



Instituto Politécnico Nacional



*ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E INDUSTRIAS
EXTRACTIVAS*

**“Extracción de Ag y Au empleando p-terbutil-
calix[4]arenos y derivados de amida”**

Tesis

QUE PARA OBTENER EL GRADO EN MAESTRIA EN CIENCIAS
EN INGENIERIA METALURGICA

PRESENTA:

CRISTHIAN LEZAMA LÓPEZ

DIRECTORA DE TESIS

Dra. María de los Ángeles Hernández Pérez

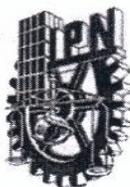
Dra. Maricela Villanueva Ibáñez

MÉXICO D.F 12 DE DICIEMBRE DE 2013

Contenido

	Página
RESUMEN	I
ABSTRACT	II
INTRODUCCIÓN	III
Capítulo 1. Generalidades	1
1.1. Procesos de recuperación de Au y Ag	1
1.2. Extracción por solventes	3
1.2.1. Extractantes	5
1.2.2. Parámetros experimentales de la extracción por solventes	7
1.3. Calix[n]arenos	10
1.3.1. Propiedades físicas de los calix[n]arenos	11
Capítulo 2. Estado del Arte	14
Capítulo 3. Desarrollo experimental	21
3.1. Preparación de las soluciones	22
3.2. Extracción por solventes	23
3.3. Despojo	23
Capítulo 4. Análisis y discusión de Resultados	25
4.1. Análisis de la fase orgánica por espectroscopia de infrarrojo (IR)	25
4.2 Extracción de Ag ⁺	32
4.2.1 Velocidad de extracción	32
4.2.2 Efecto del pH en el grado de extracción	34
4.2.3. Efecto de la relación orgánico/acuoso (R) en el grado de extracción	36
4.2.4. Coeficiente de distribución (D)	38

4.2.5 Isoterma de carga del extractante	39
4.2.6 Isoterma de extracción	41
4.3. Recuperación de Au	42
4.3.1 Efecto del tiempo de contacto en la recuperación de Au ⁺³	42
4.3.2. Efecto de la relación orgánico/acuoso en la recuperación de Au ⁺³	43
4.3.3 Coeficiente de distribución (D)	45
4.3.4 Isoterma de carga	46
4.3.5 Isoterma de extracción para la recuperación de Au ³⁺	48
4.4 Despojo de Ag de la fase orgánica mediante electrodeposición	50
4.4.1 Difracción de rayos x (DRX)	50
4.4.1 Caracterización por Microscopía electrónica de barrido (MEB)	51
Bibliografía	54



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

SIP-14-BIS

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México, D. F., siendo las 08:00 horas del día 09 del mes de Diciembre del 2013 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de ESIQIE para examinar la tesis titulada:
"Extracción de Au y Ag empleando p-terbutil-calix[4,6]arenos y derivados de amida".

Presentada por el alumno:

LEZAMA
Apellido paterno

LÓPEZ
Apellido materno

CRISTHIAN
Nombre(s)

Con registro:

B	1	1	0	8	9	2
---	---	---	---	---	---	---

aspirante de:

MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA METALÚRGICA

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **APROBAR LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISIÓN REVISORA

Directores de tesis

 DRA. MARÍA DE LOS ANGELES HERNÁNDEZ PÉREZ

 DRA. MARICELA VILLANUEVA IBÁÑEZ

 DRA. ELIA GUADALUPE PALACIOS BEAS

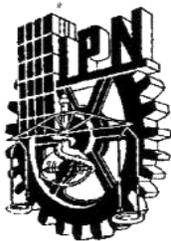
 DRA. LUCÍA TÉLLEZ JURADO

 DR. ELÍAS RANGEL SALINAS

 DR. ALEJANDRO CRUZ RAMÍREZ

SECRETARÍA DE
PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES
 INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
 ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA
 E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS
 DIRECCIÓN

ING. MIGUEL ÁNGEL ÁLVAREZ GÓMEZ



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de México, D.F. el día 09 del mes de Noviembre del año 2013, el que suscribe Cristhian Lezama López alumno del Programa de Maestría en Ciencias en Ingeniería Metalúrgica e Industrias Extractivas, con número de registro B110892, adscrito a la Sección de estudios de posgrado e investigación E.S.I.Q.I.E., manifiesta que es el autor intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección de la Dra. Ángeles Hernández Pérez y la Dra. Maricela Villanueva Ibáñez y cede los derechos del trabajo titulado Extracción de Au y Ag empleando p-terbutil-calix[4,6]arenos y derivados de amida, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y directora del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a las siguientes direcciones clezama_met@live.com.mx. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Cristhian Lezama López', is positioned above the printed name.

Ing. Cristhian Lezama López

Agradecimientos

INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

Por guiarnos y ser nuestra casa desde el nivel medio y por brindarnos la posibilidad de desarrollarnos profesionalmente. Por fomentar los valores que caracterizan a nuestra institución y habernos proporcionado las herramientas necesarias para enfrentarnos a las adversidades que se nos presentan en el ejercicio de nuestra profesión. Por brindarnos los recursos necesarios para la elaboración de este trabajo ayudando a si a crecer como investigadores pero siempre dejando en claro que lo más importante es “La técnica al servicio de la patria”

CONCEJO NACIONAL DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA (CONACYT)

Por impulsar y fortalecer el desarrollo científico y por el soporte económico brindado durante cada etapa de este trabajo ya que sin su apoyo no habría sido posible el desarrollo de la investigación.

PROGRAMA INTEGRAL DE FORTALECIMIENTO INSTITUCIONAL (PIF)

Por impulsar el desarrollo de los estudiantes otorgando participaciones importantes en congresos a nivel internacional y de esta manera incrementar la productividad y calidad en los investigadores.

SECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN (SEPI)

Por el apoyo económico otorgado para finalizar este trabajo de investigación.

RESUMEN

En este trabajo se reporta el estudio de la recuperación de Au^{3+} y Ag^+ a partir de soluciones ácidas empleando calix[n]arenos como extractantes.

Se utilizaron los compuestos p-terbutil-calix[4]areno (C4A), p-terbutil-calix[6]areno (C6A) y p-terbutil-calix[4]areno-amida (C4AA) como agentes extractantes. La fase orgánica consistió de una solución concentrada del calix[n]areno empleando tolueno para el C4A y diclorometano para el C4AA como solventes. En la etapa de extracción se estudio el efecto del tiempo de contacto, el pH y la relación orgánico/acuoso (R). Las condiciones experimentales del proceso fueron definidas tomando como base la literatura relacionada. Estas incluyen tiempos de contacto de 5 a 30 minutos, temperatura constante de 30°C , pH de 1.5 a 4.5, agitación constante en 2000 rpm y la relación de la fase orgánica y acuosa (R) se modificó de 0.2 a 2. Se determino que el equilibrio se alcanzo desde tiempos cortos de contacto (5 min) y que el pH no afecta la eficiencia del proceso. Después de la extracción la solución orgánica y acuosa se analizaron por espectroscopia de infrarrojo (IR) y por Absorción Atómica (AA). El despojo se realizo por electrodeposición empleando una barra de platino como cátodo y un alambre del mismo material como ánodo, la Ag depositada en el electrodo se analizo por Microscopía Electrónica de Barrido y difracción de Rayos-X.

Los datos de IR sugieren la formación del complejo calix[n]areno-ion metálico para los 3 tipos de extractante. Los resultados de AA muestran que los compuestos C4A y C4AA son capaces de extraer Ag^+ alcanzando una eficiencia de extracción de 90 y 95 % respectivamente sin embargo el C6A no mostro buenas propiedades de extracción obteniéndose recuperaciones del 5%. Por otro lado la eficiencia de extracción del C4A en la recuperación de Au^{3+} es del 5%, mientras que el C4AA mostro buenas propiedades de extracción alcanzando un grado de recuperación del 95%. Para el despojo se obtuvieron bajos porcentajes de extracción cercanos al 10% debido a la baja conductividad eléctrica del orgánico.

ABSTRACT

The study of ion recovery Au^{3+} and Ag^+ from acidic solutions using calix[n]arenes as extractants is reported. p-tert-butyl-calix[4]arene (C4A), p-tert-butyl-calix[6]arene (C6A) and p-tert-butyl-calix[4]arene-amide (C4AA) were used as extracting agents. The organic phase consisted of a concentrated solution of calix[n]arene using toluene and dichloromethane as solvents for C4A and C4AA, respectively. Also it was studied the effect of time contact, pH and organic/aqueous ratio (R). The experimental process conditions were defined to take accounts the reported results in the literature. Contact time, 5 to 30 min; constant temperature, 30°C; pH, 1.5 to 4.5; constant stirring, 2000 rpm; and organic phase/aqueous phase relationship was modified from 0.2 to 2.

Is observed that the equilibrium is reached in short contact time (5 min), whereas the pH not affect the process efficiency. After extraction, the organic and aqueous solutions were analyzed by Infrared Spectroscopy (IR) and Atomic Absorption (AA). Stripping is realized by electrodeposition using a platinum bar as cathode and a platinum wire like anode. The Ag deposited on the electrode was analyzed by Scanning Electronic Microscopy and X-Ray Diffraction.

IR data suggest the formation of the complex calix[n]arene-metalic ion for the three types of extraction agents. The results of AA shown that the C4A and C4AA compounds are capable to extract the Ag^+ ion with an extraction efficiency about 90 and 95 %, respectively; however, the C6A not show good extraction properties with recoveries of 5%. By other hand, the extraction efficiency of C4A in Au^{3+} recovery is 5%, whereas the C4AA presented good extraction properties reaching a recovery grade of 95%. The extraction percentages in the stripping are lows about 10% because of low electric conductivity of organic solution.

INTRODUCCIÓN

La recuperación de plata a partir de menas auríferas y argentíferas siempre ha sido de interés a nivel mundial debido a la gran importancia económica y a las propiedades físicas y químicas del Au y Ag como su alta conductividad eléctrica y estabilidad química. Sin embargo en nuestros días existen grandes desechos industriales tales como colas y jales provenientes de procesos hidrometalúrgicos y lodos anódicos de procesos de electrodeposición, los cuales contienen cantidades pequeñas de Au y Ag que no pueden ser extraídos por los métodos hidrometalúrgicos convencionales, por tal razón se buscan métodos alternativos para la extracción de Au y Ag.

Los compuestos orgánicos conocidos como calix[n]arenos son macromoléculas constituidas por anillos fenólicos que forman cavidades en forma de copa [1]. Estos compuestos son capaces de formar complejos con diferentes tipos de especies químicas como iones, moléculas, radicales libres y gases, por lo que recientemente se han empleado como extractantes para la recuperación de iones metálicos, la literatura indica que el p-terbutil-calix[4]areno-amida (C4AA) muestra altos porcentajes de extracción de plata [2,3]. El compuesto p-terbutil-calix[4]areno (C4A) empleado en forma de película delgada presentó buenos resultados para la recuperación de oro en un trabajo preliminar. Por lo tanto se pretende hacer uso de sus propiedades selectivas para la extracción de Au y Ag ya que no existen reportes de su uso en la recuperación de metales preciosos, por otro lado el C4AA ya se ha empleado como extractante en la recuperación de Ag, sin embargo, no se conoce su eficiencia en la recuperación de oro empleando la técnica de extracción líquido-líquido.

Por lo anterior, el presente trabajo se concentra en el empleo del C4A y C4AA como agentes extractantes de Ag y Au a partir de soluciones de sintéticas en bajas concentraciones y determinar la viabilidad de su uso futuro como método complementario o alternativo para el tratamiento de colas, jales y lodos anódicos. De manera más específica se estudió el efecto de los parámetros experimentales

tales como agitación, pH, tiempo de extracción y la relación orgánico acuoso (R) para evaluar el desempeño de los diferentes calix[n]arenos en la recuperación de Au y Ag y la eficiencia de recuperación del orgánico una vez efectuado el despojo.

Capítulo 1. Generalidades

En el desarrollo científico y tecnológico los metales nobles como la plata y el oro tienen gran relevancia debido a sus excepcionales propiedades físicas y químicas como alta conductividad eléctrica y resistencia a la corrosión. Además, juegan un papel importante en el sistema financiero mundial como valores de inversión.

Como se muestra en la figura 1.1, actualmente 500 toneladas del oro producido a nivel mundial se emplea en el área ornamental (joyería y decoración), 395.8 toneladas de oro se utilizan como un método de inversión seguro debido a su alta plusvalía y 105.8 toneladas se ocupa en el sector industrial principalmente en dispositivos electrónicos.

	1er cuarto 2012 Ton/Año	1er cuarto 2013	Promedio de los últimos 5 años
Joyería	490.8	551.0	500.5
Tecnología	105.8	102.0	109.8
Inversión	395.8	200.8	370.5
Banco central y compras netas	115.2	109.2	40.1
Demanda de Oro	1,107.5	963.0	1,020.8

Fig.1.1 Porcentaje de oro demandado por diversas industrias en el año 2012 y 2013 [INEGI].

1.1. Procesos de recuperación de Au y Ag

La gran explotación de estos metales a través de los siglos provocó el agotamiento y desaparición de sus menas por lo que actualmente se requiere de métodos de recuperación más complejos capaces de separar la plata y el oro a partir de menas de otros metales, de lodos anódicos, colas de procesos de separación y de chatarra electrónica.

Los métodos que se utilizados en la actualidad para la recuperación de estos metales se han basado en procesos hidrometalúrgicos y pirometalúrgicos conocidos desde hace siglos tales como: concentración por gravedad, fusión,

lixiviación con cianuro, cloración y precipitación con zinc y carbón. Es importante señalar que el sector industrial se ha inclinado más por los procesos hidrometalúrgicos debido a que son menos contaminantes y costosos, algunos de estos procesos son: Carbón en Pulpa (**CIP**), Merrill Crowe y Decantación en Contracorriente (**DCC**) [4].

El proceso CIP emplea carbón activado para la recuperación de plata y oro. Existen varios procesos de activación de carbón como la carbonización y la oxidación, ambos generan la estructura porosa del carbón activado que es una de las características más importantes de éste. El circuito CIP consta de un tren de 3 o más tanques que se operan en contracorriente donde se adiciona el carbón activado y una solución de cianuro de Ag proveniente de la lixiviación del metal. Conforme el carbón avanza en el circuito CIP se carga del metal, cuando la carga es máxima se separa de la solución y se despoja. El despojo consiste en extraer los metales adsorbidos al carbón empleando una mezcla de cianuro de sodio e hidróxido de sodio como solución despojante [5].

El proceso *Merril Crowe* consiste en la precipitación de plata empleando zinc como agente reductor. La etapa anterior a la precipitación consiste en la lixiviación de plata con cianuro de sodio para producir una sal cianurada de plata ($Na[Ag(CN^-)_2]$) conocida como pulpa. Esta es enviada a una etapa de de-aereación en donde se elimina el oxígeno presente; posteriormente se mezcla con polvo de zinc, en este proceso la plata se reduce y el zinc se oxida, por lo tanto el metal se precipita ya que tiene un potencial de reducción mayor al del zinc. El metal precipitado se lava con ácido clorhídrico, después es calcinado, fundido y refinado.

En el proceso *DCC* el mineral es previamente lixiviado con una solución de NaCN y CaO generándose una pulpa constituida por una fase sólida con bajo contenido metálico y una fase acuosa rica en cianuro de plata y oro. El circuito DCC consta de una serie de tanques espesadores con flujo en contracorriente en donde se separan los sólidos y la fase acuosa de la pulpa. La fase acuosa se mezcla con

La técnica de extracción por solventes es un proceso en equilibrio de dos etapas que puede ser descrito fácilmente por la siguiente ecuación:



Donde:

M; representa al metal disuelto en solución acuosa (generalmente ácida)

E_o; representa al compuesto extractante que generalmente es un compuesto orgánico en solución llamado fase orgánica

ME; es el complejo Ion metálico – Extractante resultante

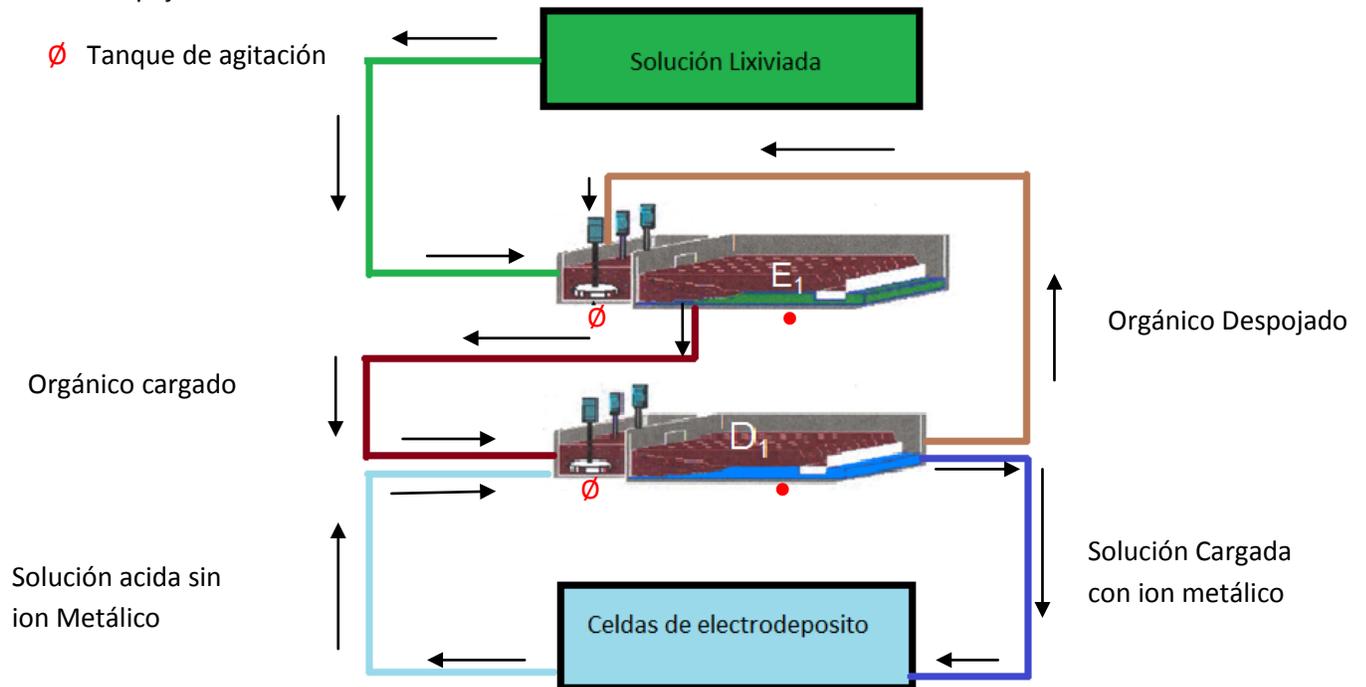
En la primera etapa, llamada circuito de extracción, se pone en contacto el metal en solución ácida y la fase orgánica que se compone de un reactivo extractante selectivo al metal de interés y un solvente orgánico que no es miscible en agua. El contacto íntimo entre la solución impregnada del metal valor y la solución orgánica se lleva a cabo en una unidad mezcladora a contracorriente. El ion metálico de interés pasa de la fase acuosa a la fase orgánica formándose el complejo ME, ahora los valores del ion metálico se concentran en un volumen mucho menor de solución orgánica. La inmiscibilidad del solvente orgánico en agua ocasiona la separación de la fase acuosa y la orgánica, este proceso ocurre en las unidades separadoras. La solución acuosa queda agotada o despojada del metal mientras que la solución orgánica queda cargada.

