toxicidad de estos líquidos iónicos debe ser evaluada cuidadosamente dado que esta propiedad depende también de la naturaleza del anión utilizado así como del tamaño y la funcionalidad de las cadenas alquílicas del catión.[72, 73]

En el caso del anión, se buscó que éste presentara una marcada naturaleza hidrofóbica de tal suerte que, aunada a las cadenas alquílicas que se usaran en

cación, eviten la pérdida por disolución de una cantidad importante del líquido iónico. En ese sentido se escogió al bis(trifluorometanosulfonil)imida (abreviado normalmente como NTf<sub>2</sub> o TFSI por sus siglas en inglés).

Hasta donde se sabe, no se han reportado trabajos que hagan uso de los líquidos iónicos derivados de colinio en los procesos de extracción de cationes metálicos mediante la extracción líquido – líquido y solo se han encontrado unos pocos estudios sobre el uso de este tipo de LIs en la extracción de compuestos orgánicos[74-78].

#### 1.3.4 Hidrofobicidad de los LI derivados de colinio.

Sin embargo, se ha manifestado anteriormente alguna preocupación sobre la posibilidad de que al combinar cadenas alquílicas lo suficientemente largas en el catión con un anión de gran hidrofobicidad como el NTf<sub>2</sub>, los líquidos iónicos pudieran desarrollar capacidades anfífilas lo que generaría una pérdida de estos hacia la fase acuosa por disolución. No obstante, cuando se revisan los trabajos que se han realizado con algunos líquidos iónicos derivados de colinio o bien con otros que comparten ya sea una estructura similar o un ion común puede descartarse la ocurrencia de este fenómeno.

En primer lugar se ha reportado la formación de microemulsiones con la mezcla de agua, Aliquat 336 (un LI basado en un amina que resulta de la mezcla de dos compuestos con cadenas alquílicas de 8 y 10 carbonos) y el Triton X-100 como surfactante[79]. En este caso, altas concentraciones del tensoactivo debieron ser empleadas para alcanzar la formación de la emulsión lo que es un claro indicativo de la insolubilidad que presentan las fases empleadas.

En otro reporte se trabajó con la extracción líquido – líquido de Au (III) con diferentes cationes: un imidazolio [OMIM]<sup>+</sup>, un piridinio [OPYR]<sup>+</sup> y un pirrolidinio [MOPYRRO]<sup>+</sup>, todos utilizando como contraion al NTf<sub>2</sub>. En este caso la afirmación de los autores es clara: “dado que la hidrofobicidad se incrementa con la cadena alquílica que se encuentra unida al catión, todos los LIs aquí utilizados contienen una cadena



octílica” y añaden: “la hidrofobicidad de los líquidos iónicos está basada en el NTf<sub>2</sub>”[80].

En el caso de los líquidos iónicos que comparten ya sea el catión o el anión, se determinó para el Cyphos IL 109 (bis(trifluorometanosulfonil)imida del cloruro de trihexil(tetradecil)fosfonio que este líquido iónico muestra un carácter surfactante incluso menor al que se obtiene con el Cyphos IL 101[81].

Más aún, según se reporta en el uso del metil(trioctil)amonio [N<sub>8881</sub>][NTf<sub>2</sub>] y el metil(trioctil)fosfonio [P<sub>8881</sub>][NTf<sub>2</sub>] en ambos casos con el NTf<sub>2</sub> como anion donde el objetivo fue específicamente el llevar a cabo la medición de la solubilidad mutua en agua mediante una metodología de conductividad y una de química cuántica basada en termodinámica de equilibrio llamada COSMO-RS (Conductor like Screening Model for Real Solvents) que, en el primer caso: “la solubilidad de estos LIs en agua es muy pequeña y se haya por debajo del límite de detección del método de conductividad (...) Más aún, la fracción molar soluble del líquido iónico en el agua oscila entre 10<sup>-3</sup> y 10<sup>-4</sup> (y la misma sería incluso menor para el [N<sub>8881</sub>][NTf<sub>2</sub>] y el [P<sub>8881</sub>][NTf<sub>2</sub>] que no fueron determinadas dado que sus solubilidades en agua están por debajo del límite de detección del equipo utilizado. Por lo tanto, la fase rica en agua puede ser considerada casi como una fase pura con el LI disuelto en dilución infinita”. Todavía más, en el caso de la segunda metodología, los autores afirman: “El COSMO-RS es capaz de predecir la muy baja solubilidad del [N<sub>8881</sub>][NTf<sub>2</sub>] y del [P<sub>8881</sub>][NTf<sub>2</sub>] en agua, siendo de una magnitud de 10<sup>-7</sup> en fracción molar[82].

Añadiendo aún más información pero esta vez con los líquidos iónicos que fueron utilizados en este trabajo, se reportó[83] la formación de microemulsiones con agua de LIs derivados de colinio con 1, 4, 6, 8 y 10 carbonos en la cadena lineal, utilizando al anión NTf<sub>2</sub> de nueva cuenta, con el uso de Triton X-100. Particularmente, el LI con 8 carbonos en la cadena alquílica es similar a uno de los líquidos iónicos sintetizados en este trabajo. Los autores de este trabajo afirman que “hay una mayor solubilidad en agua del C1 que del C4. Dado que la hidrofobicidad de los LIs se incrementa con el incremento en la longitud de la cadena alquílica, fue necesario

añadir una mayor cantidad de surfactante para lograr llevar a cabo la formación de las microemulsiones bajo las mismas condiciones”.

Finalmente, se ha reportado que para poder trabajar con los llamados líquidos iónicos de superficie activa usando como base a los líquidos iónicos derivados de colinio, fue necesario realizar una funcionalización del catión hasta convertirlo en poli(lactida)-block-poli(2-cholinium lactato metacrilato)[84]. Esto deja entrever lo poco probable que el catión de colinio sin modificación pueda presentar un comportamiento anfifílico.

## **Capítulo 2**

# **Metodología Experimental**

## 2.1 Metodología general

Se realizó la síntesis y purificación de dos líquidos iónicos derivados de colinio y se determinaron las propiedades fisicoquímicas de estos como sustancias puras. Los mismos fueron evaluados en su capacidad para la extracción del catión de plata  $\text{Ag(I)}$  realizando diversas pruebas para establecer el mecanismo de recuperación del mismo. Además, se evaluó el poder extractivo de estas nuevas sustancias para la recuperación de  $\text{Fe(III)}$  y  $\text{Cu(II)}$  y la influencia de la relación de fases empleada, tanto en la extracción como en la desextracción.

Los valores de recuperación hallados para el catión de plata fueron contrastados con los valores obtenidos cuando se sustituyó a los líquidos iónicos sintetizados en este trabajo con el líquido iónico bis 2,4,4 trimetil(pentil) fosfinato de trihexil(tetradecil)fosfonio conocido comercialmente como Cyphos IL 104.

## 2.2 Reactivos y soluciones

Todos los productos empleados fueron grado reactivo. Se usaron como reactivos de síntesis de los dos líquidos iónicos producidos en el presente trabajo los siguientes compuestos: 1-clorooctano (Fluka), 2-etilhexil (TCi) y 2-dimetilaminoetanol (Fluka) disueltos en tolueno. Además, de forma intermitente se utilizó acetato de etilo, diclorometano, y etanol en las diferentes etapas de purificación así como nitrato de plata como control de la remoción de especies halogenadas formadas o  $\text{MgSO}_4$  para el secado de los compuestos producidos.

Para la obtención de los espectros de resonancia magnética nuclear de protón se utilizó agua o cloroformo deuterados según se indica más adelante. Por otra parte, para establecer el contenido de agua inicial en ambos productos se utilizó el Hydranal Composite 5 y el Methanol Rapide (Fluka).

En la parte de la extracción de plata con los líquidos iónicos sintetizados, se utilizó como fuente de los cationes metálicos los nitratos de plata (I), cobre (II) y hierro (III) y, para los líquidos iónicos en donde así se menciona, se usó el queroseno y el 1-decanol con el propósito de diluir los productos.

Finalmente, para la extracción de Ag (I) con el líquido iónico derivado de fosfonio denominado comercialmente como Cyphos IL 104 este fue provisto por Cytec Inc Para la obtención de los espectros de  $^{31}\text{P}$  NMR se utilizó  $\text{H}_3\text{PO}_4$  al 85% en agua deuterada como estándar externo de fijado de la señal.

## **2.3 Procedimiento experimental**

### **2.3.1 Síntesis de líquidos iónicos derivados de colinio**

El proceso de producción de los dos líquidos iónicos derivados de colinio se llevó a cabo con una metodología de dos etapas, adaptada del trabajo reportado por Domanska[85]. Sin embargo, puede decirse en general que la síntesis involucra la neutralización exotérmica de la base con una cantidad equimolar de ácido. Una vez obtenida la estructura deseada en el catión, se realizó la sustitución del anión haluro presente por  $\text{NTF}_2$  para brindar al LI una mayor hidrofobicidad y estabilidad frente al agua. Los LI obtenidos fueron purificados después de cada una de las etapas señaladas mediante procesos de recristalización, secado en vacío, extracción líquido – líquido, secado, filtración y liofilización que se repitieron de forma sucesiva controlando el avance de la purificación mediante la obtención de espectros de  $^1\text{H}$  NMR y  $^{13}\text{C}$  NMR hasta que el nivel de pureza deseado fue alcanzado.

### **2.3.2 Determinación de las propiedades fisicoquímicas de los LI derivados de colinio como sustancias puras**

Se obtuvieron los espectros de resonancia magnética nuclear de protón y carbono 13 en un equipo Bruker Spectrospin 400 usando un inserto externo de  $\text{D}_2\text{O}$  o de TMS respectivamente. Por otro lado, los espectros de infrarrojo de los productos sintetizados fueron obtenidos en un equipo Thermo Scientific FT-IR Nicolet 6700 unido a un accesorio de ATR conformado por un cristal de ZnSe recubierto con diamante con un área de  $2.54\text{mm}^2$ , de una sola reflexión y un ángulo de incidencia de  $45^\circ$  (Smart Miracle ®) al 28% de potencia. Adicionalmente se obtuvieron espectros de espectrometría de masas con un equipo Agilent 1100 Series - API 3000 de triple cuadrupolo con una técnica de ionización por electrospray (ESI).

Se obtuvo además el perfil de calorimetría diferencial de barrido con un equipo Metler-Toledo DSC822e (Figura 2.6 b). Una cantidad conocida del líquido iónico fue colocada en una cápsula de metal, misma que fue sellada, pesada y colocada en la posición de medición del aparato. Una segunda cápsula vacía fue también sellada y colocada en la posición de referencia del dispositivo. En este caso las mediciones de flujo de calor se llevaron a cabo en la muestra enfriándola en primera instancia desde los 298 K hasta 153 K, después se calentó de nuevo hasta los 298 K y, finalmente, se prosiguió el calentamiento hasta los 573 K con una velocidad de barrido de 3.5 K/min. Se determinó además el contenido de agua remanente en los dos líquidos iónicos sintetizados después del proceso de purificación al que fueron sometidos por medio de un titulador Karl –Fisher Metler Toledo V20 (Figura 2.1 a) utilizando el reactivo Hydranal Composite 5 como agente titulante.



Figura 2.1. a) Titulador Karl – Fisher Metler Toledo V20, b) Equipo de calorimetría diferencial de barrido Metler Toledo DSC822e.

Se realizó además la determinación de la densidad de los productos sintetizados y se estableció su variación en función de la temperatura entre los 293 K y los 323 K con intervalos de temperatura de 5 K. En este caso se utilizó un equipo Anton Paar (DSA 5000M) que utiliza un capilar en U cuya temperatura es controlada a partir de un dispositivo de Peltier y el cual fue relleno en condiciones libres de burbujas. El

mismo fue previamente calibrado con aire y agua mili-q en condiciones corregidas a la presión atmosférica presente en el momento de la determinación.

Para la determinación de la viscosidad de los LI, se utilizó la técnica de tiempo de caída de un balón de acero en un Microviscosímetro automático Anton Paar AMVn en el mismo rango de temperaturas que la densidad y con los mismos intervalos. El dispositivo fue calibrado haciendo uso del aceite estándar 15N con un balón de densidad conocida y un capilar estandarizado con anterioridad. Tanto en este caso como en el de la densidad, los valores reportados son el promedio de diez mediciones realizadas.

### **2.3.3 Extracción líquido – líquido de Ag(I) con LI derivados de colinio**

Para la determinación de las propiedades de extracción de los productos sintetizados se les utilizó diluidos con 1-decanol al 1% (CFC) y queroseno (Sigma – Aldrich) o como sustancia pura. Los LI fueron pre-equilibrados con agua desionizada en tres ocasiones durante 90 minutos antes de su uso en la recuperación de cationes metálicos.

Posteriormente, los líquidos fueron puestos en contacto con soluciones de 10mg/L de Ag(I) y de 1000mg/L de Ag(I), Cu(II) y Fe(III) manteniendo una relación de fases constante de 1:1. El sistema de dos fases fue entonces agitado en un dispositivo Thermoshaker (Gerhardt) a 90rpm durante 90 minutos (Figura 2.2) (fueron necesarios 60 minutos para alcanzar el equilibrio de extracción de los LI utilizados).



Figura 2.2. Agitador de movimiento recíproco de temperatura regulable  
Thermoshaker, Gerhardt.

Para la preparación de las fases acuosas se utilizaron las sales de nitrato de plata ( $\text{AgNO}_3$  VWR International,  $\geq 99.8\%$ ), nitrato de hierro ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  Sigma – Aldrich, pureza  $\geq 98\%$ ) y nitrato de cobre ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , Prolabo, pureza  $\geq 99\%$ ). El pH de cada una de las fases acuosas fue ajustado con la adición de ácido nítrico o hidróxido de sodio con el fin de evaluar la influencia de dicho parámetro sobre el rendimiento global de extracción. Por su parte, las pruebas de desextracción fueron llevadas a cabo con fases de líquido iónico que habían sido ya utilizadas en el proceso de extracción de cationes metálicos y que fueron puestas en contacto con una solución acuosa de ácido nítrico  $0.44\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Las fases puestas en contacto fueron agitadas en las mismas condiciones que fueron utilizadas en los experimentos de extracción.

Se permitió la separación de las fases después del proceso de extracción y la concentración remanente del metal fue determinada en la fase acuosa con un ICP-OES (ICAP 6000 series, Thermo Scientific) a  $328.068\text{nm}$  para la plata,  $259.940\text{nm}$  para el hierro y  $324.754\text{nm}$  para el cobre (Figura 2.3).





Figura 2.3. Espectrómetro de emisión atómica por plasma inductivamente acoplado ICAP 6000 Series.

La concentración de los metales transferida a la fase líquido iónico fue determinada por balance de masa y la eficiencia en la extracción y la desextracción de los metales se calculó de la siguiente manera:

$$\%Extracción = \left( \frac{[M]_o - [M]_f}{[M]_o} \right) \times 100$$

$$\%Desextracción = \left( \frac{[M]_{eq,aq}}{[M]_{ini,org}} \right) \times 100$$

De igual forma, se determinó la transferencia de agua hacia la fase líquido iónico por titulación Karl-Fisher pesando las muestras utilizadas en una balanza Metler-Toledo AG 285.

Se realizaron en cuanto a experimentos de recuperación de plata, la determinación de la cinética de extracción de la misma y, a partir de ella, la determinación de la capacidad de recuperación de ambos líquidos iónicos bajo diferentes valores de pH inicial en la fase acuosa de 0.3, 1.3, 3.0, 5.0 y 7.0 determinando el valor de pH al final del proceso. También se estableció la influencia de la temperatura en la extracción de Ag (I) aumentándola a 308 K en los experimentos a valores de pH de 0.3 y 1.3.

Se evaluó también la influencia de la relación de fases en la recuperación de la plata con soluciones al pH que se encontró, proveía el mayor rendimiento de recuperación del metal y, de forma subsecuente, se determinó la factibilidad de la desextracción del metal en el líquido iónico lineal con una solución de ácido nítrico  $0.44 \text{ mol L}^{-1}$ . Se planteó igualmente la posibilidad de llevar a cabo una recuperación selectiva del catión de Ag(I) en una mezcla con Cu(II) y Fe(III). La extracción de estas especies se llevó a cabo a valores de pH entre 0.3 y 4 dados los fenómenos de precipitación que fueron observados y que serán descritos más adelante.

### **2.3.4 Extracción líquido – líquido de Ag(I) con LI comerciales**

Se llevó a cabo el proceso de recuperación del catión de Ag(I) utilizando, en diferentes valores de concentración, el líquido iónico bis 2,4,4 trimetil(pentil) fosfinato de trihexil(tetradecil)fosfonio (llamado comercialmente Cyphos IL 104) el cual fue utilizado sin purificación adicional alguna.

Se determinó el rendimiento de extracción del Cyphos IL 104, en dilución con queroseno o, con queroseno y decanol al 10% como modificador entre  $0.1 \text{ mol.L}^{-1}$  y la sustancia pura ( $1.15 \text{ mol.L}^{-1}$  para la dilución con queroseno) o hasta  $0.6 \text{ mol.L}^{-1}$  para la dilución con queroseno y decanol, esto es, hasta que dicha mezcla solo consistió del líquido iónico y el 10% de decanol.

La fase acuosa fue una solución de 10 y  $1000 \text{ mg.L}^{-1}$  de Ag(I) en medio de nitratos la que fue puesta en contacto con la fase orgánica durante 90 minutos en el caso del Cyphos IL 104. Las fases en contacto fueron colocadas en el agitador de movimiento recíproco mencionado previamente a una velocidad de 90 rpm después de haber preequilibrado las fases orgánicas con agua y ácido nítrico al 2% antes de la extracción del metal. Como ya se describió en el caso de la recuperación del catión de plata con los líquidos iónicos derivados de colinio, se permitió la separación de fases después de la agitación y, una vez recuperada la fase acuosa se determinó en esta la concentración residual de Ag(I) para calcular, mediante balance de masa, la concentración transferida a la fase orgánica mediante espectrometría de plasma inductivamente acoplado.

Se realizaron de forma complementaria ensayos de extracción de plata (I),  $1000\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  manteniendo controlado el valor de pH durante la recuperación. Para ello se colocaron 7mL del líquido iónico puro, previamente pre-equilibradas, en contacto con una fase acuosa de plata en medio de nitratos a diferentes concentraciones de ácido entre  $1\times 10^{-5}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  y  $2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Las fases fueron puestas en contacto en vasos de precipitados junto con un agitador magnético a 500rpm y un electrodo de vidrio conectado a un dispositivo Metrohm 691 para monitorear de forma simultánea la variación de dicho valor. Se añadió ácido nítrico o hidróxido de sodio en diferentes volúmenes y concentraciones según se iba modificando el valor de pH durante la extracción.

El proceso de recuperación se llevó a cabo durante 90 minutos y, al concluir las fases se separaron con embudos de separación de vidrio de 25mL. Se tomó una alícuota de la fase acuosa recuperada y, después de diluirla a un valor de concentración máxima aproximada de  $9\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , se determinó la concentración real según la metodología ya mencionada.

Se llevaron a cabo adicionalmente diversas pruebas de caracterización a las fases recuperadas con el fin de establecer el mecanismo de extracción que pudiera haber tenido lugar. En el caso de la fase acuosa se determinó, además de la concentración de plata ya mencionada, el valor del pH antes y después de cada etapa del proceso de recuperación del metal con un pHmetro Metrohm 691 y la valoración de la concentración de nitratos residuales a través de la técnica de UV-Vis en un equipo Varian Cary 100 Scan según el procedimiento estándar 4500-NO<sub>3</sub> B[86] que establece la lectura de absorbancia a dos valores de longitud de onda: 220 y 275nm para poder sustraer la lectura debida a la materia orgánica que pudiera estar presente en la muestra.

En el caso de la fase orgánica, se llevó a cabo la determinación de la concentración de agua transferida a esta mediante titulación Karl – Fisher y la determinación de la concentración de protones transferidos mediante titulación potenciométrica con un pH metro Metrohm 691 y su correspondiente electrodo de vidrio calibrado previamente con soluciones estándar de valoración de pHs 4, 7 y 10. Una alícuota

de la fase orgánica recuperada fue disuelta en una solución 3:1 de etanol – agua y agitada vigorosamente durante la titulación. La solución de valoración fue NaOH 0.10 mol.L<sup>-1</sup> valorada a su vez previamente con ftalato ácido de potasio.

Además de lo anterior, las fases orgánicas separadas de la extracción fueron analizadas mediante la técnica de infrarrojo en un rango de 650 a 4000cm<sup>-1</sup> mediante el equipo de IR-ATR Thermo Scientific Nicolet 6700 a una potencia del 28%. El espectro obtenido en cada caso es el resultado de la repetición y acumulación de la señal de respuesta en 216 ocasiones.

De manera complementaria, las muestras fueron analizadas mediante resonancia magnética nuclear (<sup>1</sup>H NMR y <sup>31</sup>P NMR) con el uso de insertos externos con las referencias de D<sub>2</sub>O y de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> al 85% respectivamente en un equipo Bruker Spectrospin 400.

## **Capítulo 3**

# **Líquidos Iónicos Derivados de Colinio; Síntesis, Propiedades Fisicoquímicas y de Extracción**

### 3.1 Síntesis y caracterización fisicoquímica de los líquidos iónicos derivados de colinio

Se realizó la síntesis de dos líquidos iónicos derivados de colinio nuevos y se evaluaron sus propiedades fisicoquímicas como sustancia pura. Se evaluó además la capacidad de ambos compuestos para llevar a cabo la recuperación del catión de plata (I) en medios con diferentes valores de acidez y se obtuvieron los espectros de infrarrojo y resonancia en las diferentes etapas del proceso de recuperación de plata. Se evaluó también la influencia de la relación de fases en el rendimiento de extracción y su capacidad de desextracción.

#### 3.1.1 Síntesis de líquidos iónicos derivados de colinio

El proceso de síntesis de los derivados de colinio fue dividido en dos etapas; en la primera se realizó una adición de un halogenuro de alquilo a una amina terciaria para la obtención de la estructura deseada. La segunda parte fue una reacción de intercambio del anión halógeno resultante de la etapa previa por metátesis a un anión hidrófobo de NTf<sub>2</sub>. La reacción de la primera parte de la síntesis puede representarse de la siguiente manera:

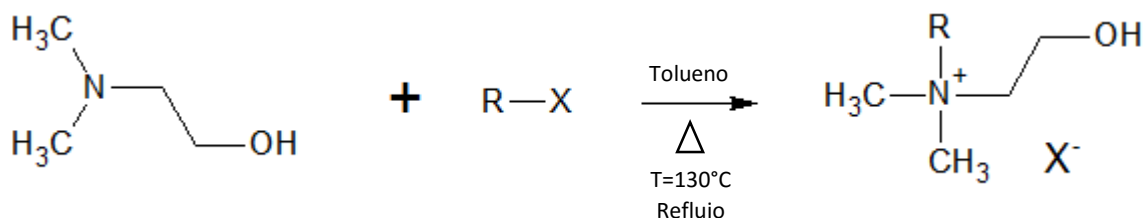


Figura 3.1. Reacción general de adición alquímica al 2-dimetilaminoetanol para producción de una sal cuaternaria de amonio.

Para el producto de cadena lineal se mezclaron el 2-dimetilaminoetanol con el 1-clorooctano en proporción estequiométrica más 5% de exceso en un medio de tolueno (Figura 3.2 a). La mezcla se calentó a 403 K con agitación y bajo reflujo durante 10 horas hasta que la propia viscosidad del producto generado impidió continuar con la agitación (Figura 3.2 b).

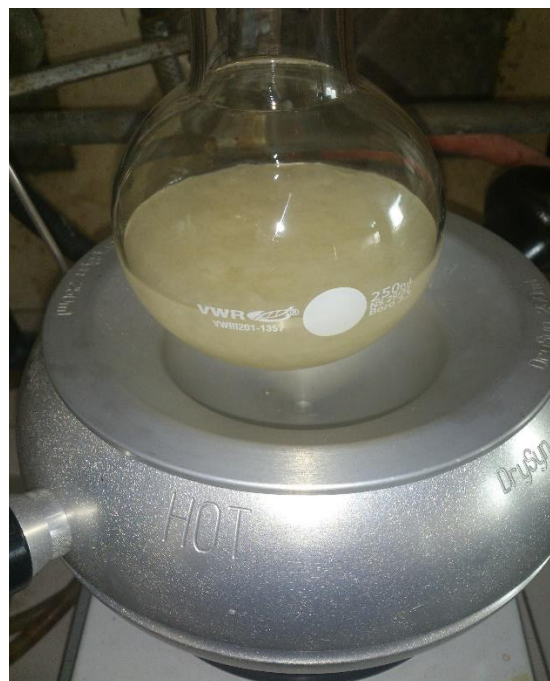


Figura 3.2. a) Mezcla de de 1-clorooctano y 2-dimetilaminoetanol en tolueno al inicio de la reacción, b) Mezcla después de 10 horas y de haber sido enfriada.

El producto fue filtrado con acetato de etilo en una frita y el sólido obtenido fue recolectado y secado en vacío con una trampa de nitrógeno líquido durante toda la noche. El sólido seco fue recrystalizado en una mezcla de acetato de etilo y etanol a 343 K con agitación. El producto fue entonces filtrado y secado bajo el procedimiento ya mencionado y el nivel de pureza alcanzado fue verificado mediante la obtención de espectros de resonancia magnética nuclear de protón de una muestra de 0.01g disueltos en cloroformo deuterado.

A su vez, para la obtención del intermediario halogenado del producto ramificado se realizó la mezcla de bromuro de 2-etilhexano con 2-dimetilaminoetanol en un medio de tolueno bajo agitación a 403 K. El producto obtenido después de 14 horas de reacción fue sometido a un proceso de purificación similar al llevado a cabo para el producto lineal mientras que el avance del mismo fue igualmente verificado con  $^1\text{H}$  NMR de una muestra del sólido de 0.01g en  $\text{CDCl}_3$ .

Para la reacción de metátesis y sustitución del anión halogenado de los dos intermediarios obtenidos se realizó una mezcla de la sal de litio de bis(trifluorometanosulfonil)imida con el producto obtenido en la etapa anterior de la síntesis en proporción estequiométrica en agua con una agitación de 500rpm durante toda la noche.

Una vez detenida la agitación se formó con claridad una segunda fase que fue atribuida al líquido iónico generado. La reacción general para la obtención de los líquidos iónicos derivados de colinio se muestra a continuación:

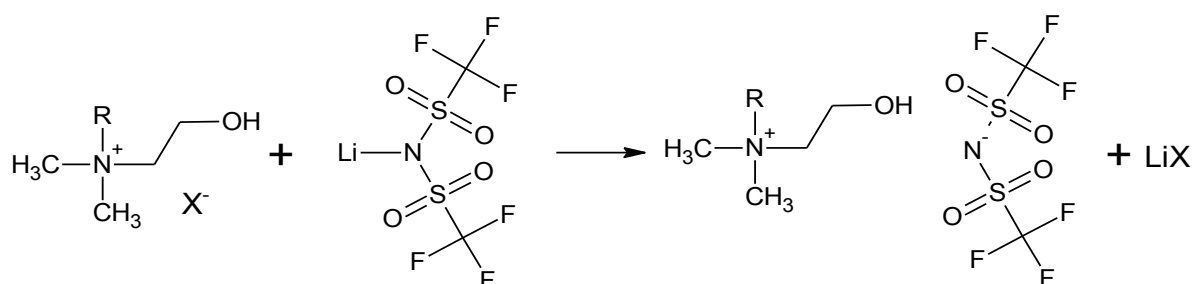


Figura 3.3. Reacción de metátesis para la obtención de los LI derivados de colinio denominados  $[\text{C8linOH}][\text{NTf}_2]$  y el  $[\text{C8ramOH}][\text{NTf}_2]$ .

Los productos obtenidos fueron sometidos a un proceso de extracción líquido – líquido con diclorometano y agua, con el fin de remover la sal de litio generada como subproducto. El avance de la extracción fue controlado con ensayos de nitrato de plata en la fase acuosa hasta que no fue posible identificar visualmente grado alguno de precipitación. En tal punto, se realizó una extracción adicional para asegurar la remoción exhaustiva de la sal del haluro de litio formado. Para el producto lineal fue necesario repetir la operación de extracción en cinco ocasiones mientras que para el producto ramificado la operación fue repetida en siete ocasiones.

