



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

**ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E
INDUSTRIAS EXTRACTIVAS**

**“Extracción de Ag^+ de soluciones sintéticas e
industriales empleando 4-terbutil-calix[4]areno”**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO EN METALURGIA Y MATERIALES**

PRESENTA:

Lourdes Berenice Gutiérrez Iglesias

DIRECTORA DE TESIS:

Dra. María de los Ángeles Hernández Pérez

Ciudad de México

SEP

SECRETARÍA DE
EDUCACIÓN PÚBLICA



Instituto Politécnico Nacional



Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas
DEPARTAMENTO DE EVALUACIÓN Y SEGUIMIENTO ACADÉMICO

"70 Aniversario de la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas"
"40 Aniversario del CECyT 15 Diódro Anlínz Echegaray"
"30 Aniversario del Centro de Innovación y Desarrollo Tecnológico en Cómputo"
"25 Aniversario de la Escuela Superior de Cómputo"

T-017-18

Ciudad de México, a 22 de marzo de 2018.

A la C. Pasante:
LOURDES BERENICE GUTIERREZ IGLESIAS

Boleta:
2010321278

Carrera:
IMM

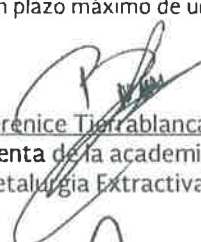
Generación:
2010-2014

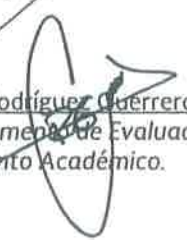
Mediante el presente se hace de su conocimiento que la Subdirección Académica a través de este Departamento autoriza que la C. **Ing. María de los Ángeles Hernández Pérez** sea asesora en el tema que propone usted desarrollar como prueba escrita en la opción **Proyecto de Investigación (SIP-20170210)**, con el título y contenido siguiente:

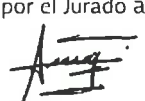
"Extracción de Ag⁺ de soluciones sintéticas e industriales empleando 4-terbutil-calix[4]areno"

Resumen.
Introducción.
I.- Generalidades.
II.- Calixarenos.
III.- Desarrollo experimental
IV.- Análisis de resultados.
Conclusiones.
Referencias.

Se concede un plazo máximo de un año, a partir de esta fecha, para presentarlo a revisión por el Jurado asignado.


M. en E. Berenice Tierrablanca Gudino
Presidenta de la academia de
Metalurgia Extractiva


Ing. César Rodríguez Guerrero
Jefe del Departamento de Evaluación y
Seguimiento Académico.


Ing. María de los Ángeles Hernández Pérez
Directora
Ced. Prof. 2727849


Ing. Víctor Manuel Feregrino Hernández
Subdirector Académico

SEP

SECRETARÍA DE
EDUCACIÓN PÚBLICA



Instituto Politécnico Nacional



Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas
Departamento de Evaluación y Seguimiento Académico

70 Aniversario de la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas
40 Aniversario del CECyT 15 Diódoro Antúnez Echegaray
30 Aniversario del Centro de Innovación y Desarrollo Tecnológico en Computo
25 Aniversario de la Escuela Superior de Computo

T-017-18

Ciudad de México, a 24 de abril de 2018.

A la C. Pasante:

**LOURDES BERENICE GUTIERREZ IGLESIAS
PRESENTE**

Boleta:
2010321278

Carrera:
IMM

Generación:
2010-2014

Los suscritos tenemos el agrado de informar a usted, que habiendo procedido a revisar el borrador de la modalidad de titulación correspondiente denominado:

"Extracción de Ag* de soluciones sintéticas e industriales empleando 4-terbutil-calix[4]areno"

encontramos que el citado Trabajo escrito de **Proyecto de Investigación (SIP-20170210)**, reúne los requisitos para autorizar el Examen Profesional y **PROCEDER A SU IMPRESIÓN** según el caso, debiendo tomar en consideración las indicaciones y correcciones que al respecto se le hicieron.

Atentamente
JURADO

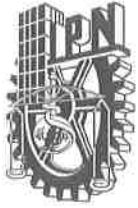
M. en C. Elia Guadalupe Palacios Beas
Presidenta

Ing. Elías Rangel Salinas
Secretario

Ing. María de los Ángeles Hernández
Pérez
1er. Vocal

Ing. Ángel de Jesús Morales Ramírez
2° Vocal

Ing. Ezequiel Cruz Sánchez
3er. Vocal



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E
INDUSTRIAS EXTRACTIVAS



CARTA CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad México del día **24** del mes de **abril** del año **2018**, el/la que suscribe: **Lourdes Berenice Gutiérrez Iglesias** estudiante del Programa de: **Ingeniería en Metalurgia y Materiales** con número de Boleta: **2010321278**, manifiesta que es autor/a intelectual del presente trabajo escrito, por la opción: **Proyecto de Investigación (SIP-20170210)** bajo la dirección del profesor/a **Ing. María de los Ángeles Hernández Pérez** ceden los derechos del trabajo intitulado **Extracción de Ag⁺ de soluciones sintéticas e industriales empleando 4-terbutil-calix[4]areno**, 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/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección de correo electrónico **lourdesimym@outlook.com**. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Atentamente


Lourdes B. Gutiérrez Iglesias

Nombre y Firma del/la estudiante


María de los Ángeles Hernández Pérez

Nombre y Firma del profesor/a

ÍNDICE

RESUMEN.....	
INTRODUCCIÓN.....	
CAPÍTULO I. GENERALIDADES.....	10
1.1 La problemática ambiental de la minería.....	10
1.2 Procesos industriales para la separación y recuperación de Ag⁺.....	11
1.2.1 Merrill Crowe.....	14
1.2.2 Intercambio Iónico Activado.....	15
1.2.3 Absorción por Carbón	16
1.3 Extracción por Solventes (SX).....	18
1.3.1 Componentes del Sistema SX.....	18
1.3.2 Cinética de Extracción.....	20
1.3.3 Tipos de agentes de Extracción.....	20
1.3.4 Etapas de Extracción por Solventes.....	23
1.3.5 Parámetros del Proceso SX.....	24
1.3.5.1 Coeficiente de Distribución.....	24
1.3.5.2 Porcentaje de Extracción (E%).....	25
1.3.5.3 Efecto de la concentración del extractante.....	26
1.3.5.4 Efecto de la composición de la fase acuosa.....	26
1.3.5.5 Efecto del pH.....	27
1.3.5.6 Capacidad de Carga.....	27
1.3.5.7 Isotermas de Distribución.....	28
1.3.5.8 Línea de Operación.....	31
1.3.5.9 Diagrama MacCabe Thiele.....	32
1.3.5.10 Extraccion por Solventes de Ag ⁺	34
CAPÍTULO II. CALIXARENOS.....	35
2.1 Introducción.....	35
2.2 Estructura.....	36
2.3 Clasificación.....	38
2.4 Caracterización.....	39
2.5 Propiedades Físicas.....	39
2.5.1 Solubilidad.....	39
2.5.2 Punto de Fusión.....	40
2.6Aplicaciones.....	40

CAPITULO III. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	46
3.1 Caracterización y Preparación de la Muestra Problema.....	47
3.2 Preparación de las Soluciones Orgánicas y Acuosas sintéticas.....	47
3.2.1 Preparación de las soluciones de la Fase Acuosa.....	47
3.2.2 Preparación de las soluciones de la Fase Orgánica.....	48
3.3 Extracción por Solventes	48
3.3 Análisis de datos y determinación del grado de extracción (E%).....	49
CAPITULO IV. ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	50
4.1 Caracterización de la Muestra Problema.....	50
4.2 Extracción por solventes de soluciones sintéticas de Ag⁺.....	52
4.2.1 Evaluación del efecto del tiempo de agitación en el grado de extracción.....	52
4.2.2 Evaluación del efecto del pH en el grado de extracción.....	53
4.2.3 Efecto de la concentración del extractante en el grado de extracción.....	55
4.2.4 Efecto de la concentración de Ag ⁺ en el grado de extracción.....	58
4.2.5 Isotermas de extracción.....	59
4.2.6 Influencia de la relación de fases en el grado de extracción.....	61
4.3 Extracción por solventes de la muestra problema.....	62
CONCLUSIONES.....	65
REFERENCIAS.....	66
ANEXO I. CÁLCULO DE LA EFICIENCIA DE EXTRACCIÓN.....	69
ANEXO II. DIAGRAMAS DE POURBAIX.....	70

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1	Valores aproximados de partícula en la trituración	11
Tabla 1.2	Efecto de la concentración de la fase acuosa del metal en el coeficiente de extracción del Uranio con TBP	28
Tabla 2.1	Distintos tipos de calixarenos y sus puntos de fusión	40
Tabla 2.2	Punto de fusión de calixarenos con diferente grupo funcional	40
Tabla 3.1	Parámetros experimentales empleados para la evaluación del grado de extracción de Ag^+ a partir de soluciones sintéticas de AgNO_3 .	49
Tabla 4.1	Resultados de los pH para las muestras industriales.	50
Tabla 4.2	Concentración de elementos presentes en las muestras industriales.	51
Tabla 4.3	Condiciones experimentales para evaluar la influencia del tiempo en el grado de extracción.	52
Tabla 4.4	Condiciones experimentales para evaluar la influencia del pH en el grado de extracción.	54
Tabla 4.5	Condiciones experimentales para evaluar la influencia del pH de 4 a 6 en el grado de extracción.	56
Tabla 4.6	Condiciones experimentales para evaluar el efecto de la concentración de Ag^+ en el grado de extracción.	58
Tabla 4.7	Condiciones experimentales para el diseño de la Isotherma de Extracción.	59
Tabla 4.8	Condiciones experimentales para evaluar el efecto de la relación de fases en el grado de concentración.	61
Tabla 4.9	Condiciones Experimentales empleadas en la extracción de Ag^+ de las muestras problema.	62
Tabla 4.10	Resultados de la Extracción de la Muestra Problema.	64

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1	Comportamiento del precio de la plata en la última década.	10
Figura 1.2	Etapas del proceso general para el tratamiento de minerales argentíferos.	12
Figura 1.3	Diferentes tipos de purificación de soluciones que contienen especies metálicas.	13
Figura 1.4	Reacción de desplazamiento de un intercambiador catiónico.	16
Figura 1.5	Proceso de elución del Carbón Activado.	17
Figura 1.6	Clasificación de los extractantes o mecanismos por los que se lleva el proceso SX.	20
Figura 1.7	Proceso general de la extracción por solventes.	24
Figura 1.8	Efecto de la relación O/A en la extracción del metal y su dependencia de D.	25
Figura 1.9	Variación del coeficiente de extracción del Uranio contra la concentración del extractante TBP.	26
Figura 1.10	Efecto general del pH en la extracción del metal con extractantes quelantes.	27
Figura 1.11	Isoterma genérica del proceso SX.	30
Figura 1.12	Tipos de curvas para la isoterma de la concentración del ion metálico en la fase orgánica contra la concentración del ion en la fase acuosa.	31
Figura 1.13	Línea de operación	32
Figura 1.14	Diagrama MacCabe Thiele y etapas del proceso de SX.	33
Figura 2.1	Estructura de C4	37
Figura 2.2	Representación del C4 y sus las diferentes configuraciones	37
Figura 2.3	Principales líneas de investigación de los calix[n]arenos	41
Figura 3.1	Etapas del Desarrollo Experimental	46
Figura 4.1	Efecto del tiempo de contacto en el grado de extracción (%E).	53
Figura 4.2	Diagrama de Pourbaix a 25 °C del sistema Ag/H ₂ O.	54
Figura 4.3	Efecto del pH en el grado de extracción.	55
Figura 4.4	Efecto de la concentración relativa del extractante en el grado de extracción.	56
Figura 4.5	Determinación de la estequiometría del proceso por medio de la concentración de C4.	57
Figura 4.6	Representación esquemática de la formación del quelato.	58
Figura 4.7	Efecto de la concentración de Ag ⁺ en el grado de extracción.	59
Figura 4.8	Isoterma de extracción y etapas teóricas de McCabe-Thiele para el proceso de extracción de Ag ⁺ con C4	60
Figura 4.9	Efecto de la Relación de fases Orgánico/Acuoso en el grado de extracción.	61

RESUMEN

Este trabajo se encaminó al estudio de la extracción por solventes de Ag^+ de soluciones sintéticas e industriales empleando 4-terbutil-calix[4]areno. Las muestras industriales provienen de una presa de Jales; la primera es una pulpa, y la otra es un polvo temperizado. Las muestras se obtuvieron de una planta donde se procesan minerales polimetálicos, entre ellos la galena, la calcopirita, la argentita y la aurita.

Inicialmente se realizaron pruebas de extracción por solventes con soluciones sintéticas de Ag^+ a partir de AgNO_3 . Esto con el fin de determinar el comportamiento del extractante sin que otros factores o componentes presentes en las muestras industriales afectaran el desempeño del mismo. Dadas las bajas concentraciones de Ag^+ en las muestras industriales, las concentraciones de las soluciones sintéticas también fueron bajas, estas se variaron entre 4.4×10^{-4} y 4.4×10^{-6} M.

Se estudió el grado de influencia de los parámetros experimentales que afectan la extracción variando: El tiempo de agitación (5-20 minutos), el pH de la fase acuosa (de 1 a 7), la relación de las fases O/A (Orgánico/Acuoso, de 0.1 a 9) y las concentraciones del extractante (de 4.4×10^{-4} a 4.4×10^{-6} M). Se utilizó un reactor enchaquetado a temperatura constante (30°C), y se mezclaron 5 mL de cada fase, orgánica (tolueno/4-terbutil-calix[4]areno) y acuosa (AgNO_3), a una velocidad de agitación de 1200 RPM. Las fases se separaron después de una hora, y se determinó la concentración de Ag^+ en el acuoso.

De los resultados obtenidos con las soluciones sintéticas se determinó que el mayor grado de extracción (cercano al 80%), se obtuvo con un tiempo de 5 minutos de contacto entre fases, pH de 5, relación molar O/A de 1 y concentración de orgánico de 4.4×10^{-5} M.

La concentración de Ag^+ en los sólidos de las muestras industriales se determinó posteriormente a la lixiviación de las mismas con agua regia. En cuanto al filtrado de la pulpa, la concentración de Ag^+ se midió directamente. La extracción de estas muestras se realizó durante 5 minutos, sin modificar el pH resultante de la digestión de las muestras. La concentración del orgánico se varió de 4.4×10^{-6} M (2.85ppm) y 4.4×10^{-5} M (28.5ppm) y se seleccionó de acuerdo a la concentración de las muestras industriales.

La extracción Ag^+ del filtrado de la pulpa fue mayor al 90%, aunque también se extrajo As en alta proporción (>85%) además de Cu, Cd y Zn. Sin embargo, la extracción de Ag^+ de los lixiviados fue nula, posiblemente como efecto del pH ácido (0.31-0.39) y de la presencia de otras especies químicas.

INTRODUCCIÓN

Históricamente la industria minera ha jugado un papel estratégico e importante en la economía mundial. Por ejemplo, la construcción de puentes, edificios y maquinaria requiere de grandes cantidades de hierro y acero, mientras que el desarrollo tecnológico depende en gran medida de las propiedades y disponibilidad de metales preciosos, entre otros.

El aumento exponencial en la demanda de metales y el agotamiento de los recursos naturales han obligado a implementar diversas medidas para el mejor aprovechamiento de estos recursos. Para ello se requieren procesos más eficientes y ecológicos, así como el reciclado y el reprocesamiento de desechos industriales.