En la segunda etapa, llamada circuito de descarga o despojo, se efectúa la reacción 1 en sentido inverso. La fase orgánica se pone en contacto con una nueva solución acuosa ácida, de esta forma se genera el intercambio iónico donde el complejo ME se separa transfiriéndose el metal valor a la fase acuosa. La fase orgánica despojada se recircula para reutilizarse en el circuito de extracción mientras que la solución acuosa que ahora contiene el ion metálico es almacenada para el tratamiento de reducción electrolítica.

- Extracción por solventes

- Despojo

∅ Tanque de agitación



1.2.1. Extractantes

Los reactivos extractantes deben tener las siguientes características:

- ✓ Relativamente barato
- ✓ Alta solubilidad en solventes orgánicos
- ✓ Baja solubilidad en la solución acuosa
- ✓ Buena estabilidad química
- ✓ Alta capacidad de carga del metal
- ✓ Facilidad de despojo
- ✓ No deben ser inflamables, volátiles y diluyentes
- ✓ Buena cinética de extracción

Existe una gran variedad de agentes extractantes los cuales están agrupados en 3 clases distintas que se describen a continuación:

1. Extractantes que involucran la formación de un compuesto

Dentro de estos extractantes existen dos clases de reactivos, ácidos y quelantes. Los primeros son ácidos orgánicos o inorgánicos que intercambian iones hidronio de su estructura por iones metálicos mientras que los quelantes contienen especies donadoras (cationes o electrones) y forman quelatos con los iones metálicos [7,8]

Los **extractantes ácidos** pueden ser derivados orgánicos de ácidos fosfóricos donde se incluyen ésteres ortofosfóricos, fosfónicos y ácidos fosfínicos (PC-88A, SME 481 y P507). En esta clase de extractantes también se incluyen compuestos que contienen grupos polifuncionales como los ácidos alquilfosfóricos que han demostrado ser los más versátiles, especialmente el ácido fosfórico di-2-ethylhexil (D2EHPA). Existen también los ácidos carboxílicos, en esta clase se incluyen los ácidos sintéticos Versatic (Shell chemical corporation) y los ácidos nafténicos obtenidos de la destilación del petróleo crudo. Entre otros extractantes ácidos se incluyen los ácidos sulfónicos y los ácidos alquilsulfúricos que tienen una alta solubilidad en la agua. Uno de los extractantes mas comunes de esta clase es el ácido sulfónico 5,8-dinonilnaftil (DNNSA).

Los **extractantes quelantes** contienen grupos donadores capaces de formar complejos bidentados con los iones metálicos. Inicialmente estos compuestos fueron ampliamente desarrollados para la extracción de cobre, posteriormente su interés se extendió a otros metales. Los quelantes más utilizados son los llamados LIX (oximas sustituidas de la 2-hidroxibencenofenona, Henkel corporation), KELEX (8-hidroxiquinolinas substituidas, Ashland chemical company), SME (oximas de la 2-hidroxi-5nonilacetofenona, Shell chemicals) y ACORGA (oximas sustituidas de la hidroxibenzofenona, Imperial chemical industries).

2. Extractantes que involucran la asociación de un ion

La característica principal de estos extractantes radica en el empleo de soluciones básicas de aminas para llevar a cabo la extracción por solventes. Se han desarrollado procesos en los que se emplean aminas primarias (RNH_2), secundarias (R_2NH), terciarias (R_3N) y sales cuaternarias de amonio (R_4N). Algunos de los extractantes más usados en el sector industrial son el 1,1,3,3,5,5,7,7,9,9-decametil amina (Primene), di-tridecilamina (Adogen 283) y triactilamina (Alamina 336).

3. Extractantes que involucran solvatación

La función de estos extractantes se basa en la solvatación de moléculas inorgánicas neutras o de complejos por extractantes que contienen grupos donadores de electrones. La solubilidad de las especies inorgánicas en la fase orgánica se incrementa debido a la solvatación. Los principales extractantes de este tipo son reactivos orgánicos que contienen oxígeno unido al carbono (ésteres, éteres, alcoholes y cetonas) y reactivos orgánicos que contienen azufre unido al fósforo (ésteres ácidos alquifosfatados, alquil-tio-fosfónicos y alquil-tio-fosfatados) [8].

1.2.2. Parámetros experimentales de la extracción por solventes

Los parámetros experimentales más importantes de la extracción son: el pH, la temperatura, la velocidad de agitación, relación orgánico/acuoso y el incremento de la cantidad del extractante en la fase orgánica

Efecto del pH

El pH de la solución acuosa inicial, es una variable de proceso de gran importancia. La variación de pH determina la eficiencia de transferencia del ion de la fase acuosa a la fase orgánica como se muestra en la fórmula 1. Por otro lado al liberar iones hidronio durante la extracción del metal la ecuación se revierte ya que la reacción busca el equilibrio. Tanto mayor es la extracción del metal mayor será la producción de hidrogeno, esto da como resultado una disminución del pH y

como consecuencia una disminución en la cantidad del metal extraído, esto se debe a que la reacción mostrada en la fórmula (1) se revierte debido a que el proceso busca el equilibrio [7].

Efecto de la temperatura

Existen varias maneras en que la temperatura puede afectar al proceso de extracción por solventes, la temperatura influye sobre:

- A. El equilibrio de la extracción
- B. La cinética de transferencia del metal
- C. La solubilidad de las especies extraídas
- D. La separación de las fases

En la figura 1.3 se muestra un ejemplo del efecto de la temperatura sobre la extracción de Co y Ni. Al mismo tiempo se observa la respectiva curva de selectividad para la relación de extracción de Co/Ni. Cuando la temperatura aumenta, la extracción de cobalto crece y la extracción de níquel disminuye, de esta manera aumenta gradualmente la selectividad de la extracción de cobalto sobre el níquel [9].

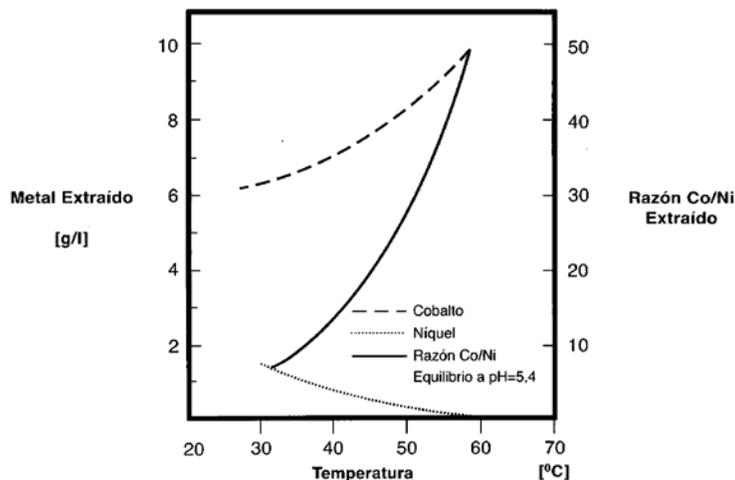


Fig. 1.3 Efecto de la temperatura en la extracción de cobalto y níquel [9]

Efecto de la velocidad de agitación

La eficiencia de extracción depende de la velocidad de agitación en los mezcladores, al aumentar la velocidad es posible obtener una dispersión mayor del ion metálico y aumentar el área superficial de contacto entre las fases acuosa y orgánica y por lo tanto mejorar la eficiencia en las etapas de extracción, sin embargo, el consumo de energía incrementa.

Efecto de la relación orgánico/acuoso (R)

La relación entre ambas fases está íntimamente ligada a la eficiencia de extracción, es decir el incremento o disminución de la concentración de cada fase afecta significativamente el porcentaje de extracción. Si la concentración del ion metálico incrementa en la fase acuosa durante proceso de extracción también aumentara la cantidad del ion extraído en la fase orgánica hasta que esta llegue al equilibrio, sin embargo, existe un problema frecuente en el proceso ya que si la fase orgánica se encuentra en su máxima capacidad de carga y se incrementa la concentración del ion metálico en la la fase acuosa, la fase orgánica no podrá extraer mayores cantidades del ion metálico por lo que la eficiencia de extracción disminuirá [7]. Por otro lado si la concentración de la fase orgánica se encuentra por encima de la concentración de la fase acuosa, se asegura la máxima recuperación del ion metálico, sin embargo esto no es posible debido al alto costo de inversión.

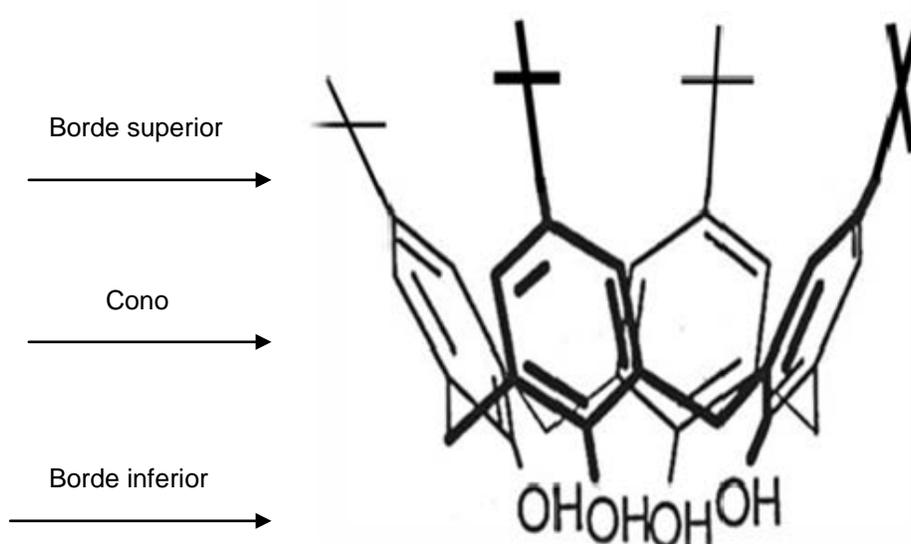
Incremento de la cantidad de extractante en la fase orgánica

Una mayor extracción del ion metálico puede lograrse con concentraciones mayores del reactivo extractante dentro de la fase orgánica. Sin embargo, esto tiene un límite práctico ya que suele traer consigo un considerable aumento de la viscosidad. Por lo tanto la formación del complejo metal-orgánico resulta más difícil lo que complica extraer el metal.

1.3. Calix[n]arenos

Los primeros trabajos sobre la síntesis de calix[n]arenos a partir de la condensación de fenol y formaldehído fueron publicados en los años 1870 y 1910. Sin embargo, su producción y estudio iniciaron hasta 1972 cuando se contó con los recursos tecnológicos para la caracterización de los mismos. [1]

Los calix[n]arenos son macromoléculas compuestas por anillos fenólicos unidos por grupos metileno (CH_2) que se acomodan de tal manera que forman cavidades en forma de copas (del griego calix que significa cáliz). La letra “n” indica el número de unidades fenólicas que forman la molécula. La figura 1.4 muestra la estructura general de los calix[n]arenos que se compone del borde superior, del cono y del borde inferior [1].



1.4. Estructura general de los calix[n]arenos. Donde n=4

El número de unidades fenólicas mínimo para que la estructura de estos compuestos sea estable es 4. En una molécula de calix[n]areno con 3 unidades los enlaces del metileno se rompen fácilmente debido a esfuerzos intramoleculares lo que destruye la estructura.

En la estructura tetrámero se forman puentes de hidrógeno intramoleculares fuertes lo que provoca que la estructura se cierre en el borde inferior. Cuanto mayor sea el número de unidades fenólicas los puentes de hidrógeno son mas

débiles, el diámetro del borde aumenta perdiéndose la forma de cono provocando que las unidades fenólicas cambien de dirección hacia arriba o hacia abajo. Esto genera cuatro configuraciones diferentes llamadas cono, cono parcial y cono alternado las cuales se muestran en la figura 1.4 [1]. La estructura del calix[n]areno puede ser modificada en los bordes con diferentes sustituyentes que mejoran la selectividad y la eficiencia de los compuestos, algunos de los sustituyentes usados son amidas, aminos, eteres corona, esterres, benzilos, bupiridil y bitiazolil [3,11,24]

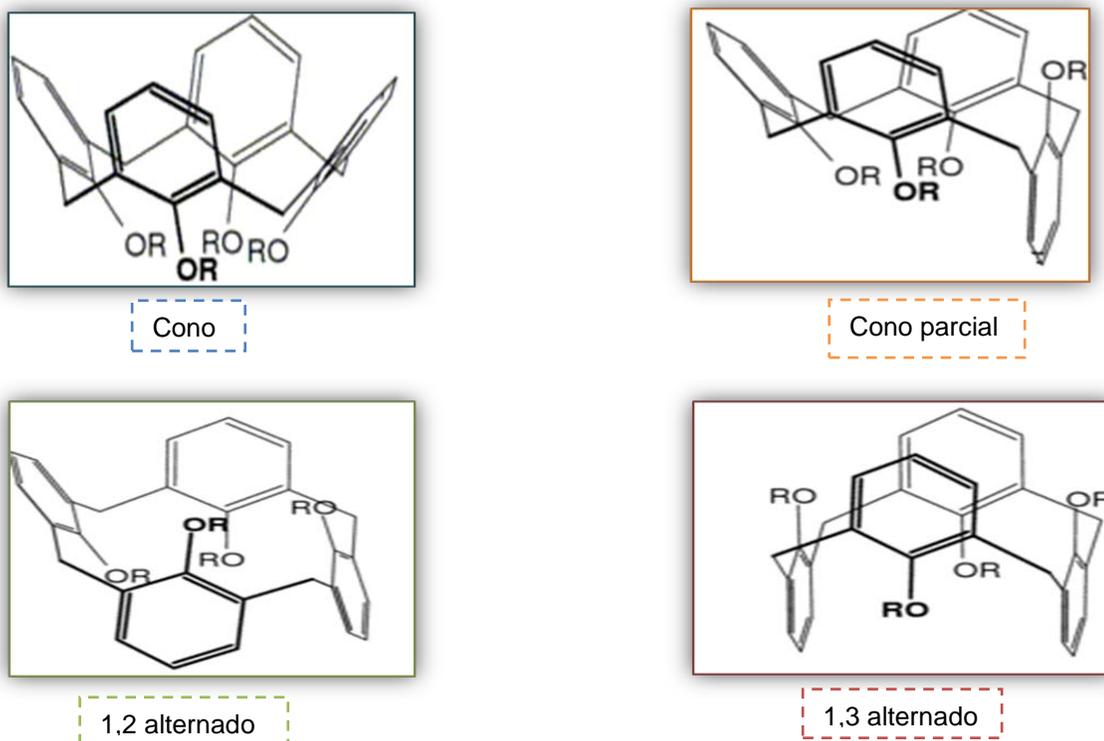


Figura 1.4. Configuración espacial de los calix[n]arenos.[1]

1.3.1. Propiedades físicas de los calix[n]arenos

Punto de fusión

El punto de fusión es una característica fundamental en la química de los calix[n]arenos debido a que su temperatura de fusión es alta en comparación con la mayoría de los compuestos orgánicos.

El punto de fusión depende del número de unidades fenólicas y de los grupos sustituyentes que contenga la estructura. Por ejemplo, el punto de fusión del p-terbutil-calix[4]areno es de 342-344 °C, del p-terbutil-calix[6]areno es de 380-381°C y del p-terbutil-calix[8]areno es de 411-412°C. Si se sustituye el grupo terbutil (4 carbonos) por un grupo de mayor tamaño como el pentil (5 carbonos), el punto de fusión aumenta de 342 a 407°C. Por otro lado, sustituyentes como ésteres y éteres generalmente bajan el punto de fusión, por ejemplo, el p-terbutil-calix[4]areno-tetrametil-éter tiene un punto de fusión de 226-228 °C.^[1]

Solubilidad

En general, los calix[n]arenos presentan baja solubilidad en solventes orgánicos y son insolubles en agua, esto se debe a una alta estabilidad química de la molécula. La baja solubilidad es una de las razones por la que estos compuestos son difíciles de aislar, purificar y caracterizar.

Los solventes orgánicos comúnmente empleados para disolver a los calix[n]arenos son cloroformo, piridina, bisulfuro de carbono, tolueno y diclorometano, entre otros. Los grupos sustituyentes de los calix[n]arenos afectan fuertemente la solubilidad, los grupos ácidos carboxílicos y aminas favorecen la solubilidad en solventes orgánicos. Sin embargo, los grupos sulfonato hacen a los calix[n]arenos solubles en agua. La tabla 1.1 muestra los valores correspondientes al punto de fusión y la solubilidad de algunos calix[n]arenos.

Tabla 1.1. Punto de fusión y solubilidad de p-terbutil-calix[4]areno, p-terbutil-calix[6]areno y p-terbutil-calix[4]areno-amida. [1]

Propiedades físicas	Punto de Fusión [°C]	Solubilidad
p-terbutil-calix[4]areno	342-344	Ligeramente solubles en solventes orgánicos como cloroformo, piridina, tolueno, diclorometano, etanol, sin embargo son insolubles en agua.
p-terbutil-calix[6]areno	380-381	
p-terbutil-calix[8]areno	411-412	
p-fenil-calix[4]areno	407-409	
p-fenil-calix[8]areno	450	
p-n-alquilfenol-calix[4]areno	110	

Capítulo 2. Estado del Arte

Debido a la sobreexplotación de plata y oro a través del tiempo, actualmente se requiere de métodos de recuperación más complejos capaces de separarlos de menas de otros metales, de lodos anódicos, colas de procesos de separación y de chatarra electrónica.

Una de las posibilidades es el uso de materiales extractantes alternativos que resulten económicos y eficientes. Investigaciones recientes sobre la extracción por solventes de diferentes metales han evaluado el desempeño de agentes extractantes tradicionales como el D2EHPA y éteres corona [10,11] y nuevos compuestos como líquidos iónicos (compuestos iónicos con cationes orgánicos y aniones inorgánicos), calix[n]arenos y complejos calix[n]arenos-éteres corona [12-15]. Los calix[n]arenos han sido ampliamente utilizados en sistemas de extracción por solventes para la recuperación de metales alcalinos, alcalinotérreos y de transición. La selectividad de los calix[n]arenos depende de las características de los sustituyentes. Estos compuestos han mostrado tener una gran eficiencia de extracción en la recuperación de plata.

A continuación se describen los reportes bibliográficos que se consideran más relevantes para el desarrollo del presente trabajo.

Los calix[n]arenos se han utilizado en diversas áreas de aplicación, por ejemplo, R. Mlika, H. B. Ouada y col.[16] reportaron el uso de p-terbutil-calix[4]areno y p-terbutil-calix[6]areno en forma de películas delgadas como método de detección selectiva de iones. Los resultados muestran que las películas presentan buena respuesta a las soluciones alcalinas de metales pesados y alta selectividad hacia los iones de sodio y níquel. En un trabajo preliminar [17] estos autores probaron el desempeño de películas de p-terbutil-calix[8]areno en sensores tipo EIS (electrolyte-insulator-semiconductor) e ISFET (Ion Sensitive Fiel Effect Transistor), los resultados indican que los sensores tienen buena sensibilidad a los iones de calcio.

C. Chartroux y col. [18] propusieron la extracción líquido-líquido selectiva para plata empleando macrociclos aromáticos simples (p-ciclofanos) y sustituidos (piridinas macrobíclicas) como fase orgánica. La fase acuosa fue preparada en medio ácido incorporando sales de diferentes metales (Ag^+ , Cu^{2+} , Hg^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} y Na^+). Volúmenes iguales de ambas fases se pusieron en contacto durante 30 minutos a una temperatura de 25°C . Los resultados indican que los ligandos que contienen piridina muestran selectividad hacia los iones plata sin embargo, la máxima eficiencia de extracción obtenida fue de 25%.

Por su parte T. Maeda y col. [11] emplearon compuestos orgánicos derivados del éter corona sustituidos con grupos benceno como extractantes de Ti y Ag. Volúmenes de 10 mL de ambas fases se mezclaron mediante agitación a una temperatura de 25°C durante 40 min. Después de la extracción la fase orgánica se separó y el solvente fue evaporado, el residuo fue disuelto en 5 mL de acetonitrilo y analizado por espectrofotometría. Los resultados muestran que los compuestos éter corona monocíclicos son capaces de recuperar ambos iones, pero son más eficientes en la recuperación de Ti.