Los líquidos iónicos fueron secados mediante la adición de  $\text{MgSO}_4$  anhidro y después filtrados sobre papel para remover el sulfato de magnesio precipitado (Figura 3.4a). Adicionalmente los líquidos iónicos fueron sometidos a un proceso de evaporación rotativa a 343 K durante dos horas para eliminar el remanente de los solventes empleados en las etapas previas de la síntesis (Figura 3.4b). Los



líquidos obtenidos fueron después secados en vacío durante el transcurso de la noche en un desecador con una cama de  $P_2O_5$ .

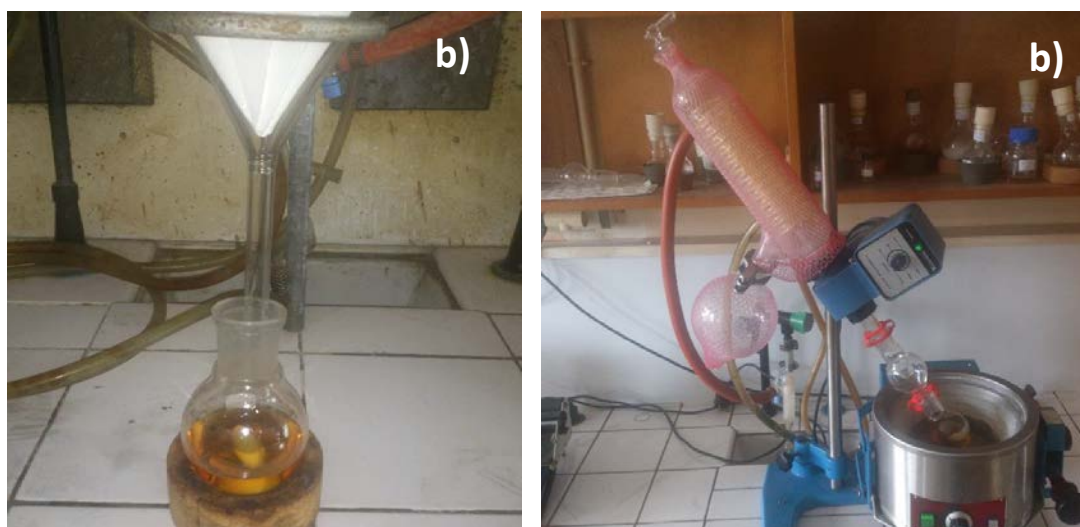


Figura 3.4. a) Producto ramificado mientras es filtrado en papel, b) Producto lineal mientras es sometido a evaporación rotativa a 343 K durante dos horas.

Después del secado anterior los productos fueron congelados con nitrógeno líquido y liofilizados durante dos horas a 193 K y bajo un vacío de 1.5mbar para eliminar el contenido de agua residual en la muestra. Más aún, los líquidos sintetizados fueron sometidos a un proceso de secado directo con bomba de vacío y calentamiento a 343 K. Estos dos procesos fueron repetidos de forma alternada y secuencial hasta que se llegó al nivel deseado de pureza. La estructura final de los líquidos iónicos sintetizados se muestra en la Figura 3.5.

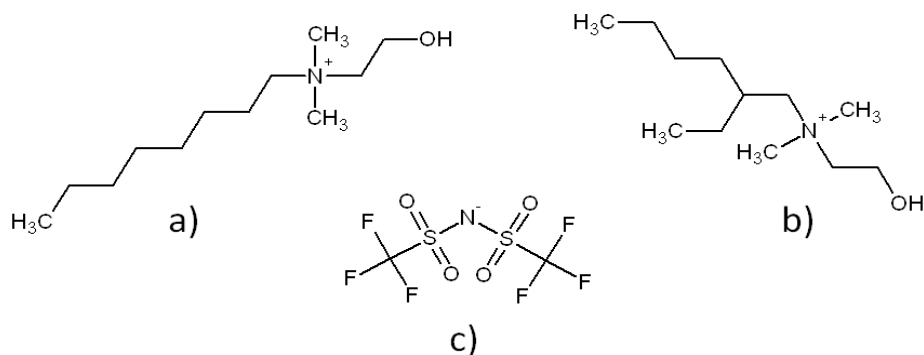


Figura 3.5. Estructura química de los líquidos iónicos sintetizados en el presente trabajo: a) catión del N-(2-hidroxiethyl)-N,N-dimetiloctan-1amonio  $[C8linCol]^+$ , b)

catión del 2-etil-N-(2-hidroxiethyl)-N,N-dimetilhexan-1amónio [C8ramCol]<sup>+</sup> y c) anión de bis(tifluorometanosulfonil)imida [NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup>.

El producto de las reacciones fue en ambos casos un líquido cristalino; en el caso del líquido iónico de cadena lineal se dio una coloración amarillenta mientras que el de cadena ramificada fue de un color anaranjado.

### 3.1.2 Caracterización espectroscópica

Los líquidos iónicos sintetizados fueron caracterizados espectroscópicamente como sustancias puras por resonancia magnética nuclear de protón y de carbono 13, por infrarrojo y por espectrometría de masas por electrospray. En el caso del espectro de <sup>1</sup>H NMR, la Tabla 3.1 enlista las señales encontradas y su correspondiente asignación.

Tabla 3.1. Resumen de señales de <sup>1</sup>H NMR obtenidas para los líquidos iónicos lineal y ramificado utilizando D<sub>2</sub>O como inserto externo.

Lineal			Ramificado		
δ(ppm)	Multiplicidad	Integración y Asignación	δ(ppm)	Multiplicidad	Integración y Asignación
0.86	t, J=6.9Hz	3H, CH <sub>3</sub>	0.84	m	6H, CH <sub>3</sub>
1.06-1.90	m	12H, CH <sub>2</sub>	1.24	m	4H, CH <sub>2</sub>
3.06	s	6H, CH <sub>3</sub>	1.36-1.42	m	8H, CH <sub>2</sub>
3.29	m	2H, N-CH <sub>2</sub>	1.78	m	1H, CH
3.40	m	2H, HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -N	3.03	s	6H, CH <sub>3</sub>
3.45	s	1H, OH	3.19	m	2H, N-CH <sub>2</sub>
3.97	m	2H, CH <sub>2</sub> -OH	3.39	m	2H, HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -N
			3.43	s	1H, OH
			3.95	m	2H, CH <sub>2</sub> -OH

Las letras s, y m tienen como significado singulete, y multiplete respectivamente.

La asignación de las señales encontradas en los espectros de <sup>1</sup>H NMR arrojó que los compuestos sintetizados son congruentes estructuralmente hablando con los

líquidos iónicos esperados. Los valores de integración de las impurezas son lo suficientemente pequeños como para considerar como purificados a los LI (Figuras 3.6 y 3.7) lo que permitió establecer que se había alcanzado el nivel de pureza deseado y que se podía proseguir con la caracterización fisicoquímica de los líquidos iónicos conforme se muestra en las secciones posteriores.

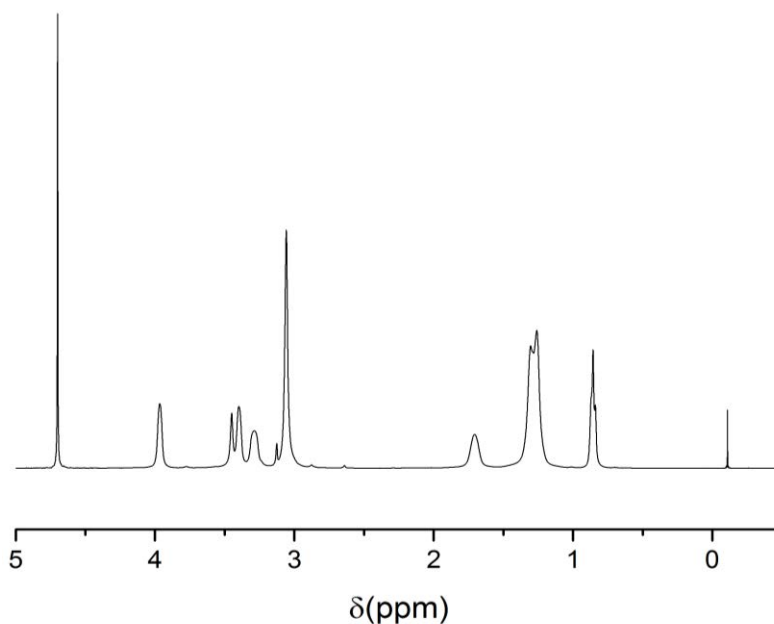


Figura 3.6  $^1\text{H}$  NMR del producto lineal sin dilución derivado de colinio C8lin NTf<sub>2</sub> con inserto externo de D<sub>2</sub>O

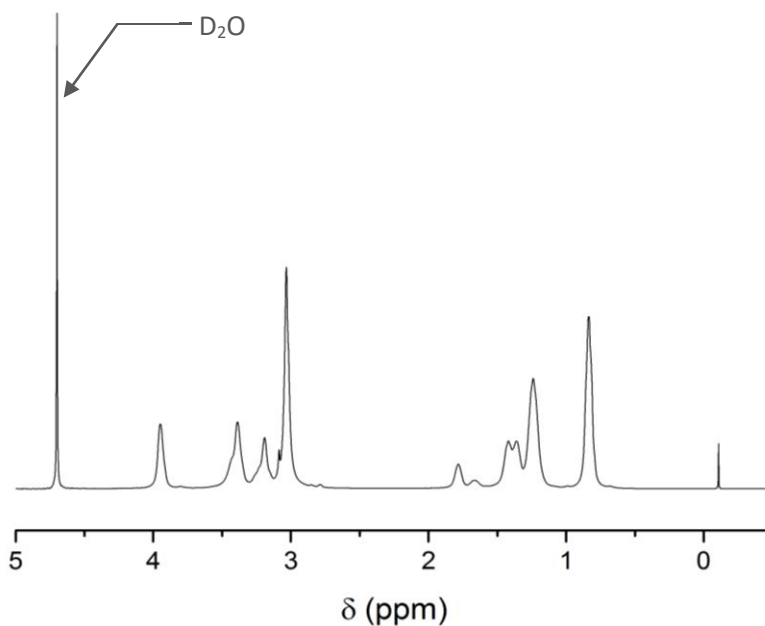


Figura 3.7  $^1\text{H}$  NMR del producto ramificado sin dilución derivado de colinio C8ram NTf<sub>2</sub> con inserto externo de D<sub>2</sub>O

La señal que puede apreciarse en un valor de desplazamiento químico de 4.7ppm en las Figuras 3.6, y 3.7 corresponde al valor de referencia del D<sub>2</sub>O utilizado en los espectros de resonancia.

Se obtuvieron los espectros de carbono 13 con un inserto externo de tetrametil silano (TMS). Se realizó la asignación de las señales obtenidas en los espectros así como la identificación de impurezas como se realizó en el caso de los espectros de resonancia de protón. En la Tabla 3.2 se enlistan las señales observadas y su asignación para cada compuesto.

Tabla 3.2. Resumen de señales de  $^{13}\text{C}$  NMR obtenidas para los líquidos iónicos lineal y ramificado utilizando D<sub>2</sub>O como inserto externo.

Lineal		Ramificado	
$\delta(\text{ppm})$	Asignación	$\delta(\text{ppm})$	Asignación
9.23	CH <sub>3</sub>	15.39	CH <sub>3</sub>
13.10	6xCH <sub>2</sub>	22.15	6xCH <sub>2</sub>
22.35		22.24	
25.69		25.72	
27.64		28.56	
32.43		28.70	
33.44		31.37	
50.60	CH <sub>3</sub> N <sup>+</sup>	50.99	2xCH <sub>3</sub> N <sup>+</sup>
55.96	CH <sub>2</sub> OH	55.89	CH <sub>2</sub> OH
65.75	N <sup>+</sup> CH <sub>2</sub>	65.76	N <sup>+</sup> CH <sub>2</sub>
70.95		114.94	2xCF <sub>3</sub>
114.89	2xCF <sub>3</sub>	118.13	
118.08		121.31	
121.26		125.34	
124.45			

Además de las señales listadas en la tabla, se pudo identificar la presencia de tolueno y diclorometano, solventes que fueron utilizados en las etapas previas del proceso de síntesis de los líquidos iónicos y que fueron posteriormente removidos mediante procesos adicionales de purificación de los compuestos como los que fueron descritos previamente. Adicionalmente, en la Figura 3.8 se presenta el espectro de carbono 13 correspondiente al producto lineal y en la 3.9 el ramificado.

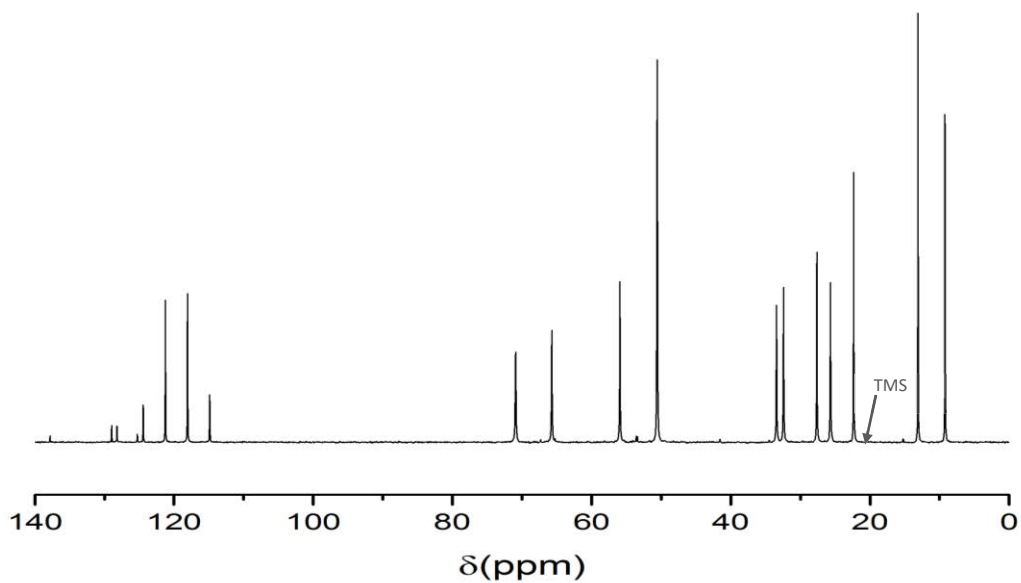


Figura 3.8 Espectro de  $^{13}\text{C}$ NMR en del producto lineal con un inserto externo de TMS.

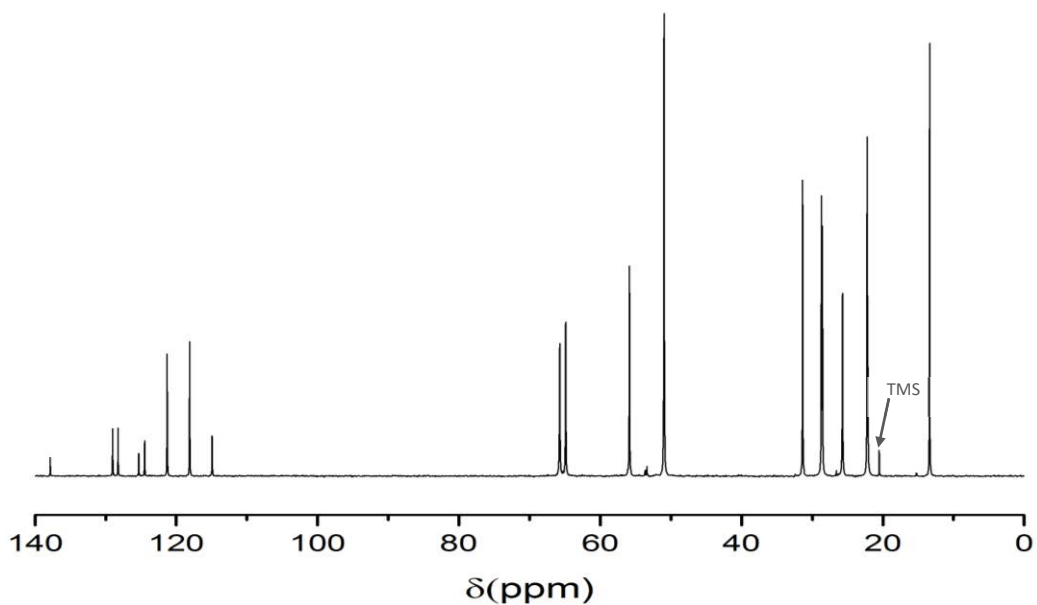


Figura 3.9 Espectro de  $^{13}\text{C}$ NMR en del producto ramificado con un inserto externo de TMS.

Complementariamente con la caracterización espectroscópica de los productos sintetizados, se obtuvieron los espectros de IR-ATR. El resumen de las principales señales encontradas se enlista en la Tabla 3.3 que se muestra a continuación:

Tabla 3.3 Resumen de señales encontradas en IR-ATR para el líquido iónico lineal y el ramificado

<b>[C8linCol]<sup>+</sup>[NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup></b>	<b>[C8ramCol]<sup>+</sup>[NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup></b>
<b>Número de onda (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Número de onda (cm<sup>-1</sup>)</b>
3354	3335
2961	2958
2933	2931
2874	2875
2862	2860
1481	1482
1468	1470
1347	1420
1328	1345
1224	1329
1182	1225
1134	1182
1053	1134
972	1053
928	972
790	925
764	791
741	764
654	654

Se presentan además, en la Figura 3.10 los espectros de IR-ATR para a) el producto lineal y b) el producto ramificado que fueron obtenidos después de la purificación de ambos productos. En dichos espectros puede apreciarse además de las señales

enlistadas, el elevado nivel de absorbancia del patrón de señales que están por debajo de los  $1500\text{ cm}^{-1}$  el cual ha sido ya ampliamente asociado a la presencia del anión  $\text{NTf}_2^-$ .

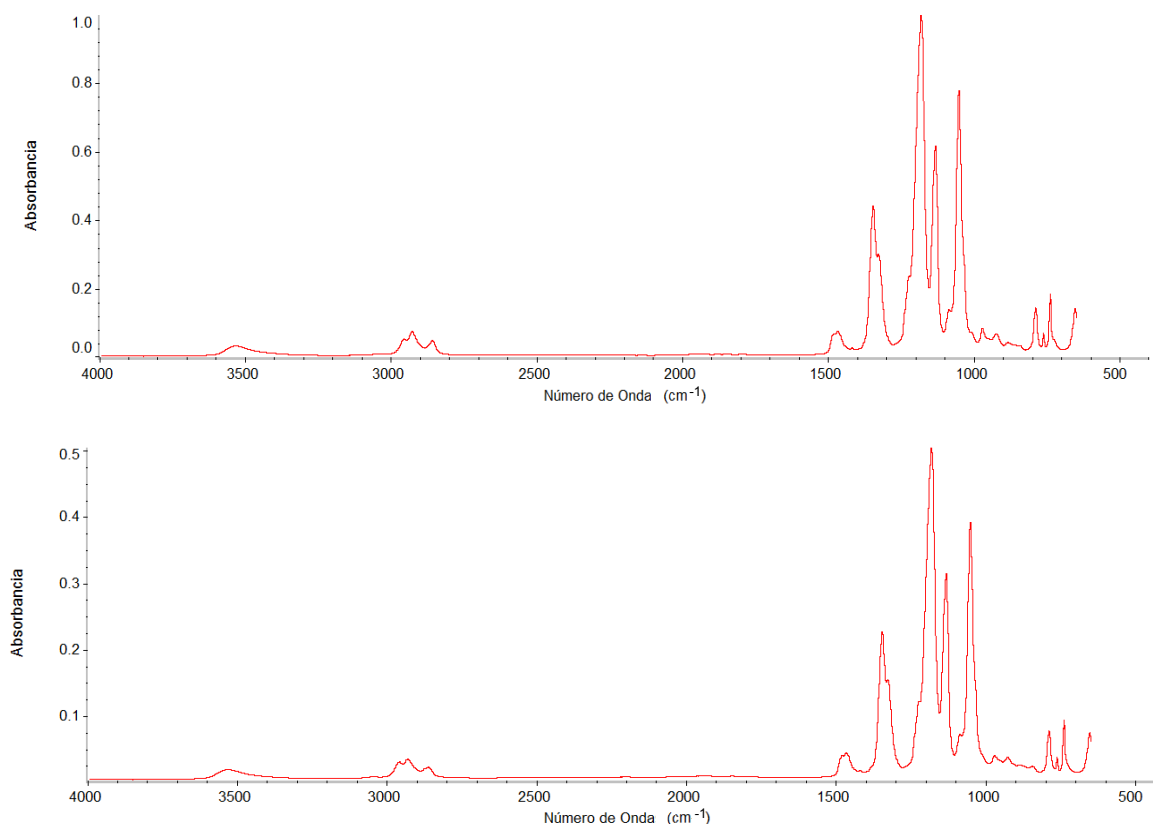


Figura 3.10. Espectros de IR-ATR de absorbancia entre  $650$  y  $4000\text{cm}^{-1}$  para el producto lineal (a) y el producto ramificado (b)

De manera complementaria se obtuvieron los espectros de masas por electrospray para corroborar la naturaleza del anión y el catión que forman cada uno de los líquidos sintetizados. Las principales señales se enlistan en la Tabla 3.4 y los espectros obtenidos se muestran en las Figuras 3.11 y 3.12.

Tabla 3.4. Principales señales encontradas en ESI-MS y su asignación para el líquido iónico lineal y el ramificado.

$[\text{C8linCol}]^+[\text{NTf}_2]^-$		$[\text{C8ramCol}]^+[\text{NTf}_2]^-$	
ESI – MS (m/z)		ESI – MS (m/z)	
Catión	Anión	Catión	Anión

202 (M <sup>+</sup> )	280 (M <sup>-</sup> )	202 (M <sup>+</sup> )	280 (M <sup>-</sup> )
187 (M-CH <sub>3</sub> ) <sup>+</sup>	211 (M-CF <sub>3</sub> ) <sup>-</sup>	187 (M-CH <sub>3</sub> ) <sup>+</sup>	211 (M-CF <sub>3</sub> ) <sup>-</sup>
117 (M-CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> ) <sup>+</sup>	146 (M-SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) <sup>-</sup>	158 (M-CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ) <sup>+</sup>	146 (M-SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) <sup>-</sup>

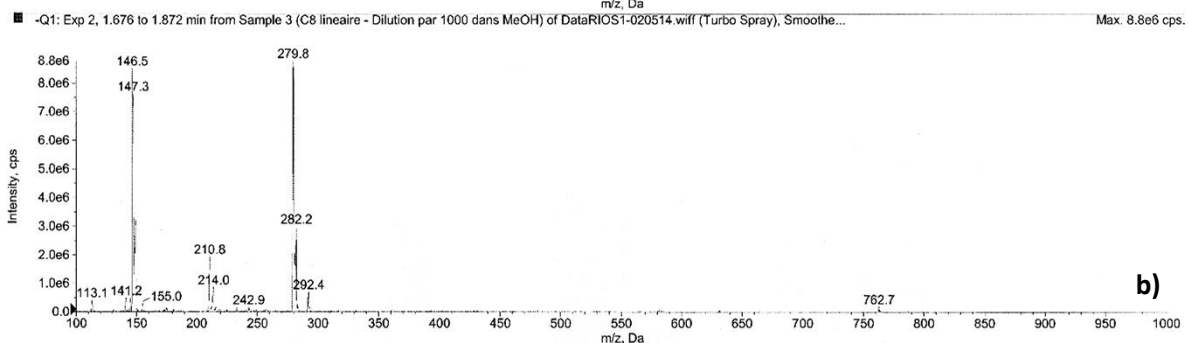
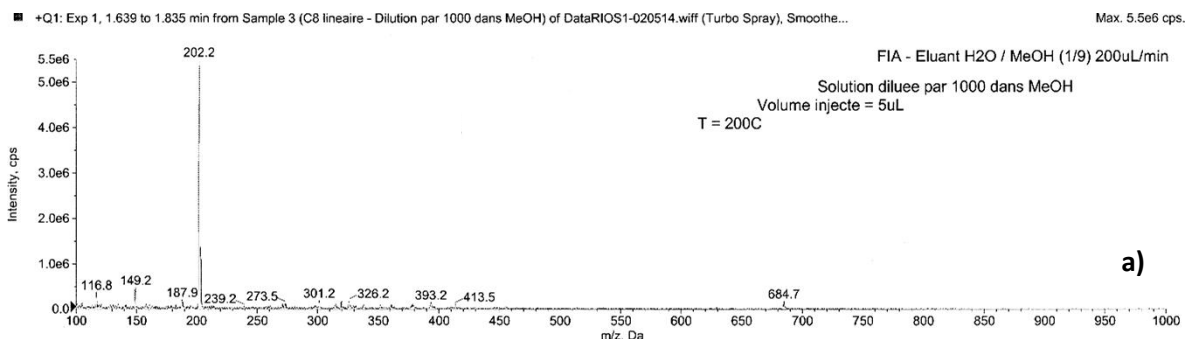


Figura 3.11. Espectro de masas por electroionización del producto lineal; a) canal de cationes, b) canal de los aniones.

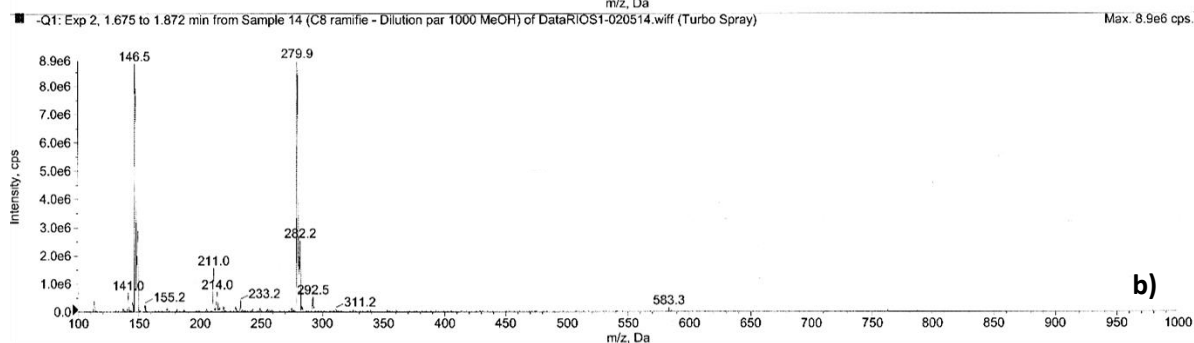
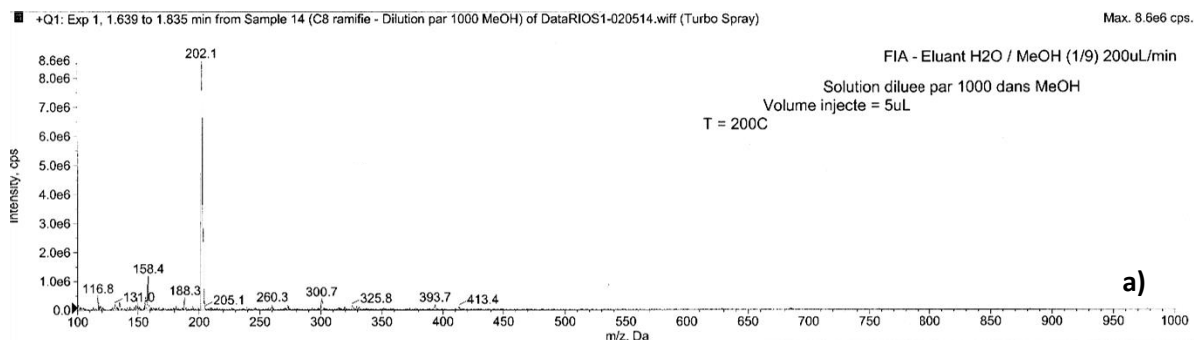




Figura 3.12. Espectro de masas por electroionización del producto ramificado; a) canal de cationes, b) canal de los aniones.

Los espectros de masas muestran la presencia de iones padre, tanto el catión como el anión, que son congruentes con los pesos de las estructuras propuestas para el líquido iónico lineal y el ramificado.

En conjunto, los análisis espectroscópicos realizados muestran que la estructura de los líquidos iónicos sintetizados, se corresponde con los compuestos deseados y, aunque no se descarta la presencia de reactivo no reaccionado o de productos de reacciones secundarias, su proporción es claramente inferior a la de los líquidos de interés.

Con las cantidades utilizadas en las dos etapas de síntesis descritas y los valores de masa obtenidos para el intermediario y para el LI se calculó el rendimiento de síntesis en ambas etapas. Los valores obtenidos en cada una, así como el rendimiento global se muestran en la Tabla 3.5:

Tabla 3.5. Valores de rendimiento de las reacciones de síntesis de los líquidos iónicos lineal y ramificado.