La plata es y ha sido uno de los metales de mayor relevancia en la economía nacional debido a su abundancia y valor comercial. Actualmente, la ley de las menas explotables es cada vez menor, y la cantidad de desechos industriales que contienen plata en bajas concentraciones es enorme. Dentro de estos desechos se pueden mencionar colas y jales provenientes de procesos hidrometalúrgicos y lodos anódicos de procesos de electrodeposición.

Recientemente se ha empleado una clase de compuestos orgánicos llamados calix[n]arenos en la extracción por solventes de metales preciosos, de transición y alcalinos. Estos compuestos tienen la capacidad de formar complejos con diferentes especies químicas como iones, moléculas y gases. Debido a sus características estereoquímicas y grupos funcionales pueden ser selectivos hacia una especie química en particular. En el caso de la extracción por solventes de Ag^+ empleando estos compuestos se han reportado eficiencias de extracción mayores al 90% y selectividad a este ion cuando existen grupos funcionales amida y tio acetamida en la molécula.

En la bibliografía encontrada sobre el tema, no existen investigaciones de extracción por solventes de Ag^+ empleando la molécula más simple de ésta familia de compuestos, el 4-terbutil-calix[4]areno. La hipótesis de éste trabajo es que es posible recuperar Ag^+ por el método de extracción empleando 4-terbutil-calix[4]areno como agente extractante.

El objetivo general de este trabajo fue, determinar la eficiencia del extractante 4-terbutil-calix[4]areno en la recuperación de plata a partir de soluciones con bajas concentraciones.

Para cumplir este objetivo se establecieron los siguientes objetivos específicos:

1. Caracterizar las muestras problema de origen industrial para determinar los iones metálicos presentes y su concentración.
2. Preparar soluciones sintéticas de AgNO_3 con concentración similar a las muestras industriales.

3. Realizar la extracción por solventes de las soluciones sintéticas variando el tiempo de agitación, el pH, la concentración de orgánico y acuoso, y la relación de fases.
4. Realizar la extracción por solventes de las muestras industriales empleando los parámetros óptimos obtenidos para las soluciones sintéticas.
5. Determinar la factibilidad del uso de 4-terbutil-calix[4]areno, en base a la eficiencia de extracción obtenida.

CAPÍTULO I. GENERALIDADES

La minería se encuentra como una de las primeras actividades económicas en la cadena productiva de un país. Es estratégica, ya que de ella depende la industria de la fabricación de maquinaria, la química, la electrónica, la siderúrgica, etc, y afecta de forma indirecta a otros sectores¹. En éste sentido la minería desde tiempos de la Colonia ha ocupado un lugar preponderante en el desarrollo del país².

Actualmente México ocupa el octavo lugar en la producción de oro y el primer lugar en la de plata³. Estos metales no sólo son considerados como excepcionales por su valor comercial, sino también por sus propiedades físicas y químicas, por ejemplo, su conductividad eléctrica, por lo que son idóneos para ciertos usos y aplicaciones tecnológicas. La plata es usada en aparatos electrónicos, convertidores catalíticos de automóviles y herramientas fotográficas, entre otros.

La demanda de plata ha crecido considerablemente en los últimos años, y su valor comercial se ha incrementado en un 690% a partir del año 2000, llegando a su máximo histórico en el 2011 con un precio de 580 pesos la onza como se muestra en la Figura 1.1⁴.



Figura 1.1 Comportamiento del precio de la plata en la última década.³

1.1. La problemática ambiental de la minería

La industria minera genera miles de toneladas de desechos industriales en la obtención de los metales contaminando suelo, aire y agua. De esta forma, la explotación de las minas, separación de minerales, y el desecho de los residuos sobrantes crean enormes problemas económicos y ambientales, para mitigarlos, se debe trabajar en la minimización y reaprovechamiento de remanentes así como en el tratamiento de la disposición final de los residuos.

El tratamiento y la disposición de desechos suele ser muy costoso tanto ecológica como económicamente. Además, la construcción de Presas de Jales tiene un precio bastante elevado, ya que conlleva la planeación y construcción según lineamientos ecológicos para la disposición de desechos, y el monitoreo de las concentraciones límite de metales contaminantes que pueden ser descargados a dicha Presa.

Por otro lado, la minimización y reaprovechamiento de remanentes han sido actividades comunes en la minería, ya que al reducir la relación mineral/ganga aumenta la eficiencia, y baja los costos en la producción total del proceso, por lo que hoy en día se requieren métodos más eficientes, eficaces y baratos.

1.2 Procesos industriales para la separación y recuperación de Ag⁺

En general, la Ag y otros metales preciosos provienen de menas de minerales polimetálicos como galena, argentita, pirita, calcocita y aurita, entre otros. Después de extraer la mena, ya sea del tajo abierto o de mina subterránea, el mineral pasa por varias etapas de preparación: trituración, molienda y concentración. Mediante éstas el mineral es reducido a partículas de tamaño y forma definida para liberar y concentrar el mineral incrementando la superficie específica de la partícula.

Por ejemplo, la trituración, cuenta con diferentes etapas, en las que se lleva el mineral a diferentes tamaños. En la Tabla 1.1 se muestran los valores aproximados de tamaño a los que se lleva el producto. Es importante mencionar, que la tabla refleja únicamente intervalos, y que el tamaño requerido dependerá de las características del mineral y del proceso.

Tabla 1.1 Valores aproximados de partícula en la trituración

Etapas de Trituración	Tamaño promedio de partícula en pulgadas
Primaria	De trozos grandes (aprox. 2m) a 8" o 6"
Secundaria	Hasta 3" o 2"
• Terciaria	Hasta ½" o 3/8"

Posterior a la trituración, el producto pasa al molino de bolas o de barras, según sea el diámetro regular del producto al que se quiera llegar. Para la lixiviación el tamaño de partícula está en el rango de -200 mallas Tyler⁵.

En la **Figura 1.2**, se ilustra las diferentes etapas del procesamiento de minerales argentíferos hasta la obtención de plata por electro-depósito.

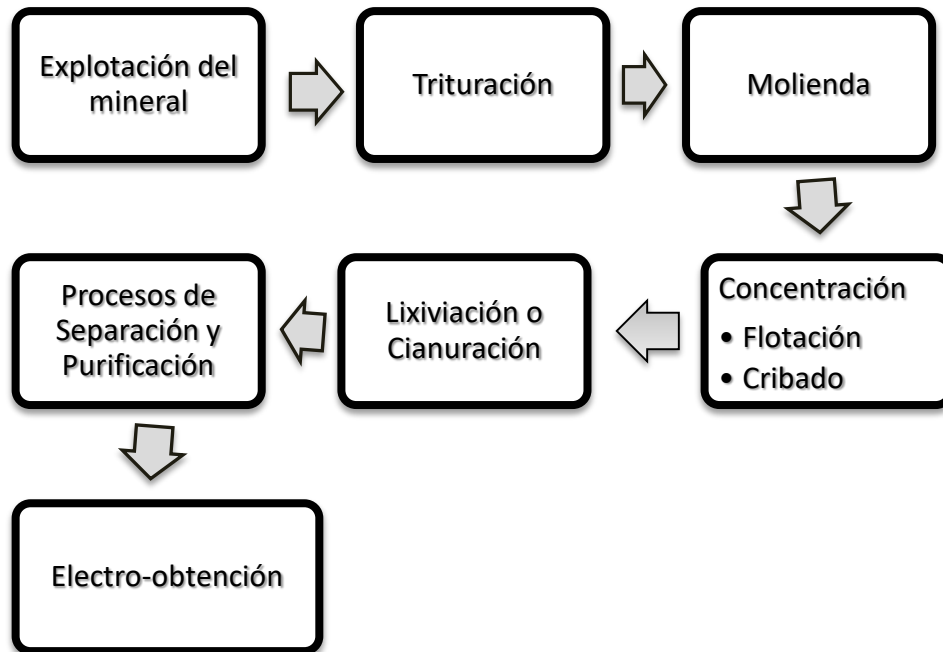
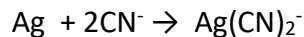


Figura 1.2. Etapas del proceso general para el tratamiento de minerales argentíferos.

En la lixiviación, se disuelve la plata con cianuro de sodio formando complejos cianurados. Las condiciones recomendadas para que la reacción sea óptima, es un pH de 11, suministro adecuado de oxígeno, y tamaño de partícula idóneo para la liberación del ion metálico, la reacción general de la disolución de la plata, es la siguiente:



La cianuración puede llevarse a cabo en dos formas:

1. La cianuración por pilas
2. La cianuración en tanques de agitación continua

En la cianuración por pilas se forman montones de mineral (pilas) que tienen una altura aproximada de 6 a 8 metros, con una orientación levemente inclinada que permite el escurrimiento, a estos se les riega una solución de cianuro de sodio, recolectándose en la parte inferior el licor de los iones metálicos de interés.

El otro tipo de cianuración consiste en la utilización de tanques de agitación donde la pulpa del mineral, rica en oro y plata se le agrega lechada de cal, ajustando el pH para que no se forme gas cianhídrico, y se obtenga una mayor eficiencia en la cinética de la reacción.

Posteriormente, la pulpa pasa a los tanques lavadores a contracorriente donde se agrega floculante, que tiene la función de mejorar la separación sólido-líquido. Después de determinado tiempo la solución rica en plata está lista para pasar a los tanques clarificadores donde se eliminan las impurezas. De éste modo se llega a la purificación del licor de lixiviación, solución rica en iones de oro y plata, que es una etapa intermedia entre la lixiviación y la recuperación final de los metales de interés. En éste paso se pueden tener varios tipos de licores, dependiendo de su procedencia, los tipos de reactivos, de los medios en cómo se obtuvo, y la forma de lixiviación.

Las soluciones con mayor facilidad de procesamiento, son aquellas que tienen los metales de interés, en éste caso la plata en concentraciones adecuadas y con un contenido bajo de impurezas no afectando la purificación posterior del metal. Las soluciones se pueden clasificar en⁶:

- Soluciones con un alto porcentaje de impurezas
- Soluciones que están cargadas con dos o más metales de interés
- Soluciones pobres con respecto al metal de interés
- Soluciones que están cargadas con dos metales químicamente similares

Estas soluciones son llevadas a diferentes tipos de procesos hidrometalúrgicos de separación y purificación, los más utilizados en el caso de la plata se muestran en la Figura 1.3.

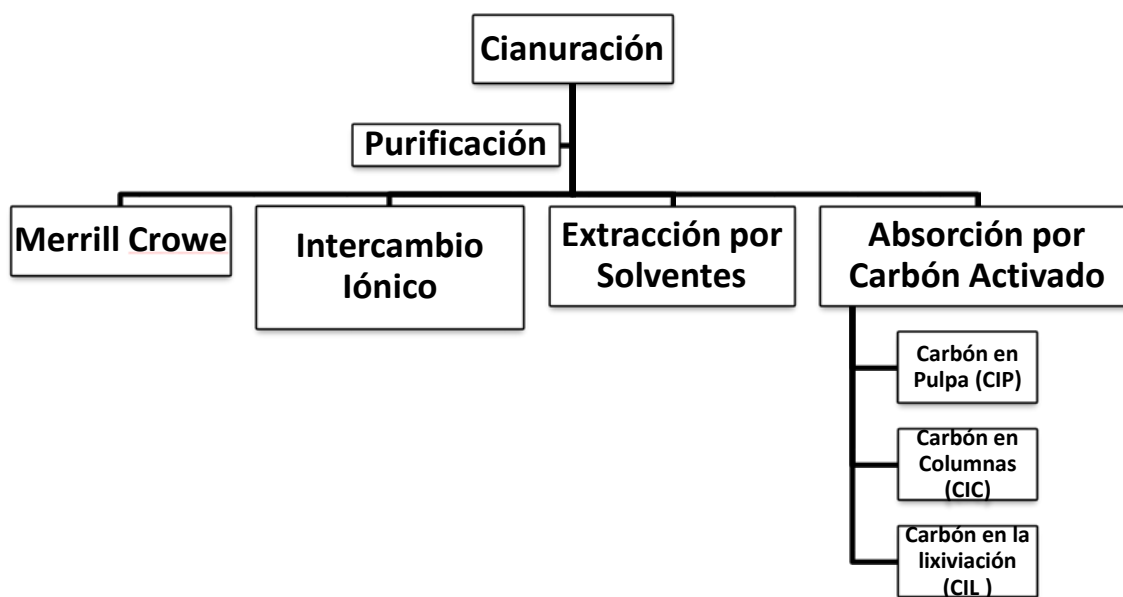


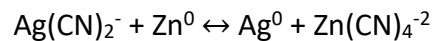
Figura 1.3 Diferentes tipos de purificación de soluciones que contienen especies metálicas.

1.2.1. Merrill Crowe

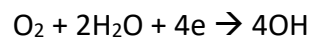
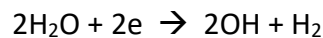
Un método clásico para recuperar metales preciosos de soluciones de lechada cianurada es la cementación con polvo de zinc, también llamado proceso Merrill Crowe⁷. Las etapas de este proceso incluyen la separación de sólido/líquido, clarificación, deaireación al vacío en columnas, adición de zinc y filtración del precipitado de plata a presión.

La reacción de cementación de zinc en soluciones cianuradas es una reacción electroquímica de desplazamiento. El oro y la plata se reducen, al igual que el agua y el oxígeno, mientras que el zinc metálico se disuelve y forma complejos cianurados $Zn(CN)_4^{-2}$. En la precipitación, el oro y la plata forman un revestimiento en la superficie de las partículas de zinc y el zinc se corroe y se disuelve en la solución.

Las reacciones que se manejan son impulsadas por las diferencias de potencial electroquímico entre el metal más noble y el zinc⁸. La reducción de la plata por el zinc es representada por la siguiente reacción:



El agua y el oxígeno disueltos también son reducidos por el zinc:



La eficiencia de la cementación del metal precioso depende de la efectividad de la disolución del zinc⁹. Sin embargo, si el oxígeno es suficiente y existe una adecuada cantidad de cianuro libre habrá un incremento en la disolución del zinc que será desaprovechado.

Por otro lado, si la concentración del cianuro libre es insuficiente o hay una excesiva adición de zinc, éste reaccionará para formar hidróxido de zinc que puede formar películas y tapar filtros. Una alternativa para aumentar la eficiencia de la reacción de cementación es la adición de nitrato de plomo, lo que aumenta la actividad del zinc.

La reacción de precipitación del zinc es afectada principalmente por los siguientes parámetros:

- pH
- Concentración de CN^-
- Concentración de sólidos suspendidos
- Disolución de oxígeno

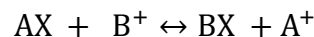
- Temperatura
- Concentración de los metales
- Adición de PbNO_3
- Formación de compuestos como sulfato de calcio o silicato de sodio.

1.2.2. Intercambio iónico

El intercambio iónico es una operación de separación que por definición está basado en una reacción química reversible, o transferencia de masa de tipo sólido-líquido. Un intercambiador puede desplazar una parte de sus iones que se encuentran unidos a grupos funcionales superficiales por fuerzas electrostáticas, éste puede ser de dos tipos⁶:

- Aniónico
- Catiónico

Los iones móviles reemplazables se llaman iones contrarios. Por lo tanto, cuando un intercambiador aniónico se pone en contacto con una solución acuosa con iones del tipo B^+ , se lleva a cabo el desplazamiento de los iones, y se establece un equilibrio de acuerdo con la siguiente reacción:



Por lo tanto, la eficacia del proceso depende del equilibrio sólido-líquido y de la velocidad de transferencia de materia. El grado de intercambio de la reacción depende del coeficiente de distribución.

Generalmente los intercambiadores catiónicos, liberan iones H^+ que como puede apreciarse son la parte móvil del sistema, mientras que los intercambiadores aniónicos más comunes liberan iones OH^- .