Otros autores reportaron la recuperación de metales nobles usando líquidos iónicos que contienen piridina, pirrolidina y piperidina [15], adicionando grupos disulfito y nitrilo a la estructura. Sales de Au^{3+} , Ag^+ , y Pd^{2+} fueron diluidas, mezcladas y agitadas a 2400rpm en presencia de los líquidos iónicos correspondientes durante 40 min. Se determinó que los líquidos iónicos que contienen el grupo disulfito o nitrilo son los ideales para la recuperación de plata, mientras que la recuperación de paladio se ve fuertemente favorecida con el uso de sustituyentes alquénil. En el caso del oro todos los líquidos iónicos empleados mostraron alta eficiencia.

X. Yang y col. estudiaron la recuperación de Au a partir de soluciones alcalinas usando bromida cetilpiridina/ter-butilfosfato (CPB/TBP) como extractante [19]. Se mezclaron 10 mL de la fase orgánica con 10 mL de fase acuosa a un pH de 10.5 durante 10 min. El despojo fue realizado mediante la agitación de la fase orgánica

con una solución de KSCN. Los resultados indican que el CPB/TBP es un reactivo eficiente en la recuperación de oro mostrando porcentajes de extracción del 97%.

Por otro lado, investigadores de la universidad de Bombay estudiaron la recuperación de Fe^{3+} utilizando derivados del calix[6]areno sustituidos con grupos acetato en el borde superior del compuesto. Utilizaron una solución orgánica en tolueno (1×10^{-2} M) [20]. Como fase acuosa prepararon una solución de $5 \mu\text{g/ml}$ de Fe^{3+} en ácido clorhídrico o nítrico. El tiempo de extracción fue de 7 minutos variando el pH de 3 a 10. El despojo fue realizado mediante una solución de ácido clorhídrico o nítrico a una concentración 1 M. Los resultados indican que el máximo grado de extracción se obtiene a un pH de 7 además el compuesto Hexaacetatocalix[6]areno, tiene una alta afinidad por los iones Fe^{3+} ya que se obtuvo una extracción del 99%.

El grupo de trabajo de X. Chang propone la recuperación de trazas de metales de transición (Cr, Cu, Ni, Co y Zn) mediante una extracción sólido-líquido empleando una resina funcionalizada con p-terbutil-calix[4]areno sustituido con grupos metil (colocados en la parte superior de la estructura). La fase acuosa fue preparada mediante una mezcla de diferentes metales de transición (Cr^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} y Zn^{2+}) a una concentración de 1 mg mL^{-1} variando el pH de 1 a 7. La extracción se llevó a cabo durante 30 min a 25°C . Los resultados se obtuvieron por espectrometría de emisión por plasma (ICP-OES) indicando que el pH óptimo para la recuperación de los iones metálicos es 4 obteniéndose el 50% de recuperación para Cr^{3+} y Ni^{2+} y el 30 % para Cu^{2+} , Co^{2+} y Zn^{2+} .

En 2007 I. Dumazet y col. [3], emplearon compuestos derivados del calix[4]areno en la extracción líquido-líquido de iones metálicos. Los derivados utilizados fueron p-fenilazocalix[4]areno y di(β -cetoimina)calix[4]areno así como sus homólogos tiocalix[4]arenos. La estructura de estos derivados fue modificada introduciendo diferentes sustituyentes en el borde inferior. Los grupos funcionales empleados fueron éster, amida, bipyridil y bitiazolil. Utilizaron un sistema de extracción por solventes donde se puso en contacto 5 mL de una solución 5×10^{-4} M del calix[n]areno correspondiente disuelto en diclorometano con 25 mL de una

solución acuosa 1×10^{-4} M (pH=4.8) de sales cloradas o acetatos de los metales estudiados (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} y Ag^+). La extracción se realizó a 30°C durante 12h, posteriormente la fase acuosa se separó, centrifugó y analizó por absorción atómica para determinar el porcentaje de extracción. Los resultados muestran que los p-fenilazocalix[4]arenos sustituidos con grupos éster y amida tienen afinidad por los iones alcalinos (M^+) mientras que los di(β -cetoimina)calix[4]arenos exhiben buena afinidad y selectividad al Pb^{2+} (M^{2+}). Por otro lado, los calix[4]arenos con sustituyentes bi-heterocíclicos (bipiridil y bitiazolil) tienen un comportamiento similar pero muestran mayor afinidad hacia Cu^{2+} y Ag^+ . Sin embargo, sus homólogos ticalix[4]arenos fueron los más eficientes para la extracción de estos metales lográndose porcentajes de extracción de 97 y 88% respectivamente.

En la universidad de Pamukane, Turkia S. Elcin y col. reportaron el uso de azocalix[4]arenos sustituidos con grupos orgánicos (metoxi, etoxi, etil, nitroanilina, cetona y éster) e inorgánicos (Br^- y Cl^-) [20] en la extracción de metales de transición (Ag, Hg, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Cr) y alcalinotérreos (Sr^{+3}). Todos los sustituyentes se introdujeron en el grupo azo ubicado en el borde superior de los calix[n]arenos. Emplearon soluciones de los extractantes en cloroformo (1×10^{-5} M) y picratos metálicos (2×10^{-5} M) como fase acuosa y las mezclaron durante 1 hora a 25°C . Los resultados indican que los ésteres tienen una fuerte preferencia por algunos metales (Cu^{2+} , Cr^{3+} , Ag^+ y Hg^{+2}), sin embargo, el grupo cetona tiene mayor afinidad hacia la Ag^+ mostrando un máximo de 87 % de extracción. Por otro lado, los compuestos sustituidos con grupos orgánicos simples (metoxi, etoxi y etil y nitroanilina) y con haluros presentan bajos porcentajes de extracción (13% Ag^+ , 22% Hg^+ y 28% Hg^{2+}).

V. Stankovic, L. Outarra y col. [2], emplearon un sistema de extracción por solventes utilizando dos extractantes para la recuperación de Ag a partir de soluciones de ácido nítrico. Los compuestos utilizados fueron el calix[4]arenotetramida (LBC) y su derivado azufrado el calix[4]arenotetramida (TIO). Realizaron la extracción a 25°C poniendo en contacto, durante 5 minutos, 5mL de

una solución de calix[n]areno en diclorometano con 5 mL de una solución acuosa ácida de AgNO_3 . Se varió la concentración de la solución orgánica y de la fase acuosa para determinar el efecto de la concentración de ambas fases y la relación extractante/metal sobre el porcentaje de extracción y el coeficiente de distribución así como para determinar las isotermas de extracción. Además, modificaron el pH (entre 1 y 4) y adicionaron diferentes cantidades de nitrato de sodio para observar su influencia en la eficiencia de extracción. Ambos compuestos mostraron resultados exitosos, se demostró que los iones de plata tienen más afinidad con el TIO que con el LBC ya que dos iones plata reaccionan con una molécula de TIO mientras que un ion plata reacciona con una molécula LBC. El mayor porcentaje de extracción fue de 90% con LBC y de 99% con TIO. El aumento del pH (de ácido a neutro) y de la concentración de nitrato de sodio en la fase acuosa no afecta la eficiencia del TIO, sin embargo, disminuye considerablemente la eficiencia del LBC. El extractante TIO mostró mayor eficiencia y selectividad hacia la plata debido a la presencia de azufre en la estructura.

En el 2008 Stankovic y col. [21] también reportaron sus resultados sobre el despojo de plata por vía electrolítica en dos etapas de la fase orgánica cargada. Los experimentos electrolíticos fueron realizados en una celda equipada con 3 electrodos: como cátodo una espiral de platino (área 4 cm^2), una placa platino (área 2 cm^2) actuó como ánodo y electro de referencia de plata. Para aumentar la conductividad de la fase orgánica agregaron perclorato de tetrabutilamonio. Sus resultados muestran eficiencias de despojo de 50 a 80% con eficiencias de corriente de 60 a 90%.

En otro trabajo reportado por K. Otho, E. Murakami y col. [22], se estudió la recuperación de iones metálicos de plata y paladio usando soluciones de p-butyl-calix[4]areno y p-butyl-calix[6]areno con grupos cetona y ácidos carboxílicos, como sustituyentes, en cloroformo. Estudiaron la influencia del pH y del tipo de ácido en la eficiencia de extracción. La fase acuosa se preparó disolviendo nitrato de plata o nitrato de paladio en soluciones acuosas ácidas de HCl y HNO_3 . Volúmenes de 10 cm^3 de ambas fases fueron mezclados a 30°C durante 72 horas. Los resultados

de absorción atómica muestran que ningún compuesto es eficiente en presencia de ácido clorhídrico, sin embargo la eficiencia en ácido nítrico varía fuertemente para cada metal. El Pd^{2+} es recuperado a pH menores a 1, mientras que para la plata, la eficiencia de cada compuesto tiene un pH óptimo. El calix[4]areno modificado con grupos cetona es el compuesto más eficiente (97% de extracción) y presenta mayor selectividad hacia la plata ya que ésta pudo ser recuperada de soluciones concentradas de platino. Propusieron una estructura en la que la plata se estabiliza formando enlaces con los oxígenos del grupo fenol y del grupo cetona, sin embargo se ubica más cerca del grupo cetona donde existe mayor densidad electrónica.

En un trabajo posterior los mismos autores [23] estudiaron la extracción de plata, oro, paladio y platino pero ahora utilizando el p-terbutil-calix[4]areno con el grupo amida como sustituyente y un tiempo de agitación de 42 horas. Los resultados muestran que el extractante es muy eficiente para la recuperación de oro alcanzándose 99% de eficiencia sin importar el pH (de 3 a 0 con HNO_3) mientras que la eficiencia para la plata aumenta del 80 al 90% al disminuir el pH. Sin embargo la recuperación de platino y paladio fue muy baja obteniéndose un máximo de extracción de 15% y 5 % respectivamente.

En el 2005 J.B. Regnouf-de-Vains y col.[24] reportaron el uso del compuesto p-terbutil-calix[4]areno con 2 unidades de 2,2-bipiridina y 2 benzilos como sustituyentes (colocados en posiciones alternadas en el borde inferior) en la extracción de plata a partir de una solución de nitratos de Ag y Pb. La extracción se realizó a temperatura ambiente durante 2 h, variando la relación molar entre ambos iones de 1 a 1:1000. Los resultados indican una extracción altamente selectiva hacia la plata con una eficiencia del 95%. Esto puede deberse a la estructura tetraédrica, estabilidad y lipofilicidad del complejo, por lo tanto se presenta una alta afinidad entre la plata y los sustituyentes formándose un complejo estable; la estructura tetraédrica del complejo fue determinada a partir de análisis de difracción rayos X.

De acuerdo a la información descrita en este apartado se puede decir que el uso de calix[n]arenos en la extracción por solventes de iones metálicos, incluyendo el oro y la plata, es un campo de investigación en expansión. Cabe hacer notar que, la molécula con cuatro unidades fenólicas es la más empleada y que la eficiencia y selectividad hacia iones específicos depende de las características de los grupos funcionales sustituyentes en la molécula de calix[n]areno. La mayoría de los reportes indican que la extracción se efectúa a temperatura ambiente y empleando soluciones puras de los metales bajo estudio, existen pocos reportes en los que se utilizan mezclas de iones metálicos. En el caso de la plata, los calix[n]arenos sustituidos con grupos amida, tioacetamida, cetona y piridina han mostrado una eficiencia de extracción aproximada del 90%. En cuanto al oro, la información disponible es limitada.

Capítulo 3. Desarrollo experimental

En el presente trabajo se emplearon 2 tipos de calix[n]arenos, el primero del tipo fenol debido a que tienen la estructura química más simple y el segundo del tipo amida ya que, de acuerdo a la literatura, tiene buenas propiedades en la recuperación de iones metálicos al ser empleado en sistemas de extracción por solvente, la figura 2.1 muestra las estructuras correspondientes de los calix[n]arenos empleados.

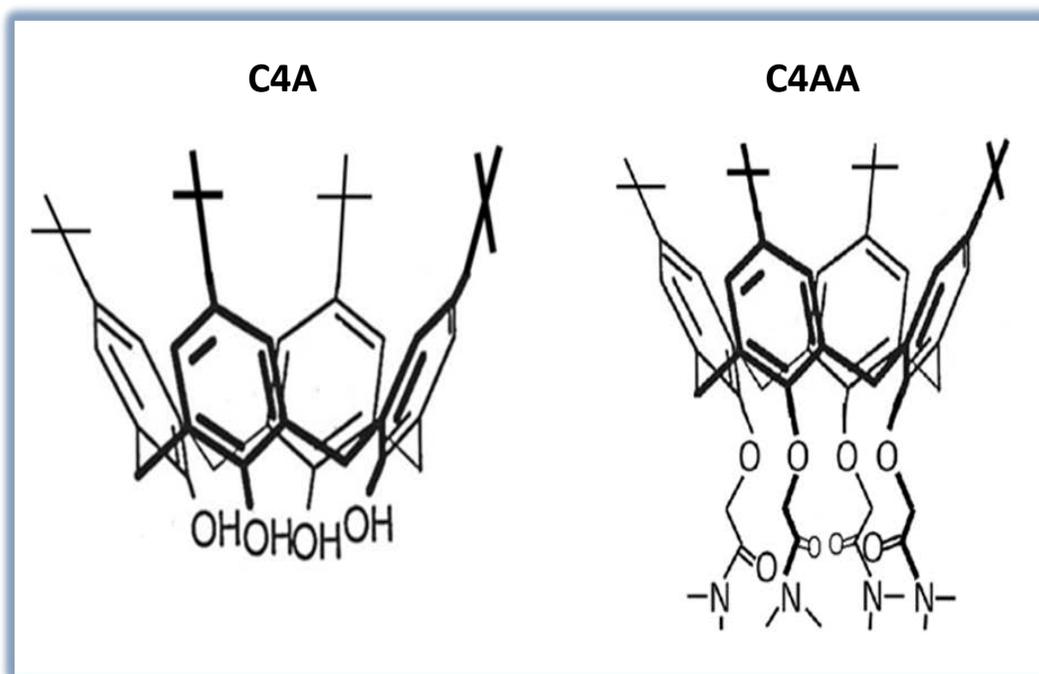


Fig. 2.1 Esquema de los calix [n]areno empleados.

El desarrollo experimental se generalizó en dos etapas: extracción y despojo.

En la etapa de extracción se varió el tiempo de contacto, el pH y la relación de concentraciones de la fase orgánica y acuosa (R) y se construyeron las isothermas de extracción y de distribución. En la segunda etapa se llevó a cabo el despojo mediante el empleo de soluciones ácidas y mediante electrodeposición.

Se realizó la extracción por solventes de Ag y Au a partir de soluciones acuosas ácidas empleando p-terbutil-calix[4]areno (C4A), p-terbutil-calix[6]areno (C6A) y el derivado amídico p-terbutil-calix[4]areno-tetramida (C4AA) como agentes extractantes. Se utilizó el C4A debido a que es el calix[n]areno con la estructura más simple y a que en la literatura hay reportes del uso de este compuesto para la detección de iones metálicos aunque no se encontraron reportes de extracción.

Por otro lado, el C4AA ha sido empleado en la recuperación de metales nobles como Ag, Au, Pd y Pt dando altos porcentajes de extracción para la Ag.

3.1. Preparación de las soluciones

La preparación de las soluciones de los calix[n]arenos se llevó a cabo mediante una saturación de los compuestos orgánicos.

Los calix[n]arenos se disolvieron en tolueno (C4A y C6A) y en diclorometano (C4AA), se prepararon soluciones concentradas para garantizar la concentración máxima de soluto en la fase orgánica. Las concentraciones quedaron de la siguiente manera

- ✓ p-terbutil-calix[4]areno: **2.97 mg/ml de Tolueno**
- ✓ p-terbutil-calix[6]areno: **2.9 mg/ml de Tolueno**
- ✓ p-terbutil-calix[4]areno-amida: **1.25 mg/ml de diclorometano**

Para simplificar el estudio y dado que los fundamentos teóricos de la extracción con calix[n]arenos no se conocen a detalle, se emplearon soluciones puras de Ag, y Au, como en la mayoría de los reportes bibliográficos.

Para la extracción de Ag^+ se preparó una solución de 0.1 M AgNO_3 (marca Fermont con 99.9% de pureza), a partir de esta se prepararon soluciones a diferentes concentraciones (0.1-0.001M), el pH se ajustó entre 1.5 y 4 mediante la adición de HNO_3 concentrado.

Para la extracción de Au^{3+} se utilizó una solución patrón para absorción atómica de 1gL^{-1} (0.1 M marca J.T. Baker) que se diluyó para variar la concentración entre 0.005 y 0.0023 M.

3.2. Extracción por solventes

La extracción por solventes se realizó poniendo en contacto la fase acuosa y orgánica mediante agitación vigorosa. Con el fin de encontrar las condiciones experimentales óptimas de extracción se modificó la relación R (definida como la relación molar de las concentraciones iniciales del extractante CO_i y del metal CA_i), el tiempo de contacto y el pH. La velocidad de agitación y temperatura se mantuvieron constantes. La extracción se llevó a cabo en viales de vidrio ($\varnothing = 25$ mm, altura = 95 mm) los cuales fueron colocados en un reactor de vidrio enchaquetado para mantener la temperatura a 30 °C. Se utilizó una barra de agitación magnética de ½ pulgada para mezclar las fases con una agitación de 2000 rpm. Una vez finalizado el tiempo de extracción se suspendió la agitación y se dejaron transcurrir 30 minutos para que se separaran las fases.

La concentración de las soluciones de la fase acuosa agotada (CA_f , concentración final de la fase acuosa) se determinó por análisis de absorción atómica (AA) empleando un equipo Perkin Elmer modelo AAnalyst 300. El porcentaje de extracción se calculó con simple balance de materia entre la concentración inicial y final de la fase acuosa. También se realizaron análisis de absorción de infrarrojo (IR) con el objetivo de determinar la formación del complejo M-calix[n]areno, para ello se utilizó un espectrómetro Perkin Elmer 2000 a transformada de Fourier equipado con un accesorio de reflexión total atenuada (ATR). El intervalo de barrido fue de 4000 a 370 cm^{-1} con una resolución de 2 cm^{-1} .

3.3. Despojo

El despojo se realizó mediante 2 métodos. El primero fue un despojo común empleando una solución de HNO_3 (pH 1). La solución orgánica cargada ($CO_{Ag,f}$) y la solución ácida se mezclaron durante 10 minutos y se separaron, la concentración de la solución de despojo se analizó por AA.

El segundo método utilizado fue por despojo electrolítico. Los experimentos electroquímicos fueron elaborados en una celda de vidrio con una barra magnética de agitación en el interior. Se empleó un alambre de Pt en espiral como ánodo

mientras que una barra de Pt (área=0.967cm²) fungió como cátodo. En la celda se colocó la fase orgánica cargada y también se vertió el mismo volumen de una fase acuosa de HNO₃ con un pH de 1.5, debido a que ambas fases poseen diferentes densidades la fase orgánica se alojó en el fondo de la celda. El ánodo se introdujo en la celda solo en la fase acuosa mientras que el cátodo se introdujo en la fase orgánica cargada de Ag⁺. Debido a que la fase orgánica no es un medio conductor la reacción se generó en el cátodo dentro de la fase acuosa. Para realizar los experimentos se aplicó un voltaje de 3 ohms y una corriente de 0.120 A° a temperatura ambiente. Para eficientar el proceso de electrodeposito se agregaron 5 ml de Formamida para lograr el paso de electrones en la fase orgánica.