Lineal		Ramificado	
Etapas	Rendimiento (%)	Etapas	Rendimiento (%)
Reacción de adición	47	Reacción de adición	67
Metátesis a NTf <sub>2</sub>	75	Metátesis a NTf <sub>2</sub>	74
Valor Global	35	Valor Global	50

Como puede verse, el producto ramificado tiene un rendimiento de síntesis considerablemente superior (poco más de 15%) al de su homólogo lineal lo que tuvo un impacto considerable en el volumen que se logró sintetizar para cada uno de los líquidos iónicos.

Se obtuvieron también los perfiles de flujo de calor utilizando la técnica de barrido diferencial de calor (DSC por sus siglas en inglés) para determinar los puntos de las transiciones de fase de los líquidos iónicos sintetizados. El perfil de las curvas obtenidas se muestra en la Figura 3.13.

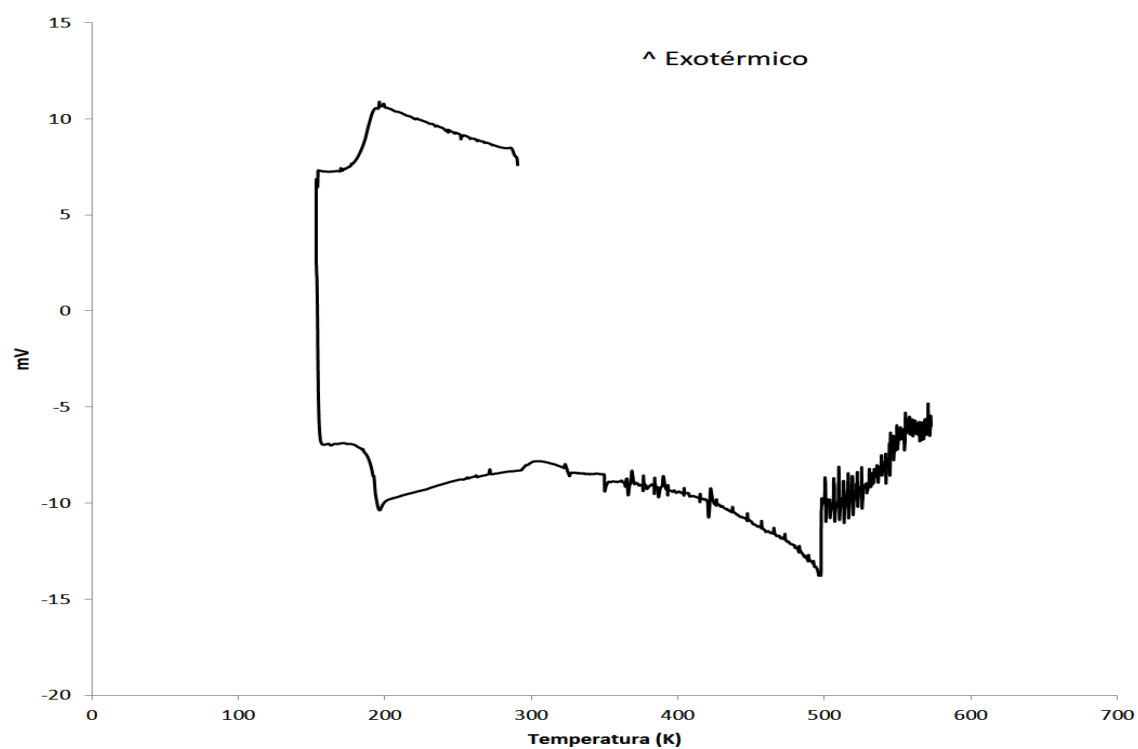
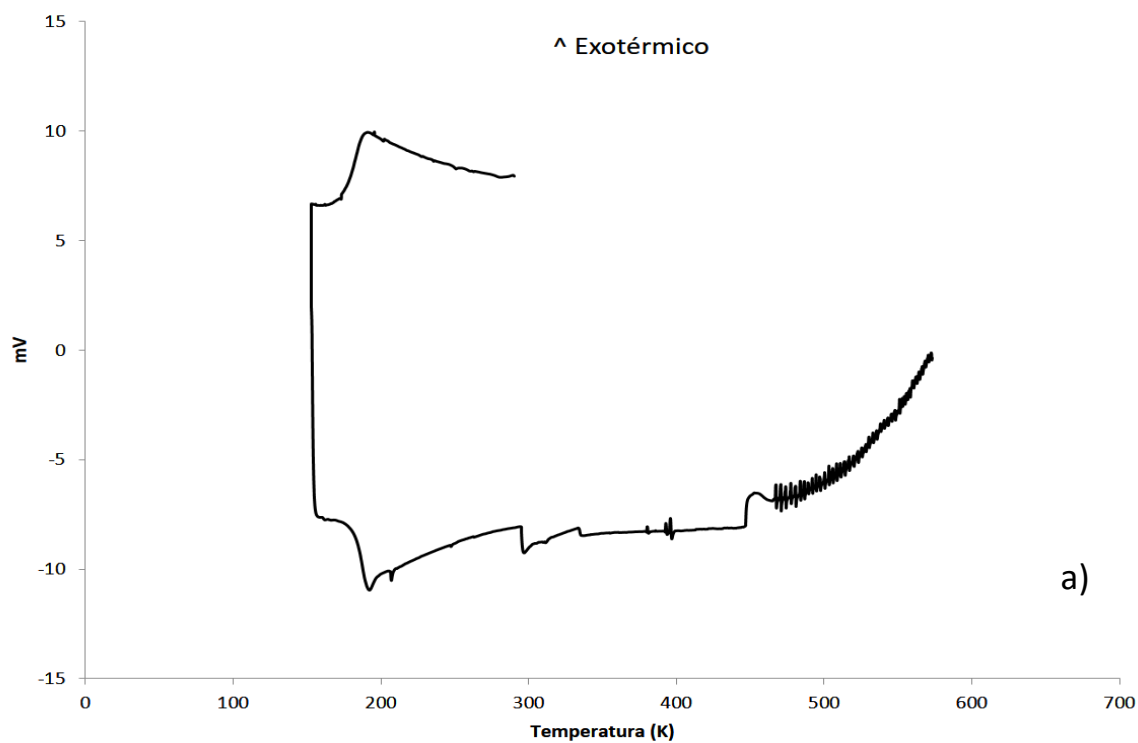


Figura 3.13. DSC para el líquido iónico a) lineal y b) ramificado. Enfriamiento de 298 K a 153 K y calentamiento de 153 K hasta 573 K.

Se determinó que no es posible encontrar alguna transición, en el intervalo de temperaturas trabajado, que corresponda a un proceso de solidificación para ninguno de los líquidos iónicos sintetizados. En contraparte, se determinaron los picos que corresponderían a las temperaturas de transición vítrea; para el producto lineal a 194 K y para el ramificado a 195 K. Se determinó además la temperatura de descomposición de ambos, la del líquido iónico de cadena lineal en 447 K y la del ramificado en 498 K lo que deja entrever que el segundo tiene un mayor grado de estabilidad que el lineal.

### 3.1.3 Caracterización de propiedades fisicoquímicas

Una vez que se hubo determinado y comprobado la naturaleza estructural de los líquidos iónicos sintetizados, se determinaron algunas de las propiedades de estos como sustancias puras, previo a su uso en la recuperación de cationes metálicos. Se determinó la concentración de agua residual en ambos por la titulación Karl-Fisher. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3.6:

Tabla 3.6. Concentración de agua residual en los LI después de la purificación.

[H <sub>2</sub> O] en [C <sub>8</sub> linOH] <sup>+</sup> [NTf <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> (mol L <sup>-1</sup> )	[H <sub>2</sub> O] en [C <sub>8</sub> ramOH] <sup>+</sup> [NTf <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> (mol L <sup>-1</sup> )
4.3x10 <sup>-3</sup>	0.017

A partir de los resultados de la Tabla 3.5 se puede establecer que el nivel de agua residual es casi cuatro veces mayor para el producto ramificado que para el lineal. Habiendo verificado que el nivel de agua residual era muy pequeño se realizó la determinación de otras propiedades fisicoquímicas como la viscosidad o la densidad de ambos productos en función de la temperatura. Estas propiedades han sido empleadas en este trabajo a su vez para determinar otras propiedades termodinámicas como la energía de activación del flujo viscoso, el volumen molar, el coeficiente de expansión isobárico, la entropía o la energía de red.

Para la determinación de la viscosidad de los productos lineal y ramificado entre los 293 y los 323 K los datos obtenidos se muestran en la Tabla 3.7.

Tabla 3.7. Valores experimentales de viscosidad, obtenidos para los productos lineal y ramificado a presión ambiente (0.1013MPa)

Temperatura (K)	Viscosidad LI Lineal (mPa.s)	Viscosidad LI Ramificado (mPa.s)
293	330.33	453.09
298	236.27	322.26
303	177.98	231.12
308	136.27	171.66
313	105.69	130.56
318	80.58	99.73
323	63.77	76.94

A partir de los resultados obtenidos se desprende la existencia de una correlación negativa entre los valores de viscosidad y la temperatura. Además, se observa también un incremento en el valor de la viscosidad cuando se sustituye al catión lineal por su contraparte ramificada. Esto puede explicarse por el incremento en la voluminosidad que tiene el catión ramificado dada su cadena adicional. Esto generaría un incremento en la fuerza de las interacciones de Van der Waals[87] que existen con otros iones presentes en el medio lo que, aumentaría la resistencia al movimiento de los iones dado un esfuerzo cortante, esto es, su viscosidad.

Los datos experimentales de viscosidad fueron utilizados en una ecuación tipo Arrhenius para calcular la energía de activación del flujo viscoso[88]. La ecuación empleada se muestra a continuación.

$$\ln(\eta) = \ln(\eta^\infty) + \frac{E_{a,\eta}}{RT} \quad (3.1)$$

Donde  $\eta$  representa a la viscosidad dinámica (en mPa.s),  $\eta^\infty$  es el valor de la viscosidad a temperatura infinita,  $E_{a,\eta}$  es el valor de la energía de activación del flujo viscoso (en J.mol<sup>-1</sup>), R es la constante universal de los gases (8.314 J.K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>) y T es la temperatura (en grados Kelvin). Además, dado que la ecuación puede tomarse como la ecuación de una recta, se realizaron los gráficos de logaritmo de la

viscosidad contra el inverso de la temperatura. El valor de la  $E_{a,\eta}$  puede obtenerse de la pendiente de la recta obtenida. El gráfico obtenido se muestra en la Figura 3.14.

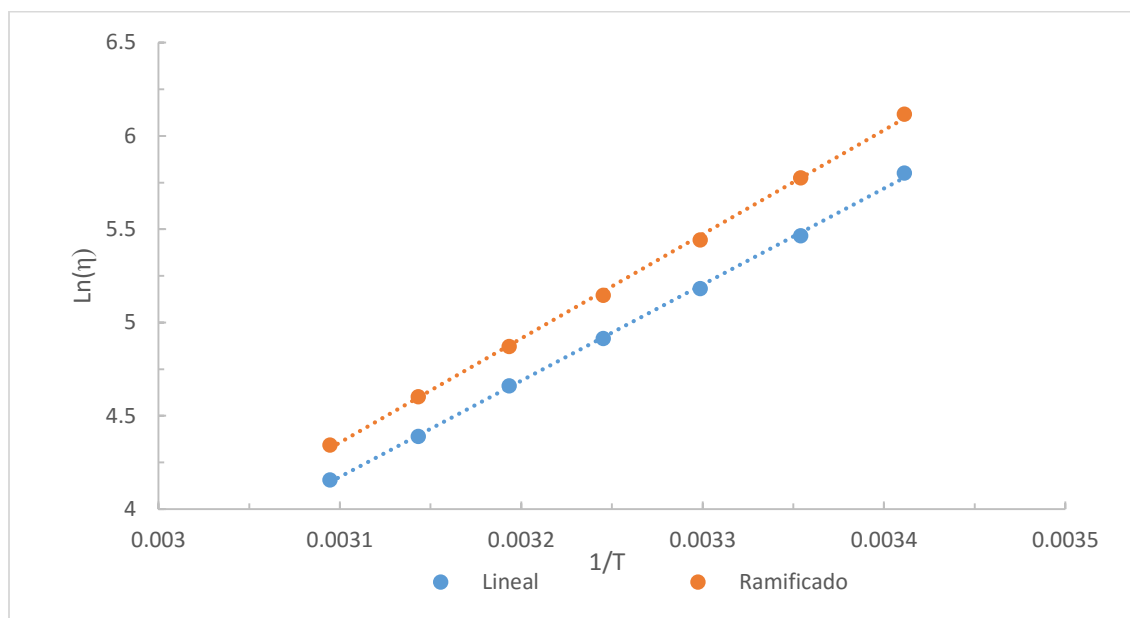


Figura 3.14. Logaritmo de la viscosidad contra el inverso de la temperatura para el ajuste lineal de los valores de viscosidad a la ecuación de Arrhenius.

A partir del valor obtenido de la pendiente para ambos líquidos iónicos, se determinó que el valor de energía de activación del flujo viscoso para el  $[\text{C8linOH}]^+[\text{NTf}_2]^-$  es de  $42.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  mientras que para  $[\text{C8ramOH}]^+[\text{NTf}_2]^-$  es de  $46.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Dichos valores son similares a los hallados para algunos líquidos iónicos basados en el imidazolio como el  $[\text{C2mim}][\text{CH}_3\text{CO}_2]$  y el  $[\text{C4mim}][\text{CH}_3\text{CO}_2]$  ( $38.9$  y  $44.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  respectivamente)[88] así como algunos caprolactamos como el acetato y el hexanoato ( $36.0$  y  $37.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )[89] pero mucho mayores que algunos líquidos iónicos basados en el metilpirrolidinio que oscilan entre los  $12.5$  y los  $17.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  entre el formiato y el hexanoato[90].

Por medio de los valores encontrados para la energía de activación del flujo viscoso y de la viscosidad a temperatura infinita, se calculó la viscosidad para cada temperatura probada experimentalmente por medio de la ecuación 3.1. La comparación entre los valores experimentales y las curvas producidas por el cálculo de ajuste se muestran en la Figura 3.15.

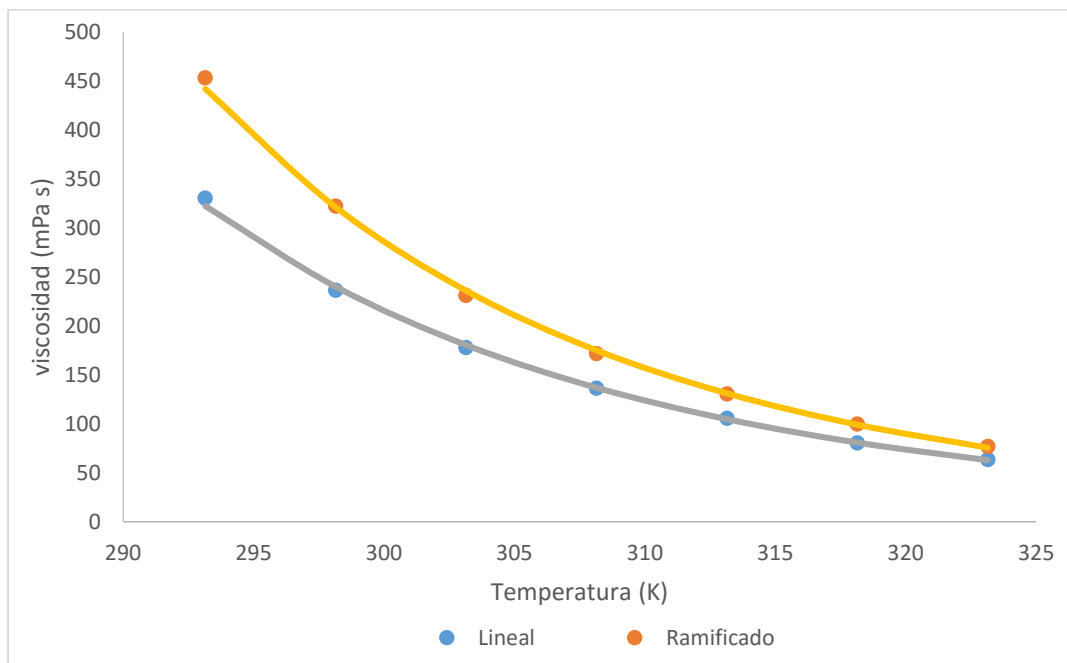


Figura 3.15. Valores experimentales y calculados de la viscosidad en función de la temperatura.

Se determinaron los valores de la densidad en función de la temperatura en el intervalo entre los 293 y los 323 K con incrementos de 5 K. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 3.16.

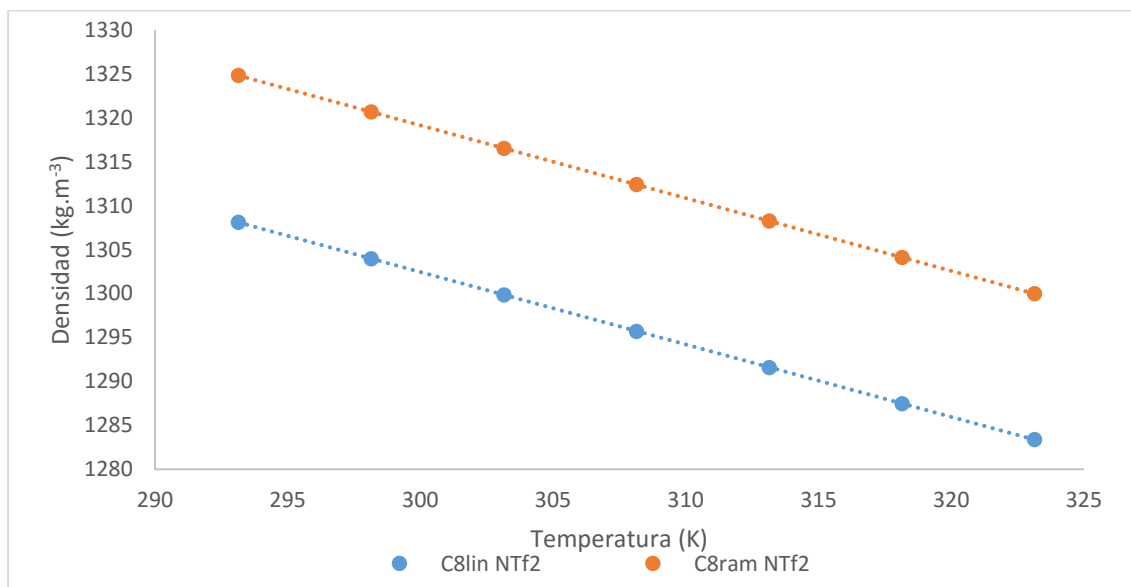


Figura 3.16. Variación de la densidad de los líquidos iónicos sintetizados en función de la temperatura entre los 293 y los 323 K

Como se esperaba, el valor de la densidad varía en forma decreciente conforme aumenta el valor de la temperatura. Además, la ramificación de la cadena de carbonos produce un aumento en el valor de la densidad, lo que nos habla de la influencia estructural sobre dicha propiedad. En particular, la ramificación parece promover un mejor empaquetamiento de los iones que conforman al LI, lo que en turno permite el aumento en la densidad. Dicho comportamiento difiere de las observaciones reportadas en donde la ramificación promueve un mayor grado de desorden y un menor nivel de empaquetamiento y densidad. En este caso la ramificación promueve un incremento en las interacciones entre las cadenas alquílicas de los LI lo que genera que un mayor número de iones puede ocupar una unidad de volumen. Dada la tendencia lineal en la Figura 3.16, se realizaron los cálculos para ajustar los valores a un modelo de ecuación lineal como:

$$\rho = A + BT \quad (3.2)$$

Donde  $\rho$  es la densidad, T es la temperatura en grados kelvin y A y B son parámetros de ajuste. Los valores de A y B para el LI lineal fueron 1549.9 kg.m<sup>-3</sup>y -0.8248 K<sup>-1</sup>respectivamente mientras que para el ramificado fueron 1567.6 kg.m<sup>-3</sup>y -0.8242 K<sup>-1</sup> también respectivamente. Además, los valores de ajuste al modelo lineal (R<sup>2</sup>) fueron de 0.9999993 para el producto lineal y 0.999996 para el ramificado. Existe un alto grado de correlación entre el modelo empleado y los valores experimentales. Los valores de la densidad, calculados a partir de la ecuación (3.2) se muestran como una línea punteada en la Figura 3.16.

Como se mencionó, es posible calcular el valor del volumen molar para cada uno de los productos a partir de los valores obtenidos de la densidad a diferentes valores de temperatura utilizando la ecuación:

$$V_m = M/\rho \quad (3.3)$$

Donde  $V_m$  es el valor del volumen molar a calcular (en m<sup>3</sup>.mol<sup>-1</sup>), M corresponde a la masa molar de cada uno de los líquidos iónicos (en kg.mol<sup>-1</sup>). Los volúmenes molares calculados se muestran en la Tabla 3.8.

Tabla 3.8. Volúmenes molares calculados a partir de la densidad medida en los líquidos iónicos derivados de colinio sintetizados.

Temperatura (K)	Volumen molar LI lineal ( $\times 10^{-6}$ ) ( $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ )	Volumen molar LI ramificado ( $\times 10^{-6}$ ) ( $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ )
293	233.93	230.97
298	234.67	231.70
303	235.41	232.43
308	236.17	233.16
313	236.92	233.90
318	237.68	234.64
323	238.43	235.39

A partir de los valores mostrados en la Tabla 3.7, puede observarse que existe una diferencia entre los valores de los volúmenes molares de los líquidos iónicos lineal y ramificado de aproximadamente  $4.7 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  en el rango de temperaturas estudiado. Dicho resultado es coherente con la observación planteada a partir de los valores experimentales de densidad obtenidos, donde se hablaba de que el producto ramificado parece presentar un mayor grado de empaquetamiento. La obtención de un valor de volumen molar más pequeño para el  $[\text{C}_8\text{ramOH}]^+[\text{NTf}_2]^-$  con respecto al  $[\text{C}_8\text{linOH}]^+[\text{NTf}_2]^-$ , habla en consecuencia, de un arreglo más compacto por unidad de volumen.

Sin embargo, resulta de interés ser capaz de predecir las propiedades termodinámicas de un líquido iónico en condiciones que no han sido probadas de manera experimental sea, para proponer el uso de uno de ellos en una aplicación determinada o bien como un mecanismo de toma de decisión, previo a la síntesis de un líquido iónico en particular aproximando las posibles propiedades de una sustancia por extrapolación de aquellas determinadas para otros líquidos iónicos estructuralmente similares.

Para tal efecto, Ye y Shreeve[91] desarrollaron una metodología en la que, por medio de un modelo aditivo predicen el valor de la densidad de los líquidos iónicos, aunque de forma limitada a condiciones ambientales de presión y temperatura.



Gardas y Coutinho[92] propusieron una expansión al modelo que relaciona la densidad de un LI con su volumen molar y que puede aplicarse entre los 273 y los 393 K y entre 0.10 y 100MPa.

El modelo se empleó para recalculer los valores de la densidad dentro del intervalo analizado y establecer la confiabilidad del modelo antes de extrapolar los valores. La ecuación propuesta para la densidad se muestra a continuación:

$$\rho_{calc}(T, P) = \frac{M}{(a+bT+CP)V_m(T_{ref}, P_{ref})} \quad (3.4)$$

Donde  $\rho_{cal}$  es la densidad calculada (en  $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ),  $V_m$  es el volumen molar estimado a una presión y temperatura de referencia (en  $\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ ) y  $P$  es el valor de la presión (en MPa). Según los autores, los valores de los coeficientes  $a$ ,  $b$  y  $c$  fueron optimizados a partir de 800 datos de la literatura y sus valores son:  $0.8005\pm 0.00023$ ,  $(6.6520\pm 0.0069)\times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  y  $(-5.919\pm 0.024)\times 10^{-4} \text{ MPa}^{-1}$  respectivamente con un nivel de confianza del 95%.

Usando la ecuación se extrapolaron los valores de densidad experimentales, hasta sus límites. Se obtuvo una familia de rectas que limitan los valores de densidad a una temperatura y presión dadas. Los gráficos se muestran en la Figura 3.17.

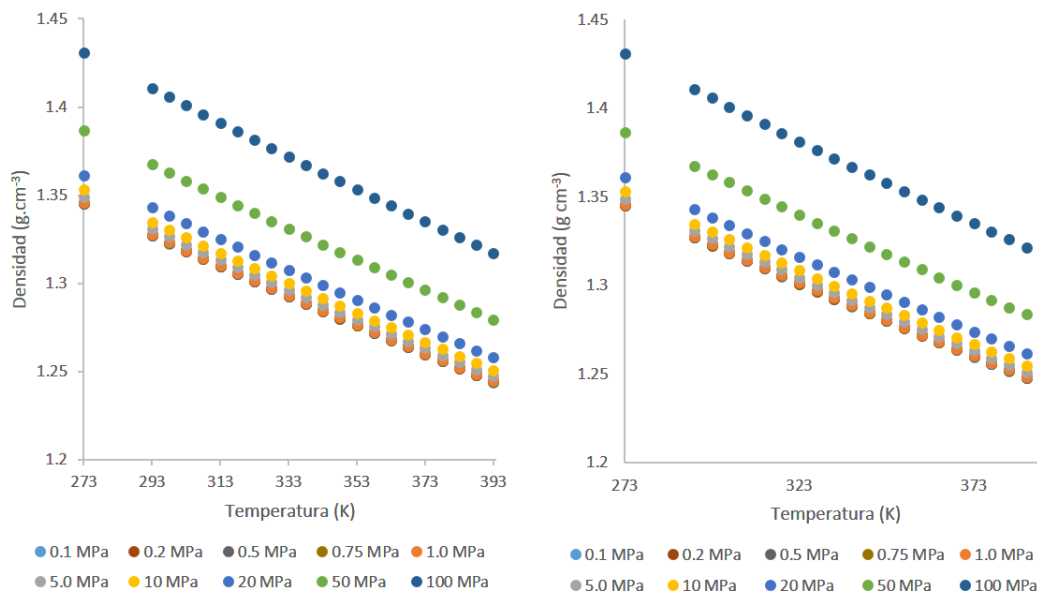


Figura 3.17. Valores de densidad para los LI a) lineal, b) ramificado entre 0.1 y 100MPa y entre 273.15 y 393.15K.

Además, si se toma la ecuación 3.3 y se introduce la definición expuesta en la ecuación 3.4 se puede llegar a la siguiente ecuación para el volumen molar:

$$V_{m,calc} = (a + bT + CP)V_m(T_{ref}, P_{ref}) \quad (3.5)$$

Tomando como volúmenes molares de referencia  $369.27\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$  para el líquido iónico lineal y  $364.60\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$  para el ramificado, los que fueron calculados a partir de los datos experimentales a  $298.15\text{K}$  y presión atmosférica, se calcularon los valores de los volúmenes molares que se muestran en la Figura 3.18.

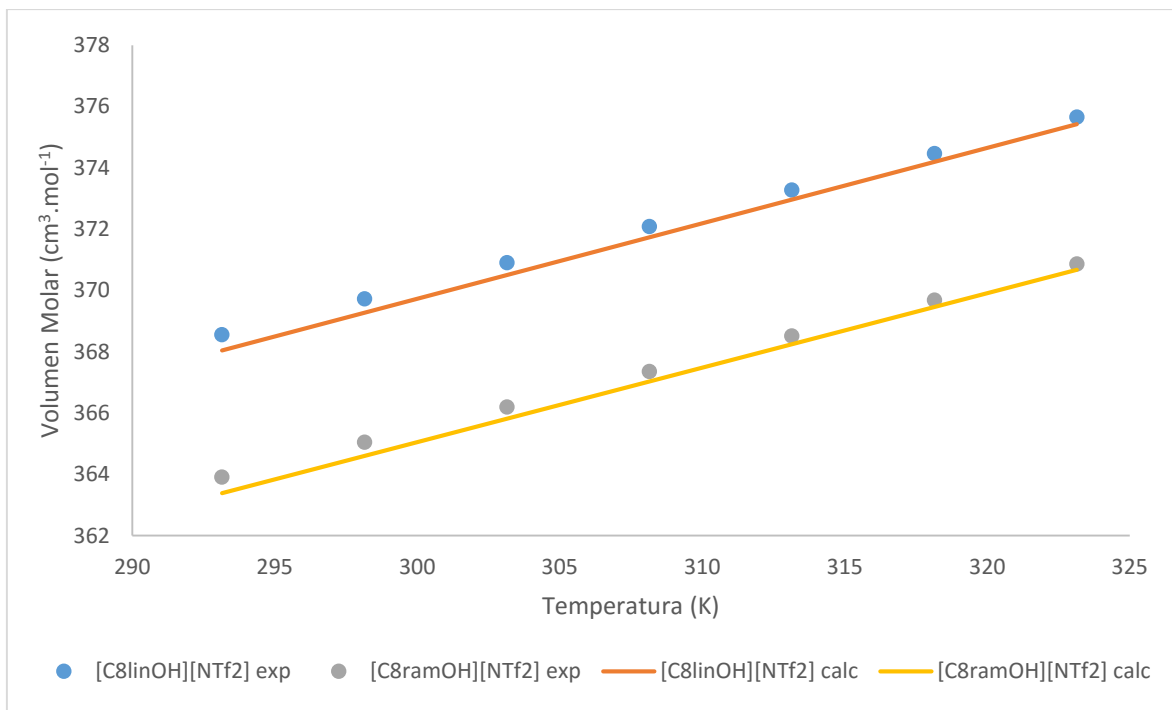


Figura 3.18. Volúmenes molares calculados a partir de la ecuación 3.5 y su comparación con los valores experimentales para los LI estudiados

Como se puede apreciar en la Figura 3.18, el volumen molar calculado tiene un alto nivel de coincidencia con el valor determinado a partir del valor experimental de la densidad, lo que valida el uso de la ecuación de Gardas y Coutinho bajo las condiciones aquí señaladas.