En la Figura 1.4, se puede apreciar que un intercambiador catiónico, está compuesto por una parte inmóvil negativa que corresponden a los iones sulfitos, y una parte móvil positiva que corresponde a los iones H^+ .

Cuando ocurre la reacción entre un intercambiador catiónico y el ion metálico que se quiere extraer se desprende un ion H^+ , lo anterior dependerá de la carga del catión, por ejemplo, para el calcio se desprenderán dos iones H^+ , mientras que para el sodio será un ion H^+ .

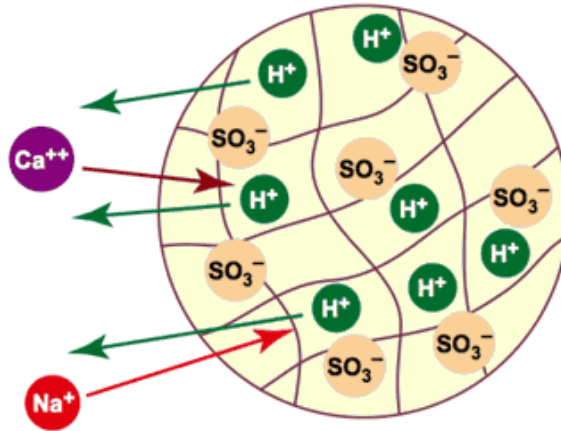


Figura 1.4 Reacción de desplazamiento de un intercambiador catiónico

Entre los ejemplos de intercambiadores iónicos, se encuentran las arcillas de bentonita, y resinas sintéticas, que han sido utilizadas comercialmente para desmineralización y ablandamiento del agua¹⁰.

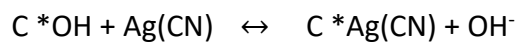
1.2.3. Absorción por Carbón Activado

Existe otra técnica llamada absorción por carbón activado, que se logra gracias a las características específicas de este material, como es, su elevada superficie interna, y el alto grado de porosidad.

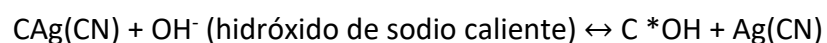
El mejor carbón activado se puede obtener de la carbonización de la cáscara de coco o pepa de durazno. El carbón de coco se caracteriza por su estructura esquelética porosa con una alta área superficial, alrededor de 1000 m² por gramo.

De este modo, el carbón activado atrae y retiene los aniones cuando entra en contacto físico con la solución acuosa que contiene los metales de interés, llevándose a cabo un intercambio iónico en estos sitios. En forma general, se puede dividir el proceso en dos etapas:

- **Absorción:**



- **Desorción:**



Este proceso se recomienda para soluciones donde es difícil y costosa la separación de partículas muy finas del líquido. Así, en el proceso a nivel industrial, después de la lixiviación, la solución rica se pone en contacto con el carbón activado dándose la primera etapa antes descrita.

La desorción de los metales del carbón se logra por medio de una solución de cianuro de sodio y cal, a una temperatura de 90°C, también pueden agregarse solvatantes orgánicos reduciendo el proceso de 48-72 horas, a 10 horas. Posteriormente, la carga de carbón se empaca en una columna de camas fijas donde se bombea la solución a refinación⁸. El proceso de activación del carbón, se logra ya sea por vía térmica, o deshidratación química, obteniéndose la estructura porosa deseada.

Hay tres variantes para la absorción por carbón activado de iones metálicos, la diferencia radica en la forma en cómo el carbón activado es suministrado:

- **CIP (Carbón en Pulpa):** se usa para soluciones donde no se separa el sólido ni el líquido.
- **CIC (Carbón en Columnas)** para soluciones claras salientes de la lixiviación por percolación en pilas.
- **CIL (Carbón en la lixiviación),** donde se absorbe el oro y la plata durante la lixiviación.

En la Figura 1.5 se puede observar el diagrama del proceso de absorción por Carbón Activado de un licor obtenido por lixiviación. La lixiviación se realiza con NaCN en tres tanques de agitación conectados en serie.

Posteriormente, el licor cargado pasa a los tanques donde se encuentra el Carbón en Pulpa (CIP), la absorción de Ag^+ se lleva a cabo en flujo a contracorriente. El proceso cuenta con tres tanques, el licor (líneas punteadas) fluye en el circuito de derecha a izquierda despojándose de los iones metálicos, mientras que el carbón (líneas continuas) descargado, proveniente del despojo, fluye de izquierda a derecha cargándose de Ag^+ .

El carbón cargado pasa a la etapa de elución o despojo y el licor rico en Ag^+ se envía a las celdas de electrodeposición.

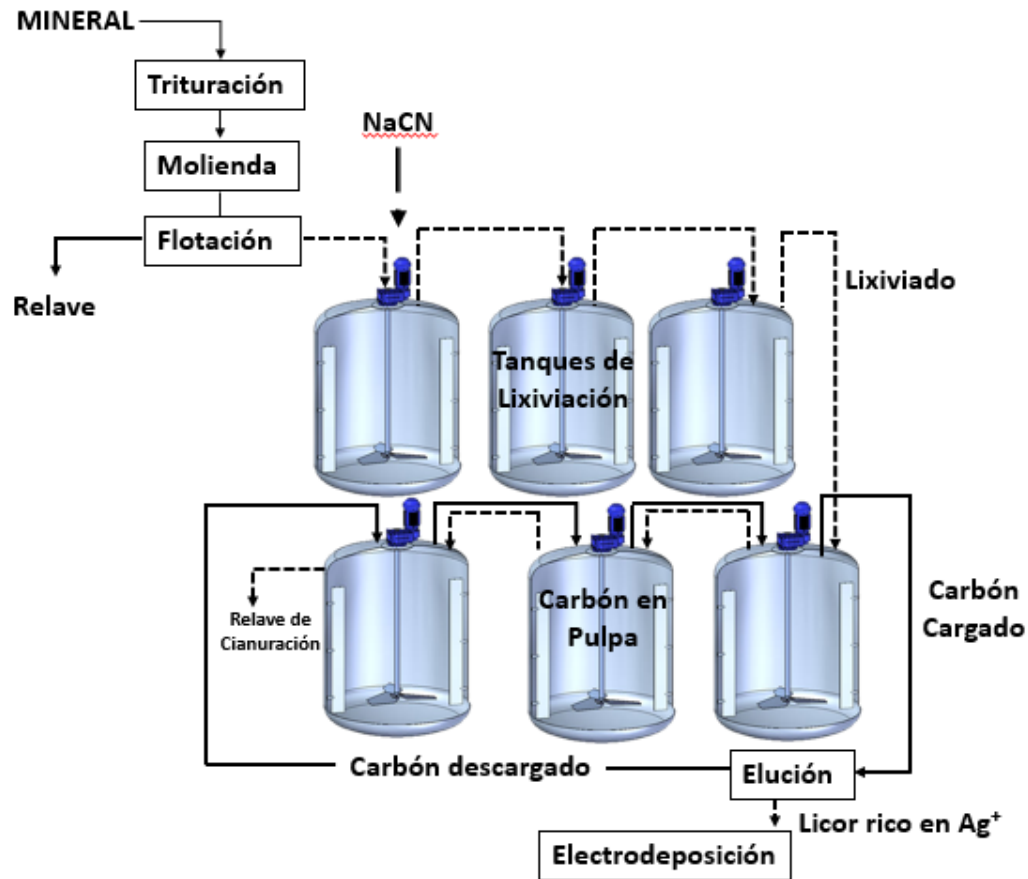


Figura 1.5 Proceso de Absorción por Carbón Activado

1.3 Extracción por Solventes (SX)

Este proceso surge en los años de 1940 por la necesidad de recuperar y separar componentes radioactivos, como es el uranio y el plutonio, provenientes de reactores desgastados. Fue hasta 1960, que gracias al descubrimiento de reactivos quelantes selectivos pudo ser un método industrialmente viable y capaz de competir con técnicas como la cementación.

Debido a los conocimientos adquiridos, con el paso del tiempo se ha extendido a toda la hidrometalurgia. En una primera etapa, en el tratamiento de tierras raras, (zirconio-hafnio, o nio-bio-tantalio, por ejemplo) ya que antes de la introducción de ésta técnica para obtener la pureza deseada se llevaba a cabo el refinado con muchos pasos de reciclado.

Hoy en día, la extracción por solventes (SX), también se ocupa en el tratamiento de metales menos valiosos pero importantes como es el caso del cobalto y cobre en Baja California Sur, éste último también en Sonora, en la Compañía Mexicana de Cananea.

La importancia de éste método reside en que es una alternativa económica, ya que se pueden obtener concentrados idóneos para su eficiente fundición u electroobtención, procedentes de desechos metálicos, o de corrientes industriales en concentraciones muy bajas, debido sobre todo a la necesidad y la demanda que existe hoy en día en la industria y a nivel comercial.

La extracción líquido-líquido o por solventes (SX) consiste en poner en contacto la fase acuosa que contiene la especie metálica de interés con una fase orgánica inmiscible, la que a su vez posee un extractante, que es el que transfiere la especie metálica de la fase acuosa a la fase orgánica. El transporte del ion metálico está dado por la siguiente ecuación general¹¹:



Donde M, es la especie o ion metálico, y E es el extractante, de éste modo se forma un complejo que es ME.

1.3.1 Componentes del Sistema SX

El sistema extracción líquido-líquido está formado por los siguientes componentes:

- **Extractante (agente de extracción):**

El extractante, es generalmente un orgánico que al entrar en contacto con el ion metálico forma un complejo, y hace posible la extracción.

- **Modificadores:**

La principal función de estos es mejorar la solubilidad del complejo metálico, además de evitar que se forme una tercera fase. Por lo general son alcoholes, como el isodecanol, entre otros.

- **Diluyente (Solvente):**

Es el medio para que el extractante pueda llevar a cabo su función, dándole a éste características idóneas como viscosidad, y densidad, y que de éste modo, se puedan mezclar las fases orgánica y acuosa de manera deseable. Por lo tanto, el diluyente tiene que ser compatible con el extractante, y aunque por sí sólo no extrae, se debe de tomar en cuenta la influencia en las etapas posteriores.

Los diluyentes en general son hidrocarburos, alifáticos o aromáticos y el más usado industrialmente es el queroseno inodoro. También los hay como el tolueno, o diclorometano entre otros.

- **Acuoso:**

Es una solución acuosa que contiene los iones metálicos de interés. Su naturaleza puede variar según sea el objetivo, puede ser sintética para fines de investigación, con uno o varios iones metálicos o puede provenir de algún proceso industrial, y ser tratada como solución problema. Generalmente son soluciones ácidas, y pueden contener o no, componentes que ayuden o entorpezcan la extracción por solventes¹².

1.3.2 Cinética de la Extracción

Este punto es de suma importancia ya que determina el rendimiento del proceso. La cinética de la extracción concluye cuando el proceso llega al equilibrio, que depende de las condiciones de reacción. Es controlada en su mayoría por el mecanismo de la transferencia de masa, y las velocidades de difusión. De manera amplia, se puede decir que las reacciones son de tipo iónico, y en general son bastante rápidas.

Como en todas las reacciones, la etapa más lenta de la cinética, ya sea la velocidad de reacción o la difusión, será la que gobernará al sistema, y determinará el tiempo para llegar al equilibrio. Ello es fundamental, a la hora de escoger el equipo que se podrá usar para llevarse a cabo el proceso SX. En el caso de que la cinética sea rápida, es conveniente utilizar centrifugadoras que permiten altos caudales, y un corto periodo de contacto entre las fases orgánica y acuosa, aumentando así, la eficiencia del sistema.

Es importante mencionar que se debe de suministrar energía necesaria al sistema para que se puedan formar los complejos extraíbles. Por tanto, es relevante puntualizar que abastecer al sistema de mayor energía de la requerida no es sinónimo de una mayor eficiencia, porque ello puede provocar la desorción entre el orgánico y las especies extraíbles, además de que se pueden formar esferas rígidas y pequeñas que no contengan la suficiente superficie para que se pueda formar el complejo extraíble.

Estos podrían ser de manera somera los temas más sobresalientes en la cinética de extracción. Sin embargo, debido a los numerosos factores que influyen en la materia es difícil hacer generalizaciones con respecto a este tópico, y depende de cada sistema en particular¹³.

1.3.3 Tipos de agentes de extracción

Por su importancia en el sistema SX, un buen agente de extracción debe de cumplir ciertos criterios como, que sea costeable económicamente, altamente soluble en el disolvente y por el contrario, insoluble en agua, además debe de contar con una buena estabilidad química y una alta capacidad de carga del metal. También es de destacarse, su capacidad

para no ser inflamable o volátil. Como es de esperarse, existen varios tipos de agentes de extracción para diferentes soluciones con metales diversos, según su naturaleza iónica. Esto se debe sobre todo a que los iones metálicos, por lo general se encuentran en forma de sal en las soluciones acuosas, lo que los hace muy solubles en agua, además de que el agua es una sustancia polar que tiene cierta atracción al ion metálico, dependiendo del número de coordinación.

Por ello, el extractante debe de romper los lazos entre el ion metálico y el agua, es decir, la solvatación, y tiene que ser neutralizada la carga iónica, para que pueda transferirse el metal de interés a la fase orgánica¹². La Figura 1.6 muestra de manera general la clasificación de los extractantes de acuerdo a su mecanismo de extracción:



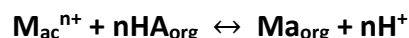
Figura 1. 6 Clasificación de los extractantes o mecanismos por los que se lleva el proceso SX

1. Extractantes Ácidos (Catiónicos)

Al llevarse a cabo la extracción, se forma un complejo neutro extraíble debido al intercambio de un protón por cada carga positiva del ion metálico, dependiendo de la estequiometría del proceso. Este intercambio catiónico se divide a su vez en:

- **Extractantes Quelantes**

La transferencia del metal se lleva a cabo con la ayuda de un agente quelante que liga al ion metálico, por su afinidad tanto en valencia como con el número de coordinación, formando un complejo eléctricamente neutro o quelato del metal, donando cationes. En el caso de solventes orgánicos como las diketonas, u oxinas que contienen una combinación de ácido y base, se forma un quelato con éstas dos funciones. Además, los cationes donados por el quelante generalmente son iones H^+ , esto provoca la acidificación del sistema de extracción. La extracción por el agente quelante puede representarse con la siguiente reacción:



En un inicio estos compuestos fueron extensamente desarrollados para la extracción de cobre, y después se usó para otros metales.

- **Extractantes Ácidos:**

El mecanismo que regula el sistema es más complicado que el anterior, ya que regularmente el disolvente suele afectar más en el proceso de extracción que el agente.

Entre los ácidos más usados, se encuentra en alquilcarboxílico, fosfórico y sulfónico, y pueden formarse dímeros o polímeros por la unión con el hidrógeno en la fase orgánica. A continuación, se presenta la ecuación general:



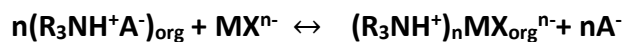
El compuesto H_2A_2 representa la forma dimérica del extractante, y “m”, el número total de moléculas del agente extractante en las especies extraídas. Los iones metálicos son extraídos por el orden de su basicidad, por lo tanto, entre más básico sea un metal, mayor será la eficiencia en el proceso.

Cuando los iones metálicos tienen la misma carga, entonces el grado de extracción es inversamente proporcional al radio iónico. Por lo que el pH en estos sistemas requiere de un estrecho control, ya que, como es de esperarse afecta fuertemente la extracción.