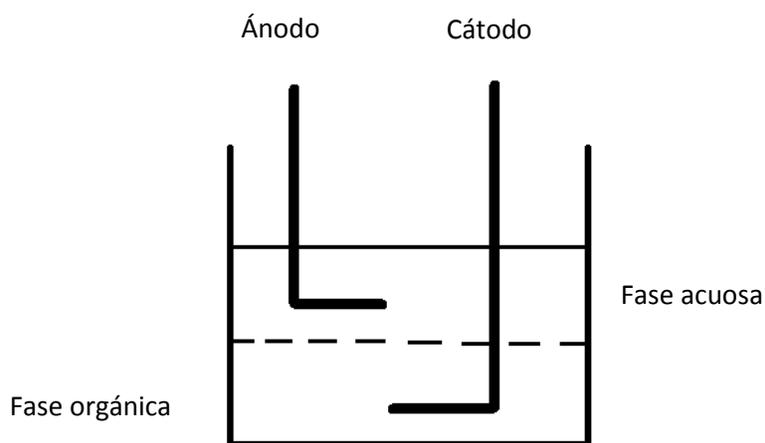


Fig. 2.2 Esquema que ejemplifica una celda electrolítica

Capítulo 4. Análisis y discusión de Resultados

En este capítulo se presentan los resultados más relevantes de las etapas de extracción y despojo. Se hace énfasis en el efecto del pH, el tiempo y la relación orgánico/acuoso (R) en la eficiencia de extracción.

4.1. Análisis de la fase orgánica por espectroscopia de infrarrojo (IR)

La fase orgánica cargada se analizó por IR para determinar la presencia de algún enlace que indique la formación del complejo Ag^+ -calix[n]areno y Au^{3+} -calix[n]areno. Debido a la baja concentración del extractante el análisis por IR de la fase orgánica en estado líquido mostró la presencia del solvente sin permitir observar el espectro característico del extractante, por lo que fue necesario evaporar el solvente. Los calix[n]arenos son compuestos estables por lo que se asume que no se vieron afectados por la evaporación del solvente y que conservan la misma estructura química que tienen en fase líquida.

Para efecto de comparación, inicialmente se analizaron los polvos de C4A, C6A y C4AA antes de la extracción. En la figura 4.1 se muestra el espectro IR del polvo de C4A y se indican los diferentes tipos de enlaces.

El pico que se sitúa en 3129 cm^{-1} (●) corresponde a las vibraciones de alargamiento de los grupos OH, este pico es característico de los calix[n]arenos y representa la presencia de enlaces OH del grupo fenol así como de puentes de hidrógeno intramoleculares fuertes responsables de la forma de cono de la molécula. En 3051 cm^{-1} se encuentra el pico correspondiente a la vibración de estiramiento de los enlaces aromáticos C-H (■). Los picos que se localizan en 2958 y 2868 cm^{-1} (◆) pertenecen a las vibraciones asimétricas y simétricas de los enlaces C-H del grupo metil (CH_3). Los picos presentes en 1604 y 1480 cm^{-1} (♣) se atribuyen a los enlaces C=C del anillo bencénico mientras que la vibración C-C-

anillos gire y cambie de orientación cuando se incorpora el ion Ag^+ en la estructura del C4A.

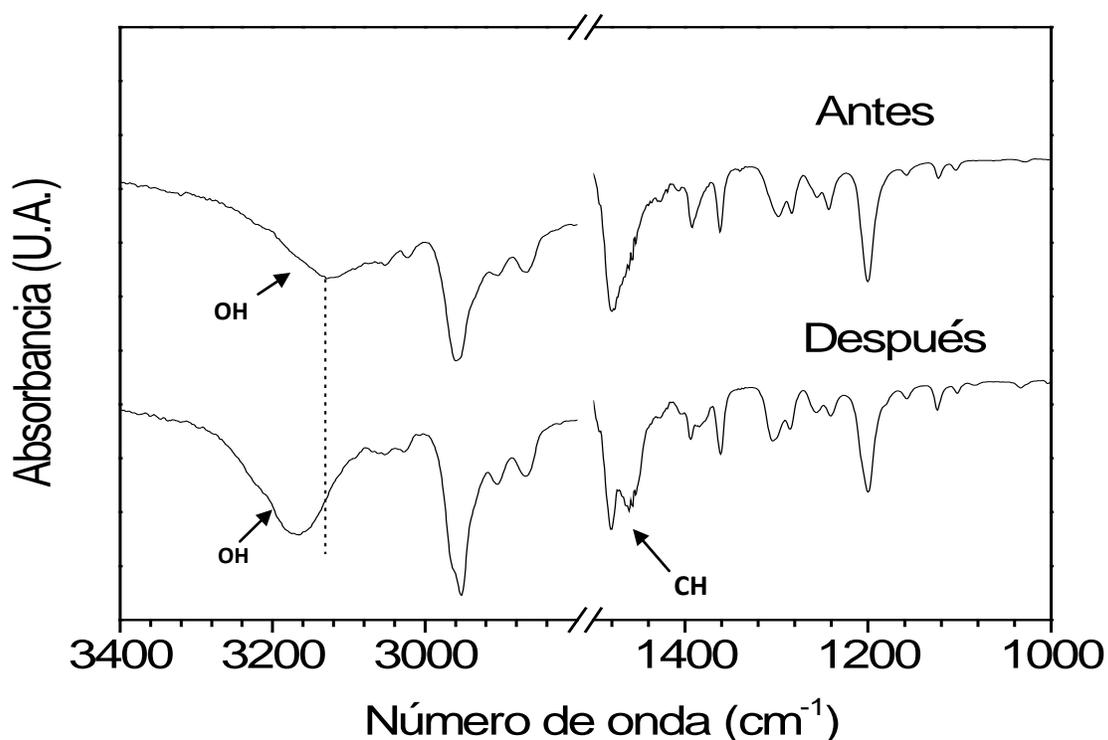


Fig. 4.2. Espectros del polvo del C4A antes y después de la extracción de Ag

No hay evidencia clara de la formación del complejo pues no se presenta ningún pico que manifieste la presencia de algún enlace con el ion metálico. Sin embargo, en caso de que se forme el complejo, el ion plata se alojaría en el borde inferior de la molécula atraído por la alta densidad de carga electrónica y estableciendo enlaces de coordinación con los grupos OH como se propone en la Figura 4.3. La definición del pico de los enlaces C-H del grupo metileno, podría ser el resultado de la modificación de la estructura causada por la formación del complejo.

Las características estructurales entre el C4A y C6A son semejantes, por lo que los espectros IR son similares y presentan los mismos picos. Estas moléculas solo difieren en el número de unidades fenólicas que los constituyen por lo tanto los enlaces OH presentes en la parte baja del C6A son más débiles que los del C4A debido a que al existir una mayor cantidad de anillos fenólicos la fuerza de los puentes de hidrógeno disminuye. [1]

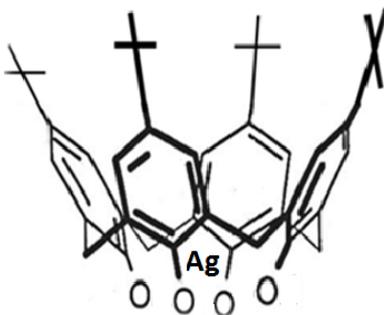
p-tertbutil-calix[4]areno

Fig. 4.3 Estructura propuesta del complejo C4A-Ag

En la figura 4.4 se muestran los espectros que corresponden al C6A cargado y al polvo de referencia. Los picos característicos se explican en la Figura 4.1 debido a que los picos que presenta el C6A son en esencia los mismos que se encuentran en el C4A. Al comparar ambos espectros se determina que no existe ninguna diferencia, lo que indicaría que no hay formación del complejo C6A.

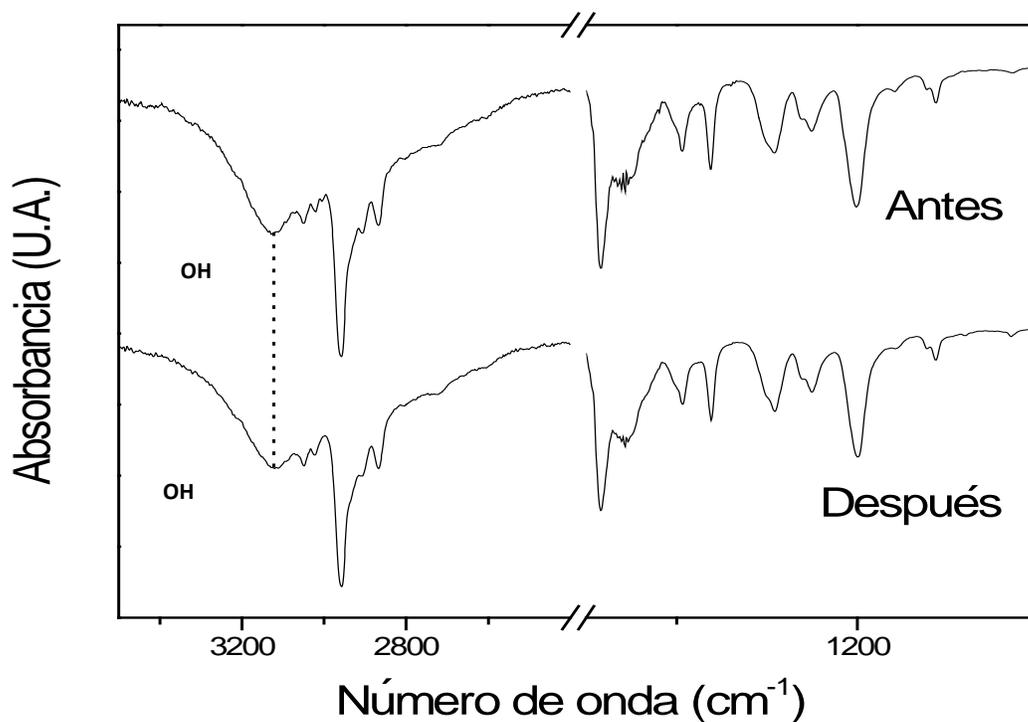


Fig. 4.4. Espectros del polvo del C6A antes y después de la extracción de Ag

De manera similar al caso del C4A, si se forma el complejo C6A-Ag, el ión plata se alojaría en el borde inferior atraído por la densidad electrónica como se propone en la figura 4.5. Sin embargo, el diámetro del C6A es mayor al del C4A por lo que es posible que no se establezca la interacción química adecuada para que el ion Ag^+ forme enlaces de coordinación estables con los grupos OH.

p-tertbutil-calix[6]areno

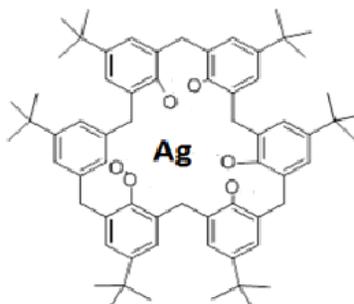


Fig. 4.5 Estructura propuesta del complejo C6A – Ag

Por otro lado, también se analizó el polvo del C4AA antes y después de la extracción. El espectro del polvo de referencia presenta los picos característicos del C4A más los del grupo amida como se observa en la figura 4.6.

El pico presente en 3395 cm^{-1} puede asignarse a las vibraciones de alargamiento de puentes de hidrogeno (O-H) que se generan entre los grupos metilo y el grupo carbonilo. La banda que se localiza a 2958 cm^{-1} pertenece a las vibraciones asimétricas C-H del grupo metil. El estiramiento del C=O genera una banda intensa y bien definida en 1650 cm^{-1} . El pico presente en 1478 cm^{-1} pertenece a los enlaces C=C del anillo. En el intervalo de 1300 a 1190 cm^{-1} se encuentran los picos de las vibraciones de deformación en el plano de los enlaces C-H del anillo bencénico, las deformaciones C-H fuera del plano se encuentran entre 1000 y 750 cm^{-1} . El pico localizado en 1046 cm^{-1} se asigna al enlace C-N del grupo amida.

El espectro del CAA cargado presenta esencialmente los mismos picos que antes de la extracción pero existen dos diferencias importantes que permiten deducir que sí se formó el complejo C4AA-Ag. Se observa un pico muy intenso a 1630 cm^{-1} que, de acuerdo a la bibliografía, está relacionado con el enlace oxígeno-metal

de los acetyl-acetonatos metálicos quienes presentan un pico agudo e intenso entre 1620 y 1650 cm^{-1} . Esto indica que la plata se alojaría en el borde inferior de la molécula donde existe la mayor densidad electrónica, formando enlaces O-Ag^+ y causando el rompimiento de los puentes de hidrógeno por lo que la intensidad del pico de los enlaces O-H disminuyo considerablemente. K. Ohto y colaboradores, quienes emplearon C4AA y sus derivados azufrados en la extracción de plata obteniendo alta eficiencia, proponen la estructura del complejo C4AA-Ag que se muestra en la figura 4.7 [22].

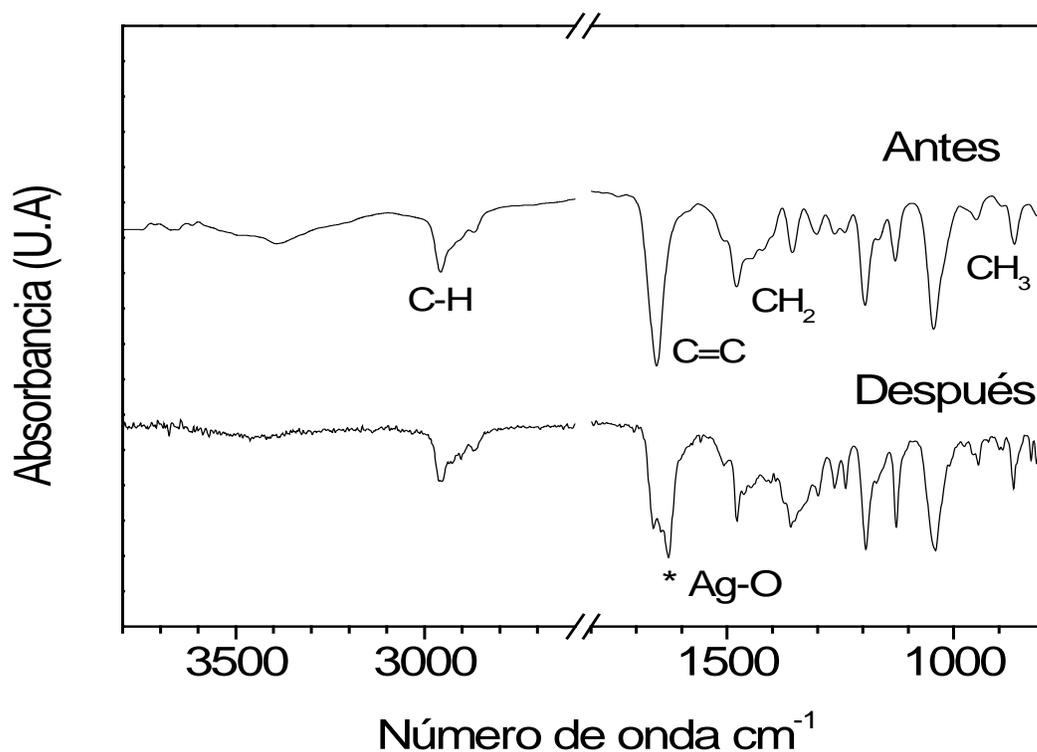


Fig. 4.6 Espectros del polvo de C4AA antes y después de la extracción de Ag

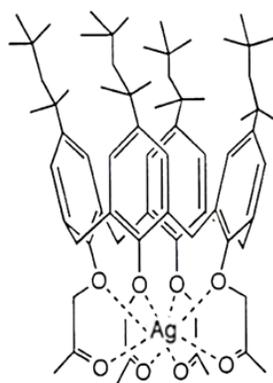


Fig. 4.7 Estructura propuesta del complejo C4AA – Ag. [22]

También se realizaron análisis por IR para determinar la posible formación del complejo calix[n]areno-Au. Se analizaron el C4A y el C4AA cargados. En la figura 4.8 se muestran los espectros de C4A cargado y el polvo de referencia, las bandas características del C4A se explican en el apartado 4.1. En general, se puede decir que no hay cambio en la estructura de la molécula ya que los picos que presenta el espectro antes y después de la extracción son los mismos. Sin embargo, se observa un ligero desplazamiento de la banda que corresponde al grupo OH y aumenta la intensidad del pico situado a 1460 cm^{-1} que es asignado a los grupos metileno (CH_2). Estos resultados también se observaron en el caso de la extracción de Ag y no son suficientes para asegurar que se formó el complejo C4A-Au.

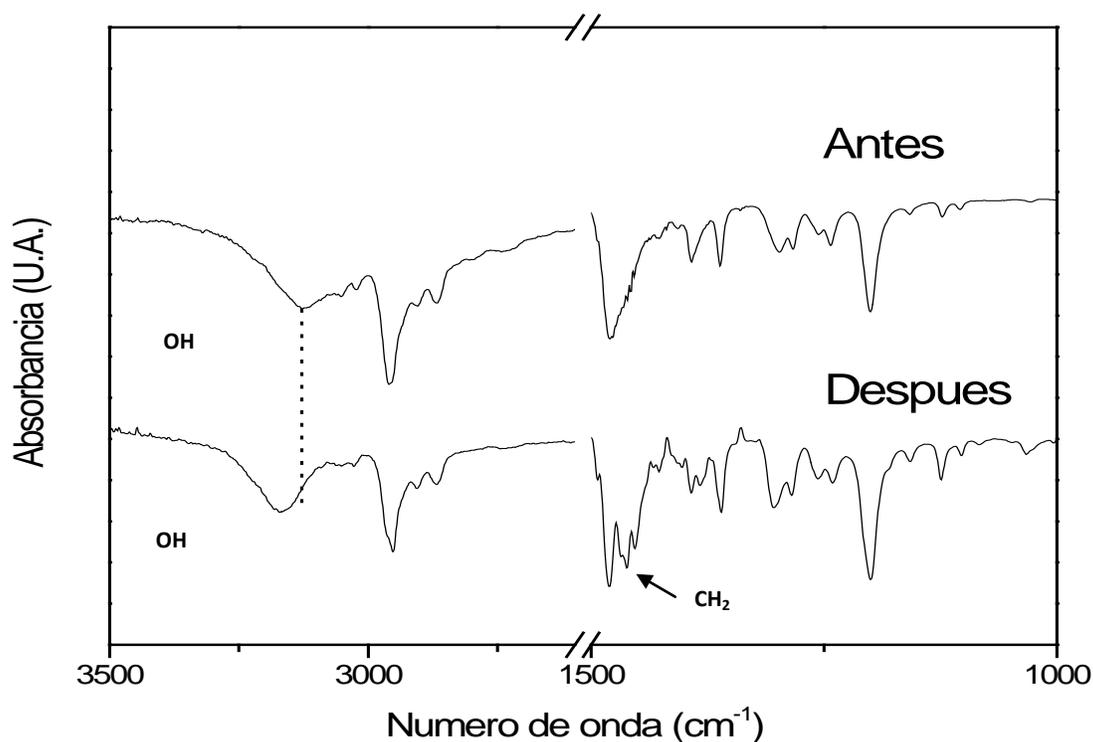


Figura 4.8 Espectros del polvo de C4A antes y después de la extracción de Au

En el caso de la extracción de Au con C4AA, se puede observar que los picos que se encuentran en el espectro antes y después de la extracción son en esencia los mismos. Sin embargo, al igual que en el caso de la plata, se encuentra un pico intenso alrededor de 1642 cm^{-1} (♦) que puede indicar la presencia de un enlace similar al de los acetyl acetonatos metálicos. Además aparece un pico intenso

localizado a 1744 cm^{-1} (\blacktriangle), que también se observa en los acetil acetatos con estructura cetónica. Este pico no se presenta para el complejo C4AA-Ag posiblemente porque es menos estable que el complejo C4AA-Au debido a su estado menor de oxidación.