De forma complementaria, los valores experimentales de la densidad fueron utilizados para calcular el coeficiente de expansión isobárica en los rangos de temperatura probados, siguiendo la ecuación:

$$\alpha_p = -\frac{1}{\rho} \left( \frac{d\rho}{dT} \right)_p \quad (3.6)$$

Donde  $\alpha$  es el coeficiente de expansión isobárica. Los valores del coeficiente calculado a partir de dicha ecuación se enlistan a su vez en la Tabla 3.8.

Tabla 3.9. Valores calculados del coeficiente de expansión isobárica en el rango de temperaturas de 293 a 323.

Temperatura (K)	$\alpha_p$ ( $\times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ ) LI lineal	$\alpha_p$ ( $\times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ ) LI ramificado
293.15	6.45	6.31
298.15	6.52	6.33
303.15	6.58	6.35
308.15	6.64	6.37
313.15	6.70	6.39
318.15	6.77	6.41
323.15	6.83	6.43

Como puede apreciarse en la Tabla 3.8, los valores calculados para el coeficiente de expansión, aunque son mayores que el valor del agua, son relativamente pequeños comparados con los valores que han sido reportados para otros líquidos iónicos[72, 89, 90, 93]. Más aún, la variación del valor dentro del rango de temperaturas trabajado resulta pequeña, (desde 6.45 hasta 6.83 para el producto lineal y de 6.31 a 6.43 para el ramificado) lo que hace entrever una dependencia negativa y pequeña de este parámetro con la temperatura lo que no resulta inusual puesto que ya han sido reportados valores de dicha magnitud para otros líquidos iónicos[93].

Se ha reportado ya con anterioridad que alargar las cadenas alquílicas tiene un efecto de aumento en el valor del coeficiente mientras que la ramificación produce un efecto contrario como puede apreciarse en los resultados experimentales de este trabajo. La reducción en el valor de este parámetro puede deberse a una reducción en la fuerza de las interacciones de corto alcance entre los iones.

A partir de los valores experimentales de la densidad es posible también calcular el valor de la entropía a través de la ecuación de Glasser[94] que relaciona a dicha propiedad con el volumen molecular. La ecuación es válida solo en sales de tipo MX 1:1 ya que, como el propio autor explica, el procedimiento se basa solo en la fórmula, la carga iónica y el volumen molecular (o la densidad) sin tomar en cuenta información de tipo estructural dado que considera a las interacciones de tipo Coulomb como las principales contribuyentes al valor total de la energía de red de los sólidos amórfos, los líquidos iónicos o los sólidos iónicos a los cuales puede aplicarse este tratamiento. La ecuación de Glasser queda expresada entonces de la siguiente manera:

$$S^{\circ} \approx 1246.5V_{molec} + 29.5 \quad (3.7)$$

Donde S es la entropía estándar (en  $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ ) para el líquido iónico a temperatura ambiente (298 K) y  $V_{molec}$  representa al volumen molecular (en  $\text{nm}^3 \cdot \text{molécula}^{-1}$ ).

Los valores de entropía calculados en el rango de temperaturas probado durante la presente experimentación se muestran a continuación en la Tabla 3.10.

Tabla 3.10. Valores de entropía molar en  $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$  calculados para el producto lineal y el ramificado en el rango de temperaturas de 293 K a 323 K según la ecuación de Glassier[94].

Temperatura (K)	[C8linOH] <sup>+</sup> [NTf <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	[C8ramOH] <sup>+</sup> [NTf <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>
293	791.30	781.67
298	793.85	784.18
303	796.39	786.69
308	798.94	789.20
313	801.48	791.72
318	804.03	794.23
323	806.57	796.74

Como puede observarse a partir de la Tabla 3.9, los valores de entropía molar calculados para el líquido iónico ramificado son consistentemente menores que

aquellos encontrados para el producto estructuralmente lineal. Aunque se ha reportado con anterioridad que el alargamiento de una cadena alquílica promueve el aumento en los valores de entropía dado el menor grado de ordenamiento que pueden alcanzar los iones en solución, en nuestro caso en particular los resultados sugieren que la ramificación del catión de colinio debe incrementar ligeramente la organización del LI.

También de acuerdo al trabajo de Glasser, a partir de la densidad es posible calcular el valor de la energía potencial de red según la ecuación:

$$U_{POT} = \gamma \left( \frac{\rho}{M} \right)^{1/3} + \delta \quad (3.8)$$

Donde  $U_{POT}$  representa la energía potencial de red (en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), y “ $\gamma$ ” y “ $\delta$ ” son coeficientes de ajuste de las sales con un valor de  $\gamma=1981.2 \text{ kJ}\cdot\text{m};\text{mol}^{-2/3}$  y  $\delta=103.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Los valores encontrados se muestran en la Tabla 3.11.

Tabla 3.11. Valores de energía potencial de red (en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) calculados para el intervalo de temperatura de 293 K – 323 K a partir de la ecuación de Glasser

Temperatura (K)	[C8linOH] <sup>+</sup> [NTf <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	[C8ramOH] <sup>+</sup> [NTf <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>
293	321.6	323.0
298	321.0	322.7
303	320.9	322.3
308	320.2	322.0
313	320.3	321.7
318	320.0	321.3
323.15	319.6	321.0

Los valores calculados para el parámetro en cuestión que se muestran en la Tabla 3.10 son considerablemente menores a los reportados para otras sales fundidas como es el caso del CsI cuyo valor de energía es de  $613 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Dicho valor, cuando se compara con aquellos que fueron calculados en el presente trabajo, demuestra la razón por la cual ambos productos sintetizados se encuentran en fase líquida a temperatura ambiente.

Además, se ha reportado con anterioridad [87, 90, 95] que el valor de la energía de red disminuye conforme se incrementa la longitud en la cadena alquílica lo que se atribuye a su vez a una menor eficiencia en el empaquetamiento de los iones en una unidad de volumen dada. En el caso particular de los productos sintetizados en el presente trabajo, el valor de la energía de red para el producto ramificado es ligeramente superior que el encontrado para su contraparte lineal. Dicho resultado es consistente con los hallazgos mostrados previamente en los cálculos de densidad y entropía.

A partir de las propiedades fisicoquímicas que han sido descritas hasta este momento, puede inferirse, en términos estructurales, que el líquido iónico derivado de colinio ramificado, que fue sintetizado en el presente trabajo presenta un arreglo más compacto en cuanto a sus cadenas alquílicas con respecto al líquido iónico lineal.

El acomodo de los iones antes señalado es entonces responsable del aumento existente en la densidad; dado que un mayor número de iones pueden ser acomodados en una unidad de volumen, del aumento en la viscosidad; puesto que un mejor acomodo de los iones promueve un mayor grado de interacción entre los iones y por tanto presenta una mayor resistencia al desplazamiento ante un esfuerzo cortante, y la pequeña diferencia en la energía potencial de red en favor del  $[\text{C8ramOH}]^+[\text{NTf}_2]^-$ .

El mejor acomodo de los iones de los productos sintetizados también es entonces responsable de la disminución en el valor de la entropía de este dado el menor grado de desorden que en este existiría lo que además se ve reflejado en la disminución en el valor del volumen molar de este líquido iónico dado que el arreglo más compacto requiere de un volumen menor por cada par iónico presente en el producto sintetizado.

Dicho acomodo explica también la menor variación en el coeficiente de expansión isobárica entre los dos extremos de temperatura probados. Esto es, dado que un arreglo más compacto de los iones estaría directamente relacionado un mayor pozo

de energía potencial lo que en consecuencia requeriría de una mayor cantidad de energía para ser modificado.

### 3.1.4 Extracción líquido – líquido de plata a partir de medio de nitratos

La eficiencia en la recuperación de plata a partir de soluciones acuosas de nitratos con los líquidos iónicos sintetizados y caracterizados previamente, fue investigada en función del pH y bajo diversas condiciones.

Previo a la extracción de Ag(I) se llevaron a cabo tres etapas de pre-equilibrio de los líquidos iónicos con agua desionizada posterior a lo cual las fases recuperadas fueron puestas en contacto con una solución de ácido nítrico a una concentración de  $0.44 \text{ mol L}^{-1}$ . Las fases recuperadas en cada caso fueron analizadas en cuanto a la cantidad de agua que a ellas fue transferida mediante titulación Karl-Fisher. Los valores obtenidos para el pre-equilibrio se muestran a continuación en la Tabla 3.11:

Tabla 3.12. Extracción de agua a la fase líquido iónico por el  $[\text{C8linCol}]^+[\text{NTf}_2]^-$  y el  $[\text{C8ramCol}]^+[\text{NTf}_2]^-$  después de haber sido puestos en contacto con agua desionizada y ácido nítrico ( $0.44 \text{ mol L}^{-1}$ )

Ionic liquid (IL)	[H <sub>2</sub> O] after 1st contact with water	[H <sub>2</sub> O] after 3rd contact with water	[H <sub>2</sub> O] after contact with HNO <sub>3</sub>
	(mol L <sup>-1</sup> )	(mol L <sup>-1</sup> )	(mol L <sup>-1</sup> )
$[\text{C8linCol}]^+[\text{NTf}_2]^-$	1.90	1.89	1.80
$[\text{C8ramCol}]^+[\text{NTf}_2]^-$	1.79	1.65	1.81

Como se puede apreciar en la Tabla, ambos líquidos iónicos son capaces de llevar a cabo la extracción de alrededor de  $1.8 \text{ mol L}^{-1}$  de agua siendo el producto ramificado el que presenta valores de recuperación ligeramente menores. Más aún, la concentración de agua recuperada sufre poca variación con los lavados secuenciales, tanto con agua como con ácido nítrico (alrededor de  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  para el LI lineal y  $0.16 \text{ mol L}^{-1}$  para el ramificado).

Se llevó a cabo el análisis de la capacidad de extracción de ambos productos en función del valor de pH inicial en las soluciones acuosas de alimentación con las

que fueron puestas en contacto. El valor del rendimiento de extracción de Ag(I), en función del valor del pH de equilibrio medido después de la separación de las fases extraídas se muestra en la Tabla 3.13:

Tabla 3.13. Eficiencia de extracción de plata (%E) a partir de un medio de nitratos con el  $[C_8linCol]^+[NTf_2]^-$  ( ) y el  $[C_8ramCol]^+[NTf_2]^-$  en función del valor de pH de equilibrio. Relación de fases O/A=1 a una temperatura de 25°C. Concentración inicial de plata de  $9.3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ .

$[C_8linCol]^+[NTf_2]^-$		$[C_8ramCol]^+[NTf_2]^-$	
pH de equilibrio	% de extracción de Ag(I)	pH de equilibrio	% de extracción de Ag(I)
0.28	16.85	0.31	12.58
1.21	31.64	1.20	29.11
3.76	81.04	3.91	25.80
5.84	98.62	4.45	40.49

A partir de la Tabla 3.12 es posible observar que el mejor resultado en cuanto al rendimiento de extracción se obtuvo con el líquido iónico lineal dado que la ramificación en la cadena alquílica del catión de colinio tiende a hacer decrecer la eficiencia de recuperación. Podría entonces inferirse que el catión juega un papel en la extracción del catión metálico dado que al parecer el rendimiento de extracción es dependiente del uso o no del catión ramificado. La diferencia en la eficiencia del proceso entre ambos líquidos iónicos no puede ser explicada solamente con el cambio en la organización entre el  $[C_8linCol]^+[NTf_2]^-$  y el  $[C_8ramCol]^+[NTf_2]^-$  considerando que aunque este último es ligeramente más ordenado en términos estructurales dado que solo se observó un ligero incremento en las interacciones cation – anión en presencia de la cadena ramificada del catión de colinio.

Por lo tanto, la diferencia en las propiedades extractivas puede originarse principalmente en el incremento en el impedimento estérico cuando se reemplaza al catión lineal por el ramificado. Ciertamente, se ha presentado en trabajos anteriores que el impedimento estérico de los agentes extractantes tiene una influencia significativa en sus propiedades de recuperación[96]. Más aún, la



dependencia del pH de la eficiencia de extracción muestra que el intercambio iónico entre el protón y el Ag(I) puede estar involucrado en el proceso de recuperación.

Adicionalmente, la extracción de agua y de plata ocurre de manera simultánea como se muestra en la Tabla 3.13.

Tabla 3.14. Concentración de H<sub>2</sub>O en los LI en función del pH de equilibrio después de haberlos contactado con una fase acuosa que contenía inicialmente  $9 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> de plata. Relación de fases O/A = 1 a una temperatura de 25°C.

[C <sub>8</sub> linCol] <sup>+</sup> [NTf <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>		[C <sub>8</sub> ramCol] <sup>+</sup> [NTf <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	
pH de equilibrio	[H <sub>2</sub> O] mol L <sup>-1</sup>	pH de equilibrio	[H <sub>2</sub> O] mol L <sup>-1</sup>
0.28	2.132	0.31	1.892
1.21	2.174	1.20	2.036
3.76	2.224	3.91	2.191
5.84	2.271	4.45	2.284

Es interesante remarcar que la extracción de agua es ligeramente diferente en función de si la cadena alquílica del catión del LI es lineal o ramificada en el caso en el que el pH de equilibrio es inferior a 3.0. Esto es, el [C<sub>8</sub>linCol]<sup>+</sup>[NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup> tiene una capacidad de extraer agua superior a la del [C<sub>8</sub>ramCol]<sup>+</sup>[NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup> dentro del rango de pH mostrado.

Por otro lado, la diferencia en los valores de recuperación del agua entre el líquido iónico lineal y el ramificado en valores de pH menores a 3.0 sirve como indicativo de que el grupo alcohol en el catión del colinio extrae agua predominantemente. Más aún, el impedimento histérico tiene una notoria influencia en la extracción de agua de igual forma que se observó ésta en la extracción de plata.

De manera simultánea a los primeros valores de pH probados de 0.3 y 1.2, se realizó el proceso de extracción de plata pero elevando la temperatura durante la agitación de las fases en contacto hasta los 35°C manteniendo inalteradas las otras condiciones que fueron empleadas en los experimentos descritos con anterioridad. Se determinó entonces la concentración de agua que fue extraída por parte de los líquidos iónicos cuando se usa una temperatura elevada. Los valores encontrados a partir de la titulación Karl Fisher se muestran en la Tabla 3.15.

Tabla 3.15. Extracción de agua a la fase líquido iónico por el [C8linCol]<sup>+</sup>[NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup> y el [C8ramCol]<sup>+</sup>[NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup> después del preequilibrio con ácido nítrico y la extracción de Ag(I) a 35°C.

Líquido iónico	H <sub>2</sub> O en [C8linCol] <sup>+</sup> [NTf <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>		H <sub>2</sub> O en [C8ramCol] <sup>+</sup> [NTf <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	
	(mol L <sup>-1</sup> )		(mol L <sup>-1</sup> )	
pH	0.3	1.2	0.3	1.2
Después de HNO <sub>3</sub>	2.15	2.06	2.01	1.99
Después de extracción de Ag	2.25	2.14	2.09	2.02

Como se puede apreciar a partir de la Tabla 3.14, los valores de recuperación de agua en cada uno de los líquidos iónicos sintetizados son mayores que los encontrados en los mismos cuando la temperatura utilizada fue de 25°C. Lo anterior puede correlacionarse con los valores de recuperación de plata que se encontraron en la fase acuosa recuperada con una temperatura de 35°C. A partir de las fases acuosas recuperadas se estableció que el aumento en la temperatura afecta de manera negativa al rendimiento de extracción encontrado, reduciendo al mismo un 10% en promedio. En consecuencia, puede establecerse hasta el momento la existencia de dos procesos, uno de extracción de agua y el otro el de la recuperación de la plata que, bajo las condiciones probadas, parecen bloquearse, es decir, cuando se extrae más agua el rendimiento de extracción de la plata disminuye. Habida cuenta de lo anterior, se decidió continuar con el proceso de extracción en condiciones de baja temperatura, esto es, a 25°C.

Para establecer la naturaleza de la extracción de protones durante el proceso de recuperación de la plata, se obtuvieron los espectros de resonancia magnética nuclear de proton <sup>1</sup>H NMR tanto para el producto lineal como para el ramificado en cada momento del proceso de extracción. Esto es, antes de cualquier contacto, después de haber sido puestos en preequilibrio con agua, después de haber sido puestos en contacto con ácido nítrico en solución acuosa y después de haber sido contactados con la solución acuosa de plata en ácido nítrico en los valores de pH de equilibrio de 0.3 y 1.2. La evolución de los espectos obtenidos conforme se

avanza en cada una de las etapas mencionadas se muestra en la Figura 3.19. (Figura en la página siguiente).

Como se puede apreciar en la Figura, aparece una señal muy distintiva con un valor de desplazamiento químico de 3.70 ppm una vez que los líquidos iónicos sintetizados fueron puestos en contacto con una solución de ácido nítrico  $0.44 \text{ mol L}^{-1}$  con un valor de pH de 0.3. Esta misma se mantiene una vez que la misma fase de líquido iónico es puesta en contacto con la solución de alimentación de plata.

Sin embargo, cuando el valor del pH de la solución acuosa fue incrementado a un valor de 1.2 la misma señal no pudo ser localizada en el espectro obtenido. Dicha señal, ha sido atribuida a la formación de la especie ácida del anión  $\text{NTf}_2$  dado que el valor reportado del pKa (en solución acuosa) para dicha especie es de 1.2[97]. y, aunque se espera que este valor varíe por efecto del medio, dados los resultados obtenidos indican que se encuentra en un valor cercano al reportado en agua.

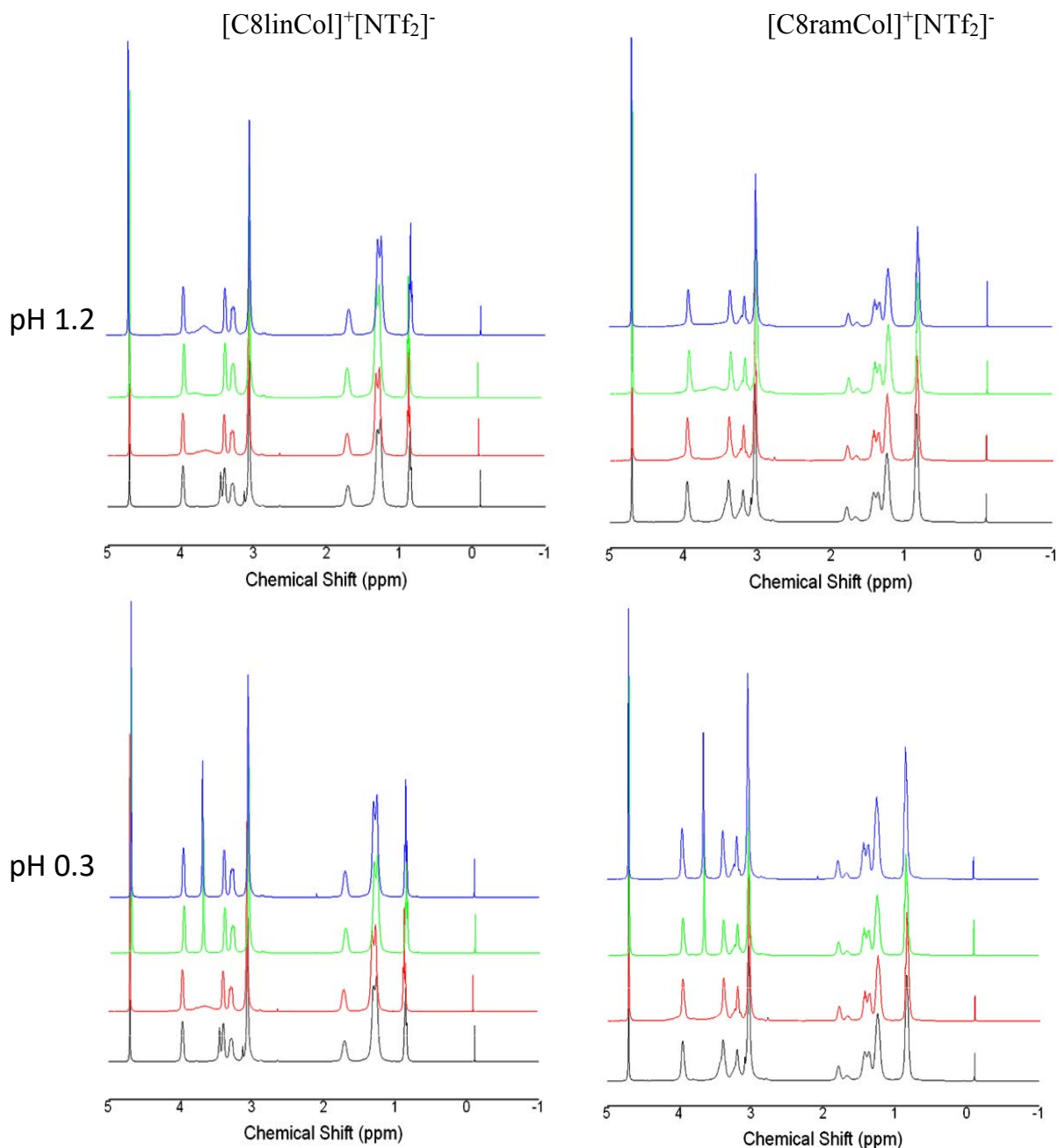
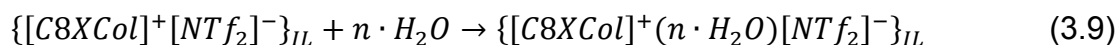


Figura 3.19. Espectros de  $^1\text{H}$  NMR en  $\text{D}_2\text{O}$  ( $\delta = 4.7$  ppm) del  $[\text{C8linCol}]^+[\text{NTf}_2]^-$  y del  $[\text{C8ramCol}]^+[\text{NTf}_2]^-$  para el proceso de extracción de plata en diferentes etapas: en negro los líquidos iónicos antes de cualquier contacto con la fase acuosa; en rojo los LI después del pre-equilibrio con agua (pH de equilibrio de 8.60 y 7.75 respectivamente). En verde los LI después de haber sido puestos en contacto con el medio acuoso de nitratos (pH de equilibrio de 0.3 y 1.2) y en azul los LI después de haber sido en contacto con el medio acuoso de nitratos que contenía plata (pH de equilibrio de 0.3 y 1.2).

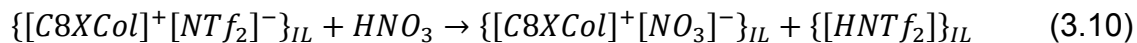
Lo anterior sirve también para explicar el aumento en el rendimiento de extracción de la plata conforme se incrementa el valor en el pH de equilibrio dado que la disociación de los protones favorece el establecimiento de un enlace entre el ion metálico y el anión del líquido iónico.

No obstante, también es necesario considerar que la señal que aparece en un valor de 3.70 ppm tiene un valor de integración de 2 y que, después de que el valor del pH de equilibrio se elevó a 1.2, un protón adicional aparece como un hombro en la señal de 3.39 ppm que fue atribuida al CH<sub>2</sub> de la cadena alquílica en la proximidad del átomo de nitrógeno. Se cree en consecuencia que dicha señal representa un proceso de extracción adicional de un hidrógeno por medio de un puente de hidrógeno llevado a cabo por el OH del catión de colinio en presencia de medio ácido. De igual manera a como se estableció para la señal en 3.70 ppm, este mecanismo disminuye conforme el valor del pH de equilibrio es modificado hacia valores mayores.

A partir de lo reportado hasta este momento, se propone la reacción de extracción con los líquidos iónicos para lo cual, es necesario considerar la extracción tanto de agua como de ácido nítrico. En primera instancia, la extracción de agua puede ser representada de la siguiente manera:



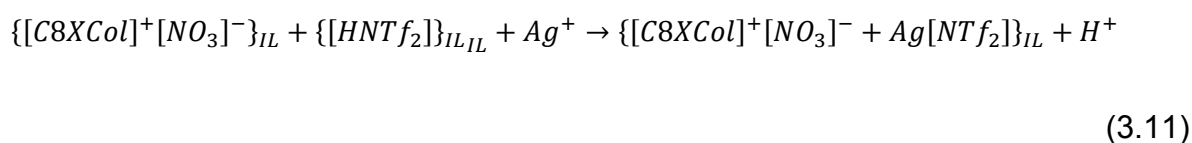
Y, en el caso de la extracción de ácido, la reacción que representa dicho proceso se muestra a continuación:



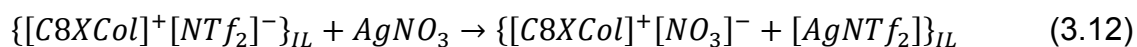
Donde X significa lin o ram representando el catión de colinio utilizado; ya sea la cadena lineal o la ramificada, mientras que el subíndice IL indica que la especie marcada se halla solubilizada en el líquido iónico.

Sin embargo, debe considerarse también que el valor del pH de equilibrio también puede verse modificado por la liberación de protones que tiene lugar durante el

proceso de extracción de la plata. En tal caso, la reacción que describe a dicho proceso se describe a continuación:



De acuerdo a esta última reacción, la extracción de plata sería a su vez, responsable del decremento en el valor del pH de equilibrio dado que los protones son transferidos desde el líquido iónico que ha sido previamente pre-equilibrado con ácido nítrico, hacia la fase acuosa si el pH de la misma es menor que el valor del pKa del NTf2. Por otro lado, si el valor del potencial de hidrógeno en la fase acuosa es mayor que 1.2, el mecanismo por el cual la plata es extraída se muestra en la siguiente reacción:



Cuando el valor de pH de la fase acuosa se encuentra por debajo de 1.2, la variación en el pH de equilibrio no parece ser significativa y, por lo tanto, podría pensarse que no existe un proceso de extracción de protones simultáneo como se muestra en la ecuación 3.10. Sin embargo, el efecto de la ecuación puede ser observado en la señal que aparece en un valor de desplazamiento químico de 3.7 ppm en la Figura 3.16 como se mostró ya previamente. En consecuencia, debe considerarse que la concentración de ácido en la fase acuosa es mucho mayor que la concentración de los mismos que es liberada a partir de la reacción.

Dado que el rendimiento de extracción de la plata mejora de forma drástica cuando el valor del pH en la fase acuosa transpone el valor de pKa reportado para el catión de colinio, es posible confirmar que tanto la ecuación 3.11 como la ecuación 3.12 se hallan involucradas en la recuperación de Ag(I) a partir de soluciones acuosas de nitrato por medio de los líquidos iónicos derivados de colinio.

De forma complementaria se realizó una prueba para determinar el comportamiento en disolución orgánica de los líquidos iónicos sintetizados. Se probó con una dilución en queroseno a 0.1 mol L<sup>-1</sup> con un 2% de decanol agregado como

modificador. Se encontró un comportamiento de dilución similar al que ha sido reportado para otros LI con aniones de  $\text{NTf}_2$  donde estos son completamente insolubles en el queroseno. Por tanto, se llevó a cabo la dilución de los mismos en decanol y de manera posterior se ajustó el valor de la concentración deseada. Se logró así obtener una solución homogénea para ambos productos que fue utilizada en una prueba de extracción líquido – líquido de  $\text{Ag(I)}$ .