2. Extractantes Básicos (Aniónicos)

Los intercambiadores de aniones líquidos, también conocidos como extractantes básicos funcionan por el mecanismo de intercambio de iones análogo al observado en resinas de intercambio aniónico. Es indispensable que el metal forme un complejo aniónico en la solución acuosa para que se pueda usar éste tipo de agentes extractantes.

En éste sentido, la extracción por intercambio aniónico sólo se lleva a cabo en un número muy limitado de metales. Si logran la complejación aniónica bajo ciertas condiciones se obtienen elevados grados de pureza en las soluciones extraídas. Las alquiaminas con cadenas largas son el grupo más importante de extractantes básicos. La complejación depende del hecho de que las sales ácidas de éstas aminas son insolubles en agua, pero solubles en solventes como el benceno o el queroseno. La extracción se lleva a cabo por la formación de un par iónico del tipo $n(R_3NH^+A^-)_{org}$. Así, el ión metálico puede ser extraído por el solvente si se forma el complejo aniónico. De forma general, se puede definir como:



Ejemplos de lo anterior, es la extracción de Uranio, Vanadio, Molibdeno, Wolfranio, Platino, y la separación de Zirconio, del Hafnio, entre otros¹¹.

3. Extractantes Neutros (por Solvatación)

Este mecanismo incorpora agentes solvatantes neutros que facilitan la extracción, ya que desplazan las moléculas de agua, provocando con ello que la solubilidad de especies inorgánicas en el agente extractante aumente, y con ello, también se forme un complejo neutro a través de la asociación de iones.

Ejemplo de lo anterior son las cetonas, éteres, y fosfatos de alquilo, entre otros, donde un átomo de oxígeno actúa como donante de electrones, solvantando los iones metálicos. Entre los agentes extractantes comerciales más conocidos se encuentra el Tributyl fosfato (TBP) y el metil-iso-butilo (MIBK), que se usan extensamente en aplicaciones tecnológicas para el procesamiento de materiales nucleares. La reacción general se presenta a continuación:



Donde MA es el ion par metálico, y S es el solvente.

Por lo tanto, se pueden enumerar los factores más importantes por los que se rige el grado de solvatación y la extracción:

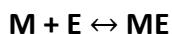
1. El grado de elución del donante
2. La longitud y la estructura de la cadena de hidrocarburo
3. La carga, así como el tamaño del ion metálico.
4. La naturaleza del anión asociado

1.3.4 Etapas de Extracción por Solventes

El proceso industrial de extracción por solventes o líquido-líquido se puede dividir esencialmente en tres etapas con sus variantes, dependiendo del tipo solución que se esté tratando. La Figura 1.7 muestra el esquema general del proceso de extracción por solventes a partir de la lixiviación¹¹.

1. Extracción

La solución del acuoso (A) y del orgánico (O) entran en contacto en un mezclador, donde son agitadas vigorosamente. Así el grado de transferencia depende del pH, RPM de la agitación, del tipo de disolvente y extractante utilizados, el tiempo de contacto, entre otros parámetros que se mencionarán adelante. Posteriormente se dejan reposar un determinado tiempo ambas fases para asegurar su separación. La reacción general de la etapa de extracción es:

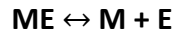


2. Depuración (opcional)

Después de la extracción el solvente cargado generalmente va a otro mezclador donde son removidas las impurezas, o metales co-extraídos de la extracción, por medio de una solución depuradora que tiene el pH idóneo para favorecer que se obtenga el metal y no las impurezas. Entonces éste depurado acuoso puede ser reciclado, río arriba o llevado al tanque de lixiviación o solución acuosa.

3. Despojo

En éste último paso, la solución depurada se pone en contacto con una solución llamada “de separación o de despojo”. Por lo tanto, el proceso de extracción se lleva a cabo a la inversa y el valor del metal es llevado nuevamente a la fase acuosa, de acuerdo a la siguiente ecuación:



Generalmente, el despojo se lleva a cabo con una solución ácida o básica. Finalmente ésta solución se filtra y se refina, que usualmente se hace por métodos electroquímicos.

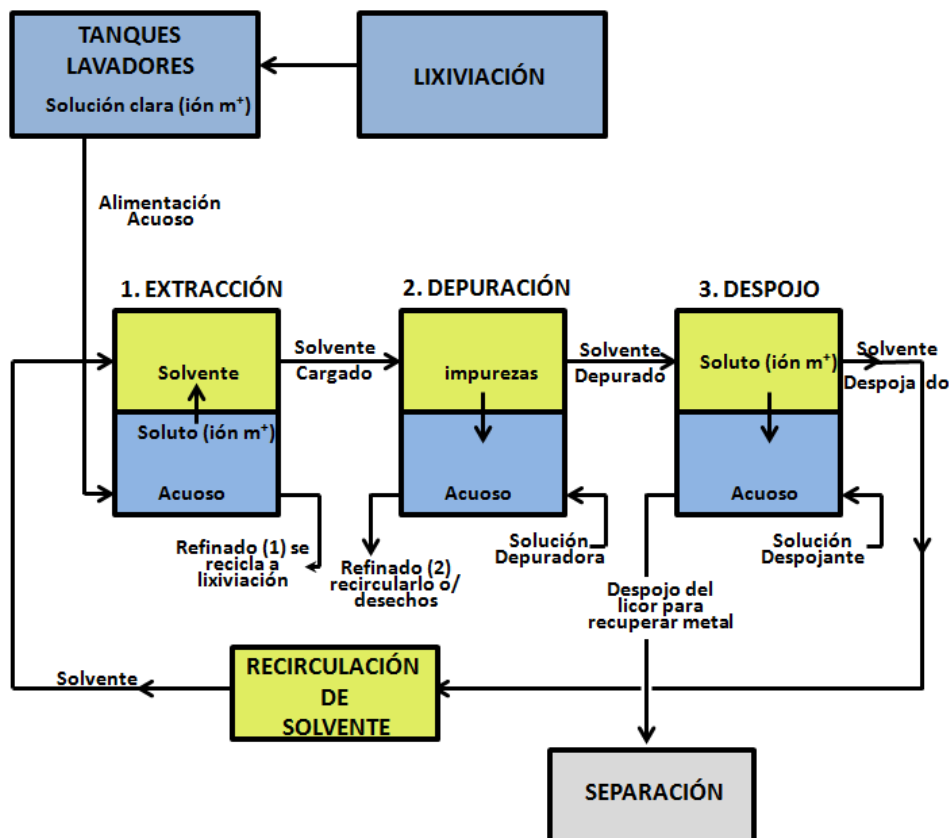


Figura 1.7 Proceso general de la extracción por solventes.

1.3.5 Parámetros del Proceso SX

Las variables más importantes que se deben de tener en cuenta para una buena eficiencia del proceso SX son:

1.3.5.1 Coeficiente de Distribución o Extracción (D)

El coeficiente de extracción (frecuentemente expresado como log D), indica la transferencia del metal de la fase acuosa a la fase orgánica en el equilibrio, no tiene unidades, y no es una constante. De forma cuantitativa, el reparto del ion metálico en las dos fases inmiscibles (orgánico y acuoso), después de la extracción, en condiciones de equilibrio y temperatura, está dado por la siguiente ecuación que describe el *coeficiente de Distribución*¹¹ (D):

$$D = \frac{[M]_{org}}{[M]_{ac}}$$

Donde $[M]_{org}$, es la concentración total del ión en la fase orgánica, y $[M]_{ac}$ es la concentración total del ión en la fase acuosa, una vez efectuada la extracción.

El valor de D depende de muchos factores, como la relación de fases (O/A), la concentración del extractante, la temperatura, el pH, la complejación del metal en la fase acuosa y orgánica, y la concentración inicial del metal en la fase acuosa. En la Figura 1.8 se puede ver un ejemplo de lo anterior, en la que se presenta la variación de la concentración extraída de cobalto en función de la concentración del refinado para diferentes relaciones O/A, usando D2EPHA como extractante con un pH de 6.

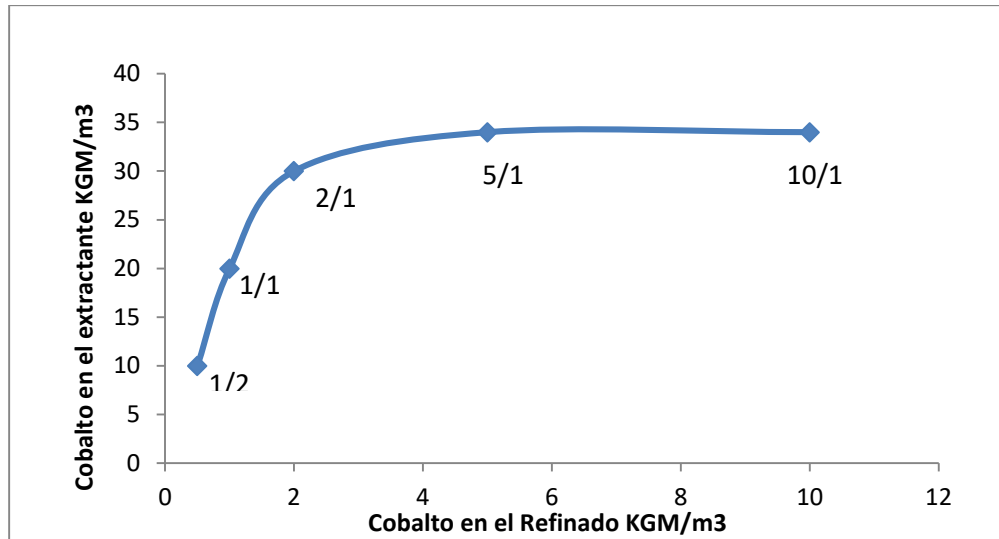


Figura 1.8 Efecto de la relación O/A en la extracción del metal y su dependencia de D.

1.3.5.2 Porcentaje de Extracción (E%)

De lo anterior se puede definir otro factor importante que se desprende del coeficiente de distribución que es el *por ciento de extracción* del ion metálico de interés (E%), y depende de la cantidad que ha sido transferida de la fase acuosa a la fase orgánica¹¹.

$$(E\%) = \frac{W - W_1}{W} \times 100 = \left[1 - \frac{W_1}{W}\right] \times 100$$

En la cual, W es el peso original del soluto en la solución acuosa antes de la extracción y W₁ es el peso del soluto en la solución acuosa después de la extracción. En términos del coeficiente de distribución D, se puede expresar como:

$$E\% = \frac{100 \cdot D}{D + V_A/V_O}$$

Donde V_A es el volúmen de la fase acuosa, y V_O es el volúmen de la fase orgánica. Es importante mencionar que la siguiente ecuación se aplica si el proceso se realiza en una sola etapa, y la relación de fases es igual a 1.

1.3.5.3 Efecto de la concentración del extractante

La eficiencia de extracción, así como el coeficiente de distribución aumentarán cuando se incremente la concentración del extractante, siempre que la concentración del metal en el acuoso, el pH, relación de fases, entre otros se mantengan constantes. Como es natural, esto también es inversamente proporcional. En la Figura 1.9, se ilustra el aumento del coeficiente de distribución con respecto a la concentración del extractante de uranio, tributil fosfato (TBP)¹¹.

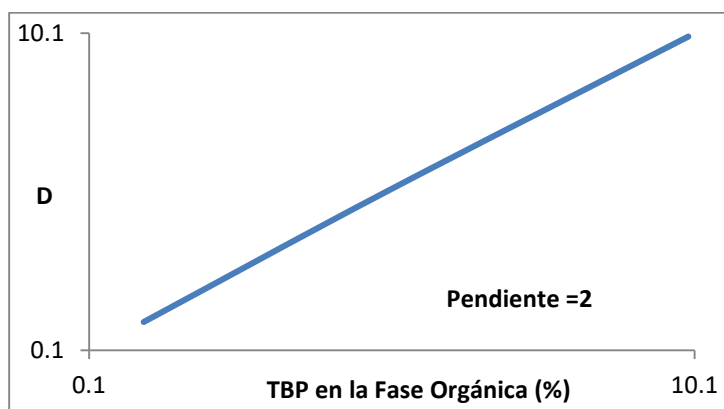


Figura 1. 9 Variación del coeficiente de extracción del Uranio contra la concentración del extractante TBP.

1.3.5.4 Efecto de la composición de la fase acuosa

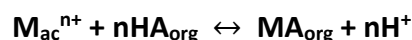
En éste apartado se hablará brevemente del impacto que tienen otros fenómenos en el medio líquido acuoso para cada uno de los tipos de extractantes. En ésta tónica, se puede decir que cuando un complejo metálico contenido en el acuoso es más estable que el complejo que se forma en la fase orgánica el ion metálico no se transfiere a la fase orgánica. Lo anterior se puede ver en las especies hidrolizadas que afectan fuertemente la extracción del ion metálico¹¹.

Sin embargo, para los extractantes neutros, la obtención del metal puede verse favorecida por el incremento de las concentraciones de las sales en el medio, probablemente como resultado del efecto de salificación, en el cual es deprimida la disociación de las especies neutras.

Por otro lado, la complejación del metal en la fase acuosa es una ventaja en los extractantes aniónicos. Por ejemplo, en la separación del hafnio del zirconio, utilizando una solución de tiocianato de amonio que forma complejos con el primero, y así poder hacer la extracción del hafnio por medio del extractante metilo-isobutilo ketona¹¹.

1.3.5.5 Efecto del pH

Este factor es importante en todos los sistemas de extracción, pero toma mayor relevancia donde el extractante es un quelante ácido. Recordando la reacción que gobierna este mecanismo:



Como se puede observar, todos los extractantes del tipo quelante ácido liberan el ion hidrógeno. A continuación, en la Figura 1.10, se ilustra de forma general la influencia del pH en sistemas de extractantes tipo quelantes ácidos. A valores básicos de pH, (de 12 a 14), la extracción baja, ya que ocurre la hidrólisis del ion metálico¹¹. De igual manera, disminuirá la extracción en un medio donde el pH es muy bajo, (de 1 a 4)

Existe un intervalo del pH donde la extracción se realiza eficientemente sin que la protonación del extractante y/o la hidrólisis del ion metálico afecten la extracción, esto se refleja en la parte plana de la curva.

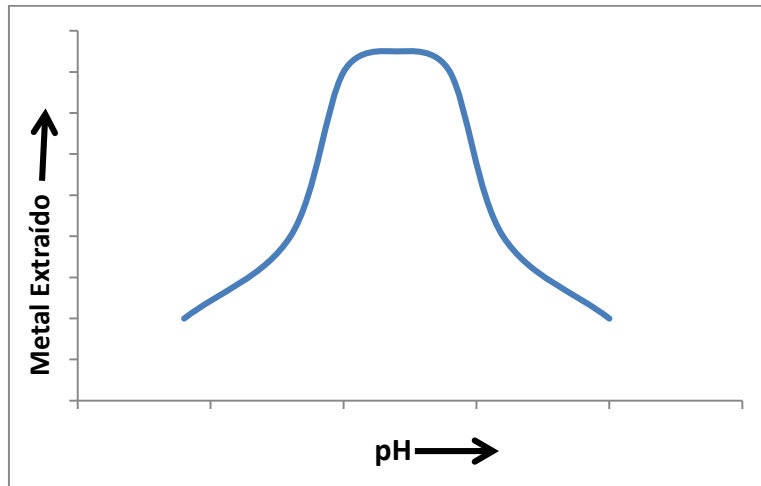


Figura 1. 10 Efecto general del pH en la extracción del metal con extractantes quelantes.

1.3.5.6 Capacidad de Carga

La capacidad de carga es la propiedad del extractante para transportar y contener el ion metálico, es decir, *la capacidad para complejarse con el metal de interés*.