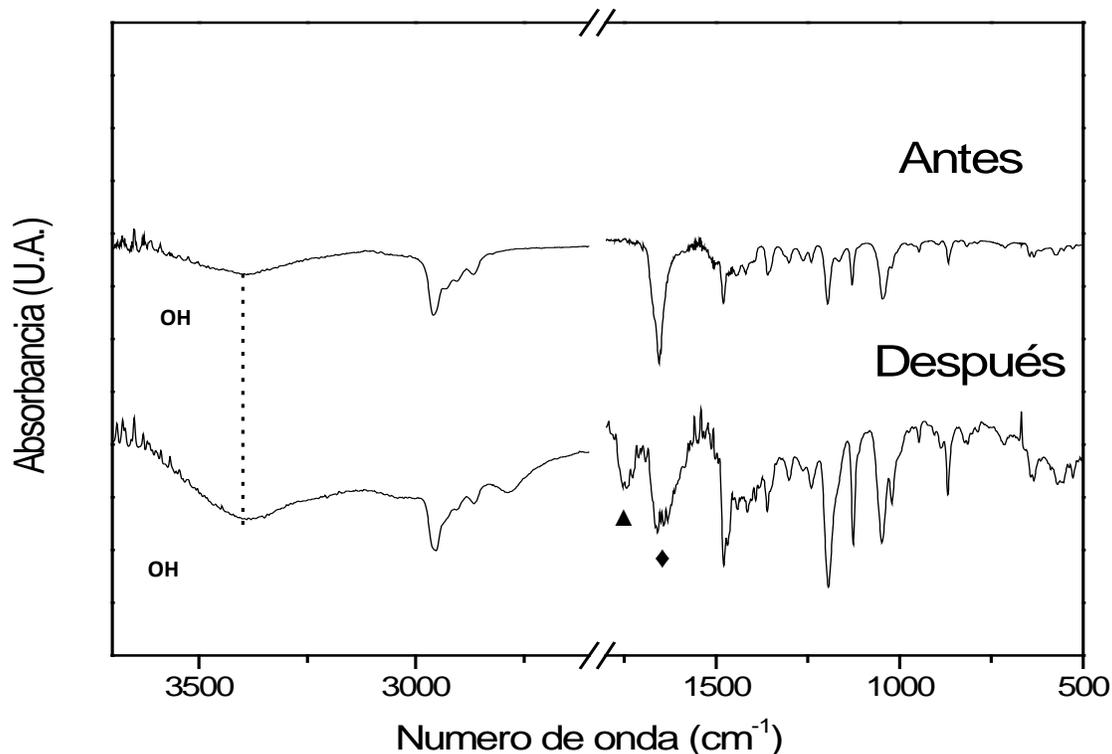


Figura 4.9 Espectros del polvo de C4AA antes y después de la extracción

4.2 Extracción de Ag^+

Se determinó la eficiencia de extracción y el coeficiente de distribución a partir de la medición de la concentración de la fase acuosa antes (CA_i) y después de la extracción (CA_f). Se analizó el efecto del pH, el tiempo de contacto y la relación de concentraciones de la fase orgánica y acuosa (R) en la velocidad y eficiencia de extracción. A partir de los resultados obtenidos se construyeron las isotermas de extracción.

4.2.1 Velocidad de extracción

Para determinar el tiempo de equilibrio y la velocidad de extracción se evaluaron diferentes tiempos de contacto: 2, 5, 10 y 30 minutos. Los parámetros experimentales se presentan en la tabla 4.1. Los resultados del C4A, C6A y C4AA

se presentan en la figura 4.10. Estos resultados muestran que desde los primeros 2 minutos se alcanza la máxima extracción manteniéndose constante, lo que indica que desde cortos tiempos de contacto se alcanza el estado de equilibrio.

Tabla 4.1 condiciones experimentales del sistema de extracción de C4A y C4AA para determinar la velocidad de extracción

Condiciones	
Concentración de la solución Acuosa of $AgNO_3$	0.1 M
Concentración de C4A y C6A	0.0044 M
Concentración de C4AA	0.00125 M
Tiempo de contacto	2, 5, 10, 30 min
pH	2
Agitación	1200 rpm
Temperatura	30° C

Como se muestra en la figura 4.10 el porcentaje de extracción del C4AA es similar al obtenido con el C4A, obteniéndose 30% y 26% respectivamente, estos resultados sugieren que la molécula más simple es capaz de extraer plata con una eficiencia cercana al compuesto amida que ya se ha empleado como extractante en la recuperación de iones metálicos mostrando buenos resultados, tal y como se mencionó en el capítulo 2.

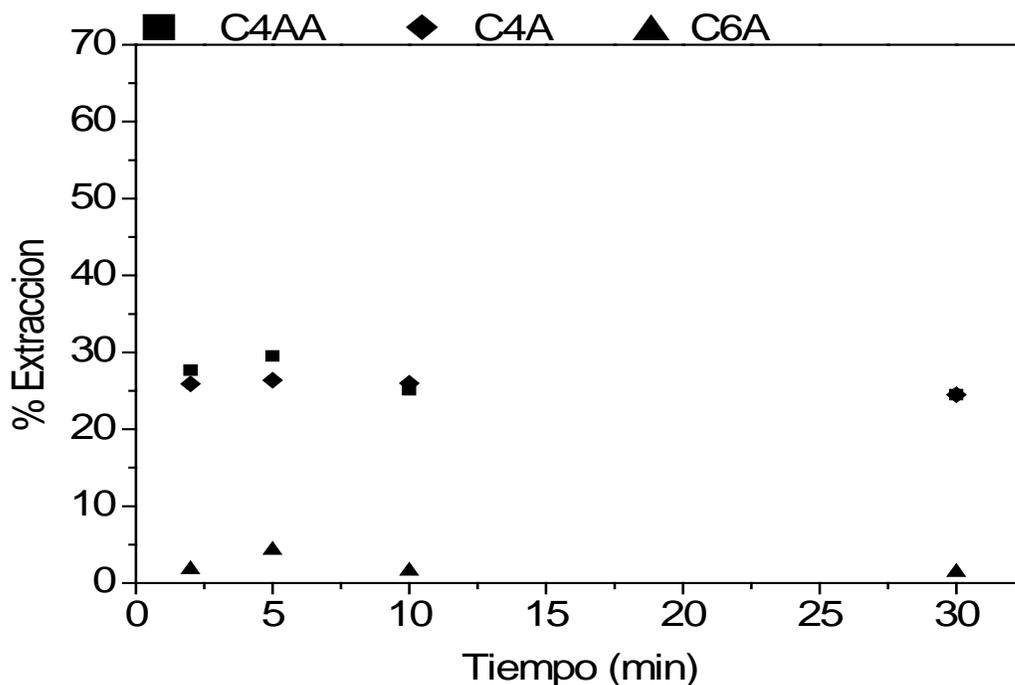


Figura 4.10 Efecto del tiempo en el porcentaje de extracción con Ag^+ C4A, C6A y C4AA

Los resultados del C6A muestran el índice más bajo de recuperación comparado con su similar C4A obteniéndose solo un 5% de extracción.

4.2.2 Efecto del pH en el grado de extracción

La tabla 4.2 muestra las condiciones empleadas en el sistema de extracción para esta etapa experimental. La variación del pH se propuso de acuerdo a los datos reportados en la bibliografía y solo se utilizaron tiempos de contacto de 10 min.

Tabla 4.2 Condiciones experimentales del sistema de extracción para evaluar la influencia del pH.

Condiciones	
Concentración de la solución acuosa de AgNO ₃	0.1 M
Concentración de C4A	R = 0.04 y 2
Concentración de C4AA	R= 0.0125
Tiempo de contacto	10 min
pH	0.5 - 4.5

*R= Relación orgánico/acuoso

En el estudio de la influencia de la variación del pH en la extracción de oro y plata, se decidió descartar a la molécula C6A ya que presenta la menor eficiencia de extracción y se realizaron los experimentos posteriores con los compuestos C4A y C4AA. Los experimentos se realizaron con valores de R iguales a 0.0125 para el C4AA, para el C4A se emplearon 2 diferentes valores (0.04 y 2) para fines comparativos. En la figura 4.11 se muestra la influencia de variación del pH en el porcentaje de extracción.

Los resultados muestran que a partir de un pH igual a 1 no existe un cambio apreciable en el porcentaje de extracción. Cuando la R de ambos extractantes es del mismo orden de magnitud, éstos presentan un grado de extracción similar. Sin embargo, se puede notar que la eficiencia del C4AA (R= 0.0125) es ligeramente mejor, teniendo un grado de extracción máximo de 38 % contra el 30% obtenido con el C4A (R= 0.04). Para el caso del C4A con R igual a 2 se puede observar un comportamiento de equilibrio donde el pH evaluado no influye en la extracción de plata, sin embargo se observa un grado de recuperación superior al 90% debido a

que la concentración de orgánico es 50 veces mayor que cuando R es igual a 0.04. Es importante señalar que el compuesto C4A es la molécula más simple y no existen reportes del uso de esta molécula como extractante.

Debido a que no existe una variación significativa en el porcentaje de recuperación al modificar el pH, este se fijó en 2.

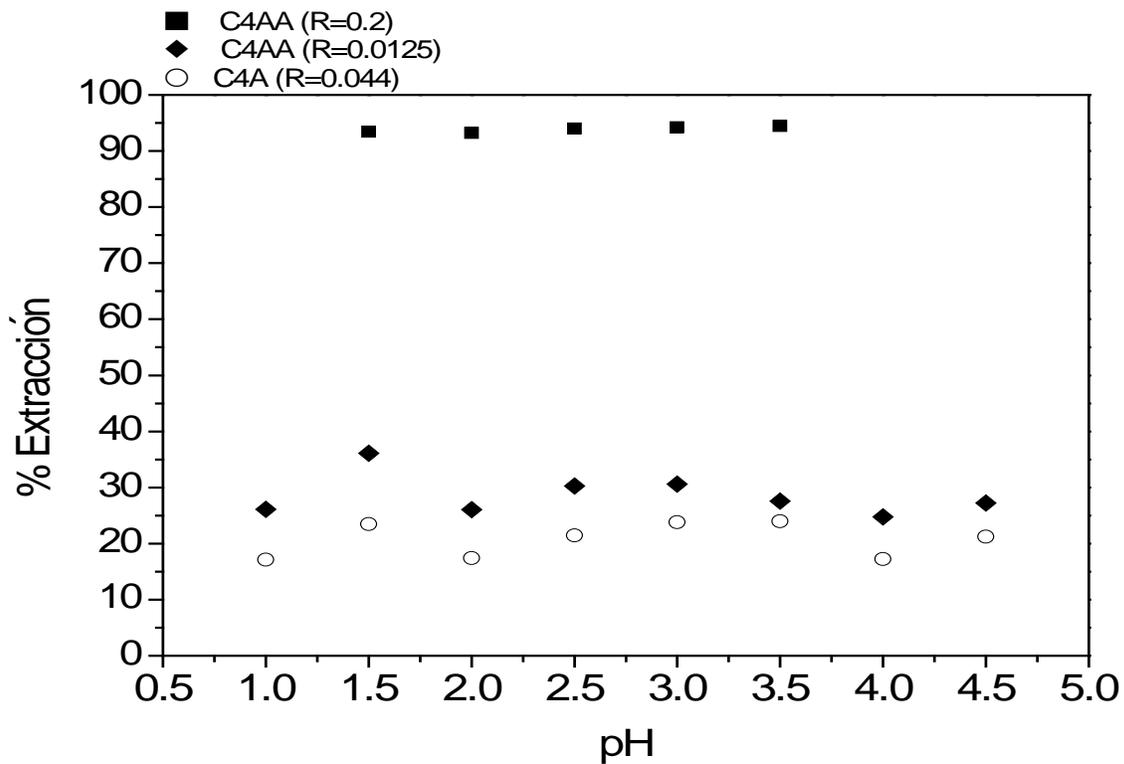


Figura 4.11. Efecto del pH en el porcentaje de extracción.

4.2.3. Efecto de la relación orgánico/acuoso (R) en el grado de extracción

La relación orgánico/acuoso se modificó para determinar el punto óptimo en el grado de extracción. R se varió manteniendo constante la concentración de la fase orgánica y modificando la concentración de la fase acuosa. Las condiciones de experimentación se resumen en la tabla 4.3. En la Figura 4.12 se presenta la gráfica de la variación del porcentaje de extracción del C4A y C4AA con respecto a R.

Para el C4A, a valores de R menores a 1, es decir, cuando la concentración de la fase acuosa es mayor a la de la fase orgánica, el porcentaje de extracción es bajo, alrededor de 30%. Cuando la R se acerca a 1 la extracción aumenta fuertemente hasta el 85%, posteriormente aumenta ligeramente alcanzando un máximo del 96% para R igual a 2. En el caso del C4AA se observa un comportamiento similar pero el punto de cambio se da alrededor de R=0.4. Si R es igual a 0.2 la extracción es del 30%, para R=0.4 la extracción aumenta a 80%, para valores mayores la extracción aumenta gradualmente hasta 95%.

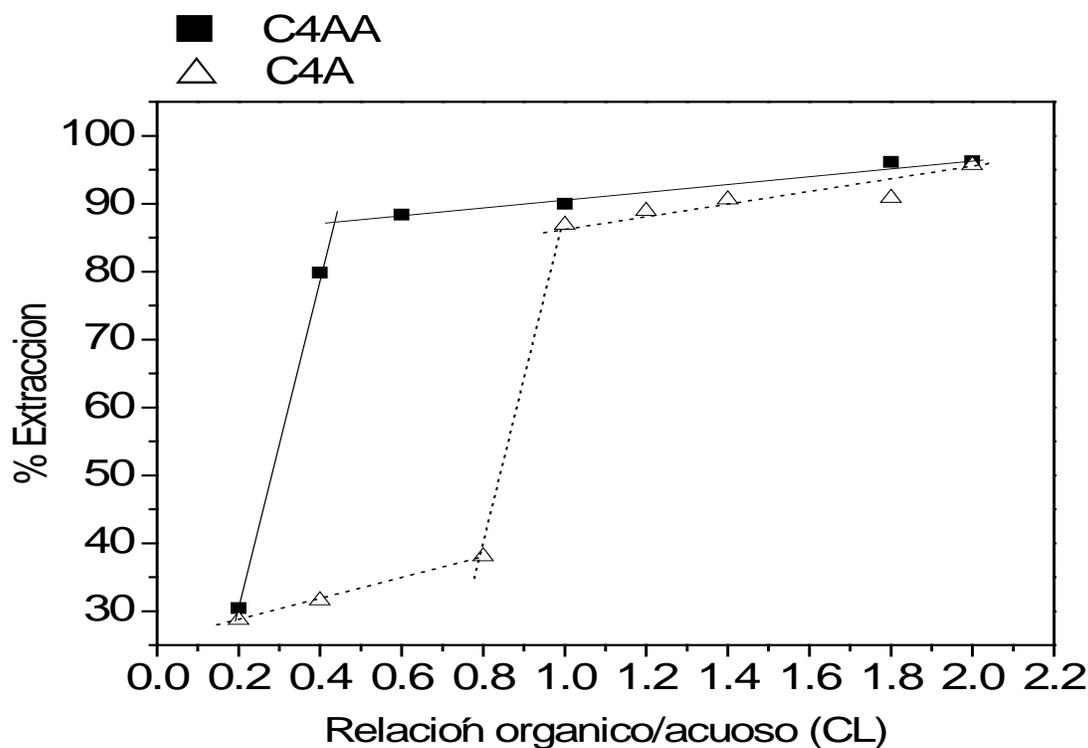


Figura. 4.12 Variación del porcentaje de extracción de Ag^+ en función de R para los compuestos C4A y C4AA.

De estos resultados se puede decir que los compuestos C4A y C4AA son capaces de extraer Ag^+ con alta eficiencia cuando R es mayor de 1 y 0.4 respectivamente. El C4AA tiene mayor eficiencia que el C4A ya que se requiere de menores cantidades para obtener altos porcentajes de extracción. A partir del cambio de pendiente de las gráficas se puede deducir el número de moléculas involucradas en el proceso de extracción. Por un lado, el cambio de pendiente para el C4A se da en $R=1$ lo que indica que se requiere una molécula de C4A para extraer un ion de Ag^+ . Si la R es menor no hay eficiencia en la extracción puesto que no existe el número suficiente de moléculas de C4A pero si R es mayor existe el número de moléculas de C4A suficiente y la eficiencia de extracción es casi del 100%. Por otro lado, el cambio de pendiente del C4AA se da alrededor de 0.4 lo que significa que una molécula de C4AA compleja 2 iones de Ag^+ de acuerdo a la relación: $1/0.43 = 2.3$. Este resultado es igual al reportado en la literatura para el C4AA [2].

Tabla 4.3 Condiciones experimentales para determinar la influencia de R en el porcentaje de extracción de Ag

Condiciones	
Concentración de AgNO_3	0.0125 – 0.00125 M
Concentración de C4A	0.004 M
Concentración de C4AA	0.0025 M
Tiempo de contacto	10 min
pH	2

4.2.4. Coeficiente de distribución (D)

Se determinó el coeficiente de distribución (definido como la relación de la concentración final de Ag en la fase orgánica y la concentración final de Ag en la fase acuosa) para determinar la eficiencia de extracción del compuesto C4AA y C4A evaluando el efecto de R. Los resultados se presentan en la figura 4.13 y 4.14. Para el C4AA la concentración inicial de Ag se vario de 0.0125 M a 0.00125 M mientras que la concentración de la fase orgánica se fijo en 0.0025 M. A partir de los datos experimentales obtenidos en la Figura 4.13 se presenta D contra R, donde se puede observar un incremento gradual en la extracción de Ag al aumentar la relación R.

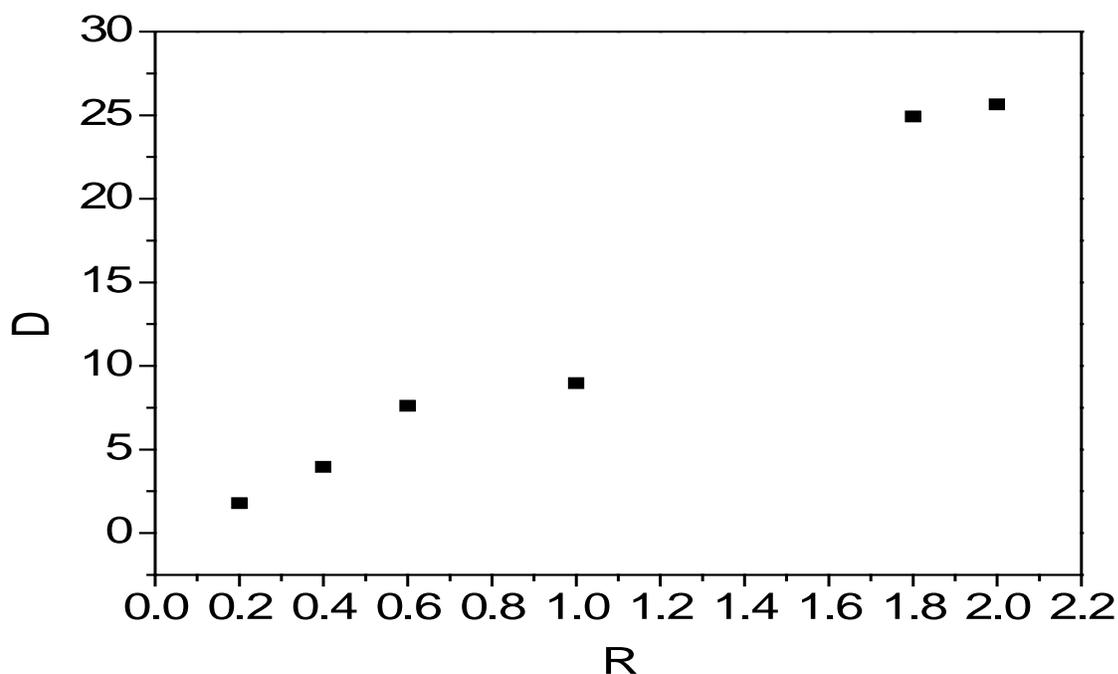


Figura. 4.13 Variación de D en función de R para el compuesto C4AA.