Las fases preparadas fueron sometidas a un pretratamiento con agua y ácido nítrico como se describió ya para las fases puras de los líquidos iónicos durante los mismos tiempos de agitación ya mencionados a un pH inicial de 0.3 en la fase acuosa. Se encontró un valor de recuperación prácticamente nulo que sin embargo es insuficiente para descartar la posibilidad de utilizar los productos sintetizados en esta forma dado que es necesario llevar a cabo más experimentos a diferentes concentraciones y valores de pH en la fase acuosa lo que no pudo ser realizado por restricciones con el volumen disponible de los productos.

Paralelo a la experimentación que ha sido descrita hasta este momento, se llevó a cabo la determinación de la diferencia de peso que existió entre las fases recuperadas después de cada etapa del proceso. Se observó en primera instancia que después del primer lavado las fases en contacto se separaron prácticamente de forma instantánea guardando una apariencia cristalina tal como se hallaban antes de la agitación.

Después de la segunda y tercer etapa de lavado se apreció que la separación de las fases tomó una cantidad de tiempo mayor además de lo cual pudo observarse la presencia de turbidez en ambas fases. Aunque podría suponerse que lo anterior se debe al incremento en el grado de saturación por parte del agua en los líquidos iónicos sintetizados conforme se llevaron a cabo los lavados, la concentración de agua determinada por titulación Karl –Fisher mostrada en la Tabla 3.11 muestra que dicha concentración crece de forma solamente marginal por lo que no termina de explicar el cambio apreciado. En la Figura 3.21 se muestra el comparativo de las fases después de la primera y segunda etapa de lavado.

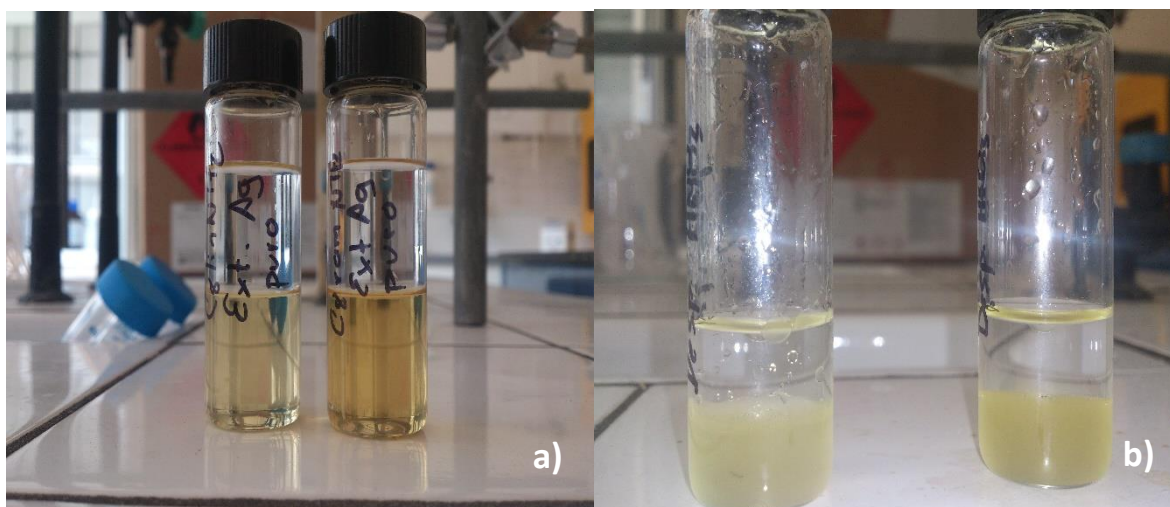


Figura 3.21. Fases acuosa y de líquido iónico puestas en contacto inmediatamente después de haber suspendido la agitación a) después del primer lavado con  $H_2O$ , b) después del tercer lavado con  $H_2O$ .

En la figura puede apreciarse con claridad el fenómeno de turbidez antes mencionado inmediatamente después de haber llevado a cabo el proceso de agitación. En la Tabla 3.16 se muestra el porcentaje recuperado de la acuosa después de cada una de las etapas de lavado conforme fue determinado mediante el pesado de las fases recuperadas.

Tabla 3.16. Porcentaje de agua perdido después de cada etapa de lavado.

	$[C8linCol]^+[N$ $Tf_2]^-$	$[C8ramCol]^+[$ $NTf_2]^-$
	Agua (% reducción)	Agua (% reducción)
<b>1er lavado</b>	0.08	1.54
<b>2do lavado</b>	8.22	12.03
<b>3er lavado</b>	11.82	21.21

Estos porcentajes son presentados solamente a manera de orientación puesto que se necesita un estudio más profundo sobre la capacidad de dilución de cada una de las fases en su contraparte. Sin embargo, es posible deducir la existencia de microgotas de agua presentes en la fase líquido iónico inmediatamente después de



la extracción que aparentemente coalescen y se van separando conforme se dejan asentar las mismas dado que los porcentajes de agua en solución serían más elevados que los que finalmente se hayan en dilución por medio de titulación Karl Fisher en las fases cuando están han sido ya separadas.

Se llevó a cabo además la evaluación de la influencia que, sobre la transferencia de plata a la fase líquido iónico, tiene la relación de fases que se emplea. Los líquidos iónicos lineal y ramificado fueron empleados en condiciones similares de agitación, duración del proceso y de temperatura que las ya fueron expresadas con anterioridad a un valor de pH inicial de 5.0 para las fases acuosas con valores de relación de fase (acuoso/orgánico) de entre 0.25 y 5.0.

Se realizaron además pruebas para determinar si existía selectividad de parte del LI lineal respecto a otros cationes metálicos. Se utilizó como comparación los iones de Fe (III) y de Cu (II) en concentraciones de  $0.018 \text{ mol L}^{-1}$  para el primero y de  $0.016 \text{ mol L}^{-1}$  para el último. Se realizaron pruebas a diferentes valores de pH (0.3, 1.3, 3.0, 5.0 y 7.0) y se llevó a cabo la extracción en mezcla de los tres cationes. Se encontró que la solución de Fe (III) comenzaba a precipitar a partir de pH de 3.0 mientras que la solución de Cu (II) lo hacía a partir de valores de pH de 5.0 por lo que se utilizaron valores ácidos de pH cuando se realizó la extracción en simultáneo.

Se encontró que a un valor de pH de equilibrio de 0.3 que el líquido iónico lineal tuvo valores de recuperación en mezcla de 1.6% para el Fe (III), del 22.8% para el Cu (II) y del 16.8% para la Ag (I) lo que muestra que existe una fuerte disminución en la capacidad de extracción del líquido iónico conforme a los resultados obtenidos de la plata en solitario lo que deja entrever una posible saturación del mismo y, además que el LI no muestra una preferencia entre cobre y plata pero es notoria la baja selectividad que el LI utilizado tiene hacia el hierro dado que este prácticamente no fue extraído. Estos valores permiten contemplar la posibilidad de la realización de separaciones selectivas de los pares Ag (I) – Fe (III) y Cu (II) – Fe (III).

Se realizó la evaluación de los procesos de extracción y desextracción de las fases cargadas de plata utilizando diferentes valores de relación de fases. En el caso de la desextracción se empleó una fase acuosa de ácido nítrico  $0.44 \text{ mol L}^{-1}$  como

solución de despojo, con una velocidad de agitación de 100 rpm durante 90 minutos a 25°C.

Para la extracción se obtuvieron valores del rendimiento de recuperación del 96.2% con el líquido iónico lineal y del 68.8% con el producto ramificado haciendo uso en ambos casos, de un valor de la relación de fases de 0.25 ( $V_{ac}/V_{LI}$ ). En el caso de las pruebas de desextracción a partir de las fases cargadas, los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3.17

Tabla 3.17 (%) de eficiencia de extracción vs relación de volúmenes de fases de Ag(I) para  $[C_8linCol]^+[NTf_2]^-$  y  $[C_8ramCol]^+[NTf_2]^-$ . Solución de stripping=0.44 mol L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub>; T = 298.15K.

Relación de volúmenes de fases ( $V_{ac}/V_{LI}$ )	% de eficiencia de desextracción $[C_8linCol]^+[NTf_2]^-$	% de eficiencia de desextracción $[C_8ramCol]^+[NTf_2]^-$
0.25	89.26	57.10
0.50	87.57	52.90
1.00	100.0	79.68
2.00	95.78	98.96
5.00	86.39	89.77

La puesta en contacto de las fases de líquido iónico cargadas con Ag (I) con una solución fresca de ácido nítrico 0.44 mol L<sup>-1</sup> fue realizada en dos ocasiones y los valores mostrados corresponden al resultado de la suma de las concentraciones de plata determinadas después de la desextracción.

Se determinó un valor de eficiencia de la desextracción del 100% para el  $[C_8linCol]^+[NTf_2]^-$  a partir de un valor de relación de fases de 1.0. Una tendencia similar fue observada en el caso del  $[C_8ramCol]^+[NTf_2]^-$ , donde se alcanzó un valor de eficiencia de stripping ligeramente menor que su contraparte lineal (alrededor del 98.9%) a partir de una relación de fases de 2.0. Como se puede apreciar a partir de estos resultados, es posible alcanzar altos valores de eficiencia en la desextracción de la plata probablemente a través de un mecanismo de salting out dada la concentración empleada de ácido. Sin embargo, dichos resultados permiten

establecer la relativa facilidad con la que los líquidos iónicos pueden ser descargados del metal en cuestión.

## Capítulo 4

# Líquidos iónicos derivados de fosfonio

## 4.1 Extracción con Cyphos IL 104

Se realizó la determinación de la capacidad de extracción de Ag (I) con el líquido iónico 2,4,4 trimetil(pentil) fosfinato del cloruro de trihexil(tetradecil) fosfonio (conocido comercialmente como Cyphos IL 104) en diferentes medios de disolución y en diferentes concentraciones del extractante. Se obtuvieron espectros de resonancia de protón y de fósforo, así como espectros de IR-ATR y mediciones de presencia de agua con Karl-Fisher para establecer el mecanismo de extracción presente en los medios utilizados. Los resultados obtenidos sirven además como puntos de comparación con aquellos presentados para los derivados de colinio.

### 4.1.1 Caracterización fisicoquímica del Cyphos IL 104

El Cyphos IL 104 fue caracterizado espectroscópicamente mediante estudios de resonancia magnética nuclear de protón y de fósforo para así determinar el grado de pureza inicial y establecer el punto de partida en cuanto a las posibles modificaciones en el espectro que pudieran darse como resultado de las diferentes etapas de extracción líquido – líquido a las cuales fueron sometidas. El espectro de  $^{31}\text{P}$  NMR obtenido se muestra a continuación en la Figura 4.1.

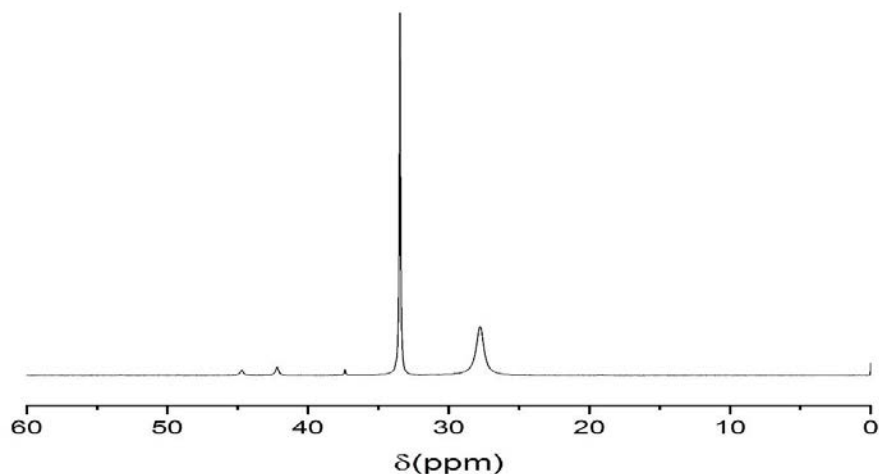


Figura 4.1 Espectro de  $^{31}\text{P}$  NMR del Cyphos tal como fue recibido.

Según reportes anteriores [98], se asignó que la primera señal alrededor de 27 ppm fue originada por el fósforo presente en el anión fosfinato y que la segunda, en un valor de desplazamiento químico de 33 ppm fue dada por el fósforo presente en el

cación fosfonio. Con los valores de integración de cada una de las señales del espectro, se calculó el nivel de pureza del Cyphos IL 104 empleado.

Tabla 4.1 Cálculo de pureza del Cyphos IL 104 como fue recibido a partir de los valores de integración de sus señales en  $^{31}\text{P}$  NMR.

Señal	Valor de Integración	Porcentaje (%)
<b>Fosfonio</b>	1.00	52.36
<b>Fosfinato</b>	0.80	41.88
<b>Impurezas</b>	0.11	5.76

Con base en los resultados obtenidos, se obtuvo un valor de pureza global de 94.24% aunque también pudo establecerse que, dado el exceso que existe del catión fosfonio respecto al anión fosfinato, solo existe un 83.76% del líquido iónico completamente asociado con un 10.48% del catión asociado con el anión cloruro.

Se obtuvo además el espectro de  $^1\text{H}$  NMR del LI puro utilizado pero, dada su elevada viscosidad y las fuertes interacciones que existen en la sustancia pura, el espectro es poco útil en cuanto a la asignación de las señales presentadas dado que las mismas se hallan aglomeradas. Es necesario poner en contacto con agua al Cyphos IL 104 para resolver el espectro como se ha mostrado con anterioridad en la literatura[99]. El espectro obtenido se muestra en la Figura 4.2.

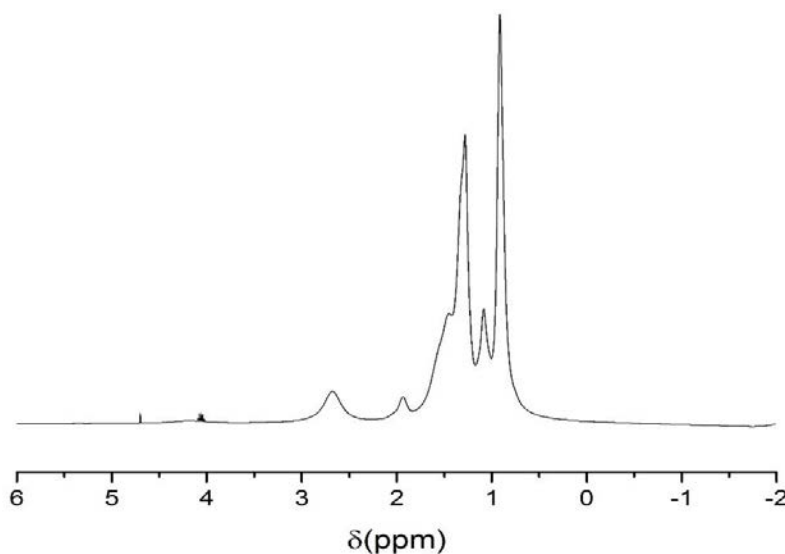


Figura 4.2 Espectro de  $^1\text{H}$  NMR del Cyphos IL 104 puro con inserto de  $\text{D}_2\text{O}$ .

De manera complementaria, se obtuvieron los espectros de espectrometría de masas por la técnica de electrospray con el fin de corroborar la estructura del líquido iónico empleado. El espectro obtenido para cationes y aniones se muestra en la Figura 4.3:

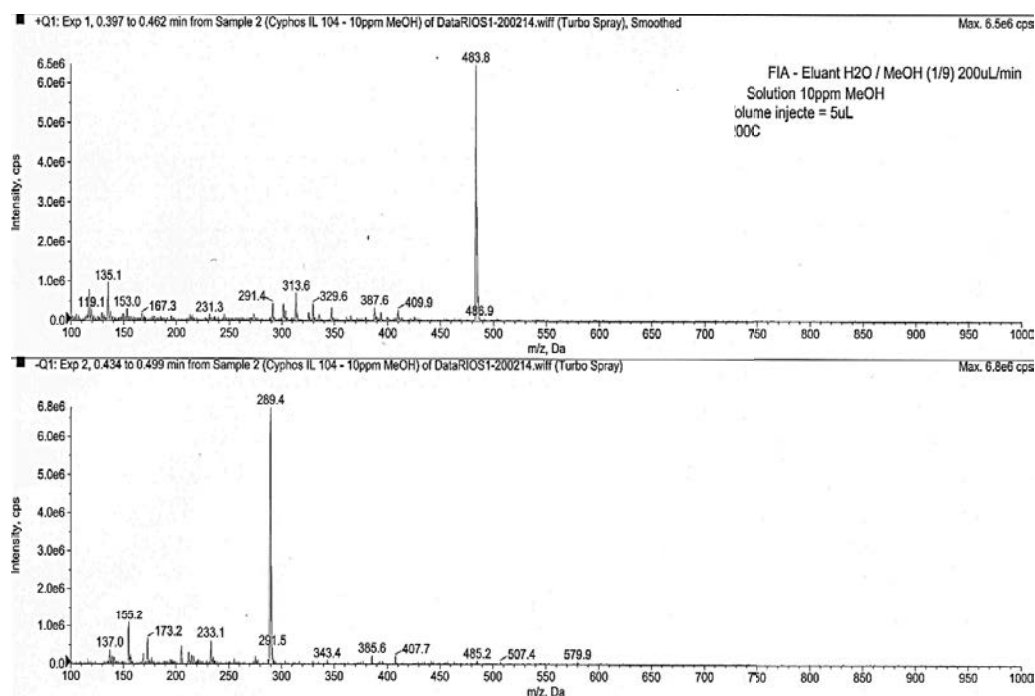


Figura 4.3. Espectro de masas con técnica de introducción por electrospray para el Cyphos IL 104 en las condiciones en las que fue recibido.

Como puede observarse a partir de la Figura anterior, existe un ion padre bien definido en cada uno de los canales (483.8 para el catión y 289.4 para el anión) a partir de los cuales se pueden observar algunas señales de una intensidad mucho menor. En consecuencia, y aunque existen algunas señales que alcanzan a sobresalir en cuanto a su intensidad, la asignación de las mismas se vuelve poco práctica dada las largas cadenas carbonadas que tienen ambos iones, lo que genera un sinnúmero de posibilidades de rompimiento y de combinaciones de las mismas. En el caso del espectro presentado, basta saber que el valor de los iones padre corresponde a los pesos fórmula del catión y del anión y por tanto contribuyen en la identificación del líquido iónico estudiado.

Se obtuvo también el espectro de infrarrojo con la técnica de reflexión total atenuada (IR-ATR) entre los 650 y los 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Se realizó la asignación de las principales bandas según han sido reportadas previamente en la literatura[18]. En la Tabla 4.2 se muestran el resumen dicha asignación:

Tabla 4.2 Asignación de las bandas localizadas en el espectro de IR-ATR del Cyphos IL 104 tal cual fue recibido.

Asignación	Frecuencia ( $\text{cm}^{-1}$ ) y multiplicidad	Pertenencia
-CH <sub>3</sub> estiramiento	2955 f	Fosfonio
-CH <sub>3</sub> estiramiento	2952 f	Fosfinato
-CH <sub>2</sub> - estiramiento asimétrico	2925 f	Fosfonio
-CH <sub>2</sub> - estiramiento asimétrico	2901 f	Fosfinato
-CH <sub>2</sub> - estiramiento simétrico	2870 f	Fosfinato
-CH <sub>2</sub> - estiramiento simétrico	2856 f	Fosfonio
-CH <sub>2</sub> -	1467 m	Ambos
P – C estiramiento	1459 m	Fosfonio
C – H dobléz en el plano	1466 – 1363 d – ancho	Fosfinato
P=O estiramiento	1228 d	Fosfinato
P – O estiramiento	1171 f	Fosfinato
P – O estiramiento asimétrico	1048 f	Fosfinato
P – C estiramiento	1031 f	Fosfonio
P – C y C – H deformación	722 m	Fosfonio

Notas sobre la intensidad: f= fuerte, m=medio y d=débil



Complementariamente, en la Figura 4.4 se muestra el espectro de IR-ATR que se obtuvo:

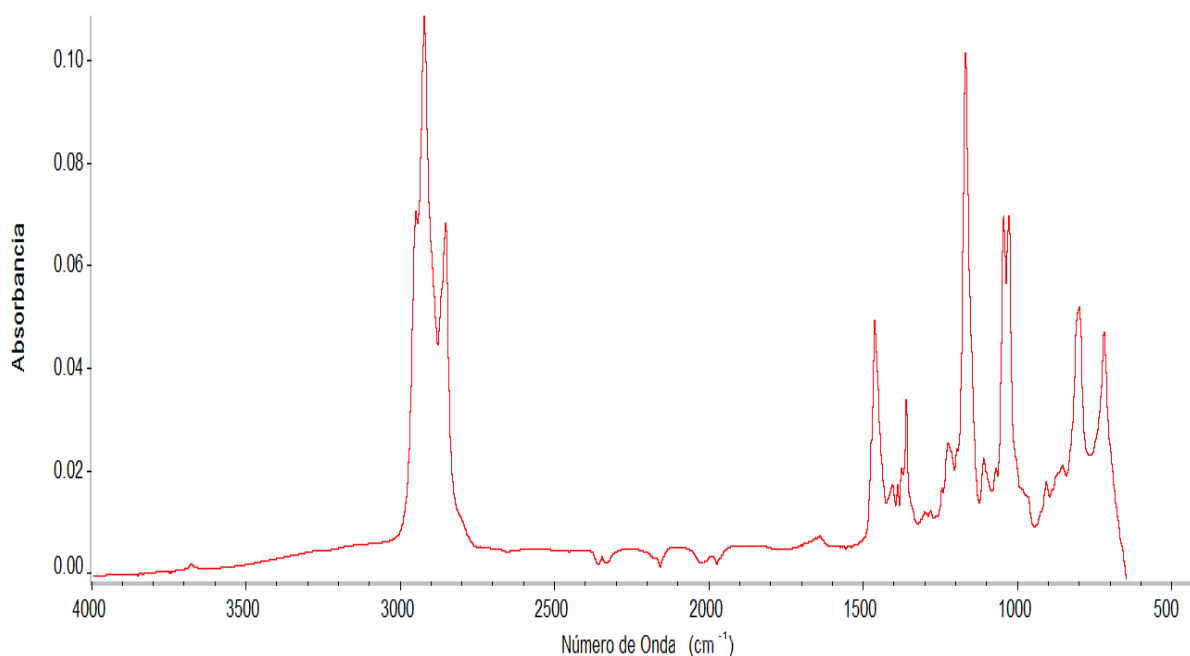


Figura 4.4 Espectro IR-ATR del Cyphos IL 104 como fue recibido.

Con los resultados anteriores fue posible confirmar la naturaleza del líquido iónico utilizado en términos estructurales y de pureza. Para concluir con las caracterizaciones del estado inicial del producto, se realizó la determinación de la concentración de agua disuelta mediante titulación Karl – Fisher. El valor encontrado fue de 5.49g/kg lo que corresponde a 0.397 mol L<sup>-1</sup> y este fue tomado como referencia para los experimentos de extracción subsecuentes.

## 4.2 Extracción líquido – líquido de Ag (I) y su caracterización fisicoquímica

La eficiencia en la recuperación de plata con el líquido iónico Cyphos IL 104 fue evaluada en dos sistemas: la mezcla del líquido iónico con el queroseno a diferentes valores de concentración y la mezcla de Cyphos IL 104 con el 10% de decanol (utilizado como modificador) disueltos en queroseno. Se determinó que la extracción con Cyphos IL 104 puro alcanzó el equilibrio en 60 minutos por lo que se utilizó un tiempo de 90 minutos de agitación en los experimentos siguientes.

Para establecer la capacidad de recuperación del Cyphos IL 104 respecto a la plata, se realizó la extracción líquido – líquido con una concentración del catión metálico de  $9.3 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> con los dos sistemas ya mencionados previa realización de la etapa de pre-equilibrio con ácido nítrico 0.22 mol L<sup>-1</sup>. Los resultados de extracción obtenidos en ambos casos se muestran en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3 Rendimiento de extracción de Ag(I),  $[Ag]_0$   $9.3 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> con las mezclas Cyphos IL 104/queroseno y Cyphos IL 104/1-decanol/queroseno.

Cyphos IL 104 / queroseno		Cyphos IL 104/1-decanol/queroseno	
[Cyphos IL 104] mol L <sup>-1</sup>	% extracción Ag(I)	[Cyphos IL 104] mol L <sup>-1</sup>	% extracción Ag(I)
0.590	99.35	0.00	35.06
0.804	99.08	0.608	98.56
0.936	100.0	0.879	99.53
1.023	99.28	1.010	99.63
1.116	99.28		
1.154	100.0		

Como se puede apreciar en la Tabla, los dos sistemas, dentro del rango de concentraciones que fue probado, son capaces de recuperar prácticamente la totalidad de la plata contenida en la fase acuosa. Con el fin de determinar la extensión de concentraciones hasta las cuales es factible utilizar los sistemas para la recuperación del catión de plata, se decidió aumentar 100 veces su presencia en la fase acuosa.

En la Figura 4.9 que se halla a continuación, puede observarse el valor del rendimiento de extracción alcanzado en los dos sistemas que fueron probados en función del valor de la concentración del líquido iónico en cada una de las diluciones elaboradas. Es necesario recordar solamente que las soluciones probadas fueron en todos los casos sujeto de un pre-equilibrio con agua y, en el caso de la mezcla sin decanol, de un pre-equilibrio adicional con ácido nítrico 0.44 mol L<sup>-1</sup> antes de ser puestas en contacto con la solución de Ag (I)  $9.3 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup>.

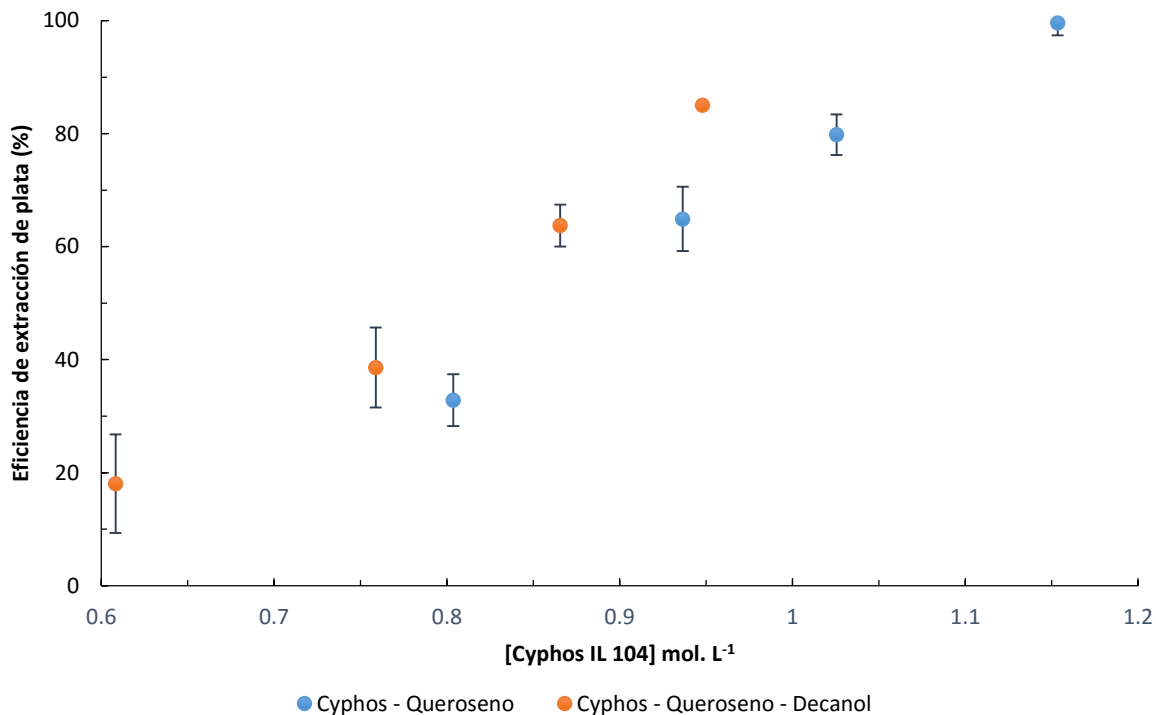


Figura 4.5 Eficiencia de extracción de plata en ácido nítrico  $0.44 \text{ mol L}^{-1}$  por el Cyphos IL 104 en función de la concentración de este último. Fase acuosa: concentración inicial de plata de  $9 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ; fase orgánica: Cyphos IL 104 disuelto en queroseno o en queroseno – decanol. Valor de pH inicial de la fase acuosa: 0.97

Como puede apreciarse a partir de la Figura, la eficiencia de extracción de la plata se incrementa ligeramente con la adición del 1-decanol, probablemente debido al incremento en la solubilidad de la especie extraída en la fase orgánica, lo que es causada por el incremento en la polaridad del solvente de extracción utilizado.