Si bien, son particularmente populares en la industria las gráficas del coeficiente de distribución (o log D) contra la concentración de la fase orgánica para establecer la máxima carga del solvente bajo condiciones determinadas, es conveniente acompañar estas gráficas con información adicional de otros factores que inciden directamente en su eficiencia.

Por lo tanto, es esencial el uso de las isotermas log D – pH que indican las zonas donde se produce la hidrólisis o la formación de complejos con el ion metálico en la fase acuosa, además de la solubilidad de las especies extraíbles en el solvente. Es igualmente, conveniente tomar en cuenta el efecto de la viscosidad del agente extractante, y el tiempo de agitación en la capacidad de carga¹¹.

Cuando la capacidad de carga del solvente ha llegado a su máximo, y existe una concentración residual del ion metálico, existirá una disminución en el coeficiente de distribución, ya que las concentraciones del metal en el solvente permanecerán constantes, mientras que en la fase acuosa no. Lo anterior, no significa que el extractante no sea eficiente, sino que ya no existe cantidad disponible de agente extractante para poder complejarse con el ion metálico residual. Esto puede verse reflejado en la Tabla 1.2.

Tabla 1.2. Efecto de la concentración de la fase acuosa del metal en el coeficiente de extracción del Uranio con TBP.

<i>UO₂(NO₃) Molar</i>	<i>D</i>
0.004	5.7
0.21	2.6
1.68	0.4
TBP 40 % vol; 2M HNO ₃	

Si bien en algunos textos, el coeficiente de distribución es independiente de las concentraciones, en la industria no sucede lo mismo. Esto aplica para concentraciones muy bajas, alrededor de 10^{-3} M de metal, y se usa generalmente en experimentaciones de laboratorio, para obtener datos consistentes del sistema de extracción en estudio, y además tener un número menor de variables a controlar.

1.3.5.7 Isotermas de extracción o distribución

Uno de los pasos más importantes para el establecimiento de cualquier proceso SX, es la determinación de la isoterma de extracción, que es una representación gráfica de las concentraciones del ion metálico de interés en el orgánico cargado contra la concentración de la solución acuosa despojada a una temperatura dada. Esta nos da información valiosa sobre la capacidad máxima de carga del solvente y el coeficiente de distribución.

Para poder definir la isoterma de extracción, experimentalmente se toman muestras de la solución acuosa que contiene el metal de interés y se mezclan con el solvente a diferentes concentraciones. Posteriormente se separan las dos fases, y se evalúa la cantidad de metal extraído en cada una de las muestras¹⁴.

Además de ello, para poder determinar el punto de saturación de la isoterma, se toman alícuotas del acuoso a diferentes concentraciones, hasta que ya no haya más transferencia del ion metálico a la fase orgánica, de ésta forma se obtiene la máxima carga del extractante en el equilibrio.

Para graficar los resultados obtenidos experimentalmente se realiza un balance de masa:

$$AX_0 = AX_1 + OY_1$$

Donde A es el volúmen de la solución de acuoso cargado, y X_0 , es la concentración en gramos/litro que contiene originalmente A. Por otra parte, O es el volúmen del orgánico original o antes de la extracción.

Posterior al contacto orgánico/acuoso y en el equilibrio de la extracción:

$$\frac{A}{O} = \frac{Y_1}{X_1 - X_0}$$

Así, “Y₁” son los gramos/ litro de ion metálico que contiene el orgánico cargado y “X₁” son los gramos de ion metálico/ litro que contiene la solución acuosa descargada.

De ésta forma, O/A, representa la relación de volúmenes de orgánico/ acuoso, que se obtienen de las muestras, dándonos diferentes puntos de la isoterma. De esta forma, se grafican los resultados en función de la concentración de metal en el orgánico (Y), y la concentración del metal en la solución acuosa despojada (X).

A continuación en la Figura 1.11 se muestra una gráfica de una isoterma típica del proceso de extracción, donde se observan 3 regiones.

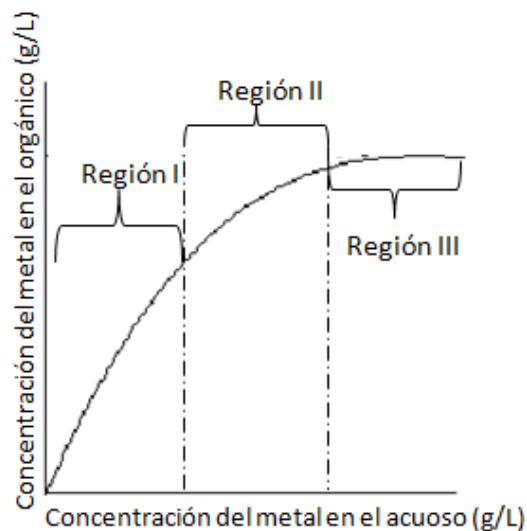


Figura 1.11 Isoterma genérica del proceso SX

- **Región I.** Es la porción casi lineal, donde la pendiente de la curva es muy pronunciada, indica que la concentración del metal en el orgánico va aumentando mientras va disminuyendo la concentración del ion metálico en la fase acuosa, en esta zona existe un alto porcentaje de extracción. Por lo tanto, es posible reducir la concentración en el primer refinado a valores bajos, lo que conlleva a un menor número de etapas de extracción.
- **Región II.** En esta zona de la curva, el porcentaje de extracción va disminuyendo a medida que se va consumiendo el extractante libre.

- **Región III.** Esta porción es casi horizontal, lo que sugiere que se ha llegado a la máxima capacidad de carga del orgánico, es decir, a la concentración máxima del ion metálico que puede contener el orgánico¹¹.

Cabe mencionar que la pendiente de la isoterma de extracción es el coeficiente de distribución D . Existen diferentes tipos de curvas para la isoterma de la concentración del ion metálico en la fase orgánica contra la concentración del ion en la fase acuosa, como los que se muestran en la Figura 1.12 de la siguiente gráfica:

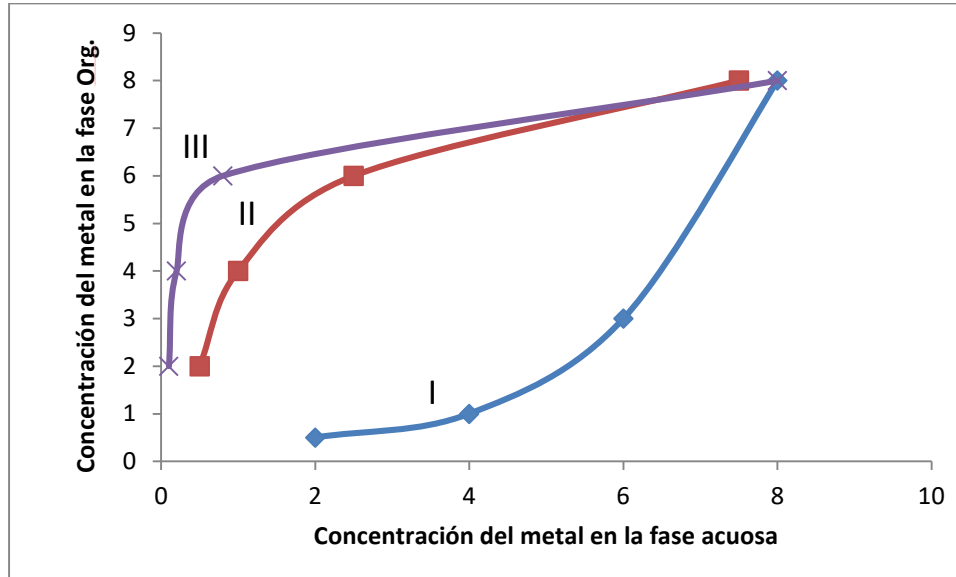


Figura 1.12 Tipos de curvas para la isoterma de la concentración del ion metálico en la fase orgánica contra la concentración del ion en la fase acuosa.

El tipo de curva I, son las más comunes en la extracción por solvente, existe una eficiencia media en el proceso. Por otro lado, las curvas del tipo II, presentan un alto coeficiente de extracción, mientras que las curvas del tipo III, llamadas también en forma de "S", presentan una baja eficiencia.

1.3.5.8 Línea de operación

Es importante, definir la línea de operación, que es un concepto básico para determinar las etapas de operación en el Diagrama Mac Cabe Thiele. Este elemento representa gráficamente la estequiometría o el balance de materia en el sistema de extracción, es decir el aumento de la concentración de metal en la fase orgánica que es igual a la disminución de la concentración de metal en la fase acuosa multiplicada por la relación de fases, y puede o no pasar por el origen, dependiendo del tipo de curva de la isoterma, y dependiendo si se desea que la concentración del metal sea baja en el refinado, como ocurre habitualmente.

Al ser la línea de operación una pendiente, puede calcularse a partir de dos puntos, o de la relación de Orgánico/Acuoso⁶⁻¹¹. En la Figura 1.13 se representa la línea de operación.

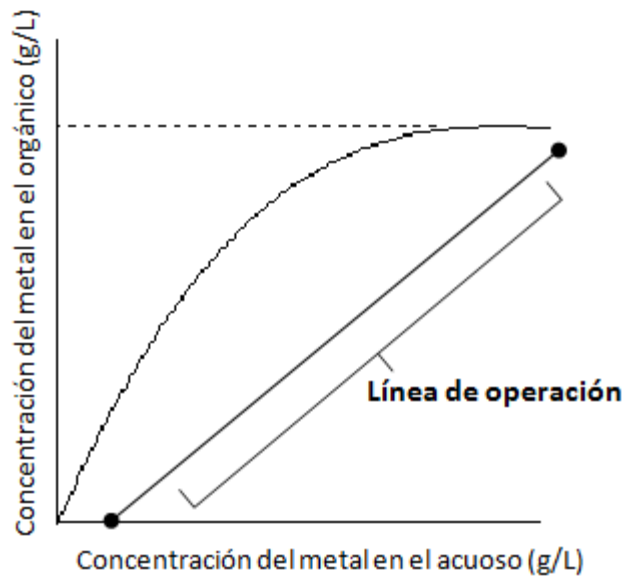


Figura 1.13 Línea de operación

Donde y_1 , es la concentración de soluto en el orgánico original, x_1 , es la concentración del acuoso descargado, y_2 es la concentración del soluto en el orgánico cargado y x_2 es la concentración de soluto en el acuoso original.

1.3.5.9 Diagrama MacCabe-Thiele

Con los conceptos antes mencionados, se puede construir el diagrama Mac Cabe Thiele que determina las etapas teóricas que se requieren en un proceso SX para una extracción eficiente y de bajo costo. A continuación se describen los pasos para la construcción de éste gráfico⁶⁻¹¹:

1. Después de dibujar la curva de la isoterma, se dibuja una línea vertical que confluye con la curva de la isoterma, que corresponde a la concentración del ión metálico en la corriente de alimentación acuosa.
2. Ahora, en el punto más alto de la línea de operación se traza una línea horizontal que converge con la isoterma de extracción.
3. En éste punto, se traza un línea vertical que se intersecta con la línea de operación.
4. Este procedimiento se repite, hasta que se toca el punto más bajo de la línea de operación.
5. Cada escalón representa una etapa.

Es importante mencionar que para cada etapa, su intersección horizontal representa el contenido de soluto del acuoso despojado, y su intersección vertical, es el contenido de soluto del orgánico a la entrada⁶.

A continuación la Figura 1.14 muestra un Diagrama McCabe Thiele, con los pasos de trazado anteriormente mencionados:

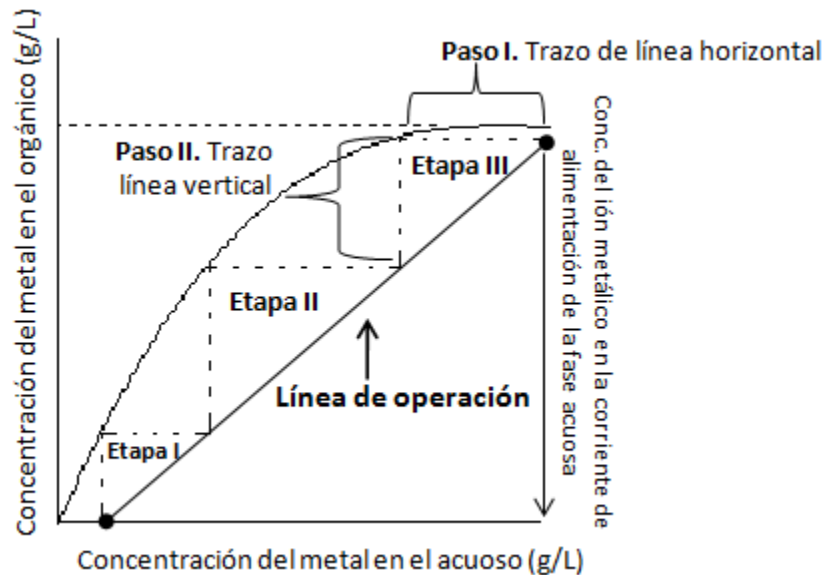


Figura 1.14 Diagrama McCabe Thiele y etapas del proceso de SX.

Otro dato importante, es que industrialmente para que el proceso sea rentable, el agente extractante debe de cargarse entre un 80 y 85 por ciento de su capacidad máxima, por ello, se debe de hacer un balance entre el número de etapas requeridas y el **factor de carga aceptable**¹⁴.

- **Eficiencia de la etapa**

Para saber la capacidad con la que está trabajando el proceso según su valor teórico y en equilibrio, se determina de la siguiente forma:

Según la corriente orgánica:
$$E = \frac{Y_n - Y_{n+1}}{Y_n^* - Y_{n+1}}$$

Según la corriente acuosa:
$$E = \frac{X_n - X_{n+1}}{X_n^* - X_{n+1}}$$

Donde X_{n+1} y Y_{n+1} , son las concentraciones en las corrientes de entrada del acuoso y el orgánico, en la etapa "n", y Y_n y X_n , son las concentraciones del acuoso y el orgánico.

Mientras que los términos que contiene un asterisco señalan las concentraciones ideales o en equilibrio¹⁴.

1.3.6 Extracción por Solventes de Plata

Los requerimientos actuales de plata incluyen alta pureza, especialmente para la industria electrónica¹⁵. La extracción por solventes permite recuperar una gran variedad de iones metálicos (incluso de soluciones de baja concentración) con buena eficiencia y selectividad, para ello, se buscan nuevos reactivos extractantes de aplicación industrial. En el 2010, se reportó la existencia de 40 extractantes comerciales, ninguno de ellos para la extracción de plata¹⁶. Esto significa que la aplicación de la extracción por solventes para la plata es un campo fértil e inexplorado.

Se han hecho pocos estudios sobre la extracción por solventes para plata con extractantes comerciales, uno de los más destacados es el realizado en la Universidad de Saga, Japón por M. Alam, K. Inoue, K. Yoshizuka¹⁵. En esta investigación se probaron 4 extractantes comerciales, el SFI-6R, el MSP-8, el Cyanex 302 y Cyanex 301 en el diluyente EXXSOL D-80 como fase orgánica. Como fase acuosa emplearon AgNO_3 disuelto en ácido clorhídrico. Llegaron a la conclusión de que el SFI-6R no es buen extractante dando bajos rendimientos en medios poco ácidos, y porcentajes de extracción nulos cuando la acidez es elevada, mientras que el MSP-8, el Cyanex 302 y Cyanex 301, muestran alto grado de extracción, alcanzando el 100% de recuperación. El Cyanex 302 también se empleó como extractante pero en membranas líquidas presentando alta eficiencia de extracción¹⁷.