En el caso del C4A se vario la concentración inicial de plata de 0.022M a 0.0022M, la concentración de orgánico se mantuvo en 0.0044M. En base a la figura 4.14 se determino que se necesitan valores de $R=1$ para obtener una recuperación de Ag satisfactoria. A partir de $R=1$ la recuperación de plata incrementa fuertemente. El coeficiente de distribución es mayor para el C4AA que para el C4A [2].

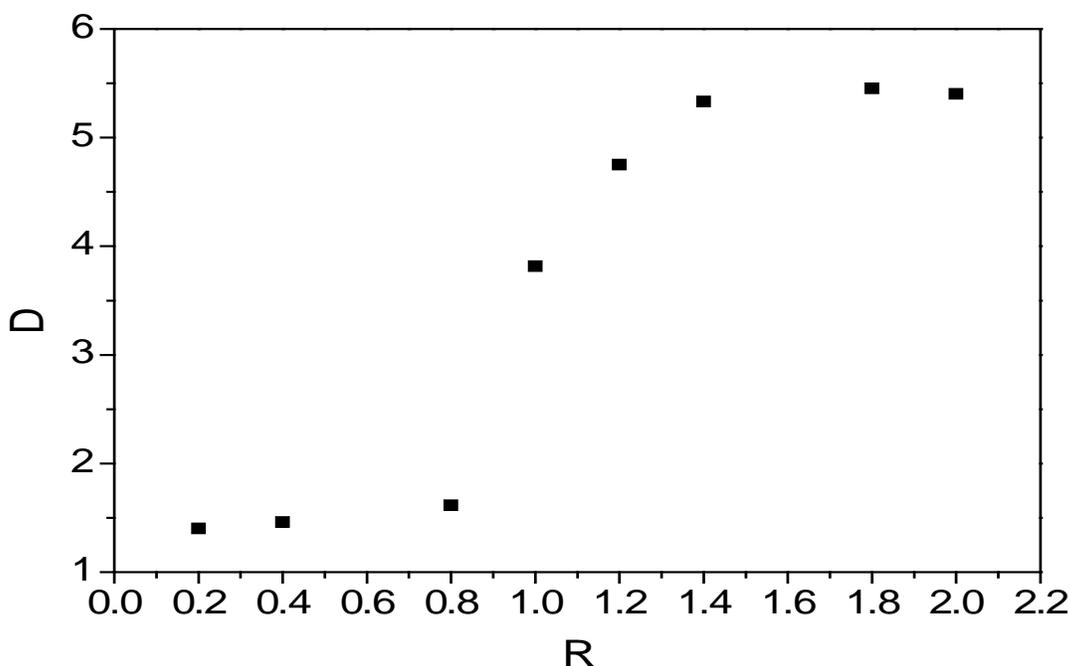


Figura. 4.14 Variación de D en función de R para el compuesto C4A

4.2.5 Isoterma de carga del extractante

Para determinar la capacidad de carga del C4AA y C4A una serie de experimentos se llevaron a cabo variando la concentración inicial de plata en la fase acuosa y manteniendo constante la concentración inicial de la fase orgánica. En la Figura 4.15 y 4.16 se muestra la variación de la relación de la fase orgánica y la concentración de Ag en la fase orgánica final ($CO_i/CO_{Ag,f}$) en función de la concentración inicial de Ag en la fase acuosa (CA_i). Para ambos casos la relación $CO_i/CO_{Ag,f}$ disminuye al aumentar la concentración de Ag en la fase acuosa.

Para el C4AA la relación $CO_i/CO_{Ag,f}$ permanece constante alrededor de valores de 0.5, esto indica que por cada mol de Ag se requieren 0.5 moles de extractante (1 mol de extractante $L^{-1}/0.5 \text{ mol AgL}^{-1}$), es decir cada molécula de extractante es capaz de complejar un máximo de 2 iones de Ag. Por otro lado la relación $CO_i/CO_{Ag,f}$ para el C4A muestra un equilibrio alrededor de 1, lo que indica una relación 1:1 es decir, por cada mol de Ag es necesario una mol de extractante. Estos resultados son consistente con los deducidos en el estudio de la influencia de R (sección 4.2.3).

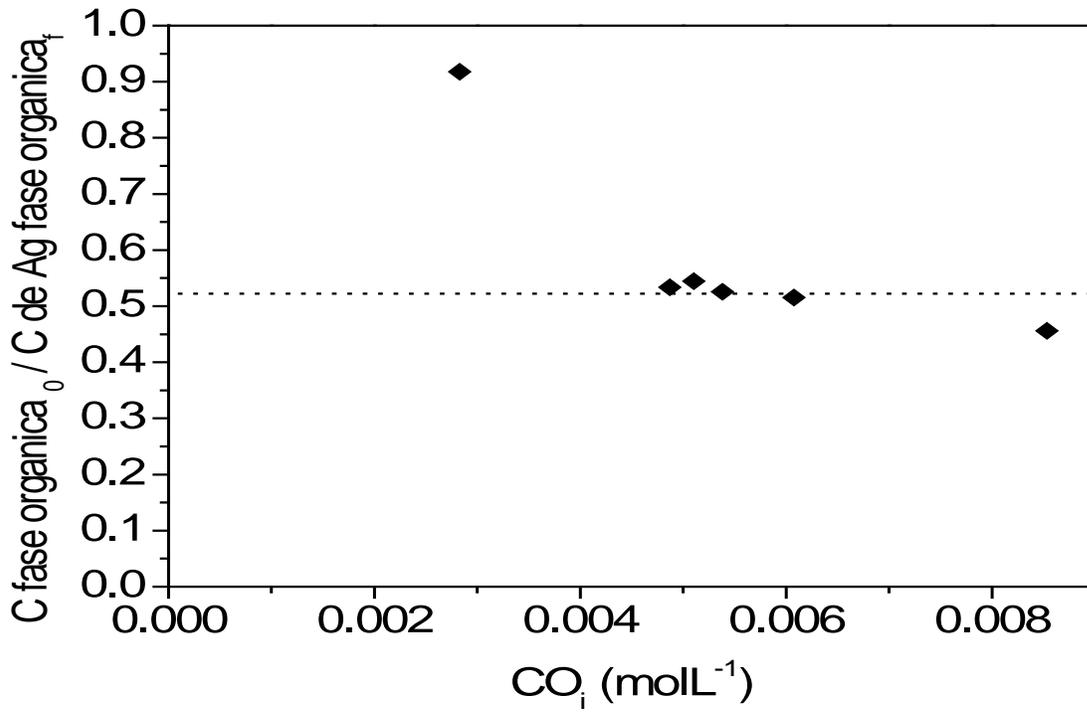


Figura 4.15. Capacidad de carga de Ag del C4AA

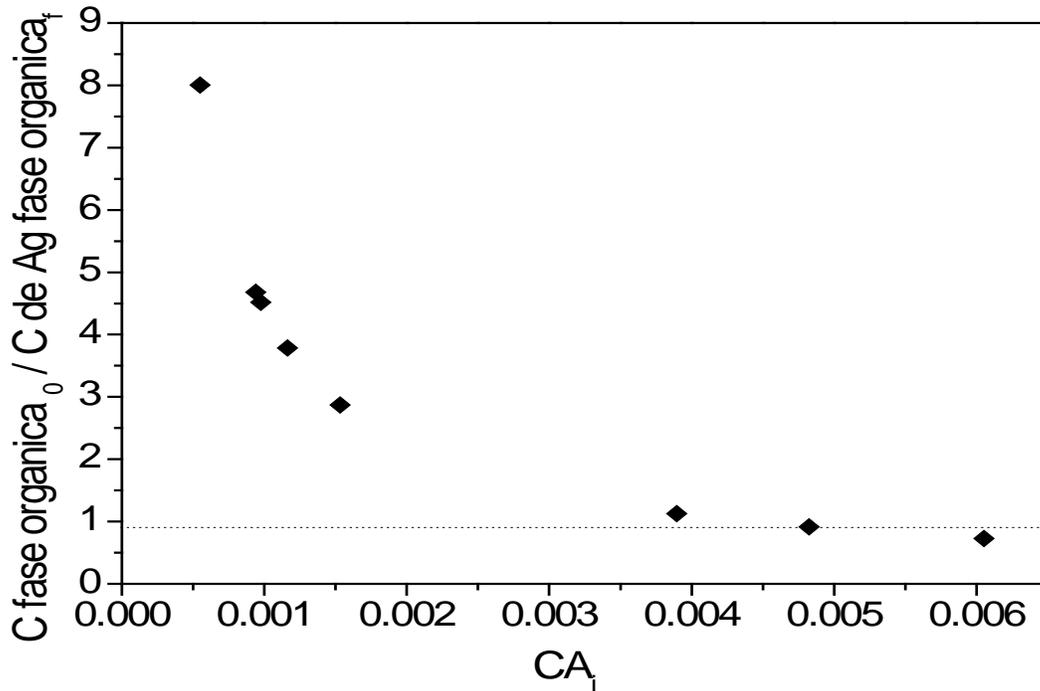


Figura 4.16. Capacidad de carga de Ag del C4A

4.2.6 Isoterma de extracción

Para construir la isoterma de extracción y determinar el número de etapas requeridas se determinaron las concentraciones finales de Ag en la fase orgánica y acuosa. Esta serie de experimentos se realizó a una temperatura de 30°C, pH 2 y concentración inicial del extractante constante mientras que la concentración de la fase acuosa fue modificada de 0.0125 a 0.00125 M para el C4AA y de 0.022 a 0.0022 para el C4A. En base a los resultados obtenidos se determinó la línea de operación en $CO_{Ag,f}/CA_f=1$ como se puede observar en las Figuras 4.17 y 4.18.

Se puede notar que a medida que aumenta la concentración de Ag en la fase acuosa la tendencia se vuelve constante esto debido a la saturación de Ag en el extractante. Estos datos permiten aplicar el método de McCabe-Thiele para el cálculo de etapas de extracción necesarias. Se determinó que se requieren como máximo 2 etapas de extracción para recuperar casi el 90% de Ag^+ y por lo tanto obtener bajas concentraciones de Ag^+ en el refino (0.0002 molL^{-1}). De acuerdo con los resultados obtenidos por McCabe-Thiele basta con una sola etapa de extracción puesto que el porcentaje de recuperación de la segunda sería mínima.

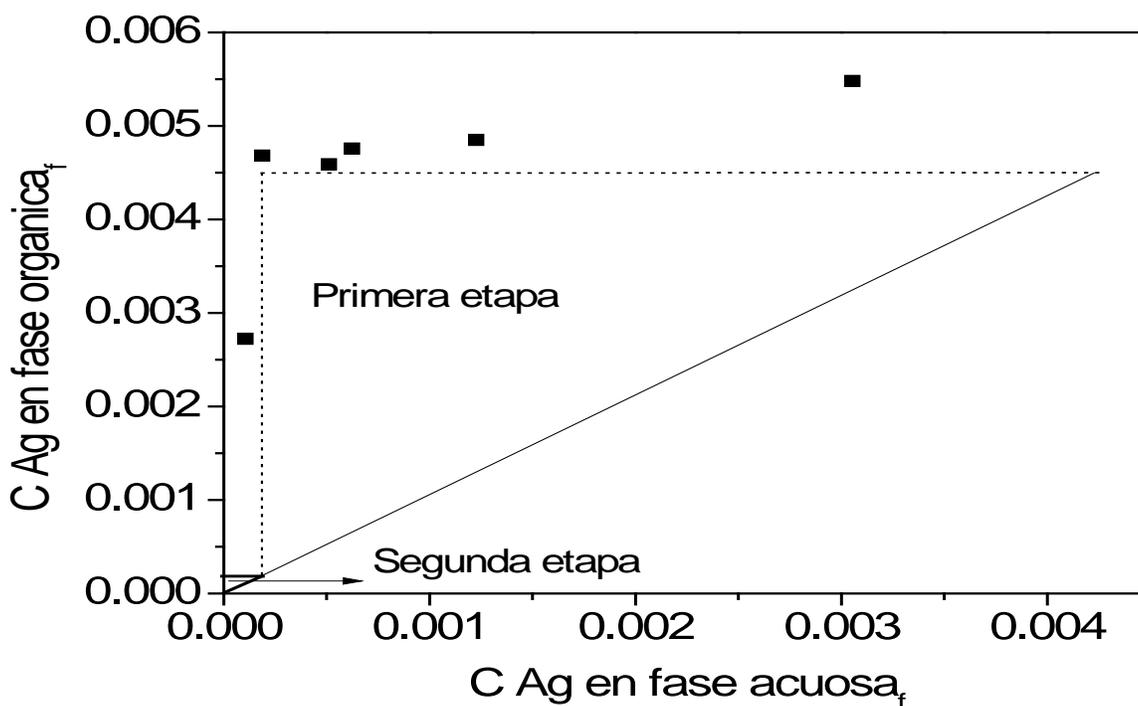


Figura 4.17 isoterma de extracción de Ag empleando C4AA

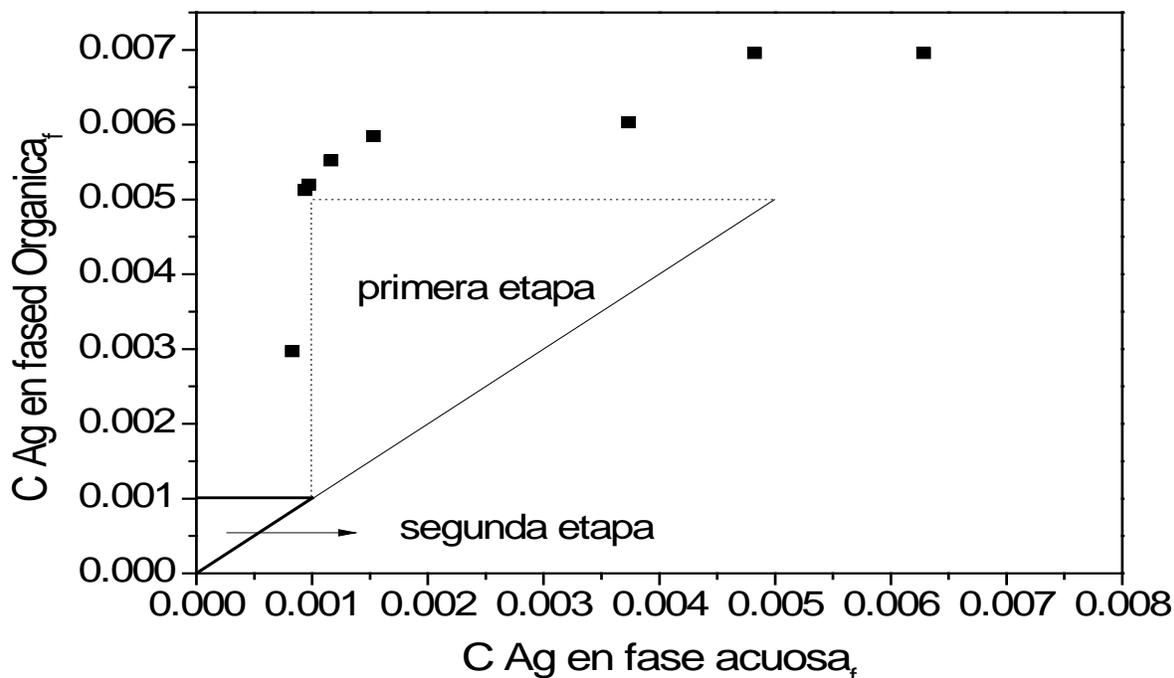


Figura 4.18 Isoterma de extracción de Ag empleando C4A

4.3. Recuperación de Au

La extracción de Au^{3+} se realizó de la misma manera en que se estudió la recuperación de Ag^+ , pero en este caso solo se modificó el tiempo de contacto y la relación-orgánico acuoso (R).

4.3.1 Efecto del tiempo de contacto en la recuperación de Au^{3+}

Para evaluar el efecto del tiempo de contacto en el grado de extracción se establecieron tiempos de contacto de 5, 10 y 30 minutos. Los resultados se presentan en la Figura 4.19 para ambos compuestos. Los resultados muestran que desde cortos periodos de tiempo se alcanza el máximo porcentaje de extracción, conforme el tiempo incrementa la tendencia de extracción permanece constante, es decir el equilibrio se alcanza rápidamente.

Como se muestra en la Figura 4.19. El porcentaje de extracción del C4AA es bastante alto (98%) comparado con el del C4A (5%) que se muestra en la misma figura. Esto se debe a la presencia del grupo amida, por lo que puede decirse que

el compuesto amídico tiene buenas características como agente extractante de Au^{3+} ya que la cinética de extracción es rápida y elevada

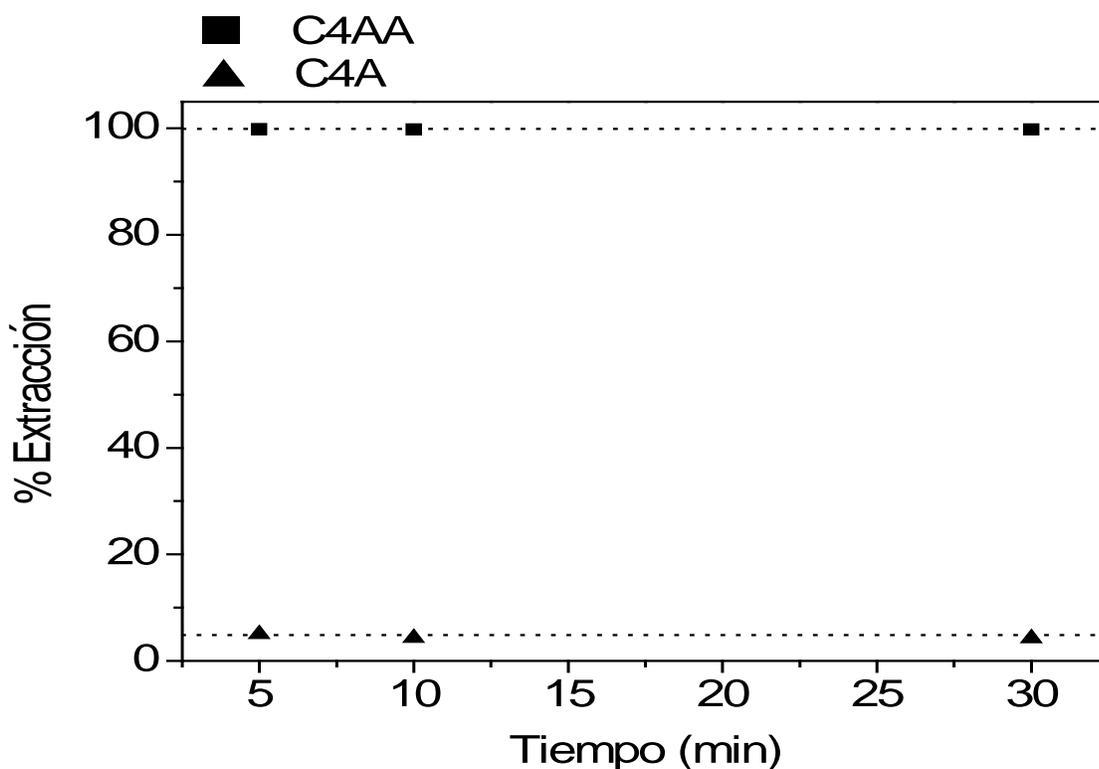


Figura 4.19. Efecto del tiempo de contacto en el porcentaje de extracción

4.3.2. Efecto de la relación orgánico/acuoso en la recuperación de Au^{+3}

La relación orgánico/acuoso se modificó para determinar el punto óptimo en el grado de extracción. Los resultados presentados en la Figura 4.20 muestran que la eficiencia de extracción empleando el C4A es bajo en el intervalo de R evaluada (0.86 a 2). Lo que indica que el C4A no es un buen extractante de Au ya que sin importar el aumento de R el porcentaje de extracción es bajo.