Se realizó además la evaluación de la dependencia de la eficiencia de extracción de la plata de la concentración de ácido nítrico en solución acuosa con la dilución a  $0.8 \text{ mol L}^{-1}$  de Cyphos IL 104 en queroseno. En el caso de la concentración de ácido, la misma fue variada entre  $2 \text{ mol L}^{-1}$  y  $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  mientras que el valor de pH que se obtuvo fue mantenido fijo mediante la adición de ácido nítrico en diferentes concentraciones. En consecuencia de lo anterior, la variación en la relación de fases así como la dilución que se dio fueron tomadas en cuenta en la determinación del rendimiento de extracción de plata hacia la fase orgánica. Los resultados obtenidos de dicha experimentación son mostrados a continuación en la Figura 4.6

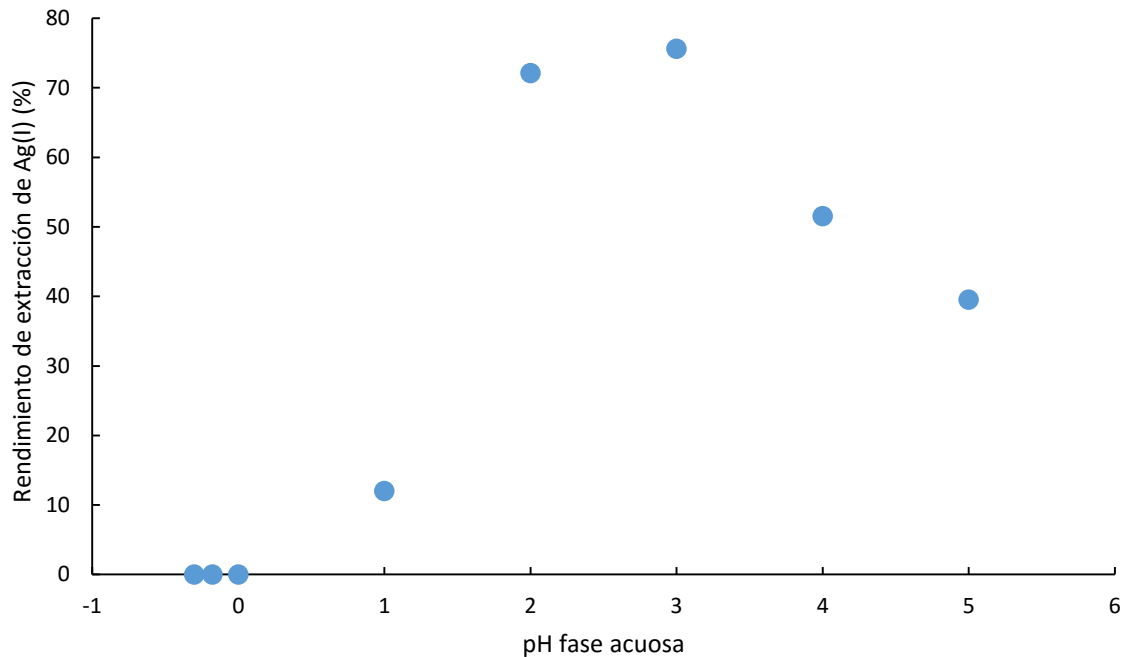


Figura 4.6 Curva de rendimiento de extracción de plata en función de la concentración de ácido nítrico en la fase acuosa a pH controlado.

Como se puede apreciar a partir de la Figura 4.5, la eficiencia de la extracción de Ag(I) tiene una tendencia a la alza conforme disminuye la concentración de protones en la fase acuosa hasta llegar a un valor de  $10^{-3}$  a partir del cual el rendimiento de extracción comienza a descender, lo que nos deja entrever que el mejor valor de recuperación se da alrededor de un valor de pH de 3.0. En función del valor de pH de extracción máxima que se detectó, se realizó la determinación del rendimiento de recuperación de Ag (I) en función de la concentración de Cyphos IL 104 disuelto en queroseno. La curva que se obtuvo para dicha experimentación se muestra en la Figura 4.7.

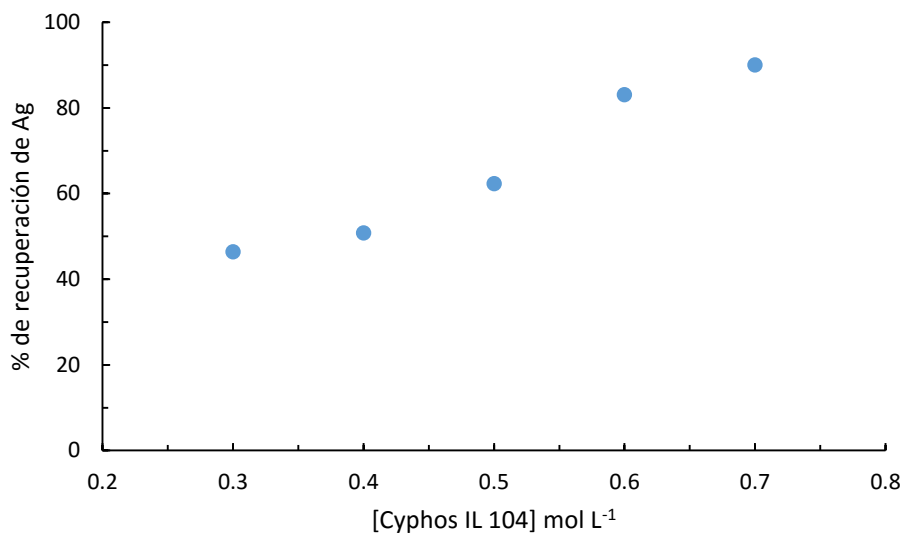


Figura 4.7 Curva de rendimiento de extracción de plata en función de la concentración de Cyphos IL 104 mol L<sup>-1</sup> a pH controlado.

Para complementar los valores del rendimiento de extracción de la plata que fueron mostrados previamente y para contribuir a la dilucidación del mecanismo de recuperación, se llevó a cabo la determinación de la concentración de agua extraída por la fase orgánica durante cada etapa del proceso de extracción mediante titulación Karl – Fisher. En la Tabla 4.4 se muestran la concentraciones de agua encontradas.

Tabla 4.4 Concentración de agua en fase orgánica (Cyphos IL 104 – queroseno) a diferentes concentraciones del primero (1) fase orgánica sin contacto, (2) la fase recuperada de la parte anterior después del pre-equilibrio con ácido nítrico 0.22 mol L<sup>-1</sup> y (3) la fase recuperada de la parte anterior después de la extracción de plata 9.3x10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup>. Relación de fases Vorg/Vac = 1.

Cyphos IL 104 (mol L <sup>-1</sup> )	(1) [H <sub>2</sub> O] mol L <sup>-1</sup>	(2) [H <sub>2</sub> O] mol L <sup>-1</sup>	(3) [H <sub>2</sub> O] mol L <sup>-1</sup>
<b>0.58</b>	0.25	1.47	0.58
<b>0.80</b>	1.25	2.70	0.87
<b>0.94</b>	1.02	3.71	1.24
<b>1.03</b>	1.15	4.67	1.60
<b>1.15</b>	0.31	5.41	2.67

De acuerdo a la tabla puede observarse que en conformidad con lo reportado previamente en la literatura, el Cyphos IL 104 extrae una gran cantidad de agua, llegando a valores superiores a los  $5 \text{ mol L}^{-1}$ , lo que es prácticamente similar al nivel de saturación de esta sustancia[100].

Además es de remarcar el descenso en la concentración de agua que se registra cuando la fase pre-equilibrada con ácido es puesta en contacto con la solución de alimentación de Ag (I) lo que podría deberse a que el equilibrio no fue plenamente alcanzado después del contacto previo.

Con propósitos comparativos, en la Tabla 4.5 se muestra de igual forma la concentración de agua presente en fase orgánica pero para la mezcla con 10% en volumen de decanol.

Tabla 4.5 Concentración de agua en fase orgánica (Cyphos IL 104 – queroseno-10% decanol) a diferentes concentraciones del primero (1) fase orgánica sin contacto, (2) la fase recuperada de la parte anterior después del pre-equilibrio con ácido nítrico  $0.22 \text{ mol L}^{-1}$  y (3) la fase recuperada de la parte anterior después de la extracción de plata  $9.3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . Relación de fases Vorg/Vac = 1.

[Cyphos IL 104] $\text{mol L}^{-1}$	(1) $[\text{H}_2\text{O}] \text{ mol L}^{-1}$	(2) $[\text{H}_2\text{O}] \text{ mol L}^{-1}$	(3) $[\text{H}_2\text{O}] \text{ mol L}^{-1}$
<b>0.38</b>	0.11	0.28	0.31
<b>0.61</b>	0.48	0.91	0.52
<b>0.76</b>	0.45	1.72	0.73
<b>0.87</b>	0.49	2.19	0.91
<b>0.95</b>	0.49	2.52	1.07
<b>1.02</b>	0.51	3.04	1.08

La comparación con la Tabla 4.4 muestra que la adición del 1-decanol hace disminuir de forma significativa la concentración de agua en la fase orgánica en todas las etapas del proceso de recuperación de la Ag(I). Dicho decremento en la extracción de agua en presencia del modificador puede ser explicado por la formación de puentes de hidrógeno entre la molécula de decanol y el anión del Cyphos IL 104 lo que en turno haría decrecer la cantidad de iones del líquido iónico que están disponibles para llevar a cabo la extracción del agua.

A manera de comparación, en la Tabla 4.6 se muestra la concentración de agua presente en las fases orgánicas (Cyphos IL 104-queroseno y Cyphos IL 104-1-decanol-queroseno) después de las diferentes etapas del proceso de extracción líquido – líquido de la plata a una concentración de  $9.3 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>.

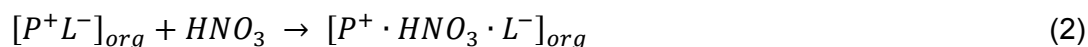
Tabla 4.6. Concentración de agua en fase orgánica (1) antes de ser puestas en contacto con alguna fase acuosa, (2) la fase orgánica recuperada en el paso anterior después de haber sido puesta en contacto con ácido nítrico 0.22 mol L<sup>-1</sup> y (3) la fase orgánica pre-equilibrada anteriormente después de haber sido puesta en contacto con la solución de alimentación de Ag(I) a una concentración de  $9.3 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>.

Mezcla Cyphos IL 104/queroseno				Mezcla Cyphos IL 104/ 1-decanol/queroseno			
[Cyphos IL 104] mol L <sup>-1</sup>	(1) mol L <sup>-1</sup>	(2) mol L <sup>-1</sup>	(3) mol L <sup>-1</sup>	[Cyphos IL 104] mol L <sup>-1</sup>	(1) mol L <sup>-1</sup>	(2) mol L <sup>-1</sup>	(3) mol L <sup>-1</sup>
0.590	0.581	1.756	0.166	0.00	0.000	0.068	0.075
0.804	2.104	3.136	0.869	0.608	0.120	1.476	0.726
0.936	1.824	3.737	1.791	0.879	0.168	3.060	1.535
1.023	2.002	4.490	2.654	1.010	0.191	3.755	2.137
1.116	3.804	5.482	3.067				
1.154	0.302	5.484	3.453				

A partir de la Tabla anterior puede desprenderse en términos generales que el valor de la concentración de agua en la fase orgánica cuando se hizo uso de una fase acuosa con una menor concentración de plata, presenta valores más elevados que los encontrados en la recuperación de Ag (I)  $9.3 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup>. En este sentido, se puede establecer que existe una relación entre el mecanismo de extracción de agua y el de la plata en el que se favorece al primero a falta de una mayor presencia del segundo. Además, en concordancia con lo mostrado previamente, puede observarse que en general los valores de concentración de H<sub>2</sub>O son menores en la mezcla con 1-decanol que cuando este se encuentra ausente. Por lo tanto, puede hablarse de una disminución en la disponibilidad del líquido puro para extraer agua

cuando se utiliza la modificación de fase o bien cuando una parte del mismo se haya ocupada en la recuperación del catión metálico.

De manera paralela y dado que se deseaba establecer la capacidad de extracción de protones por el sistema utilizado y puesto que se conoce ampliamente la capacidad de los alcoholes de llevar a cabo la extracción de protones ácidos, sin mencionar la capacidad propia que tiene el líquido iónico utilizado, se proponen las siguientes reacciones:



Donde el subíndice “org” denota la presencia de la especie señalada en la fase orgánica mientras que la ausencia del mismo señala su presencia en la fase acuosa. Además,  $P^+$  y  $L^-$  representan respectivamente al catión y al anión del bis-2,4,4-trimetil(pentil) fosfinato del trihexil(tetradecil)fosfonio aunado a lo cual HL representa la forma protonada del anión.

En la ecuación (1), la extracción de ácido ocurre mediante la formación de puentes de hidrógeno entre la molécula de  $HNO_3$  y el decan-1-ol mientras que en las ecuaciones (2) y (3) la extracción ocurre mediante la formación de pares iónicos separados o pares iónicos de contacto respectivamente.

Sin embargo, es claro que la ecuación (3) puede no ser predominante del todo puesto que el fosfinato protonado tiene una muy pequeña solubilidad en la fase acuosa. De igual manera, la ecuación (3) puede no ser significativamente responsable de la extracción de ácido nítrico dado que, como se verá a continuación en la Figura 4.12, no se registró un incremento en la eficiencia de la recuperación de ácido conforme se aumenta la concentración del líquido iónico.



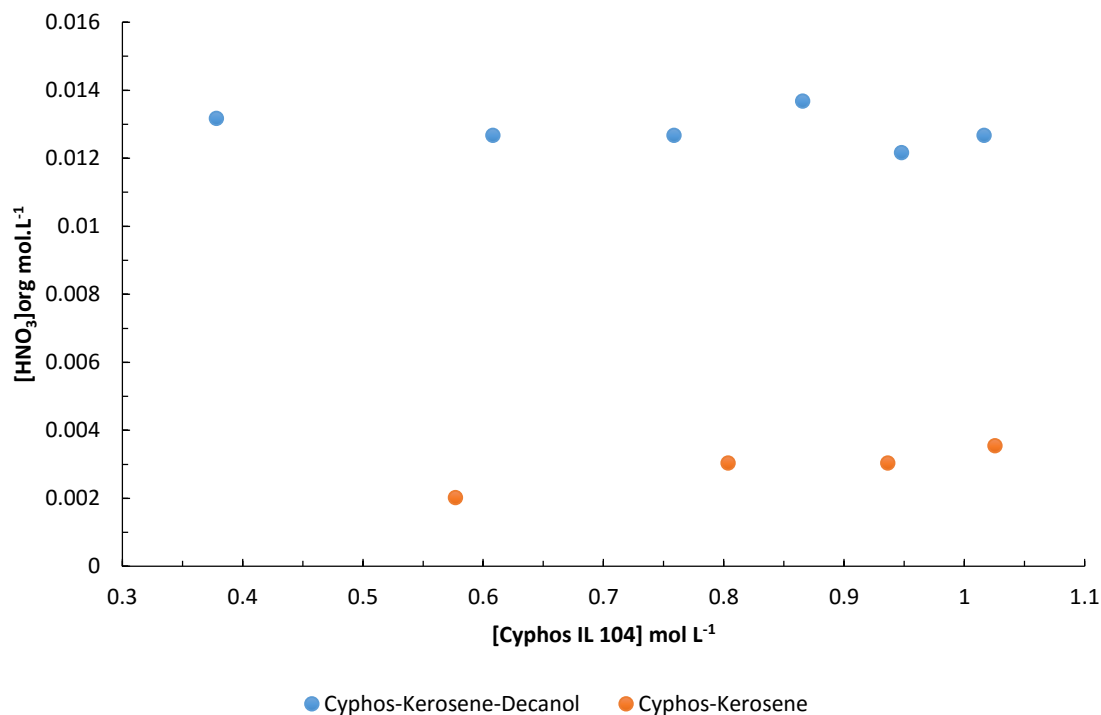


Figura 4.8 Concentración de ácido nítrico en la fase orgánica en función de la concentración de Cyphos IL 104 después de haber sido puesta en contacto con HNO<sub>3</sub> 0.22 mol L<sup>-1</sup>. Fase orgánica: Cyphos IL 104 en queroseno y Cyphos IL 104 en queroseno modificado con 10% (v/v) 1-decanol. Relación de fases orgánico/acuoso =1. Valor de pH inicial de la fase acuosa de 1.7.

En consecuencia, puede considerarse que la extracción del ácido nítrico es llevada a cabo de forma predominante por la acción del 1-decanol mediante la formación de puentes de hidrógeno.

Para complementar la información fisicoquímica obtenida hasta este punto, se llevó a cabo la obtención de los espectros de infrarrojo mediante la técnica de reflexión total atenuada (ATR por sus siglas en inglés). A continuación se muestra en la Figura 4.9 el espectro obtenido para el Cyphos IL 104 tal como fue recibido y a partir de lo anterior, los espectros obtenidos para los dos sistemas de mezcla después de que fueron pre-equilibrados con agua y con ácido nítrico 0.22 mol L<sup>-1</sup> y finalmente después de haber utilizado dichas fases en la extracción líquido – líquido de Ag (I).

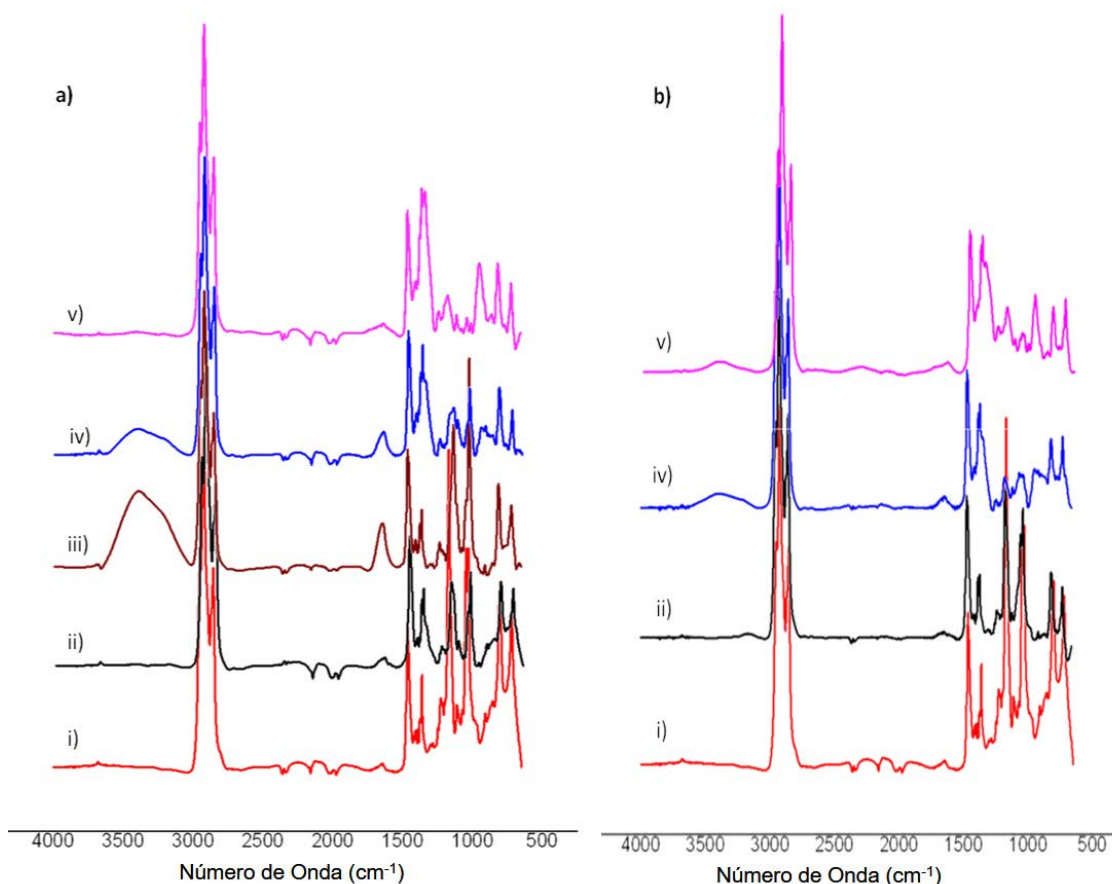


Figura 4.9 Espectro de ATR FT-IR de a) la mezcla Cyphos IL 104/queroseno a  $0.8 \text{ mol L}^{-1}$  y b) la mezcla Cyphos IL 104/queroseno/1-decanol. Las señales mostradas son: i) Cyphos IL 104 puro, ii) la fase orgánica antes de haber sido puesta en contacto con la fase acuosa, iii) la fase orgánica después de haber sido puesto en contacto con agua, iv) la fase orgánica después de haber sido puesta en contacto con  $\text{HNO}_3$  y v) la fase orgánica después de la extracción de  $\text{Ag(I)}$ .

En el espectro presentado en la Figura anterior, se ha asignado la banda ancha que aparece entre los  $3011$  y los  $3680 \text{ cm}^{-1}$  como la que corresponde a la vibración de estrechamiento de O-H del agua. Así, los espectros del Cyphos IL 104 puro y de este cuando se ha mezclado solamente con queroseno o queroseno/decan-1-ol, no muestran una presencia notable de agua, lo que se corresponde con los análisis de Karl Fisher mostrados previamente.

Más aún, al observar los espectros después de los pre-equilibrios o de la extracción de plata, se observa que la presencia de agua en la mezcla con 1-decanol es menos patente que donde no se agregó al modificador.

Además, es necesario remarcar el hombro que aparece junto a la banda que fue asignada al enlace de O-H en  $3211\text{cm}^{-1}$  la que ha sido asignada a la forma protonada del anión fosfinato del líquido iónico. Dicha señal, que solo se presenta una vez que el líquido iónico ha sido pre-equilibrado, denota la formación del ácido fosfínico y la misma vuelve a desaparecer cuando la fase orgánica es utilizada en la recuperación de la plata, posiblemente debido a la formación del enlace entre el fosfinato y el catión metálico. Adicionalmente, se presenta la reducción en la intensidad de la banda de vibración que se localizó en  $1648\text{cm}^{-1}$  (que es atribuida a la deformación del enlace de P-O-H así como el desplazamiento de la banda de estiramiento de P=O desde los  $1228\text{cm}^{-1}$  hasta los  $1245\text{cm}^{-1}$  que se da en presencia de la plata en la fase orgánica. Esto podría indicar que la extracción de la plata con Cyphos IL 104 tiene lugar mediante la formación de un complejo bidentado entre ambos.

La formación de la especie ácida del anión de Cyphos IL 104 podría tener de igual manera una influencia sobre la capacidad de extracción de agua cuando se utiliza la mezcla de queroseno/1-decanol. Esto es, dada la posibilidad de la formación de interacciones de tipo puente de hidrógeno entre el grupo OH del alcohol con el grupo OH del ácido fosfínico. Esto en consecuencia podría impedir la interacción de este sitio con el agua, explicando de tal suerte la reducción en la concentración de agua que fue extraída cuando se hizo uso del modificador.

En las Figuras 4.10 y 4.11 se muestra la comparación de los espectros de  $^{31}\text{P}$  NMR de la fase orgánica en los dos sistemas de dilución utilizados (con y sin decanol) en las diferentes etapas del proceso de extracción líquido – líquido de Ag(I). Pueden apreciarse algunos picos de poca intensidad localizados en un valor de desplazamiento químico de 37.37, 42.20 y 44.70 los cuales han sido atribuidos a la presencia de pequeñas concentraciones de impurezas de organofosforados como el ácido fosfínico o los óxidos de fosfina presentes en la síntesis del LI [66].

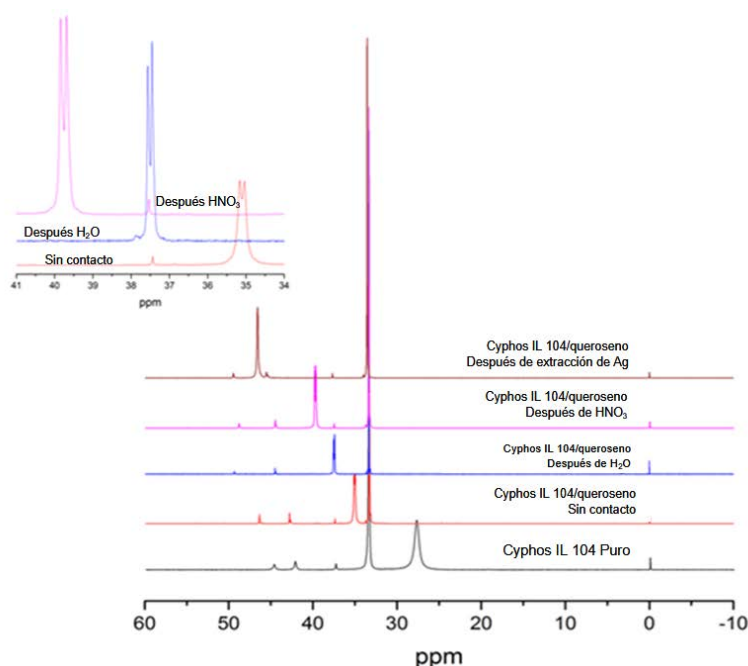


Figura 4.10 Espectro de  $^{31}\text{P}$  NMR de la mezcla de  $0.8 \text{ mol L}^{-1}$  de Cyphos IL 104 disuelto en queroseno. La fase orgánica fue puesta en contacto de forma sucesiva con agua, ácido nítrico  $0.22 \text{ mol L}^{-1}$  y  $\text{Ag (I)} 9.3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  en  $\text{HNO}_3 0.44 \text{ mol L}^{-1}$ . La relación de fases ( $V_{\text{org}}/V_{\text{ac}}$ ) = 1. En el inserto se muestra la ampliación de la señal de fosfinato.

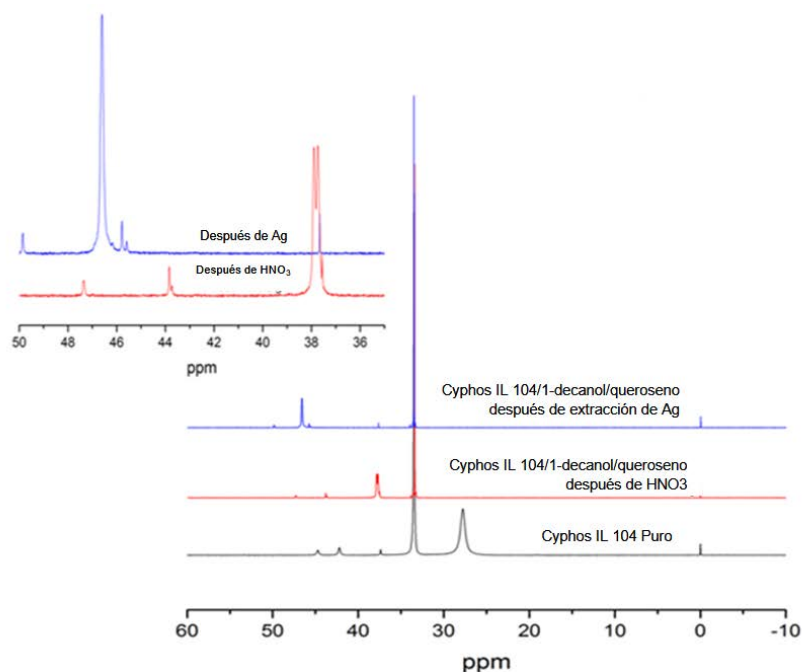
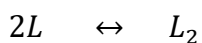


Figura 4.11 Espectro de  $^{31}\text{P}$  NMR de la mezcla de  $0.8 \text{ mol L}^{-1}$  de Cyphos IL 104 con 1-decanol disueltos en queroseno. La fase orgánica fue puesta en contacto de forma sucesiva con ácido nítrico  $0.22 \text{ mol L}^{-1}$  y  $\text{Ag (I)} 9.3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  en  $\text{HNO}_3 0.44 \text{ mol L}^{-1}$ . La relación de fases ( $V_{\text{org}}/V_{\text{ac}}$ ) = 1. En el inserto se muestra la ampliación de la señal de fosfinato.