CAPÍTULO II. CALIXARENOS

2.1. Introducción

En diferentes procesos industriales se requiere del desarrollo de materiales que sean eficientes y eficaces, por ejemplo, las corrientes de aguas residuales tradicionalmente han sido tratadas por procesos físico-químicos como es la floculación, precipitación, o lodos activados, estos son capaces de captar y reducir contaminantes orgánicos de dichas corrientes, pero no aminoran la concentración de metales por debajo de los límites permisibles, ya que estas tecnologías no presentan la selectividad necesaria para recuperar dichos metales en corrientes con concentraciones altas¹⁸.

La extracción por solventes para metales preciosos nuevamente ha cobrado atención, por el descubrimiento de una nueva clase de extractantes para metales preciosos y para metales altamente contaminantes, por ser selectivos, y eficientes, llamados calixarenos¹⁹.

Los calixarenos son macromoléculas u oligómeros cíclicos procedentes de fenoles, unidos por las posiciones 2 y 6 con puentes metileno, y pueden contener de 4 a 8 unidades fenólicas, por lo tanto su estructura no es plana, es una cavidad central de carácter hidrofóbico con grupos hidroxilos en la parte inferior.

El calixareno más simple y que constituye la columna vertebral de ésta familia está compuesto por cuatro unidades fenólicas. Este ofrece una estructura de alta rigidez, donde grupos funcionales actúan como sitios de unión para la complejación selectiva.

Es importante mencionar que la familia de los calixarenos ha sido la base para la construcción de receptores sintéticos con una alta capacidad para captar iones específicos. Por ello también han encontrado un uso muy extenso en sensores para diversos analitos. Su gran desarrollo responde a la facilidad de modificar su estructura estereoquímica, es decir en cambiar los grupos funcionales del borde superior, y a que los bordes inferiores pueden albergar a una amplia gama de iones de tipo catiónico y neutro²⁰.

En el 2002, se lanzó el proyecto *Mercury* auspiciado por la Unión Europea que tiene por finalidad estudiar éste grupo de compuestos y sintetizar calixarenos específicos que se unan a las formas solubles de metales como el mercurio, el cadmio, el plomo o el cobre, con la finalidad de concentrarlos, recuperarlos y reciclarlos, eliminando éste foco de contaminación²¹.

Si bien, desde 1872 se sintetizaron los primeros calixarenos, por el químico alemán Adolf von Baeyer, estos compuestos no pudieron caracterizarse hasta la década de los 70's del siglo XX, gracias a los avances en ésta materia.

Posteriormente, y debido al descubrimiento del primer plástico sintético comercial llamado baquelita por el químico Leo Baekland, se iniciaron investigaciones en la química de la reacción de fenol-formaldehído donde en 1942 el químico austríaco Alois Zinke, encontró, entre otras cosas como subproductos de éste tipo de reacciones a los tetrámeros cíclicos²⁰.

Fue David Gutsche quien motivado por construir un compuesto que pudiera imitar a algunas enzimas, estudió por tres décadas éstas macromoléculas que definió como calixarenos, y estableció las estructuras para el tetrámero, hexámero y octámero cíclico. Además analizó los procedimientos para su óptima obtención y exploró las propiedades conformacionales, que muestran que el calixareno simple puede rigidizar su forma de cesta, a través de la introducción de grupos sustitucionales en su borde inferior²⁴.

De ésta forma, otros químicos como los alemanes Herman Kemmerer y Voker Bohmer, se unieron a las investigaciones de Gutsche, aportando otras vías de síntesis para los calixarenos, y por su parte los químicos italianos Giovanni Andreetti, Rocco Ungaro y Andrea Pochini, fueron los primeros en aportar información cristalográfica de algunas de éstas moléculas por RX. Es importante mencionar que en la química supramolecular, también son llamados cavitandos, por la característica de albergar a un ion huésped²².

La síntesis de estos compuestos, tiene varias vías, la más común es la ácida, que consiste en la condensación de fenoles con formaldehído en condiciones que favorezcan la ciclación en lugar de la polimerización. Para poder designar el tipo de calixareno se escribe entre corchetes el número de unidades fenólicas que lo conforman, por ejemplo, el p-terbutil calix[4]areno, contiene cuatro unidades fenólicas²³.

2.2 Estructura

El volúmen aproximado de un calixareno es de 10 nanómetros cúbicos. Está compuesto por tres partes:

- Borde Superior Amplio
- Anillo Central
- Borde Inferior

En la siguiente la Figura se muestra la vista superior de la estructura del C4, con los grupos terbutilo en la parte superior del anillo, cuatro anillos fenólicos en la parte central, y los grupos hidroxilo en la parte inferior de su anillo.

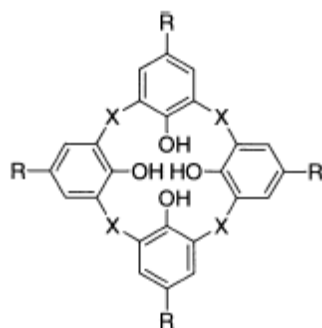


Figura 2.1 Estructura de C4.

Es importante mencionar, que los calixarenos tienen un carácter más ácido que el grupo fenol del que está compuesto.

Los estudios de RX que se han aplicado a calixarenos en estado sólido son hasta ahora la mejor técnica para conocer su estructura, y las diferentes formas que en pueden encontrarse²⁴.

En general estos trabajos han arrojado que el p-ter-butilcalix[4]areno que lo llamaremos de aquí en adelante “C4”, y el p-(1,1,3,3 tetrametilbutil) calix[4]areno, tienen forma de “cono” o “cesta”, que da el nombre a ésta familia de moléculas, y que además, existen otros tres conformaciones posibles o isómeros; cono parcial, 1, 2 alternado, y 1, 3 alternado. En la Figura 2.2 se muestran las distintas configuraciones que puede tomar un calix[4]areno²²:

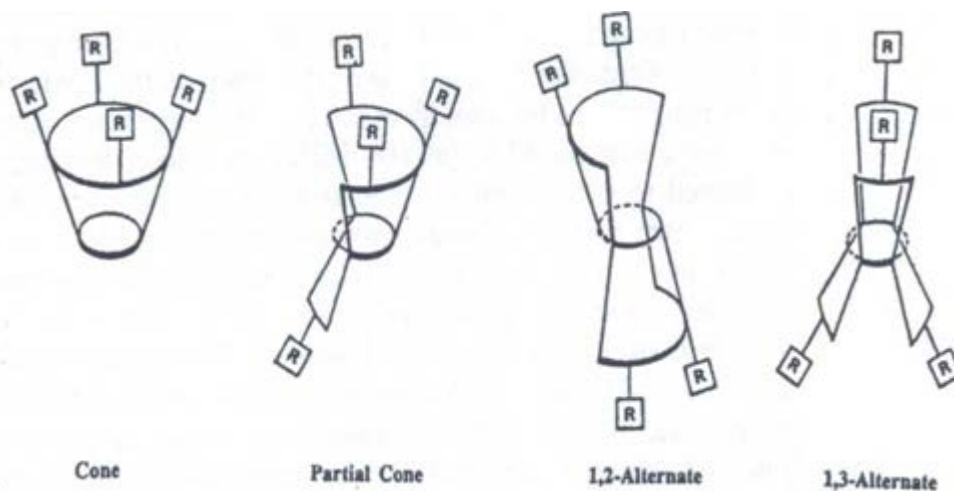


Figura 2.2 Representación del C4 y sus diferentes configuraciones.

2.3. Clasificación

Aquí se hablará brevemente de los calixarenos más estudiados y que además son los más estables porque estereoquímicamente su energía está balanceada en este tipo de estructuras.

- **Calix[4]areno:** es importante indicar que las conformaciones que puede adoptar éste tipo de calixareno en solución depende del tamaño de su anillo y de los parasustituyentes de los que esté compuesto.
- **Calix[5]areno:** la estructura que se ha obtenido de este calixareno complejado con acetona, tetralina y acetil acetato ha sido de un cono superficial distorsionado.
- **Calix[6]areno:** se han encontrado diversas configuraciones, entre ellas como un cono distorsionado, cono comprimido o un cono doble parcial. Lo anterior puede sustentarse en estudios que hizo el investigador Bott y colaboradores, que muestra que éste calixareno tiene distintas conformaciones dependiendo del solvente en el que esté cristalizado.
- **Calix[7]areno:** De acuerdo a estudios de Rayos X la estructura que con más frecuencia se muestra para el p-terbutilcalix[7]areno es la de cono aplanado. Por otro lado, para el p-isopropil calix[7]areno, se muestra una conformación que es calculada con 5 kcal/mol menos estable para el primero, ya que dos de sus anillos fenólicos están invertidos, esto puede deberse a la influencia de los parasustituyentes.
- **Calix[8]areno:** Otras investigaciones de Rayos X, donde se cristalizó el p-terbutil calix[8]areno con piridina, muestran una conformación de lazo plisado. De la misma forma que para el calix[6]areno, también depende mucho de la sustancia en la que esté cristalizado para ver estructuras parecidas, pero con ligeras modificaciones²⁴.

Calixarenos Extensos

La investigación del calix[10]areno en adelante, ha sido más lenta, por ello se tiene menos avances en sus conformaciones. Sin embargo, se hablará brevemente de algunos.

Para el calix[10]areno complejado con acetona se tiene una conformación de lazo plisado cíclico, mientras que para el p-terbutilcalix[10]areno que forma un complejo con el tolueno se muestra una estructura de cono apretado. En el caso del calix[12]areno complejado con 12 moléculas de piridina, muestra un centro invertido con todos los enlaces de hidrógenos ocupados en un pseudo lazo plisado cíclico²².

2.4 Caracterización

- **Espectro IR**

La mayoría de los calixarenos absorben en un intervalo de 1500 cm^{-1} y 900 cm^{-1} . Sin embargo en la región espectral de 500 a 900 cm^{-1} , existen algunas variaciones que se repiten constantemente y que pueden usarse como indicadores de los tipos específicos de calixarenos.

Por lo regular los grupos funcionales OH de los calixarenos se encuentran a una frecuencia baja. Esta particularidad se debe sobre todo, a que la matriz está formada por fuertes enlaces de hidrógeno. Así, la frecuencia para los tetrámeros está a 3150 cm^{-1} , y para los pentámeros a 3300 cm^{-1} , los demás oligómeros cíclicos caen entre estos límites. Otros trabajos apuntan a que los enlaces entre hidrógenos son más fuertes en el calix[4]areno, que en los ciclos con mayor número de unidades²².

- **Espectro UV**

Los espectros de UV para los ciclo-oligómeros están en un máximo de absorción de 280 a 288nm. Es importante mencionar que la relación de intensidad de estas dos longitudes de onda está en función del tamaño del anillo. Así para los calix[4]arenos, se tiene una relación de 1.3, mientras que para los calix[8]arenos es de 0.75²².

2.5 Propiedades Físicas

2.5.1. Solubilidad

La insolubilidad en agua, y baja en disolventes orgánicos es un rasgo característico de los calixarenos derivados de los fenoles. Sin embargo, esto puede cambiar dependiendo de la vía de síntesis de la cuál provengan, de los para-sustituyentes que contengan, y de los grupos funcionales a los que estén unidos, ya sea carboxilos, aminas, etcétera, además del solvente que se utilice.

Gracias a algunos trabajos, se han encontrado calixarenos con grupos carboxilos que son solubles en agua, y lo mismo aplica para los que contienen sulfonato. Esto puede deberse sobre todo a la polaridad de los sustituyentes y la tasa de inversión conformacional, es decir a la movilidad y afinidad de los grupos OH, y los sustituyentes con el solvente.

Por ejemplo la barrera para la inversión de p-ter-butilcalix[4]areno cae de 15.7 kcal/mol. , en cloroformo a 13.4 kcal/mol. en piridina. Puede inferirse que esto ocurre porque la piridina interrumpe la unión de los enlaces hidrógeno intramolecular que es una fuerza que contribuye a mantener la conformación del cono del calixareno²².

2.5.2. Punto de Fusión

Los altos puntos de fusión también son una característica peculiar de esta familia de ciclo-oligómeros derivados de fenoles. A continuación se muestra la Tabla 2.1 con los diferentes puntos de fusión para distintos calixarenos.

Tabla 2.1 Distintos tipos de calixarenos y sus puntos de fusión

Calixareno	Punto de Fusión
p-ter-butylcalix [4] areno	342-344 ° C
p-ter-butylcalix [6] areno	380-381 ° C
Butylcalix p ter[8] areno	411-412 ° C

De la misma manera que para la solubilidad de estos compuestos, su derivación, y los grupos a los que estén unidos afectan ésta propiedad. Se muestra ésta característica en la Tabla 2.2, con su procedencia y sus distintos puntos de fusión²².

Tabla 2.2 Punto de fusión de calixarenos con diferente grupo funcional

Calixareno	Grupo funcional	Punto de Fusión
P-ter-butylcalix[4]areno	Tetrametil	226-228 ° C
	2 Tetrabencil	230-231 ° C
P-ter-butylcalix [4] areno	Tetraacetato	383-386 ° C
Tetra-p-ter-butylcalix[4]areno	Éter de trimetilcililo	411-412 ° C

Es importante mencionar que como regla general, un oligómero cíclico se funde a mayor temperatura que su análogo lineal.

2.6 Aplicaciones

En éste apartado se presentan los usos y aplicaciones que se han explorado para los calixarenos.

Desde que se estudiaron los calixarenos y sus propiedades, principalmente por David Gutsche, se han encontrado aplicaciones muy prometedoras para éste tipo de oligómeros cíclicos. Una de las características más importantes de estas moléculas es su capacidad para complejarse y albergar diferentes especies químicas como iones metálicos, moléculas orgánicas, gaseosas, biológicas, etc. Por ello, se han hecho investigaciones para construir *sensores ópticos y electroquímicos*²⁵, *electrodos ionóforos*, y *numerosos extractantes*²⁶.

Sin embargo, la importancia de estas macromoléculas cíclicas tomó auge en el año 1987 cuando Lehn, Cram y Perdesen²⁰, ganaron el Premio Nobel de Química por sus

investigaciones para sintetizar compuestos con cavidades dentro de las cuales los iones metálicos y otras moléculas podían albergarse.

Actualmente existen estudios encaminados desde el área de la nanotecnología, hasta la bioquímica. Ha sido tan extenso el estudio de éstas macromoléculas cíclicas, que se puede dividir en cinco grandes vertientes. Lo anterior se puede ver en el siguiente esquema:

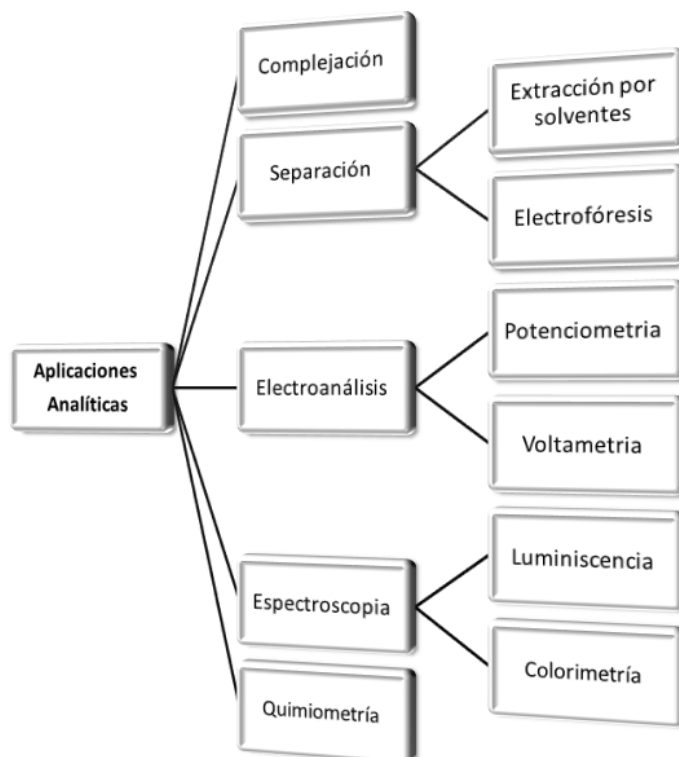


Figura 2.3. Principales líneas de investigación de los calix[n]arenos²⁶

Actualmente existen investigaciones, en el campo farmacéutico donde se estudia la posibilidad de ser usados como transportadores de moléculas bioactivas²⁷ para el diagnóstico de enfermedades, como antivirales, bloqueadores de enzimas, y como inmovilizadores para la formación de complejos proteínicos.