Por otro lado, los resultados del C4AA muestran un porcentaje de extracción del 85% para R igual a 1 como se observa en la figura, para R mayores el porcentaje de extracción se incrementa hasta 95%. Estos resultados confirman que el compuesto amídico es un buen extractante para el Au^{+3} en comparación con el compuesto simple (fenólico). Además, los resultados muestran que para R de 0.4 a 1 la eficiencia aumenta de manera lineal con una pendiente pronunciada. Para R

mayor a 1 la pendiente disminuye drásticamente por lo que el porcentaje de extracción permanece constante lo que indica que alrededor de R igual 1.15 el extractante alcanza su punto de saturación y su máxima eficiencia

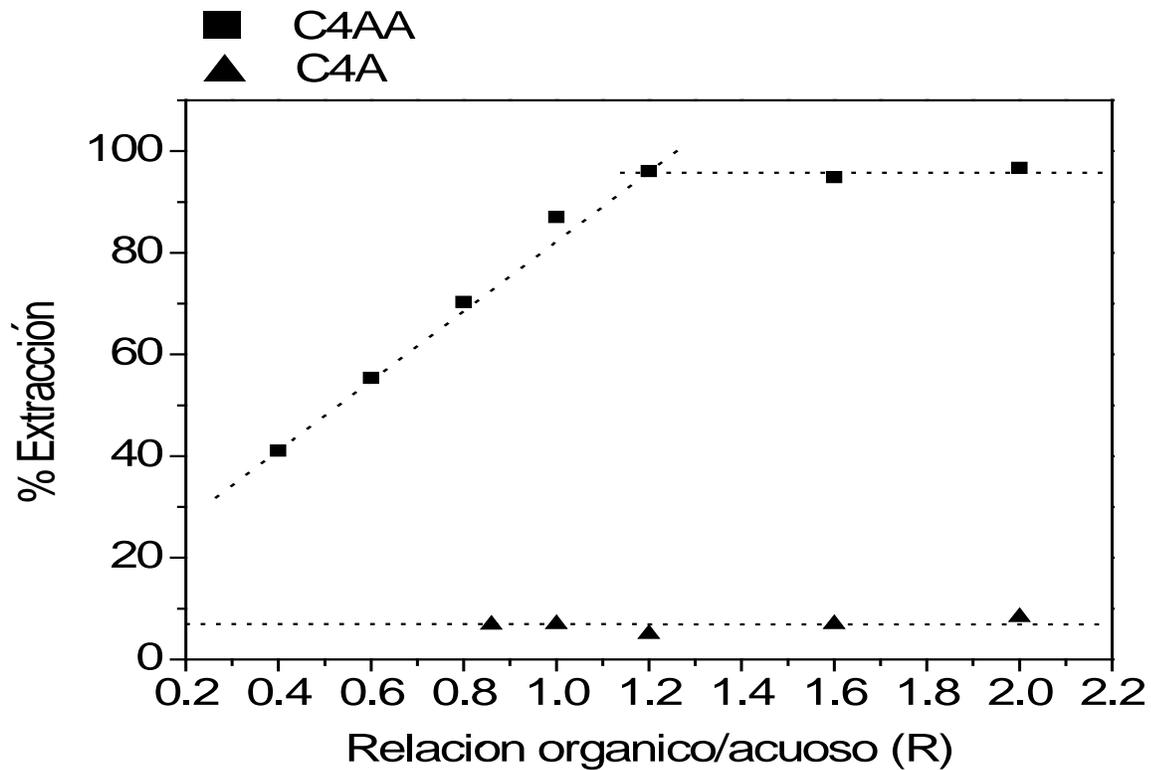


Figura 4.20. Variación del porcentaje de extracción en función del R para el compuesto C4AA y C4A

4.3.3 Coeficiente de distribución (D)

Para determinar el coeficiente de extracción de qué manera influye D en la eficiencia de extracción de Au^{3+} se realizaron experimentos a una temperatura de 30°C modificando la concentración inicial de Au en la fase acuosa (CAu_i) y manteniendo constante CO_i . A partir de los resultados presentados en la Figura 4.21 se observa un incremento en la distribución de Au^{3+} al tener un aumento de R, esto significa que al aumentar R la mayor cantidad de Au^{3+} se encuentra en la fase orgánica, alcanzando porcentajes de extracción del 90%.

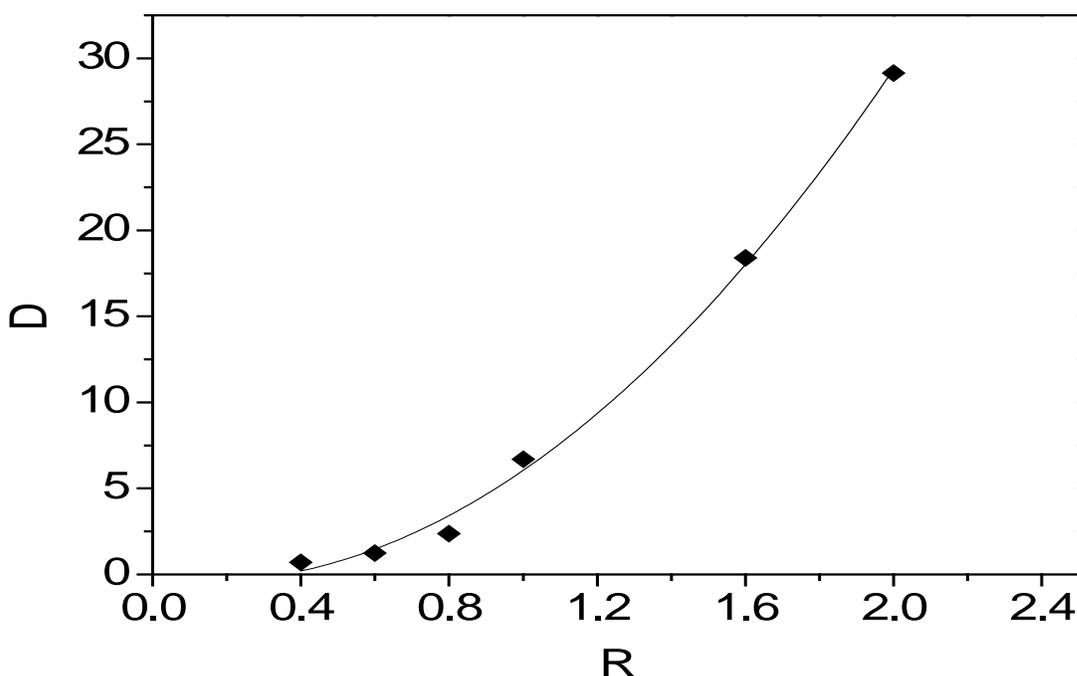


Figura 4.21 Variación de D en función de R para el compuesto C4AA en la recuperación de Au^{3+} .

También se analizaron los resultados correspondientes al C4A, donde se puede observar una tendencia lineal tal y como se muestra en la Figura 4.22, esto se debe a que no existe una transferencia de Au^{3+} de la fase acuosa a la fase orgánica por lo que la distribución de Au^{3+} en ambas fases es la misma para todos los casos de R, estos resultados se pueden corroborar con los mostrados en la Figura 4.19 donde se puede observar que la recuperación de Au^{3+} es muy baja.

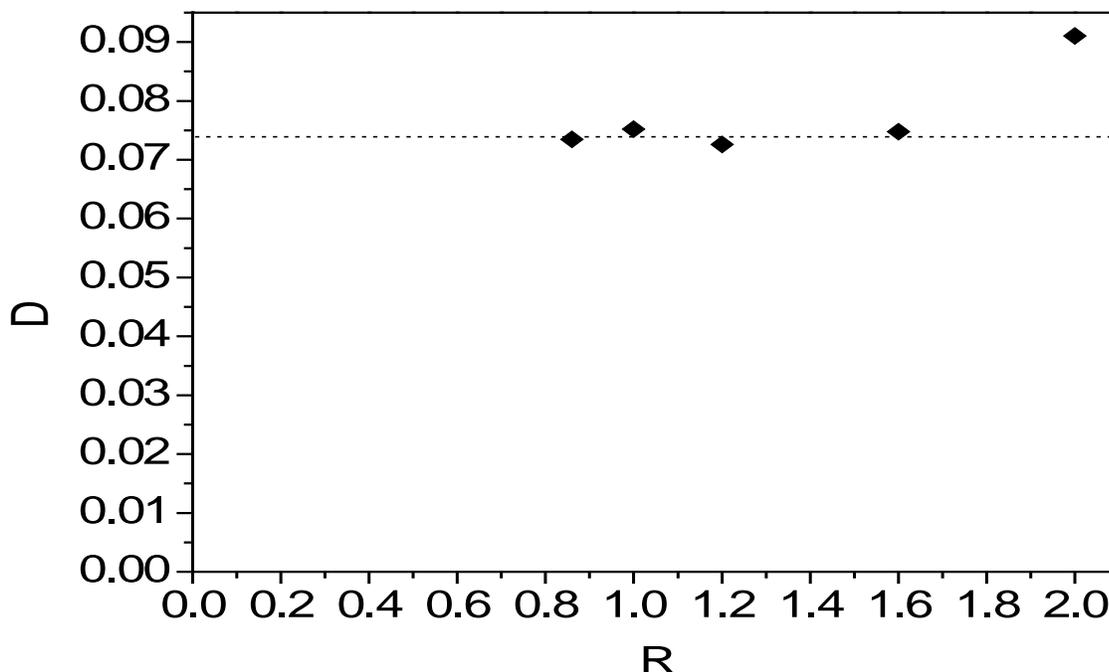


Figura 4.22 Variación de D en función de R para el compuesto C4A en la recuperación de Au^{3+} .

4.3.4 Isoterma de carga

Otra serie de experimentos fue realizada para determinar la capacidad de carga del C4AA en la extracción de Au^{3+} , para esta serie se varió CAu_i mientras que CO_i se mantuvo constante. En la Figura 4.23 se puede apreciar que al aumentar la concentración de Au^{3+} la tendencia de la isoterma se vuelve constante ya que se obtuvo una saturación de Au^{3+} en el extractante. Para esta serie se obtuvo un valor de $\text{CO}_i/\text{CO}_{\text{Au},f}$ cercano a 1, esto significa que se requiere de una molécula de C4AA para extraer una molécula de Au^{3+} ($1/1 = 1$).

En base a los resultados obtenidos con el C4A que se presentan en la Figura 4.24 se puede notar que en el intervalo analizado no hay una tendencia de equilibrio que indique la saturación del extractante debido a que el C4A no es capaz de recuperar Au^{3+} . Un aumento considerable de la concentración de la fase orgánica podría aumentar un poco la recuperación de Au^{3+} sin embargo, si el proceso se realizara a una escala mayúscula el proceso no sería costeable debido a los elevados insumos de C4A y a la baja eficiencia del mismo

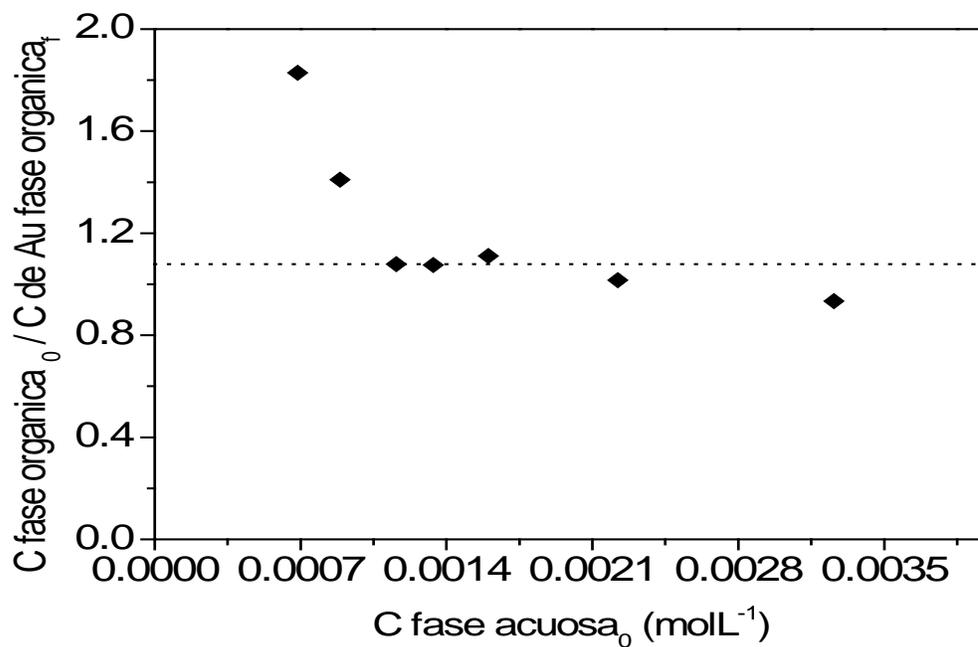


Figura 4.23 Capacidad de carga del C4AA en la recuperación de Au³⁺.

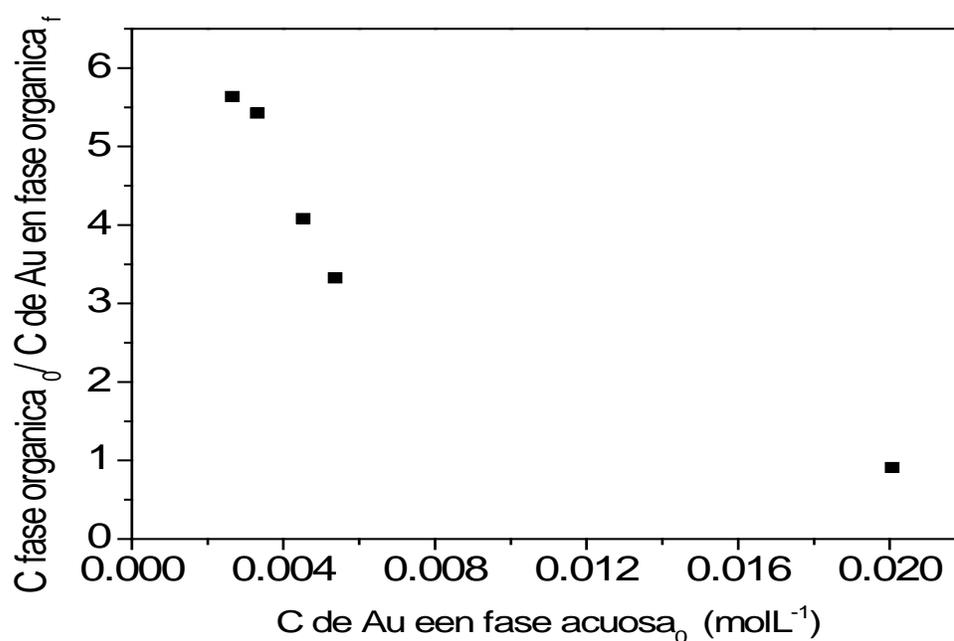


Figura 4.24 Capacidad de carga del C4A en la recuperación de Au³⁺.

En la figura 4.25 se muestra de manera comparativa la isoterma de carga para el C4A en la recuperación de Ag y Au. En la imagen b) de la figura se puede observar que en el equilibrio se requiere de una molécula de C4A para extraer una molécula de Ag, sin embargo para el caso a) no se puede realizar un cálculo de

carga debido a que el C4A no es capaz de recuperar Au. Con estos resultados se puede decir que el C4A es selectivo para Ag con una alta eficiencia de recuperación. Por otro lado no es un buen extractante en la recuperación de Au.

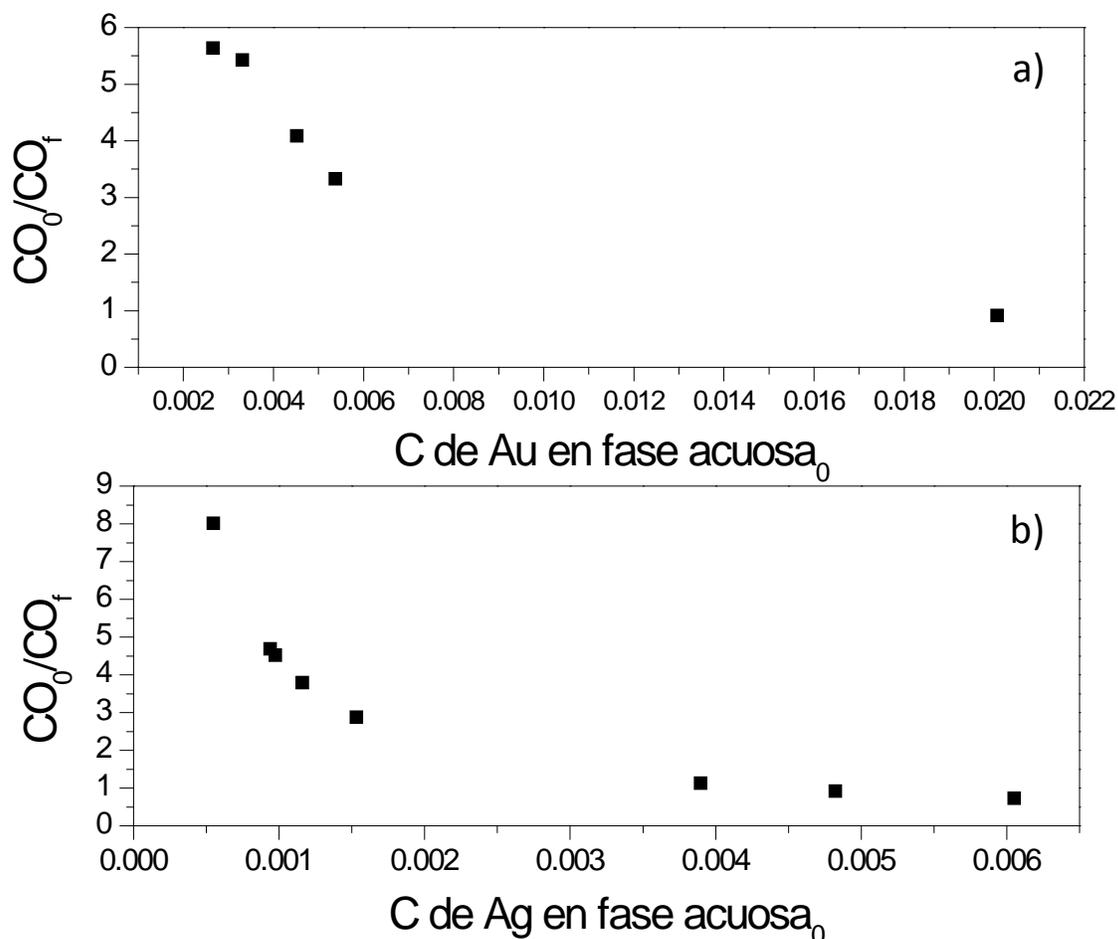


Figura 4.25 isothermas de carga para el C4A en la recuperación de a) Au y b) Ag

4.3.5 Isotherma de extracción para la recuperación de Au^{3+}

Para mostrar de una manera más clara la extracción de Au^{3+} se construyó la isoterma de extracción. Esta serie experimental se realizó a una temperatura de 30°C y se vario la concentración de la fase acuosa.