Como se mencionó en la caracterización del líquido iónico tal como fue recibido, los picos localizados en 27.78 ppm y 33.48 ppm son atribuidos al fósforo en el anión fosfinato y al fósforo en el catión de fosfonio respectivamente. A partir de las dos figuras puede verse que el valor del desplazamiento químico del catión no sufre alteración alguna sin importar la naturaleza de la fase acuosa con la que es puesta en contacto lo que no sucede con la señal del anión, en la cual puede apreciarse un fuerte desplazamiento. Esto puede correlacionarse a una preferencia de parte de parte del agua y el ácido nítrico que fueron extraídos hacia la fase orgánica a interactuar, por medio de puentes de hidrógeno, con el anión fosfinato sobre el catión de fosfonio.

Si se observa la ampliación de la señal de fosfinato que también se presenta en las Figuras 4.10 y 4.11, se puede observar la separación de la señal en dos picos (con un valor de constante de acomplamiento  $J_{media} = 39.72$  Hz) que se da desde que la fase orgánica es preparada y que se mantiene cuando la fase orgánica es pre-equilibrada con agua y con ácido nítrico  $0.22 \text{ mol L}^{-1}$ . Sin embargo, después de llevar a cabo la extracción de la plata dicha división de las señales no es apreciable. Este comportamiento ha sido ya reportado con anterioridad[98, 101, 102] como originado por la formación de una especie dimérica del anión fosfinato (un pico para el monómero y el otro para el dímero). En consecuencia, es posible establecer que el medio de mezcla con queroseno o queroseno/1-decanol promueven la formación la especie dimérica del fosfinato y que la introducción al sistema de la plata lo desestabiliza dada la formación de enlaces de esta precisamente con el anión.

Para la formación de una especie dimérica del anión fosfinato, se propone la siguiente reacción al igual que las concentraciones de las especies participantes al inicio y al equilibrio de la reacción:



i)  $C_0$

eq)  $C_0(1-\alpha_{Dim}) \quad \alpha_{Dim}C_0$

Donde  $L$  y  $L_2$  representan al monómero y al dímero del anión fosfinato y  $C_0$  representa la concentración inicial del anión fosfinato. A partir del mecanismo propuesto se puede calcular la constante de dimerización de la reacción como se muestra a continuación:

$$k_{Dim} = \frac{[L_2]}{[L]^2} \quad (4)$$

Substituyendo lo obtenido en el equilibrio de la reacción:

$$k_{Dim} = \frac{\alpha_{Dim} C_0}{C_0^2 (1 - \alpha_{Dim})^2} \quad (5)$$

Donde cancelando  $C_0$  se obtiene finalmente:

$$k_{Dim} = \frac{\alpha_{Dim}}{C_0 (1 - \alpha_{Dim})^2} \quad (6)$$

A partir del planteamiento anterior resulta evidente que es necesario calcular el valor de la constante de dimerización ( $\alpha_{Dim}$ ) para poder así obtener la magnitud de la constante de dimerización. Para calcular el valor de  $\alpha_{Dim}$  se toma en cuenta que:

$$\alpha_{Dim} = \frac{[L_2]}{[L] + [L_2]} = \frac{[L_2]}{C_0} \quad (7)$$

Utilizando los espectros de resonancia de  $^{31}\text{P}$  NMR es posible calcular el área de las señales que corresponden tanto al monómero como al dímero del anión fosfinato. La misma puede ser aproximada al valor de la concentración de cada una de las especies como se muestra:

$$A_{Dim} \alpha [L_2] \quad (8)$$

Donde  $A_{Dim}$  representa al área de la especie en forma de dímero del anión fosfinato y alfa demuestra la proporcionalidad entre esta y la concentración de dicha especie. Para poder igualar los términos de la ecuación (8) es necesario sustituir alfa por una constante de proporcionalidad como se muestra:

$$A_{Dim} = k_2 [L_2] \quad (9)$$

De manera análoga, para la especie en forma de monómero ( $A_{Mon}$ ) se obtendrá:

$$A_{Mon} = k_1[L]^2 \quad (10)$$

Dividiendo ambas ecuaciones se obtiene:

$$\frac{A_{Dim}}{A_{Mon}} = \frac{k_2[L_2]}{k_1[L]^2} = k_{Dim} \frac{[L_2]}{[L]^2} \quad (11)$$

Con lo que se comprueba que es posible tomar a las áreas de las señales de resonancia como representaciones proporcionales de la concentración presente de cada una de las especies. Se calculó en consecuencia el valor de las constantes de dimerización del fosfinato en las mezclas con y sin 1-decanol como se muestra en la Tabla 4.7.

Tabla 4.7 Constantes de dimerización del anión fosfinato calculadas con la ecuación (5) haciendo uso del valor del coeficiente de dimerización de la ecuación (4), con los espectros de  $^{31}\text{P}$  NMR de las Figuras 4.7 y 4.8. (1) Fase orgánica después del pre-equilibrio con agua, (2) la fase recuperada en la fase anterior después del pre-equilibrio con ácido nítrico  $0.22 \text{ mol L}^{-1}$  y (3) la fase recuperada en la fase anterior después de extracción de  $\text{Ag } 9.3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  en  $\text{HNO}_3 \text{ } 0.44 \text{ mol L}^{-1}$

Cyphos IL 104 diluido en queroseno							Cyphos IL 104 con 10% v/v 1-decanol en queroseno				
[Cyphos IL 104] mol L <sup>-1</sup>	(1)		(2)		(3)		[Cyphos IL 104] mol L <sup>-1</sup>	(2)		(3)	
	$\alpha_{dimer}$	K <sub>d</sub>	$\alpha_{dimer}$	K <sub>d</sub>	$\alpha_{dimer}$	K <sub>d</sub>		$\alpha_{dimer}$	K <sub>d</sub>	$\alpha_{dimer}$	K <sub>d</sub>
0.58	0.29	1.02	0.38	1.74	No hay dímero		0.38	0.47	4.30	0.51	5.74
0.80	0.49	2.36	0.49	2.38	No hay dímero		0.61	0.49	3.10	No disponible	
0.94	0.52	2.45	0.50	2.08	0.44	1.47	0.76	0.40	1.48	0.38	1.33

Como se puede apreciar en la Tabla anterior en el caso de la dilución solo con queroseno, la fracción dimerizada del líquido iónico utilizado presenta una tendencia a la alza conforme se incrementa la concentración empleada del mismo. Más aún, la fracción así asociada del Cyphos IL 104 que se mantiene en niveles similares durante los pre-equilibrios con agua y ácido nítrico en esta mezcla, desciende

considerablemente cuando se ponen a este en contacto con la solución de alimentación de plata en ácido nítrico. Dicho comportamiento parece sugerir que el mecanismo de extracción de plata rompe parcialmente con la forma dimérida del anión.

Por el contrario, cuando se evalúa el comportamiento del complejo dimérico en la dilución con 10% de decan-1-ol, puede observarse la tendencia en este caso es de una disminución en la fracción asociada conforme se incrementa el valor de la concentración del líquido iónico utilizado. Más aún la variación en la magnitud de la constante en cuanto se refiere a la etapa del proceso no presenta una variación tan significativa como la mostrada en el caso de la dilución solo con queroseno.

Este comportamiento parece sugerir que la presencia de decan-1-ol en la mezcla inhibe de manera parcial la asociación de los aniones en la forma de dímero, lo que puede originarse debido a las interacciones de tipo puente de hidrógeno que se darían entre el alcohol y la forma protonada del anión que fue mostrada previamente. En el caso de esta mezcla, la extracción de plata parece llevarse a cabo de forma diferente según la concentración del líquido iónico que sea utilizada; a bajas concentraciones la plata promueve un ligero aumento en el grado de asociación del anión, quizá por un mecanismo de equilibrio simple, mientras que concentraciones elevadas parece afectar la asociación, quizá porque el aumento en la presencia del líquido iónico mismo promueve otro tipo de interacciones iónicas en el seno de la disolución.



## **Capítulo 5**

# **Conclusiones y Bibliografía**

## 5.1 Conclusiones a los derivados de colinio

Se realizó la síntesis de dos líquidos iónicos derivados de colinio según el procedimiento que ha sido descrito obteniéndose valores de rendimiento global de un 35% para el producto lineal y de un 50% para el ramificado. Los mismos fueron sucesivamente caracterizados espectroscópicamente y se comprobó la naturaleza de su estructura conforme a lo que se había establecido.

Se caracterizaron además algunas de las propiedades de los compuestos sintetizados, hallándose que no presentan una transición a fase sólida y que solo se dan arreglos de transición vítrea. Más aún, se determinaron las temperaturas de descomposición del lineal (174°C) y del ramificado (225°C).

A partir de las propiedades termodinámicas medidas y calculadas se determinó la existencia de un mejor arreglo estructural en el producto ramificado que en el producto lineal: los valores de la densidad, los de la viscosidad y los de la energía de red son más elevados en el producto ramificado que en el lineal lo que implica en el primer caso un mayor número de iones por unidad de volumen, en el segundo que debido al arreglo más cercano, las interacciones entre los iones presentes son más fuertes y se oponen al esfuerzo cortante y en el tercer caso que al tener un arreglo más compacto se necesita una mayor cantidad de energía para modificar dicho estado. Por otro lado, la entropía, el valor del volumen molar y la extensión de la variación en el coeficiente de expansión isobárica son menores en el ramificado con respecto al lineal lo que coincide con la hipótesis propuesta: un menor grado de desorden tiene un menor grado de entropía mientras que el mayor grado de ordenamiento requiere de un volumen molar más pequeño y, como en el caso de la viscosidad, un mejor arreglo opone una mayor resistencia a ser modificado y por ende la variación en el coeficiente de expansión isobárica se ve reducida.

En lo que toca a la extracción líquido – líquido con los productos que fueron sintetizados, se encontró que es precisamente el producto lineal el que obtiene un mayor grado de recuperación de Ag(I) comparado con el ramificado: 98.6% para el lineal contra solo un 40.5% para el ramificado. Lo anterior puede ser también

entendido en parte si se correlaciona con las afirmaciones realizadas sobre las características estructurales de los LI: un mayor grado de ordenamiento requiere una mayor cantidad de energía para ser modificado. En ese sentido, es necesario vencer una barrera energética mayor en el caso del producto ramificado lo que claramente tiene un impacto sobre la eficiencia de recuperación del catión metálico. Sin embargo, creemos que el mayor impacto sobre el proceso de recuperación no está dado solamente por el mejor arreglo de los líquidos iónicos, sino precisamente por la estructura del catión empleado. Esto es, que el efecto estérico que se produce es determinante en la habilidad del líquido iónico de recuperar el catión metálico de interés.

Se comprobó además el efecto que tiene la variación del pH de la fase acuosa en el rendimiento de extracción máximo del sistema, hallándose el pico de recuperación a un valor de pH de 5.0. A partir de esto se ha concluido que la existencia de un medio con alta concentración de protones impide el fenómeno de extracción de la plata bloqueando las interacciones entre el metal y el anión por la protonación de este último.

Se comprobó además la existencia de un mecanismo de recuperación de agua que tiene lugar de manera simultánea a la recuperación del catión de plata que también parece verse afectada por la naturaleza del catión empleado, esto es, que el impedimento estérico inhibe también la recuperación de agua, especialmente en valores de pH menores a 3.0. Más aún, se comprobó que el aumento de la temperatura a 35°C coadyuva a incrementar el valor de la recuperación de agua en ambos líquidos lo que podría explicarse debido a que el aumento de energía en el medio lógicamente hace disminuir la magnitud de la barrera energética que debe vencer el proceso de extracción de agua tenga lugar. Sin embargo, el aumento de temperatura tiene un impacto negativo en cuanto al rendimiento de extracción de la plata lo que nos hizo descartar dicha condición.

Las pruebas de extracción con diferentes valores de relación de fases mostraron que un valor de relación de 2.0 ( $V_{acuoso}/V_{orgánico}$ ) es suficiente para alcanzar la extensión máxima del proceso. También se encontró que el líquido iónico lineal

presenta una cierta selectividad por el catión de Ag (I) o por el de Cu (II) en las mezcla binarias de cada uno de estos con el catión de Fe(III). Se encontró además que es posible obtener un nivel de des-extracción cercano a la totalidad del metal cargado en la fase líquido iónico cuando se le pone en contacto con una solución de ácido nítrico  $0.44 \text{ mol L}^{-1}$  con una relación de fases de 2, con solo dos etapas de tratamiento.

## 5.2 Conclusión a los líquidos iónicos comerciales

Con base en los resultados que se obtuvieron para la extracción de plata con DEHPA, Cyphos IL 101 y Aliquat 336 puede concluirse que es posible obtener valores elevados de recuperación de Ag (I) especialmente cuando se hace uso de mezclas de Cyphos IL 101 o Aliquat 336 con DEHPA lo que acelera el fenómeno de extracción. Sin embargo dada la naturaleza del anión presente en dichos líquidos iónicos se vuelve necesario el hacer uso permanentemente de un agente complejante adicional como lo fue la tiourea para que la operación de recuperación sea realizable.

En contraste con lo enunciado anteriormente y en base a las condiciones de experimentación que fueron utilizadas con el Cyphos IL 104, puede concluirse que este, en solución con queroseno o con queroseno/decan-1-ol, es capaz de llevar la extracción de Ag(I) casi completa ( $>99\%$ ) cuando la concentración del metal de interés es de  $9.3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ . Sin embargo, al aumentar el valor de dicha concentración en dos órdenes de magnitud, el sistema comienza a saturarse y el valor de recuperación encontrado se vuelve una función de la concentración de líquido iónico utilizado, alcanzando valores de  $99\%$  solo cuando se utilizó al líquido iónico puro, de  $80\%$  cuando se utilizó una concentración de  $1.02 \text{ mol L}^{-1}$  de Cyphos IL 101 y se alcanzó un  $85\%$  en el caso de la mezcla con decan-1-ol con una concentración del líquido iónico de  $0.95 \text{ mol L}^{-1}$ . Sin embargo, se registró más adelante en la experimentación que el valor de pH con la capacidad de extracción máxima fue de 3.0, y no de 0.7 como se utilizó en los experimentos previos, por lo que es factible que pudieran tenerse mejores rendimientos de extracción al usar fases acuosas con otro valor de pH.

Se determinó además las capacidades de las mezclas con queroseno y decanol de llevar a cabo la extracción de agua y protones según la fase de pre-equilibrio con la que fueron puestas en contacto. Se encontró que la adición del alcohol hace disminuir la concentración de agua que es transferida a la fase orgánica lo que puede deberse a una asociación de este con el líquido iónico disminuyendo la concentración real disponible para la extracción. Además, se determinó que el 1-decanol es capaz de formar puentes de hidrógeno con el ácido nítrico de la fase acuosa para así extraerlo hacia la fase orgánica.

Complementariamente, se concluye a partir de las bandas encontradas en los espectros de IR-ART y que fueron asignadas a los enlaces de P–O H que existe un proceso de disociación del líquido iónico utilizado y la formación de una especie aniónica protonada la que suponemos, sería responsable de llevar a cabo la extracción del catión de Ag(I). Por otra parte, en el caso de los espectros de resonancia magnética nuclear de fósforo se encontró en algunos casos la aparición de una señal dobleteada que fue asignada de igual manera al anión fosfinato lo que, de acuerdo a otros estudios presentados, puede corresponder a la formación de una especie dimérica la que incluso puede ser en parte responsable de la recuperación de plata.

### **5.3 Conclusiones generales**

Puede concluirse que se probó, hasta donde sabemos por primera vez, la factibilidad del uso de los líquidos iónicos derivados de colinio en la extracción líquido – líquido de cationes metálicos de Ag(I) con valores de recuperación notables bajo ciertas condiciones de pH y temperatura lo que sin lugar a dudas abre todo un espectro de posibilidades de experimentación con estas sustancias. Queda como perspectiva el llevar a cabo las pruebas de dilución en distintos disolventes y a diferentes valores de concentración de los líquidos iónicos para establecer si puede reducirse la cantidad empleada de ellos. Anexo a esto, es necesario también llevar a cabo los experimentos que conduzcan a determinar la factibilidad del reciclaje de estas sustancias una vez que han sido usadas y descargadas en extracción así como establecer los procesos necesarios para su regeneración y reúso. Sería

conveniente además que, de seguir haciendo uso de los productos sintetizados durante el presente trabajo, que pudieran estandarizarse los procesos de purificación que se llevan a cabo de suerte tal que pueda contarse con lotes de producción con características similares y que puedan en consecuencia aportar resultados reproducibles a diferencia de los problemas que se han vivido con otros líquidos iónicos a falta de dicho requerimiento.

En el caso de los líquidos iónicos derivados de fosfonio, aunque se encontró que también son capaces de llevar a cabo la recuperación del catión de  $\text{Ag(I)}$  en medios ligeramente más ácidos que los utilizados en los líquidos derivados de colinio, su viscosidad y la concentración de agua que absorben durante dicho proceso son considerablemente superiores, lo que dificulta su aplicabilidad en el diseño de este tipo de procesos. En la práctica estos factores obligan en muchas ocasiones a realizar diluciones de estos líquidos iónicos en otros solventes como el tolueno o el queroseno o elevar la temperatura bajo la cual se lleva a cabo la recuperación de los analitos de interés.

## 6. Bibliografía

1. T.S. Institute. *Silver in History*. [citado en Noviembre 14 de 2012]; Disponible en: <http://www.silverinstitute.org/site/silver-essentials/silver-in-history/>.
2. B. Pierre and J. El-Aïd, Techniques de l'ingénieur Élaboration et recyclage des métaux non ferreux, **base documentaire : TIB370DUO** [ref. article : m2396] (2006).
3. W.E. Brooks, *Silver*, in *Mineral Commodities Summaries 2012*, U.S.D.o.t. Interior, Editor. 2012, U. S. Geological Survey: Washington D. C. p. 1-198.
4. H. Harman, *Precio Histórico de Oro y Plata*, S.N.d.M.d. Chile, Editor. 2012: Santiago de Chile.
5. G. Senanayake, Hydrometallurgy, **81** [2], 75-85 (2006).
6. P. Vodvarka, Fyzykochemiczne problemy mineralurgii, **19**, 275-281 (1987).
7. H.E. Hilliard, *Silver Recycling in the United States in 2000*, U.S.D.o.t. Interior, Editor. 2003, U.S. Geological Survey: Reston. p. N1-N11.
8. J. Ficeriová, P. Baláz, E. Dutková, and E. Gock, The Open Chemical Engineering Journal, **2**, 6-9 (2008).
9. B. Pierre and J. Yves, Techniques de l'ingénieur Élaboration et recyclage des métaux non ferreux, **base documentaire : TIB370DUO** [ref. article : m2394] (2002).
10. M. Murdoch, *The Solvent Extraction of Some Major Metals An Overview*. 1998, Henkel Australia Pty Ltd.
11. T. Chapman, *Extraction - Metals Processing*, in *Handbook of Separation Process Technology*, R. Rousseau, Editor. 1987, John Wiley & Sons: United States. p. 468-475.
12. J. G. Huddleston and R. D. Rogers, Chemical Communications, [16], 1765-1766 (1998).
13. D.M. Bajić, S.P. Šerbanović, E.M. Živković, J. Jovanović, and M.L. Kijevčanin, Journal of Molecular Liquids, **197** [0], 1-6 (2014).
14. M. Blahušiak and Š. Schlosser, The Journal of Chemical Thermodynamics, **72** [0], 54-64 (2014).
15. A. Chagnes, H. Allouchi, B. Carré, and D. Lemordant, Solid State Ionics, **176** [15-16], 1419-1427 (2005).
16. A. Chagnes, M. Diaw, B. Carré, P. Willmann, and D. Lemordant, Journal of Power Sources, **145** [1], 82-88 (2005).
17. A. Chagnes, A. Tougui, B. Carré, N. Ranganathan, and D. Lemordant, J Solution Chem, **33** [3], 247-255 (2004).
18. D. Cholico-Gonzalez, M. Avila-Rodriguez, G. Cote, and A. Chagnes, Journal of Molecular Liquids, **187** [0], 165-170 (2013).
19. D. Cholico-Gonzalez, M. Avila-Rodriguez, J.A. Reyes-Aguilera, G. Cote, and A. Chagnes, Journal of Molecular Liquids, **169**, 27-32 (2012).
20. M. Diaw, A. Chagnes, B. Carré, P. Willmann, and D. Lemordant, Journal of Power Sources, **146** [1-2], 682-684 (2005).
21. H. Niedermeyer, J.P. Hallett, I.J. Villar-Garcia, P.A. Hunt, and T. Welton, Chemical Society Reviews, **41** [23], 7780-7802 (2012).
22. G. Annat, M. Forsyth, and D.R. MacFarlane, The Journal of Physical Chemistry B, **116** [28], 8251-8258 (2012).
23. M.C. Buzzeo, R.G. Evans, and R.G. Compton, ChemPhysChem, **5** [8], 1106-1120 (2004).
24. R.E. Del Sesto, T.M. McCleskey, A.K. Burrell, G.A. Baker, J.D. Thompson, B.L. Scott, J.S. Wilkes, and P. Williams, Chemical Communications, [4], 447-449 (2008).

25. V. Lair, J. Sirieix-Plenet, L. Gaillon, C. Rizzi, and A. Ringuedé, *Electrochimica Acta*, **56** [2], 784-789 (2010).
26. S. Le Vot, D. Dambournet, H. Groult, A.-t. Ngo, C. Petit, C. Rizzi, C. Salzemann, J. Sirieix-Plenet, O.J. Borkiewicz, E. Raymundo-Pinero, and L. Gaillon, *Dalton Transactions*, **43** [48], 18025-18034 (2014).
27. D. Liu, H. Groult, L. Gaillon, C. Rizzi, N. Soulmi, C.M. Julien, E. Briot, and D. Krulic, *J Solid State Electrochem*, 1-16 (2015).
28. B.A.D. Neto and S. J., *Journal of the Brazilian Chemical Society*, **23** [6], 987-1007 (2012).
29. C. Shu, T. Sun, H. Zhang, J. Jia, and Z. Lou, *Fuel*, **121** [0], 72-78 (2014).
30. R.P. Singh, R.D. Verma, D.T. Meshri, and J.n.M. Shreeve, *Angewandte Chemie International Edition*, **45** [22], 3584-3601 (2006).
31. M.J. Earle and K.R. Seddon, *Pure & Applied Chemistry*, **72** [7], 1391-1398 (2000).
32. J. Earle Martyn and R. Seddon Kenneth, *Ionic Liquids: Green Solvents for the Future*, in *Clean Solvents*. 2002, American Chemical Society. p. 10-25.
33. M. Koel, ed. *Ionic Liquids in Chemical Analysis*. Analytical Chemistry, ed. C.H. Lochmüller. 2009, CRC Press: Boca Raton.
34. G. Adamova, R.L. Gardas, L.P.N. Rebelo, A.J. Robertson, and K.R. Seddon, *Dalton Transactions*, **40** [47], 12750-12764 (2011).
35. A. Andresova, J. Storch, M. Traïkia, Z. Wagner, M. Bendova, and P. Husson, *Fluid Phase Equilibria*, **371** [0], 41-49 (2014).
36. B. Chamiot, C. Rizzi, L. Gaillon, J. Sirieix-Plenet, and J. Lelièvre, *Langmuir*, **25** [3], 1311-1315 (2009).
37. R.L. Gardas, H.F. Costa, M.G. Freire, P.J. Carvalho, I.M. Marrucho, I.M.A. Fonseca, A.G.M. Ferreira, and J.A.P. Coutinho, *Journal of Chemical & Engineering Data*, **53** [3], 805-811 (2008).
38. M. Součková, J. Klomfar, and J. Pátek, *Fluid Phase Equilibria*, **333** [0], 38-46 (2012).
39. J.S. Wilkes and M.J. Zaworotko, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, **0** [13], 965-967 (1992).
40. K. Fukumoto, M. Yoshizawa, and H. Ohno, *Journal of the American Chemical Society*, **127** [8], 2398-2399 (2005).
41. X. Han and D.W. Armstrong, *Accounts of Chemical Research*, **40** [11], 1079-1086 (2007).
42. S.T. Handy, *Chemistry – A European Journal*, **9** [13], 2938-2944 (2003).
43. K.R. Seddon, A. Stark, and M.J. Torres, *Pure & Applied Chemistry*, **72** [12], 2275-2287 (2000).
44. S.-g. Lee, *Chemical Communications*, [10], 1049-1063 (2006).
45. A. Ouadi, O. Klimchuk, C. Gaillard, and I. Billard, *Green Chemistry*, **9** [11], 1160-1162 (2007).
46. X. Sun, H. Luo, and S. Dai, *Chemical Reviews*, **112** [4], 2100-2128 (2011).
47. A.E. Visser, R.P. Swatloski, W.M. Reichert, R. Mayton, S. Sheff, A. Wierzbicki, J.H. Davis, and R.D. Rogers, *Environmental Science & Technology*, **36** [11], 2523-2529 (2002).
48. A.E. Visser, R.P. Swatloski, W.M. Reichert, R. Mayton, S. Sheff, A. Wierzbicki, J.J.H. Davis, and R.D. Rogers, *Chemical Communications*, **0** [1], 135-136 (2001).
49. K.J. Fraser and D.R. MacFarlane, *Australian Journal of Chemistry*, **62** [4], 309-321 (2009).
50. R.E. Del Sesto, C. Corley, A. Robertson, and J.S. Wilkes, *Journal of Organometallic Chemistry*, **690** [10], 2536-2542 (2005).
51. M. Avila-Rodriguez, D.F. Cholicó, M.P. Gonzalez, R. Navarro, and T.I. Saucedo, *Recovery of Fe(III) from acidic solutions by SLM using Cyphos IL 101 ionic liquid as*



- carrier, in *Handbook of Membrane Research: Properties, Performance and Applications*, S.V. Gorley, Editor. 2009, NOVA Science Publishers Inc.
52. J. Castillo, M.T. Coll, A. Fortuny, P. Navarro Donoso, R. Sepúlveda, and A.M. Sastre, *Hydrometallurgy*, **141** [0], 89-96 (2014).
  53. D. Kogelnig, A. Stojanovic, F. Jirsa, W. Körner, R. Krachler, and B.K. Keppler, *Separation and Purification Technology*, **72** [1], 56-60 (2010).
  54. R. Navarro, P. Ruiz, I. Saucedo, and E. Guibal, *Separation and Purification Technology*, **135** [0], 268-277 (2014).
  55. R. Navarro, I. Saucedo, C. Gonzalez, and E. Guibal, *Chemical Engineering Journal*, **185–186** [0], 226-235 (2012).
  56. M. Regel-Rosocka and M. Wisniewski, *Hydrometallurgy*, **110** [1–4], 85-90 (2011).
  57. L. Zempoaltecat, D. Cholic, P. Gonzalez, L. Santiago, I. Saucedo, R. Navarro, and M. Avila-Rodriguez. *Recovery of Bi(III) by Liquid-Liquid Extraction and Supported Liquid Membranes Using Cyphos II 101*. in *International Solvent Extraction Conference*. 2011. Santiago, Chile: Gecamin Ltda.
  58. A. Stojanovic, C. Morgenbesser, D. Kogelnig, R. Krachler, and B.K. Keppler, *Quaternary Ammonium and Phosphonium Ionic liquids in Chemical and Environmental Engineering*, in *Ionic Liquids: Theory, Properties, New Approaches*, A. Kokorin, Editor. 2011, InTech: Rijeka.
  59. F.J. Alguacil, M. Alonso, A. López-Delgado, and F.A. López, *Recuperación de Cromo (VI) Mediante Extracción con Membranas Líquidas Soportadas*, in *Congreso Iberoamericano de Metalurgia y Materiales*. 2006: Habana, Cuba.
  60. E. Guibal, K.C. Gavilan, P. Bunio, T. Vincent, and A. Trochimczuk, *Separation Science and Technology*, **43** [9-10], 2406-2433 (2008).
  61. R. Navarro, I. Saucedo, M.A. Lira, and E. Guibal, *Separation Science and Technology*, **45** [12-13], 1950-1962 (2010).
  62. P. Rybka and M. Regel-Rosocka, *Separation Science and Technology*, **47** [9], 1296-1302 (2012).
  63. T. Vincent, A. Parodi, and E. Guibal, *Separation and Purification Technology*, **62** [2], 470-479 (2008).
  64. S. Wellens, B. Thijs, and K. Binnemans, *A greener approach to hydrometallurgy: highly selective separation of cobalt from nickel by solvent extraction with undiluted phosphonium ionic liquids*, in *EUCHEM 2012 Conference on Molten Salts and Ionic Liquids*. 2012: Celtic Manor, Gales.
  65. K. Campos, T. Vincent, P. Bunio, A. Trochimczuk, and E. Guibal, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **26** [5], 570-601 (2008).
  66. C.J. Bradaric, A. Downard, C. Kennedy, A.J. Robertson, and Y. Zhou, *Green Chemistry*, **5** [2], 143-152 (2003).
  67. A. Cieszyńska and M. Wisniewski, *Separation and Purification Technology*, **80** [2], 385-389 (2011).
  68. A. Cieszyńska and M. Wiśniewski, *Hydrometallurgy*, **113–114** [0], 79-85 (2012).
  69. A. Rout, S. Wellens, and K. Binnemans, *RSC Advances*, **4** [11], 5753-5758 (2014).
  70. M. Petkovic, J.L. Ferguson, H.Q.N. Gunaratne, R. Ferreira, M.C. Leitao, K.R. Seddon, L.P.N. Rebelo, and C.S. Pereira, *Green Chemistry*, **12** [4], 643-649 (2010).
  71. J.K. Blusztajn, *Science*, **281** [5378], 794-795 (1998).
  72. A.J.L. Costa, M.R.C. Soromenho, K. Shimizu, I.M. Marrucho, J.M.S.S. Esperança, J.N.C. Lopes, and L.P.N. Rebelo, *ChemPhysChem*, **13** [7], 1902-1909 (2012).
  73. X. Wang, C.A. Ohlin, Q. Lu, Z. Fei, J. Hu, and P.J. Dyson, *Green Chemistry*, **9** [11], 1191-1197 (2007).