En el campo de la química analítica, y el electroanálisis, específicamente en la fabricación de sensores potenciométricos, se estudian también debido a su afinidad a distintos tipos de iones. Por ejemplo, los calixarenos que contienen grupos funcionales como éster, ácido carboxílico, y éter, se investigan para la fabricación Electroodos de Iones Selectivos (ISE), que detectan metales alcalinos. También se han creado sensores ópticos con los cuales se pueden reconocer sustancias orgánicas volátiles y en solución acuosa. Los sensores con calixarenos cromogénicos se investigan para detectar amoniaco gaseoso, y aminas²⁶.

Estos compuestos han sido objeto de estudios sobre la viabilidad de usarlos en la hidrometalurgia, específicamente en métodos como las membranas líquidas, extracción sólido-líquido, o extracción por solventes, por nombrar los más importantes²⁴. A continuación se presenta un breve recuento de los principales artículos centrados en los calixarenos.

Mustafa Ersoz y colaboradores²⁸, de la Universidad de Konya en Turquía, reportaron sus resultados sobre la recuperación de Hg^+ por medio de membranas líquidas (SLM) sintetizadas con C4 unido a diferentes grupos nitrilo y cetona. Estudiaron el efecto del portador, obtuvieron el mejor resultado con el biscalix[4]areno nitrilo. También evaluaron el efecto de la agitación, la temperatura y el solvente. Sus resultados indican que al incrementar las RPM, de 150 a 350 y la temperatura de 135 a 170 °C aumenta la transferencia del Hg^+ . De los tres tipos de solventes empleados, diclorometano, cloroformo, y tetracloruro, el medio más eficiente fue el diclorometano. El mayor rendimiento en este estudio fue de un 76 por ciento de recuperación de Hg^+ .

Turkia S. Elcin²⁹ y colaboradores realizaron experimentaciones de extracción por solventes empleando 6 tipos de azocalix[4]areno unidos en su anillo superior a grupos funcionales como eter, alcano, halogenuro, nitroanilina, cetona y éster y determinaron la selectividad en soluciones de Cu^{2+} , Cr^{3+} , Ag^+ y Hg^+ . Para la experimentación se emplearon soluciones de los distintos azocalix[4]arenos disueltos en cloroformo, a una concentración de 1×10^{-5} M. También se elaboraron soluciones sintéticas de los picratos de Cu^{2+} , Cr^{3+} , Ag^+ y Hg^+ , a una concentración de 2×10^{-5} M. La extracción se llevó a cabo con agitación constante durante 1 hora, a una temperatura de 25°C. Los resultados indican que el extractante con el grupo de la cetona es fuertemente selectivo hacia el ion Ag^+ , teniendo un 87 por ciento de extracción. El extractante con el grupo funcional éster muestra una fuerte afinidad con los iones metálicos de Cu^{2+} , Cr^{3+} , Hg^+ y Ag^+ , mientras que la nitroanilina, el éter y los halogenuros muestran bajos porcentajes de extracción para todos los iones.

En el año 2001 un grupo de investigadores de la Universidad de Tohoku estudiaron tres tipos de octilcalix[4]arenos, con tipos diferentes de puentes de azufre, para extraer distintos iones metálicos³⁰. Para ello, utilizaron soluciones orgánicas de octilcalix[4]arenos disueltos en cloroformo, a una concentración de 5×10^{-4} M y soluciones sintéticas de los iones metálicos estudiados a una concentración de 1×10^{-4} M. Realizaron la extracción a temperatura ambiente por un tiempo de 24 horas a 300 RPM y variaron el pH de 2 a 8. La concentración de los iones fue medida por absorción atómica. Los resultados indican que el compuesto con puente de S, extrae Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, Cd, Au, Ag y Hg.

El octilcalix[4]areno que tiene un puente de SO extrae los que se mencionaron anteriormente además del grupo de los alcalinotérreos. Finalmente el tercer tipo de octilcalix[4]arenos con SO₂, extrae los iones metálicos del grupo de los alcalinotérreos excepto el Be, además del Mn, Fe, Ln, Zr, Hf, Y, y Ti. Por lo cual se puede concluir que los octilcalix[4]arenos con puente de azufre no son selectivos.

En el estudio realizado por Bozkurt y colaboradores³¹, se sintetizaron calix[4]renos unidos a grupo ester y los inmovilizaron en silica para evaluar eficiencia de la extracción por solventes para el ion dicromato. Para la extracción se prepararon 25mg del calixareno sintetizado en silica a una concentración de 1×10^{-3} M en diclorometano como fase orgánica, y como fase acuosa una solución de dicromato de sodio a una concentración de 1×10^{-4} M. Se pusieron en contacto las dos fases durante una hora, con agitación constante de 250RPM a temperatura ambiente, y en un rango de pH de 1.5 a 4.5. Los resultados indican que el mayor porcentaje de extracción para el ion dicromato fue de 86 por ciento y a un pH de 1.5.

Por otra parte, X. Chang y colaboradores, investigaron la eficiencia del C4 inmovilizado en resina, para la extracción sólido-líquido de metales de transición³². La experimentación consistió en la preparación de una solución de iones Cr³⁺, Cu, Ni, Co, y el Zn, a una concentración de 1ppm con un pH de 1 a 7, y agitación constante por 30 minutos a una temperatura de 25°C. Se llegó a la conclusión de que se tenía una recuperación del 50 por ciento de extracción para el Cr, y el Ni, mientras que para el Cu, Co y el Zn fue de un 30 por ciento, siendo 4 el pH óptimo para ésta recuperación.

En la investigación de Malgorzata y colaboradores se probaron dos series de calix[4]arenos-éter corona, con un grupo ionizable en diferente posición geométrica para la extracción de Ag⁺. Para ello, prepararon soluciones sintéticas de Ag⁺ con una concentración de 1.0 mM, y soluciones de los calix[4]arenos en cloroformo a 1.0 mM. La extracción se efectuó a temperatura ambiente, y variando el pH de 1 a 8. Los resultados indican que cuando el grupo ionizable está unido al éter corona y el pH es bajo (1-3) es baja la extracción, mientras que con pH de 4 a 6 se obtiene mayor extracción, arriba del 85 por ciento. De igual forma, para la segunda serie, cuando el grupo ionizable se encuentra en la primera unidad fenólica, se obtiene mayor eficiencia de extracción con pH de 4 a 6, pero sólo llega al 75%³³.

Por otro lado, Dumazet y colaboradores³⁴, modificaron la estructura del p-fenilazocalix[4]areno y el di-βcetomina-calix[4]areno agregándole al borde inferior grupos funcionales como ester, amina, amida, biperidil y bitiazolil. El procedimiento consistió en la preparación de soluciones orgánicas a una concentración de 5×10^{-4} M empleando como medio diclorometano. Las soluciones sintéticas de la fase acuosa se prepararon a una concentración de 1×10^{-4} M, con un pH de 4 a 8, que contenían los siguientes iones metálicos Na⁺, K⁺, Mn²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺ y Ag⁺.

La extracción se llevó a cabo a una relación acuoso/orgánico de 1 a 5, por 12 horas, y una temperatura de 30°C. Concluyeron que el tipo de extractante p-fenilazocalix[4]areno con grupos éster y amida muestra una mayor selectividad con los iones de los metales alcalinotérreos, mientras que el extractante di-βcetomina-calix[4]areno tiene mayor afinidad para el Pb⁺². Los calixarenos con grupos funcionales bipyridil y bitiazolil mostraron un comportamiento de mayor afinidad con el Cu⁺² y la Ag⁺, dando una eficiencia del 80 por ciento.

Los investigadores K. Ohto³⁵ y colaboradores reportan la utilización de p-terbutilcalix[4]areno unido a un grupo amida para la extracción de Ag⁺, Au⁺³, Pd⁺² y Pt⁺⁴. La extracción consistió en la preparación de soluciones sintéticas de calix[4]areno-amida en cloroformo, también se prepararon soluciones estándar de sales de Ag⁺, Au⁺³, Pd⁺² y Pt⁺⁴ en HCL y HNO₃. Posteriormente, se hizo a la extracción con agitación constante por 42 horas a una temperatura de 30°C. Se separaron las fases y se midió la concentración residual en la fase acuosa por absorción atómica. Los resultados indican que en HNO₃ la extracción para la plata llegó a ser de 80% y del 99 por ciento para el oro, mientras que cuando se utilizó HCL la extracción bajó un 10 por ciento para los dos metales. La recuperación de Pt⁺ fue del 15%, y la del Pd fue de sólo el 5% para ambos medios ácidos.

Siguiendo la misma línea de estudios, Stankovic³⁶, y colaboradores estudiaron la extracción de Ag⁺, en HNO₃ utilizando calix[4]areno tiotetramida (TIO) y tetramida (LBC) como extractantes. La experimentación consistió en la preparación de soluciones sintéticas de AgNO₃, en un intervalo de concentración de 1×10^{-2} a 1×10^{-3} M, y soluciones de TIO y LBC a una concentración de 10^{-4} a 10^{-3} M, en diclorometano. También utilizaron soluciones de NaNO₃ en un intervalo de concentración de 1×10^{-4} a 2×10^{-1} M con el fin de evaluar la selectividad de los extractantes. Posteriormente se hicieron series de extracciones, donde se varió la concentración de Ag⁺, la concentración del extractante, el pH de 1 a 6, y de las soluciones sintéticas de NaNO₃.

Posteriormente hicieron una primera serie donde se mantuvo constante la concentración de Ag⁺ (1×10^{-3} M), y se varió la concentración del extractante de 1×10^{-4} a 2×10^{-3} M. Con ello se determinó la estequiometría del proceso, que para el LBC fue una molécula del extractante por una molécula de Ag⁺, mientras que para el TIO fue de una molécula de extractante por dos de Ag⁺. Por lo tanto, se registraron altos grados de extracción siendo para el LBC de 80%, mientras que para el extractante TIO fue de 99%. Para determinar las isothermas de extracción y el diagrama Mac Cabe Thiele realizaron una serie de extracciones manteniendo constante la concentración del extractante (1×10^{-3} M), y variando la concentración de Ag⁺ hasta 5 veces mayor que la estequiométrica.

Determinaron que ambos extractantes tienen una alta capacidad de carga, ya que de una solución de 250 ppm de Ag^+ , obtuvieron un refinado de 20 ppm en la primera etapa, mientras que, para una segunda etapa, se llegó a un refinado de 1ppm. Los resultados de la evaluación del efecto del pH indican que para el LBC el pH óptimo es 1 lográndose un porcentaje de extracción máximo del 90%. Por otro lado, el porcentaje de extracción empleando el extractante TIO se mantiene constante y cercano al 100 % en todo el intervalo de pH estudiado (de 1 a 6).

También determinaron la selectividad de los dos extractantes, para ello mantuvieron constante la concentración de Ag^+ ($1 \times 10^{-3}\text{M}$) y variaron la concentración de Na^+ de 0 a 0.2M. Llegaron a la conclusión de que para el extractante TIO no influye en absoluto la presencia del ión Na^+ , mientras que para el LBC es determinante, ya que los niveles de extracción de Ag^+ disminuyeron hasta el 10%, y la co-extracción fue de 200ppm de Na^+ por 1ppm de Ag^+ .

CAPITULO III. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En ésta sección se describe el procedimiento experimental que se siguió en éste trabajo. En general, la extracción se realizó utilizando dos tipos de soluciones acuosas; el primer tipo fueron soluciones sintéticas de AgNO_3 . El segundo tipo consistió en una pulpa proveniente de una planta de beneficio de minerales polimetálicos donde se extraía Zn^{+2} , Pb^{+2} , Ag^+ y Au^+ . Esta pulpa es producto de la etapa final del proceso de la planta por lo que se considera estéril, en este trabajo se le llamará muestra problema.

Como fase orgánica se usaron soluciones del extractante 4-terbutilcalix[4]areno (C4) disuelto en tolueno a diferentes concentraciones.

En la **Figura 3.1** se presenta el esquema general del desarrollo experimental realizado.

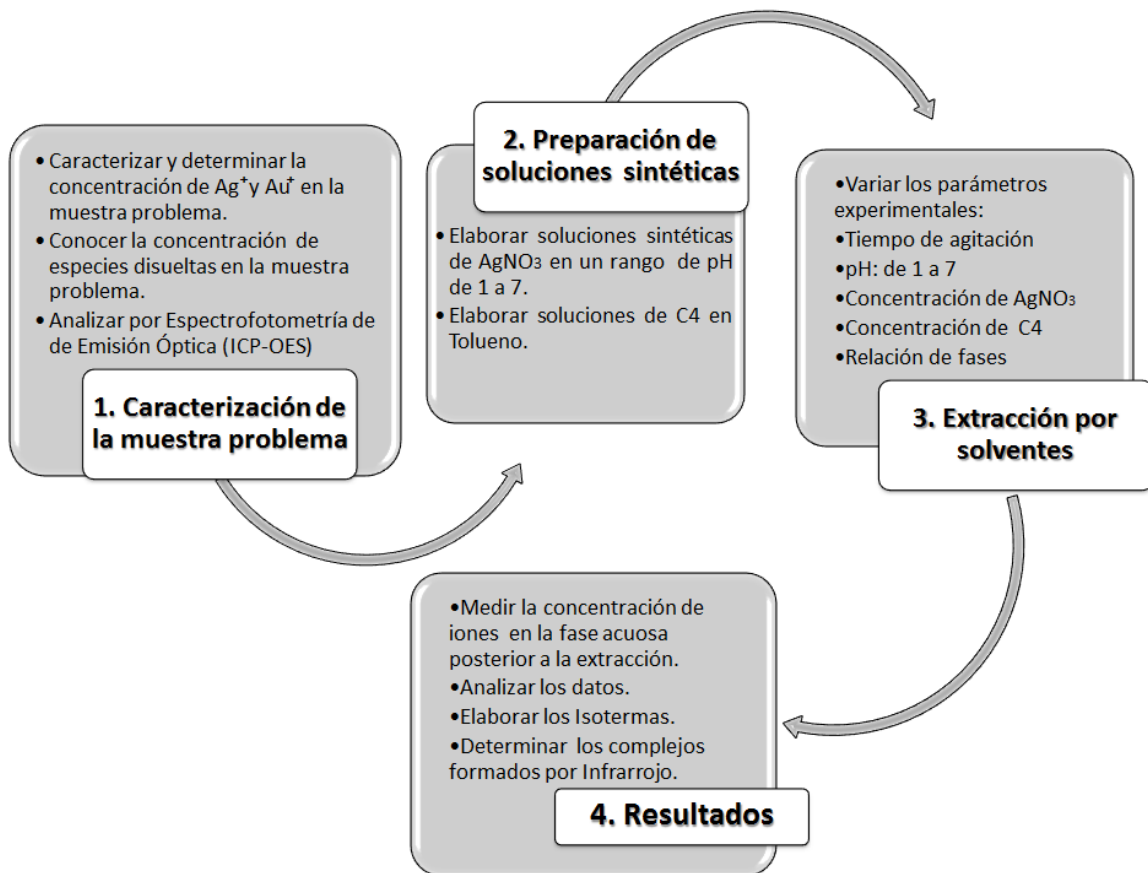


Figura 3.1 Etapas del Desarrollo Experimental.