Los resultados que se presentan en la Figura 4.26 corresponden al C4AA, los datos indican que se requiere de una a dos etapas de extracción. Se puede notar que desde la primera etapa se alcanzan porcentajes de extracción elevados obteniéndose valores cercanos a $0.000001 \text{ molL}^{-1}$ en el refino. Bajo las

condiciones experimentales empleadas se puede utilizar solo una etapa de extracción, puesto que la eficiencia de la segunda etapa aún siendo alta no se justifica económicamente. Por otro lado en la Figura 4.27 se observa una isoterma de extracción lineal para el C4A ya que el porcentaje de extracción es cercano a cero, lo que significa que no es posible formular ninguna tendencia de extracción debido a que el C4A no es capaz de complejar Au.

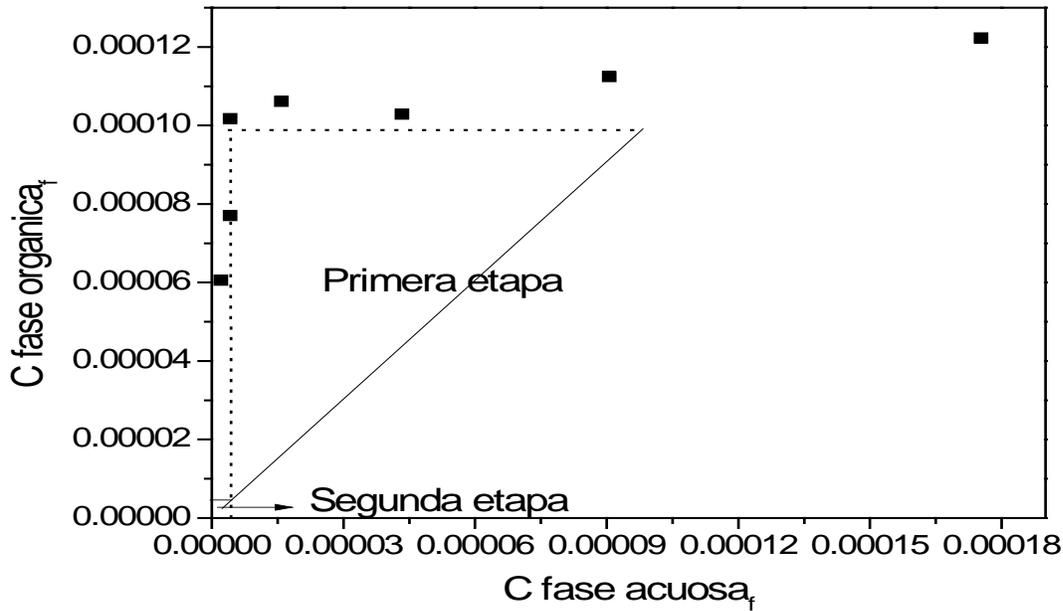


Figura 4.26 Isoterma de extracción para el C4AA en la recuperación de Au³⁺.

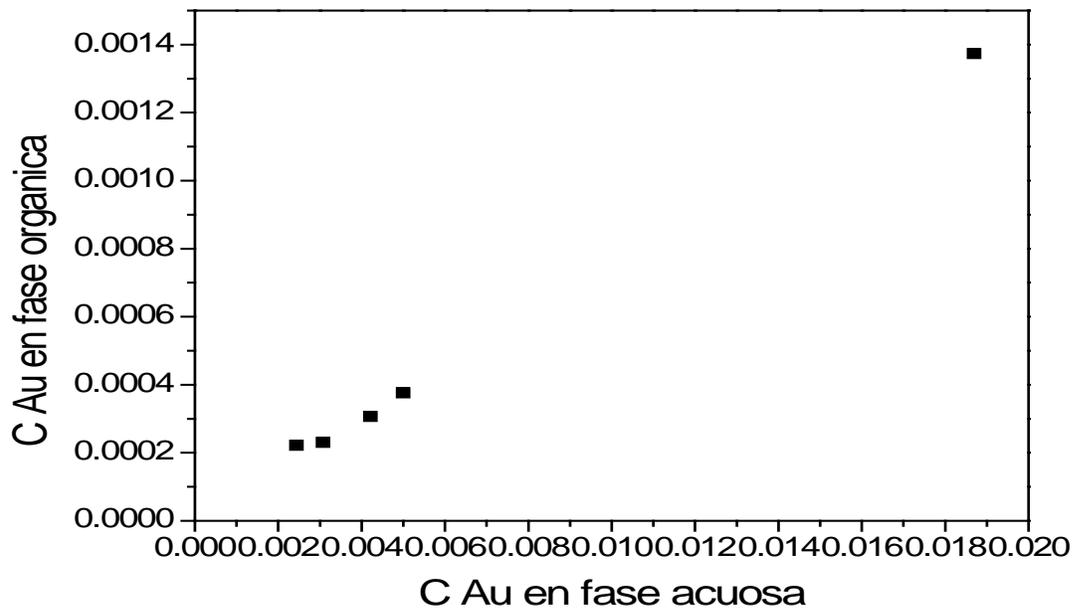


Figura 4.27 Isoterma de extracción para el C4A en la recuperación de Au³⁺.

4.4 Despojo de Ag de la fase orgánica mediante electrodeposición

Los resultados anteriores muestran una alta eficiencia de recuperación de los calix[n]arenos para ambos metales por lo tanto se determinó el proceso para realizar el despojo del metal en la fase orgánica. La fase orgánica cargada de Ag^+ fue sometida al proceso de electrodeposición para obtener el metal en su estado elemental. Se diseñó la celda electrolítica tal como se describe en el apartado 3.3 empleando como cátodo una barra de Pt de área = 0.967cm^2 mientras que un alambre del mismo material fungió como ánodo. El cátodo fue pesado antes y después del experimento por lo que se determinó la cantidad de plata recuperada por diferencia de peso, dando como resultado un porcentaje de recuperación máximo del 10%. Sin embargo al agregar formamida a la fase orgánica el porcentaje de recuperación fue del 40% esto se debe a que la formamida permite el paso de electrones en la fase orgánica. Sin embargo ambos resultados muestran bajos porcentajes de despojo. Por lo tanto se requiere de un estudio más detallado del proceso electrolítico. Debido a los resultados encontrados en esta parte experimental no se determinó la extracción de oro por este método. La extracción de Au y Ag a partir de la fase orgánica se determinará en un trabajo posterior.

4.4.1 Difracción de rayos x (DRX)

Una vez realizado el despojo mediante electrodeposición se realizaron análisis de DRX para verificar el depósito de Ag en el electrodo. En la Figura 4.28 se presenta el patrón de difracción correspondiente al cátodo de Pt. El espectro muestra dos difracciones alrededor de $2\theta = 40$ y 46° que corresponden al plano (111) y (200) de la fase cúbica de Pt, así como 2 difracciones más de menor intensidad localizadas en $2\theta = 38$ y 44° que corresponden al plano (111) y (200) de la fase cúbica de Ag. Estos resultados confirman que se realizó el depósito de plata en el cátodo después de la electrodeposición.

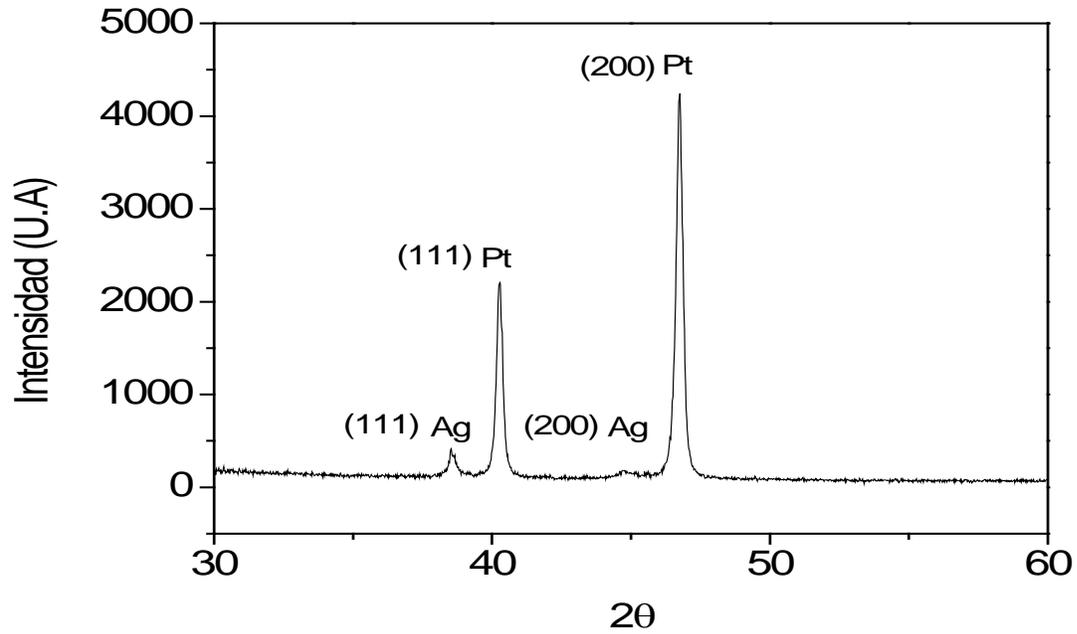


Figura 4.28 Patrón de difracción de un electrodo de platino después de la recuperación de plata

4.4.1 Caracterización por Microscopía electrónica de barrido (MEB)

La Figura 4.29 muestra las imágenes obtenidas por MEB a 1000 y 5000 aumentos del depósito de Ag en el electrodo de Pt. La muestra se obtuvo a partir de un desprendimiento del depósito en el electrodo de Pt por medio de un arrastre con espátula.

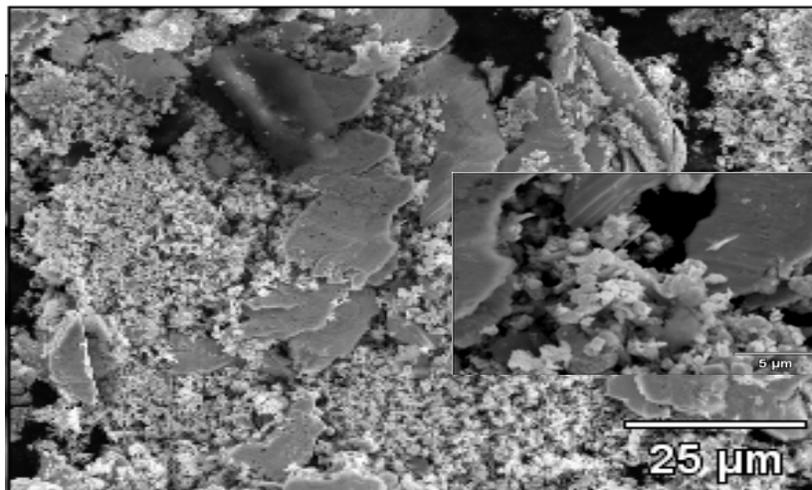


Figura 4.29 Imágenes a 1000 y 5000 aumentos de un depósito de Ag en un electrodo de Pt

En general se observan aglomerados de Ag con una morfología irregular esto se debe al arrastre del material ya que la plata en su estado sólido es altamente maleable. A causa del desprendimiento del depósito se pueden observar residuos del electrodo de Pt mostrándose en forma de plaquetas con una morfología regular.

Por otro lado, en las imágenes por mapeo que presenta la Figura 4.30 se pueden observar claramente las zonas predominantes en las que se encuentran distribuidos Ag y Pt.

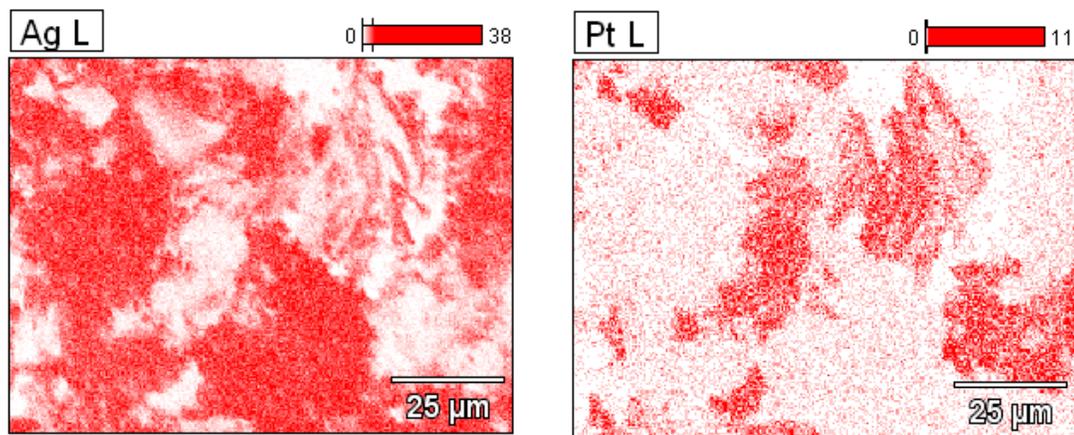


Fig 4.30 Imágenes por mapeo a 1000 aumentos que muestran la zona predominante de la Ag y Pt respectivamente.

Conclusiones

- Los compuestos C4A y C4AA son capaces de extraer la plata a partir de soluciones en baja concentración. Sin embargo el C4A no es capaz de extraer oro.
- El tiempo y el pH no afectan significativamente el porcentaje de extracción, pero si depende de la concentración.
- El compuesto C4AA es ligeramente más eficiente que C4A, obteniéndose 95 y 90 por ciento de extracción de Ag respectivamente. El p-tertbutil-calix[6]areno mostro la menor eficiencia y los porcentajes más bajos de extracción
- El compuesto amídico es un buen extractante para el Au^{+3} en comparación con el compuesto simple C4A ya que los porcentajes máximos de recuperación son del 95% y 5% respectivamente.
- El despojo por electrodeposición mostro bajos porcentajes de recuperación alrededor del 10%. Sin embargo, al mezclar la fase orgánica con Formamida el porcentaje de extracción incrementa significativamente a 40%.
- El compuesto C4AA es ligeramente más eficiente que C4A en la recuperación de Ag, sin embargo, el C4A es más económico que el C4AA, de modo que el C4A, favorece la relación costo-beneficio.

Bibliografía

- [1]. D. Gutsche. "Calixarenos: una clase versatil de los compuestos macrociclicos", editorial Kluwer academic publishers, Paises Bajos, 1991.
- [2]. V. Stankovic, L. Outarra, F. Zonnevillle, Ch. Comninellis, "Extracción por solventes de plata a partir de soluciones de ácido nítrico empleando calix[4]areno derivados de amida", Separation Purification Technology, Vol. 61 (2008), págs. 366 -374
- [3]. I. Dumazet. Bonnamour, H. Halouani, F. Oueslati, R. Lamartine, "calix[n]arenos para la extracción de iones metálicos", Comptes rendus Chimie, Vol. 8 (2005), págs. 881-891.
- [4]. J. Marsden, I. House; "Química de la extracción del oro", editorial Ellis Horwood, West Sussex (Inglaterra), 1992.
- [5]. F. J. Juárez Islas, "Recuperación de plata por los procesos conjuntos, flotación, cianuración, carbón en pulpa", Tesis de doctorado, ESIQIE, IPN, 1987.
- [6]. V. Kudryk, D.A. Corrigan y W.W. Liang; "Metales preciosos: minería, extracción y procesamiento", editorial The Metallurgical Society of AIME, Nueva York, 1984.
- [7].G.M. Ritcey, A.W. Ashbrook, extracción por solventes: Principios y aplicaciones de Procesos Metalúrgicos parte 1 editorial Elsevier, Amsterdam-Oxford-New York-Tokio 1984.
- [8]. G.M. Ritcey, A.W. Ashbrook, extracción por solventes: Principios y aplicaciones de Procesos Metalúrgicos parte 2 editorial Elsevier, Amsterdam-Oxford-New Yprk-Tokio 1984.
- [9]. M. Esteban, M. Domic, Hidrometalurgia: fundamentos, procesos y aplicaciones, editorial NULL, Santiago de Chile Agosto 2001.
- [10]. V. Innocenzi, F. Veglio, " Separación de Manganeso, Zinc y Níquel a partir de soluciones lixiviadas de baterías usadas por medio de extracción por solventes" Hidrometallurgy Vol. 129-130 (2012) pags. 50-58.

- [11]. T. Maeda, K. Kimura, T. Shono, "extracción por solventes de Plata y Picratos de Talio con poli- y bis- (éteres corona)" *Analytische Chemie* Vol. 298 (1979) pags. 363-366.
- [12]. Y. Yang, X. Cao, W. Purkiss, "ligados di-ionizables calix[4]areno-1,3-corona-4 en conformaciones 1,3-alternado, cono y cono parcial: síntesis y extracción de iones metálicos" *Tetrahedron* Vol. 68 (2012) 2233-2244.
- [13]. C. Tu, J. Gega, A. Bartch, K. Surowiec, R. Bartsch, "eteres di-ionizables p-ter-butylcalix[4]areno-1,2-corona-5 y corona-6 en conformaciones de cono: síntesis y extracción de iones metálicos divalentes", *Tetrahedron* Vol. 64 (2008) pags. 1187-1196.
- [14]. C. Tu, K. Surowiec, R. Bartsch, "ligados di-ionizables p-ter-butylcalix[4]areno-1,2-corona-4 : síntesis y extracción selectiva de metales iónicos divalentes"
- [15]. J. M. Lee "extracción de iones metálicos nobles a partir de soluciones acuosas empleando líquidos iónicos", *Fluid Phase Equilibria*, Vol 319(2012) pags. 30-36.
- [16]. R. Mlika, H. Ben Ouada, N. Jaffrezic Renault, I. Dumazet, R. Lamartine, M. Gamoundi, G. Guillaud, "Study of ion-selective evaporated calixarene film used as a sensitive layer on ISFET sensors", Vol. 47 (1998), págs. 43-47.
- [17]. R. Mlika, H. Ben Ouada, M.A. Hamza, M. Gamoundi, G. Guillaud, N. Jaffrezic-Renault "Elaboration of thin films based on p-tertbutyl-calix[8]arene. Application to the chemical sensors type EIS and ISEFT", Vol. 90 (1997), págs. 173-179.
- [18]. C. Chartroux, T. Krueger, K. Gloe, "extracción por solventes de plata empleando ligados esféricos incorporando subunidades aromáticas" *Czechoslovak journal of Physics*, Vol. 49 (1999) pags. 709-714.
- [19]. X. Yang, X. Li, et. "extracción por solventes de oro(I) de soluciones alcalinas de cianuro empleando el sistema cetilpiridina bromida/tributylfosfato" *Minerals engineering*, Vol. 22 (2009) pags. 1068-1072.
- [20]. S. Elcin, H. Deligoz, "azocalix[4]arenes di-sustituidos que contienen grupos cromogenicos" *Tetrahedron* Vol. 69 (2013) pags 6832-6838.

- [21]. V. Stankovic, I. Duo F. Zonnevillle, Ch. Comninellis, “ Electrodeposito de plata a partir del complejo plata(I)-calixareno empleando electrolisis en dos fases.
- [22]. K. Ohto, E. Murakami, T. Shinohara, K. Shiratsuchi, K. Inoue y M. Iwasaki, “Extracción selectiva de plata (I) y paladio (II) con derivados cetónicos de calix[n]areno a alta concentración de ácido nítrico”, *Analytica Chimica Acta*, Vol. 341 (1997), pags. 275-283.
- [23]. K. Ohto, E. Murakami, et. “Comportamiento de la extracción específica de iones de Plata(I), Oro(III) empleando derivados amidicos de calix[4]areno a partir de solución de ácido clorhídrico”, *Talanta*, Vol. 44 (1994) pags 1123-1130.
- [24]. J. B. Regnouf-de-Vains, J.O. Dalbavie, Roger Lamartine, B. Fenet, “Extracción por solventes cuantitativa en una solución acuosa neutral de plata y plomo empleando un el nuevo calix[4]areno-base podando”, vol. 42(2005) pag 2681-2684.