74. A.J.L. Costa, M.R.C. Soromenho, K. Shimizu, I.M. Marrucho, J.M.S.S. Esperança, J.N.C. Lopes, and L.P.N. Rebelo, *The Journal of Physical Chemistry B*, **116** [30], 9186-9195 (2012).
75. X.-D. Hou, N. Li, and M.-H. Zong, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **1** [5], 519-526 (2013).
76. Z. Li, X. Liu, Y. Pei, J. Wang, and M. He, *Green Chemistry*, **14** [10], 2941-2950 (2012).
77. X. Liu, Z. Li, Y. Pei, H. Wang, and J. Wang, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, **60** [0], 1-8 (2013).
78. D.J.S. Patinha, L.C. Tomé, H. Garcia, R. Ferreira, C.S. Pereira, L.P.N. Rebelo, and I.M. Marrucho, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, **84** [0], 93-100 (2015).
79. J.H. Porada, M. Mansueto, S. Laschat, and C. Stubenrauch, *Soft Matter*, **7** [15], 6805-6810 (2011).
80. N. Papaiconomou, G. Vite, N. Goujon, J.-M. Leveque, and I. Billard, *Green Chemistry*, **14** [7], 2050-2056 (2012).
81. S. Lago, B. Rodríguez-Cabo, A. Arce, and A. Soto, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, **75** [0], 63-68 (2014).
82. K.A. Kurnia, M.V. Quental, L.M.N.B.F. Santos, M.G. Freire, and J.A.P. Coutinho, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **17** [6], 4569-4577 (2015).
83. Y. Pei, Y. Huang, L. Li, and J. Wang, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, **74** [0], 231-237 (2014).
84. M. Isik, H. Sardon, M. Saenz, and D. Mecerreyes, *RSC Advances*, **4** [96], 53407-53410 (2014).
85. U. Domańska and R. Bogel-Lukasik, *The Journal of Physical Chemistry B*, **109** [24], 12124-12132 (2005).
86. A.P.H. Association, A.W.W. Association, and W.E. Federation, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, in *4500-NO3 - B Ultraviolet Spectrophotometric Screening Method*. 1995, American Public Health Association: Washington, DC. p. 4-120, 4-121.
87. D.-W. Fang, W. Guan, J. Tong, Z.-W. Wang, and J.-Z. Yang, *The Journal of Physical Chemistry B*, **112** [25], 7499-7505 (2008).
88. H.F.D. Almeida, H. Passos, J.A. Lopes-da-Silva, A.M. Fernandes, M.G. Freire, and J.A.P. Coutinho, *Journal of Chemical & Engineering Data*, **57** [11], 3005-3013 (2012).
89. P.K. Chotaray, S. Jella, and R.L. Gardas, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, **74** [0], 255-262 (2014).
90. S. Panda and R.L. Gardas, *Fluid Phase Equilibria*, **386** [0], 65-74 (2015).
91. C. Ye and J.n.M. Shreeve, *The Journal of Physical Chemistry A*, **111** [8], 1456-1461 (2007).
92. R.L. Gardas and J.A.P. Coutinho, *Fluid Phase Equilibria*, **263** [1], 26-32 (2008).
93. C.A. Nieto de Castro, E. Langa, A.L. Morais, M.L.M. Lopes, M.J.V. Lourenço, F.J.V. Santos, M.S.C.S. Santos, J.N.C. Lopes, H.I.M. Veiga, M. Macatrão, J.M.S.S. Esperança, C.S. Marques, L.P.N. Rebelo, and C.A.M. Afonso, *Fluid Phase Equilibria*, **294** [1-2], 157-179 (2010).
94. L. Glasser, *Thermochimica Acta*, **421** [1-2], 87-93 (2004).
95. A. Xu, J. Wang, Y. Zhang, and Q. Chen, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **51** [8], 3458-3465 (2012).
96. D. Beltrami, A. Chagnes, M. Haddad, H. Laureano, H. Mokhtari, B. Courtaud, S. Jugé, and G. Cote, *Separation Science and Technology*, **48** [3], 480-486 (2012).
97. R.M. Douglas and A.F. Stewart, *Acids and Bases in Ionic Liquids*, in *Ionic Liquids as Green Solvents*. 2003, American Chemical Society. p. 264-276.

98. K.C. Sole, T.L. Ferguson, and J.B. Hiskey, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **12** [5], 1033-1050 (1994).
99. J. Dwan, D. Durant, and K. Ghandi, *cent.eur.j.chem.*, **6** [3], 347-358 (2008).
100. J. Marták and Š. Schlosser, *Separation and Purification Technology*, **57** [3], 483-494 (2007).
101. K.C. Sole, *Solvent extraction of first-row transition metals by thiosubstituted organophosphinic acids*, in *Materials Science and Engineering*. 1993, University of Arizona: United States.
102. K.C. Sole and J.B. Hiskey, *Hydrometallurgy*, **30** [1-3], 345-365 (1992).
103. B. Majidi and F. Shemirani, *Analytical Methods*, **4** [4], 1072-1077 (2012).
104. J.-M. Lee, *Fluid Phase Equilibria*, **319**, 30-36 (2012).
105. X. Yang, R. Yang, D. Shi, S. Wang, J. Chen, and H. Guo, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, **90** [6], 1102-1109 (2015).
106. S. Boudesocque, A. Mohamadou, and L. Dupont, *New Journal of Chemistry*, **38** [11], 5573-5581 (2014).

### Anexo 1. Uso de líquidos iónicos como extractantes en la recuperación de metales preciosos

Iones Metálicos Recuperados	Medio	Condiciones de extracción de las fases	Resultados	Especie Extraída	Referencia
Pd (II)	Cloruros	Recuperación: [Cyphos IL 104] 401 mg g <sup>-1</sup> de resina (Amberlite XAD-7) Alimentación: [Pd] 30 mg L <sup>-1</sup> [HCl] 0.5 mol L <sup>-1</sup>	Transferencia de 71 mg Pd g <sup>-1</sup> de resina Desorción: Tiourea 1 mol L <sup>-1</sup> en HCl 0.5 mol L <sup>-1</sup> Resina reusable hasta 5 veces	PdCl <sub>3</sub> <sup>-</sup> PdCl <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	[55]
Au (III)	Cloruros	Recuperación: [Cyphos IL 104] 398 mg g <sup>-1</sup> de resina (Amberlite XAD-7) Alimentación: [Au] 250 mg L <sup>-1</sup> [HCl] > 1 mol L <sup>-1</sup>	Transferencia de 160mg Au g <sup>-1</sup> de resina Desorción: Tiourea 1 mol L <sup>-1</sup> en HCl 0.1 mol L <sup>-1</sup> Resina reusable hasta 5 veces	AuCl <sub>4</sub> <sup>-</sup>	[61]
Pd (II) y Pt (IV)	Cloruros	Alimentación: [Pd], [Pt] y otros metales entre 2.5 y 5 mmol L <sup>-1</sup> [HCl] 0.1 a 3 mol L <sup>-1</sup> . Recuperación: [Cyphos IL 101] y [Cyphos IL 104] 2.5 a 5.0 mmol L <sup>-1</sup>	99% de extracción de Pd con Cyphos IL 101 y 104 en HCl 0.1 mol L <sup>-1</sup> >10% de extracción de Ni (II), Cu (II), Fe (III), Rh (III) y Ru (III) La mezcla Pd (II) – Pt (IV) no es selectiva: 70 a 75% y del 60 al 68% de extracción respectiva	PdCl <sub>3</sub> <sup>-</sup> PdCl <sub>4</sub> <sup>2-</sup> PtCl <sub>6</sub> <sup>-</sup>	[67]
Au (III)	Cloruros	Alimentación : [Au] 1g L <sup>-1</sup> en [HCl] 2.0 mol L <sup>-1</sup> Recuperación: [Hmim][PF <sub>6</sub> ] 75mg	~100% recuperación de Au, que aumenta con el incremento en la masa de LI hasta 75mg Desextracción con agua pura, NaPF <sub>6</sub> 0.02mol L <sup>-1</sup> y 1% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> con 0.1mol L <sup>-1</sup> HNO <sub>3</sub> 2 minutos ultrasonido	AuCl <sub>4</sub> <sup>-</sup>	[103]

Iones Metálicos Recuperados	Medio	Condiciones de extracción de las fases	Resultados	Especie Extraída	Referencia
Au (III)	Haluros	[KAuCl <sub>4</sub> ] 2.65mmol L <sup>-1</sup> [HCl] 6.3x10 <sup>-2</sup> mol L <sup>-1</sup> [KBr] 12.3mmol L <sup>-1</sup> y [HBr] 6.2x10 <sup>-2</sup> mol L <sup>-1</sup> [OMIM][Cl] 2.65, 5.30, 7.95, 26.5 mmol L <sup>-1</sup> 2.65mmol L <sup>-1</sup> de [OMIM][Br], [OPYR][Br] y [MOPYRRO][Br]	98.4 y 98.2% de extracción para [OPYR][Br] y [MOPYRRO][Br] a pH 1.2	AuX <sub>4</sub> <sup>-</sup>	[80]
Ag (I)	Agua	[MPS2PYRRO] [MPS2PIP] [MPTPYRRO] [MPTPIP] [MBCNPIP] [4MBCNPYR] [MOPYRRO] [MOPIP] [MBCNPYRRO] con [NTf <sub>2</sub> ] como anión Ag 100-200 mg kg <sup>-1</sup> 0.8g de LI con 4g de solución con Ag Centrifugado de 2500rpm por 20 min pH 5.9, T de 25°C	Con LI que contienen el grupo funcional nitrilo o disulfuro valores de D>10,000 LI con grupos alqueno tienen D<10	No especifican	[104]
Au (III)	Cianuro alcalino	Alimentación: [Au] 100 a 6000 mg L <sup>-1</sup> en agua con KAu(CN) <sub>2</sub> a pH 10.5 LI sin dilución: [C <sub>8</sub> mim][PF <sub>6</sub> ], [C <sub>6</sub> mim][PF <sub>6</sub> ] y [C <sub>4</sub> mim][PF <sub>6</sub> ]	Más de 98% de extracción de Au con [C <sub>8</sub> mim][PF <sub>6</sub> ] en 15 minutos Desextracción del 92.7% con LiNTf <sub>2</sub> 2.0 mol L <sup>-1</sup>	Au(CN) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	[105]
Au (III)	Haluros	Recuperación: LI derivados de la betaína: [EtGBOEt] <sup>+</sup> , [PrGBOEt] <sup>+</sup> y [BuGBOEt] <sup>+</sup> con aniones de [Cl] <sup>-</sup> , [Br] <sup>-</sup> , [NTf <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> y [Dca] <sup>-</sup> entre 8x10 <sup>-3</sup> y 8x10 <sup>-2</sup> mol L <sup>-1</sup> Alimentación: [HAuCl <sub>4</sub> ] 8x10 <sup>-3</sup> mol L <sup>-1</sup> Agitación de 24 horas	Extracción >90% con los LI como haluros Extracción >99% con LI como NTf <sub>2</sub> y DCa D=150	AuX <sub>4</sub> <sup>-</sup>	[106]

## Índice de Tablas

1.1 Producción mundial de plata y reservas estimadas del metal	6
3.1. Resumen de señales de $^1\text{HNMR}$ obtenidas para los líquidos iónicos lineal y ramificado utilizando $\text{D}_2\text{O}$ como inserto externo.	42
3.2. Resumen de señales de $^{13}\text{CNMR}$ obtenidas para los líquidos iónicos lineal y ramificado utilizando $\text{D}_2\text{O}$ como inserto externo.	44
3.3. Resumen de señales encontradas en IR-ATR y ESI-MS para el líquido iónico lineal y el ramificado.	46
3.4 Principales señales encontradas en ESI-MS y su asignación para el líquido iónico lineal y el ramificado.	47
3.5. Valores de rendimiento de las reacciones de síntesis de los líquidos iónicos lineal y ramificado.	49
3.6. Concentración de agua residual en los LI después de la purificación.	51
3.7. Valores experimentales de viscosidad, obtenidos para los productos lineal y ramificado a presión ambiente (0.1013MPa)	52
3.8. Volúmenes molares calculados a partir de la densidad medida en los líquidos iónicos derivados de colinio sintetizados.	56
3.9. Valores calculados del coeficiente de expansión isobárica en el rango de temperaturas de 293.15 a 323.15K.	59
3.10. Valores de entropía molar calculados para el producto lineal y el ramificado en el rango de temperaturas de 293.15 K a 323.15 K según la ecuación de Glassier	60
3.11. Valores de energía potencial de red calculados para el intervalo de temperatura de 293.15K – 323.15K a partir de la ecuación de Glasser	61
3.12. Extracción de agua a la fase líquido iónico por el $[\text{C8linCol}]^+[\text{NTf}_2]^-$ y el $[\text{C8ramCol}]^+[\text{NTf}_2]^-$ después de haber sido puestos en contacto con agua desionizada y ácido nítrico (0.44 mol $\text{L}^{-1}$ )	63
3.13. Extracción de agua a la fase líquido iónico por el	64

- [C<sub>8</sub>linCol]<sup>+</sup>[NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup> y el [C<sub>8</sub>ramCol]<sup>+</sup>[NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup> después del preequilibrio con ácido nítrico y la extracción de Ag(I) a 35°C.
- 3.14. Porcentaje de agua perdido después de cada etapa de lavado. 65
- 3.15 Extracción de agua a la fase líquido iónico por el [C<sub>8</sub>linCol]<sup>+</sup>[NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup> y el [C<sub>8</sub>ramCol]<sup>+</sup>[NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup> después del preequilibrio con ácido nítrico y la extracción de Ag(I) a 35°C. 66
- 3.16 Porcentaje de agua perdido después de cada etapa de lavado 72
- 3.17 (%) de eficiencia de extracción vs relación de volúmenes de fases de Ag(I) para [C<sub>8</sub>linCol]<sup>+</sup>[NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup> y [C<sub>8</sub>ramCol]<sup>+</sup>[NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup>. Solución de stripping=0.44 mol L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub>; T = 298.15K. 74
- 4.1 Cálculo de pureza del Cyphos IL 104 como fue recibido a partir de los valores de integración de sus señales en <sup>31</sup>P NMR. 78
- 4.2 Asignación de las bandas localizadas en el espectro de IR-ATR del Cyphos IL 104 tal cual fue recibido. 80
- 4.3 Rendimiento de extracción de Ag(I) en concentración inicial de 9.3x10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup> con las mezclas Cyphos IL 104/queroseno y Cyphos IL 104/1-decanol/queroseno. 82
- 4.4 Concentración de agua en fase orgánica (Cyphos IL 104 – queroseno) a diferentes concentraciones del primero (1) fase orgánica sin contacto, (2) la fase recuperada de la parte anterior después del pre-equilibrio con ácido nítrico 0.22 mol L<sup>-1</sup> y (3) la fase recuperada de la parte anterior después de la extracción de plata 9.3x10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup>. Relación de fases V<sub>org</sub>/V<sub>ac</sub> = 1. 85
- 4.5 Concentración de agua en fase orgánica (Cyphos IL 104 – queroseno-10% decanol) a diferentes concentraciones del primero (1) fase orgánica sin contacto, (2) la fase recuperada de la parte anterior después del pre-equilibrio con ácido nítrico 0.22 mol L<sup>-1</sup> y (3) la fase recuperada de la parte anterior después de la extracción de plata 9.3x10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup>. Relación de fases V<sub>org</sub>/V<sub>ac</sub> = 1. 86
- 4.6. Concentración de agua en fase orgánica (1) antes de ser puestas en contacto con alguna fase acuosa, (2) la fase orgánica 87

recuperada en el paso anterior después de haber sido puesta en contacto con ácido nítrico  $0.22 \text{ mol L}^{-1}$  y (3) la fase orgánica pre-equilibrada anteriormente después de haber sido puesta en contacto con la solución de alimentación de  $\text{Ag(I)}$  a una concentración de  $9.3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ .

- 4.7 Constantes de dimerización del anión fosfinato calculadas con la ecuación (5) haciendo uso del valor del coeficiente de dimerización de la ecuación (4), con los espectros de  $^{31}\text{P}$  NMR de las Figuras 4.7 y 4.8. (1) Fase orgánica después del pre-equilibrio con agua, (2) la fase recuperada en la fase anterior después del pre-equilibrio con ácido nítrico  $0.22 \text{ mol L}^{-1}$  y (3) la fase recuperada en la fase anterior después de extracción de  $\text{Ag}$   $9.3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  en  $\text{HNO}_3$   $0.44 \text{ mol L}^{-1}$  95



**Índice de Figuras**

1.1 Precio de la plata 1950-2013	7
1.2 Diagrama de flujo del proceso de cianuración de plata	8
1.3 Ejemplos de líquidos iónicos como sales simples	18
1.4 Estructura del cloruro de trihexil(tetradecil) fosfonio (Cyphos IL 101).	21
1.5 Estructura del 2,4,4 bis trimetilpentil fosfinato de trihexil(tetradecil) fosfonio (Cyphos IL 104)	23
2.1. a) Titulador Karl – Fisher Metler Toledo V20, b) Equipo de calorimetría diferencial de barrido Metler Toledo DSC822e.	30
2.2. Agitador de movimiento recíproco de temperatura regulable Thermoshaker, Gerhardt.	32
2.3. Espectrómetro de emisión atómica por plasma inductivamente acoplado ICAP 6000 Series.	33
3.1. Reacción general de adición alquímica al 2-dimetilaminoetanol para producción de una sal cuaternaria de amonio.	38
3.2. a) Mezcla de de 1-clorooctano y 2-dimetilaminoetanol en tolueno al inicio de la reacción, b) Mezcla de reacción después de 10 horas y de haber sido enfriada.	39
3.3. Reacción de metátesis para la obtención de los LI derivados de colinio denominados [C8linOH][NTf2] y el [C8ramOH][NTf2].	40
3.4. a) Producto ramificado mientras es filtrado en papel, b) Producto lineal mientras es sometido a evaporación rotativa a 70°C durante dos horas.	41
3.5. Estructura química de los líquidos iónicos sintetizados en el presente trabajo: a) catión del N-(2-hidroxietil)-N,N-dimetiloctan-1amonio [C8linCol] <sup>+</sup> , b) catión del 2-etil-N-(2-hidroxietil)-N,Ndimetilhexan-1amonio [C8ramCol] <sup>+</sup> y c) anión de bis(tifluorometanosulfonil)imida [NTf2] <sup>-</sup> .	41
3.6. <sup>1</sup> HNMNR del producto lineal sin dilución derivado de colinio C8lin NTf2 con inserto externo de D <sub>2</sub> O	43

3.7. $^1\text{H}$ NMR del producto ramificado sin dilución derivado de colinio C8ram NTf2 con inserto externo de $\text{D}_2\text{O}$	43
3.8. Espectro de $^{13}\text{C}$ NMR del producto lineal con un inserto externo de TMS.	45
3.9. Espectro de $^{13}\text{C}$ NMR del producto ramificado con un inserto externo de TMS.	45
3.10 Espectros de IR-ATR de absorbancia entre $650$ y $4000\text{cm}^{-1}$ para el producto lineal (a) y el producto ramificado (b)	47
3.11. Espectro de masas por electroionización del producto lineal; a) canal de cationes, b) canal de los aniones.	48
3.12. Espectro de masas por electroionización del producto ramificado; a) canal de cationes, b) canal de los aniones.	48
3.13. DSC para el líquido iónico a) lineal y b) ramificado. Enfriamiento de $25\text{ }^\circ\text{C}$ a $-120\text{ }^\circ\text{C}$ y calentamiento de $-120\text{ }^\circ\text{C}$ hasta $300\text{ }^\circ\text{C}$ .	50
3.14. Logaritmo de la viscosidad contra el inverso de la temperatura para el ajuste lineal de los valores de viscosidad a la ecuación de Arrhenius.	53
3.15. Valores experimentales y calculados de la viscosidad en función de la temperatura.	54
3.16. Variación de la densidad de los líquidos iónicos sintetizados en función de la temperatura entre los $20$ y los $50\text{ }^\circ\text{C}$	54
3.17. Valores de densidad para los LI a) lineal, b) ramificado entre $0.1$ y $100\text{MPa}$ y entre $273.15$ y $393.15\text{K}$ .	57
3.18. Volúmenes molares calculados a partir de la ecuación 3.5 y su comparación con los valores experimentales para los LI estudiados	58
3.19. Espectros de $^1\text{H}$ NMR del $[\text{C8linCol}]^+[\text{NTf2}]^-$ y del $[\text{C8ramCol}]^+[\text{NTf2}]^-$ para el proceso de extracción de plata en diferentes etapas: en negro los líquidos iónicos antes de cualquier contacto con la fase acuosa; en rojo los LI después del pre-equilibrio con agua (pH de equilibrio de $8.60$ y $7.75$	68

respectivamente). En verde los LI después de haber sido puestos en contacto con el medio acuoso de nitratos (pH de equilibrio de 0.3 y 1.2) y en azul los LI después de haber sido en contacto con el medio acuoso de nitratos que contenía plata (pH de equilibrio de 0.3 y 1.2).

3.21. Fases acuosa y de líquido iónico puestas en contacto inmediatamente después de haber suspendido la agitación a) después del primer lavado con H <sub>2</sub> O, b) después del tercer lavado con H <sub>2</sub> O.	72
4.1 Espectro de <sup>31</sup> P NMR del Cyphos tal como fue recibido.	77
4.2 Espectro de <sup>1</sup> H NMR del Cyphos IL 104 puro con inserto de D <sub>2</sub> O.	78
4.3. Espectro de masas con técnica de introducción por electrospray para el Cyphos IL 104 en las condiciones en las que fue recibido.	79
4.4 Espectro IR-ATR del Cyphos IL 104 como fue recibido.	81
4.5 Eficiencia de extracción de plata en ácido nítrico 0.44 mol L <sup>-1</sup> por el Cyphos IL 104 en función de la concentración de este último. Fase acuosa: concentración inicial de plata de 9x10 <sup>-3</sup> mol L <sup>-1</sup> ; fase orgánica: Cyphos IL 104 disuelto en queroseno o en queroseno – decanol. Valor de pH inicial de la fase acuosa: 0.97	83
4.6 Curva de rendimiento de extracción de plata en función de la concentración de ácido nítrico en la fase acuosa a pH controlado.	84
4.7 Curva de rendimiento de extracción de plata en función de la concentración de Cyphos IL 104 mol L <sup>-1</sup> a pH controlado.	85
4.8 Concentración de ácido nítrico en la fase orgánica en función de la concentración de Cyphos IL 104 después de haber sido puesta en contacto con HNO <sub>3</sub> 0.22 mol L <sup>-1</sup> . Fase orgánica: Cyphos IL 104 en queroseno y Cyphos IL 104 en queroseno modificado con 10% (v/v) 1-decanol. Relación de fases orgánico/acuoso =1. Valor de pH inicial de la fase acuosa de 1.7.	89
4.9 Espectro de ATR FT-IR de a) la mezcla Cyphos IL 104/queroseno a 0.8 mol L <sup>-1</sup> y b) la mezcla Cyphos IL 104/queroseno/1-decanol.	90

Las señales mostradas son: i) Cyphos IL 104 puro, ii) la fase orgánica antes de haber sido puesta en contacto con la fase acuosa, iii) la fase orgánica después de haber sido puesto en contacto con agua, iv) la fase orgánica después de haber sido puesta en contacto con  $\text{HNO}_3$  y v) la fase orgánica después de la extracción de  $\text{Ag(I)}$ .

- 4.10 Espectro de  $^{31}\text{P}$  NMR de la mezcla de  $0.8 \text{ mol L}^{-1}$  de Cyphos IL 104 disuelto en queroseno. La fase orgánica fue puesta en contacto de forma sucesiva con agua, ácido nítrico  $0.22 \text{ mol L}^{-1}$  y  $\text{Ag (I)}$   $9.3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  en  $\text{HNO}_3$   $0.44 \text{ mol L}^{-1}$ . La relación de fases ( $V_{\text{org}}/V_{\text{ac}}$ ) =1. En el inserto se muestra la ampliación de la señal de fosfinato. 92
- 4.11 Espectro de  $^{31}\text{P}$  NMR de la mezcla de  $0.8 \text{ mol L}^{-1}$  de Cyphos IL 104 con 1-decanol disueltos en queroseno. La fase orgánica fue puesta en contacto de forma sucesiva con ácido nítrico  $0.22 \text{ mol L}^{-1}$  y  $\text{Ag (I)}$   $9.3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  en  $\text{HNO}_3$   $0.44 \text{ mol L}^{-1}$ . La relación de fases ( $V_{\text{org}}/V_{\text{ac}}$ ) =1. En el inserto se muestra la ampliación de la señal de fosfinato. 92

## Resumen

Se realizó la síntesis y caracterización de dos nuevos líquidos iónicos (LI) derivados de colinio denominados como N-(2-hidroxiethyl)-N,N-dimetil-N-octilamonio bis(trifluorometanosulfonil)imida  $[C_{8linCol}]^+[NTf_2]^-$  y N-(2-hidroxiethyl)-N-(2-ethylhexil)-N,N-dimetilamonio bis(trifluorometanosulfonil)imida  $[C_{8ramCol}]^+[NTf_2]^-$  por  $^1H$  NMR,  $^{13}C$  NMR, ATR-FTIR y ESI-MS. Propiedades como la energía de activación del flujo viscoso, el volumen y la entropía molar, la energía potencial de red y los coeficientes de expansión isobáricos fueron calculados a partir de las mediciones de densidad y viscosidad. Estos cálculos revelaron un mayor grado de ordenamiento estructural para el líquido iónico ramificado por sobre el lineal, lo que se piensa tuvo un efecto significativo sobre las propiedades extractivas de los líquidos iónicos sobre el catión  $Ag(I)$  que fueron evaluadas posteriormente. Se determinó una capacidad de extracción del 98.6% para el LI lineal y un 40.49% para el LI ramificado hacia valores de pH de 5.0 con una buena selectividad de recuperación de  $Ag(I)$  y  $Cu(II)$  respecto al  $Fe(III)$ .

Se realizó además la extracción de  $Ag(I)$  con el líquido iónico derivado de fosfonio 2,4,4 dimetil(pentil) fosfinato de trihexil(tetradecil) fosfonio, denominado comercialmente como Cyphos IL 104. Se realizaron pruebas de extracción con el líquido iónico en solución a diferentes valores de concentración del mismo en queroseno y queroseno con 1-decanol. Se encontraron rendimientos de recuperación del 80 al 85% según el diluyente empleado y se determinó que el máximo de recuperación del catión metálico se encontraba en un valor de pH de 3.0. La caracterización espectroscópica (ATR-IR) mostró la protonación del anión del líquido iónico y la formación de la especie ácida, que sería responsable de la recuperación de plata. Se encontró además los espectros de  $^{31}P$  NMR la formación de una especie dimérica cuyos valores de constante de formación fueron calculados.

Palabras clave: Líquidos Iónicos, Colinio, Fosfonio,  $Ag(I)$