3.1 Caracterización y Preparación de la Muestra Problema

Con el fin de saber el posible efecto de la composición de las muestras problema industriales en la extracción de Ag^+ , se determinó la composición química y las concentraciones de las especies presentes por medio de un Espectrofotómetro de Emisión Óptica de Plasma Acoplado por Inducción (ICP-OES, por sus siglas en inglés), Marca Perkin Elmer modelo 8300. Se ha reportado que la extracción de metales en soluciones industriales cambia notablemente debido a las especies presentes, su concentración, la actividad química de las mismas, y otros factores de mayor complejidad¹¹.

Para el análisis por ICP-OES se requiere que la muestra este en solución acuosa, para ello fue necesario preparar la muestra, lixiviando los sólidos de la pulpa y filtrando el líquido de la misma. La lixiviación también permitió recuperar valores que no estuvieran disueltos en la muestra.

Se analizaron 2 muestras:

1. *Un polvo temperizado, que es la pulpa final pero estuvo al aire libre, perdiendo el agua que contenía.*
2. *Una pulpa final del proceso que se dividió en el filtrado y en el sólido.*

En el primer caso, se procedió a lixiviar el polvo temperizado utilizando una solución de agua regia para recuperar los iones Au^{+2} y Ag^+ . Para ello se agregó 1 gramo del polvo temperizado a un volumen de 40 mL de agua regia, y se dejó hervir durante 3 horas. Finalmente se aforó con agua desionizada a 100 mL.

En el caso de la pulpa, ésta se separó obteniéndose el filtrado limpio y el sólido. Para la separación del sólido y el líquido fuera más fácil, la pulpa se dejó reposar hasta que el líquido se viera cristalino. Posteriormente el líquido se filtró hasta que la solución quedara cristalina, y se aforó a 100 mL. El sólido se lavó y se dejó secar para después lixiviarlo del mismo modo que al polvo temperizado.

3.2. Preparación de las Soluciones Orgánicas y Acuosas Sintéticas

3.2.1 Preparación de las soluciones de la Fase Acuosa

La complejidad en la composición química de la muestra problema puede afectar fuertemente la extracción de Ag^+ . Por esta razón se trabajó con soluciones sintéticas de AgNO_3 para facilitar el estudio de la extracción de Ag^+ utilizando C4 y soluciones acuosas de concentraciones similares a las de la muestra problema.

Se decidió trabajar con soluciones de baja concentración, del orden de 4.4×10^{-4} M a 4.4×10^{-6} M, es decir del orden de la concentración de la muestra problema, además de acuerdo a la bibliografía, trabajar con soluciones de baja concentración hace más asequible el estudio de la estequiometría del proceso¹¹.

Para la elaboración de las soluciones de AgNO_3 (Fermont 99.6% de pureza) se pesó en una balanza analítica marca Boeco, la cantidad necesaria para preparar una solución madre a 0.1M. A partir de ésta solución se realizaron diluciones para obtener la concentración deseada. En todos los casos, se utilizó agua desionizada y micropipetas para disminuir el error experimental.

3.2.2 Preparación de las Soluciones de la Fase Orgánica

Las concentraciones de la fase orgánica también fueron del orden de 4.4×10^{-4} M a 4.4×10^{-6} M, dependiendo el parámetro que se estuviera evaluando. El procedimiento para la preparación de las soluciones de la fase orgánica consistió en pesar la cantidad necesaria del extractante para preparar una solución madre de 4.4×10^{-3} M. Posteriormente se hicieron diluciones con tolueno para obtener las concentraciones deseadas. Cabe mencionar que 4.4×10^{-3} M es la concentración de saturación del C4 en tolueno a temperatura ambiente.

3.3 Extracción por Solventes

La extracción se realizó mezclando de 5 mL de cada una de las fases orgánica y acuosa, en viales con diámetro de 25 mm y 95 mm de altura. El contacto de las fases se hizo con una agitación de 1200 RPM durante el tiempo determinado para cada experimento. Para controlar la temperatura, los viales fueron colocados en un reactor enchaquetado conectado a un recirculador que mantenía la temperatura a 30 grados Celsius. Después de la extracción las fases se dejaron reposar durante 1 hora y se separaron.

Posteriormente se determinó la concentración residual de Ag^+ en el acuoso, por medio del espectrofotómetro ICP-OES, y se determinó el grado de extracción.

La extracción de Ag^+ de las soluciones sintéticas se realizó en series de experimentos con el fin de evaluar el efecto de los siguientes parámetros experimentales en el grado de extracción:

- El tiempo de agitación
- El pH de la fase acuosa
- La concentración del extractante
- La concentración de Ag^+ en la fase acuosa

En la Tabla 3.1 se resume el intervalo en el que se varió cada parámetro experimental. El intervalo estudiado de estos parámetros se determinó a partir de la información bibliográfica consultada y de la concentración de Ag^+ en la solución problema³⁶.

Tabla 3.1 Parámetros experimentales empleados para la evaluación del grado de extracción de Ag^+ a partir de soluciones sintéticas de $AgNO_3$.

Parámetro Experimental	Serie 1. Influencia del tiempo de agitación		Serie 2. Influencia del pH		Serie 3. Influencia de la Conc. de C4		Serie 4. Influencia de la Conc. de Ag^+	
	Tipo de parámetro	Intervalo estudiado	Tipo de parámetro	Intervalo estudiado	Tipo de parámetro	Intervalo estudiado	Tipo de parámetro	Intervalo estudiado
Tiempo de agitación	Var.	5-20 min	Cte.	5min	Cte.	5min	Cte.	5min
Velocidad de agitación	Cte.	1200 RPM	Cte.	1200	Cte.	1200	Cte.	1200
pH	Cte.	7	Var.	1 a 7	Var.	4 a 6	Var.	4 a 6
Conc. C4 (M)	Cte.	4.4×10^{-4}	Cte.	4.4×10^{-4}	Var.	4.4×10^{-4} 4.4×10^{-6}	Cte.	4.4×10^{-4}
Conc. Ag^+ (M)	Cte.	4.4×10^{-4}	Cte.	4.4×10^{-4}	Cte.	4.4×10^{-4}	Var.	4.4×10^{-4} 4.4×10^{-6}
Temperatura	Cte.	30°C	Cte.	30°C	Cte.	30°C	Cte.	30°C

La extracción por solventes de la muestra problema se llevó a cabo a partir de los resultados obtenidos de las soluciones sintéticas de los cuales se determinaron las condiciones óptimas obteniendo del tiempo de agitación, y la concentración del extractante C4. La temperatura, y la velocidad de agitación se mantuvieron constantes.

Sin embargo, el pH y la concentración del líquido proveniente de la pulpa no se modificaron. En el caso de los polvos (el temperizado y el de la pulpa) disueltos, el pH y la concentración de las especies químicas fueron los resultantes de la disolución de los mismos.

3.4 Análisis de Datos y Determinación del grado de extracción (E%)

Después de medir la concentración del acuoso antes y después de la extracción por medio del ICP-OES, los datos fueron analizados para cada serie, y se calculó el grado de extracción de la siguiente manera:

$$E\% = \frac{ppm Ag^+_{inicial} - ppm Ag^+_{final}}{ppm Ag^+_{inicial}} \times 100$$

Donde $ppm Ag^+_{inicial}$ es la concentración de la solución acuosa (sintética o problema) antes de la extracción, y $ppm Ag^+_{final}$, es la concentración de la solución después de la extracción.

CAPITULO IV. ANÁLISIS DE RESULTADOS

En éste capítulo se presentan los principales resultados obtenidos en el desarrollo de este trabajo. Se evaluaron los parámetros más influyentes en la eficiencia del proceso de extracción por solventes (SX) de Ag^+ con C4 empleando soluciones sintéticas de Ag^+ para posteriormente efectuar la SX de Ag^+ de las muestras industriales.

4.1. Caracterización de la Muestra Problema

Como se mencionó en capítulos anteriores, la composición, la concentración y el pH de la fase acuosa son algunos de los factores más importantes en la extracción por solventes. A continuación, se presentarán los resultados del análisis de la muestra problema.

Las muestras industriales se nombraron de la siguiente forma:

- Filtrado de pulpa
- Lixiviado del sólido de la pulpa
- Lixiviado del polvo temperizado

El pH de las muestras se presenta en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1. Resultados de los pH para las muestras industriales.

Muestras problema	pH
Filtrado de pulpa	7.88
Lixiviado del sólido de la pulpa	0.39
Lixiviado de polvo temperizado	0.31

El pH del filtrado de la pulpa es ligeramente básico, mientras que el pH del lixiviado de los sólidos es muy ácido. El pH del lixiviado es el resultado de la disolución de la muestra con agua regia, el procedimiento se describió en el desarrollo experimental.

El análisis de las muestras que se llevó a cabo por ICP-OES arrojó los resultados que se presentan en la Tabla 4.2.

Tabla. 4.2. Concentración de elementos presentes en las muestras industriales

Elemento	Lixiviado de polvo temperizado		Lixiviado de sólido de la pulpa		Filtrado de la pulpa	
	ppm	M	ppm	M	ppm	M
Ag	1.40	1.3E-05	0.87	8.04E-06	0.52	4.85E-06
Au	2.48	2.3E-05	0.05	5.28E-07	0	0
Cu	6.22	5.8E-05	4.54	4.21E-05	141.90	1.31E-3
Pb	7.85	7.3E-05	6.80	6.30E-05	0.01	4.63E-08
Zn	31.45	2.92E-4	29.21	2.70E-4	0	0
Fe	679.90	6.30E-3	617.4	5.72E-3	0	0
Mn	8.30	7.7E-05	7.88	7.30E-05	0.05	4.91E-07
Ni	1.05	9.73E-06	0	0	1.03	9.52E-06
Co	0.19	1.79E-06	0.13	1.27E-06	0.01	8.34E-08
Cr	3.05	2.83E-05	0.71	6.58E-06	0	0
Cr	2.46	2.28E-05	0.01	1.48E-07	0	0
As	114.50	1.062E-3	103.9	9.63E-4	0.87	8.04E-06
Cd	4.43	4.11E-05	5.18	4.80E-05	0.12	1.07E-06
Cd	0.18	1.63E-06	1.27	1.17E-05	0.07	6.11E-07
Mg	23.33	2.16E-4	20.2	1.87E-4	5.87	5.44E-05
Na	16.60	1.54E-4	3.20	2.97E-05	518.80	4.80E-3

En los resultados de la tabla anterior se puede apreciar que en las tres muestras industriales, si hay Ag^+ , pero las concentraciones son bajas, con un promedio de 1ppm. Por otro lado el Au^+ también está presente en los sólidos lixiviados, con una concentración de 2ppm para el polvo temperizado, y de 0.057 ppm para el sólido de la pulpa.

Las muestras también contienen otros elementos, algunos de ellos en altas concentraciones como Fe, Na, As y Cu. En los lixiviados las mayores concentraciones son de Fe con 650 ppm y 100 ppm de As, mientras que para el filtrado las mayores concentraciones son de 518 ppm de Na y 141 ppm de Cu. La gran cantidad de Na presente en el filtrado de la pulpa puede provenir de la lixiviación con NaCN, es posible entonces, que también exista una fuerte cantidad de CN^- en filtrado así como otros aniones.

La presencia de elementos como As, Fe, Na y Cu principalmente, puede afectar fuertemente la extracción de Ag^+ por las altas concentraciones en las que se encuentran, y a su vez por la baja concentración de Ag^+ ²⁶.

4.2 Extracción por solventes de soluciones sintéticas de Ag^+

A continuación, se presentan los resultados de la variación de los parámetros experimentales de la SX de Ag^+ .

4.2.1 Evaluación del efecto del tiempo de agitación en el grado de extracción

Conociendo la importancia del tiempo en la cinética de las reacciones químicas se procedió a determinar el tiempo de contacto de las fases en el que el sistema llega al equilibrio¹³. Para tal fin se realizó una serie de experimentos con muestras independientes en las que se varió el tiempo de agitación de 5 a 20 minutos, los demás parámetros se mantuvieron constantes.

A continuación se presenta la Tabla 4.3 en la que se resumen los parámetros experimentales de ésta serie.

Tabla 4.3 Condiciones experimentales para evaluar la influencia del tiempo en el grado de extracción.

Parámetro Experimental	Tipo de parámetro	Intervalo
Concentración del Org.	Constante	4.4×10^{-4} M
Concentración de Ag^+	Constante	4.4×10^{-4} M
Tiempo de agitación	Variable	5 a 20 minutos
Velocidad de agitación	Constante	1200 rpm
Temperatura	Constante	30 °C
pH	Constante	7

Los resultados se presentan en la gráfica del grado de extracción (%E) contra el tiempo de agitación, se muestran en la Figura 4.1. Como se puede observar, el mayor grado de extracción se encuentra a 5 minutos, siendo constante hasta los 10 minutos de agitación, posteriormente baja conforme aumenta el tiempo.

Este decremento en la extracción se puede atribuir a que un mayor tiempo de agitación puede crear pequeñas gotas rígidas que impida la formación de un área interfacial entre el acuoso y el orgánico para que se pueda formar el complejo del extractante con la plata¹¹. El decremento también puede deberse a un bloqueo mecánico, ya sea por el vórtice formado en la agitación de la muestra consecuencia de la gran cantidad de energía suministrada al sistema produciéndose una disminución en el espesor de las películas de difusión¹³.

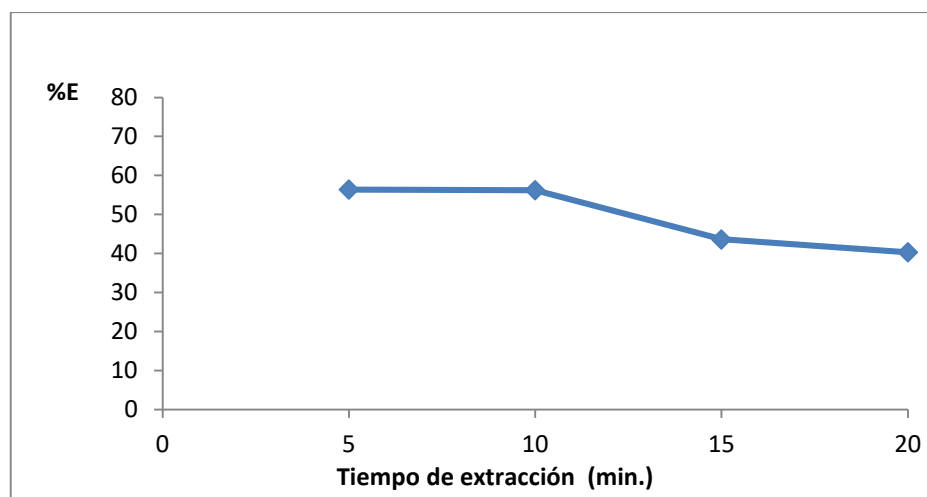


Figura 4.1 Efecto del tiempo de contacto en el grado de extracción (%E).

4.2.2. Evaluación del efecto del pH en el grado de extracción

Para estimar la naturaleza química del extractante, y saber si el pH del acuoso afecta el grado de extracción, se decidió variarlo de 1 a 8³⁶. El pH ácido se ajustó con HNO₃ mientras que para ajustar el pH básico se probaron diferentes bases (NaOH y Trizma NH₂C(CH₂OH)₃), pero con resultados desfavorables, pues se formaron precipitados de Ag⁺. Estos precipitados pueden ser óxidos o hidróxidos de Ag. De acuerdo al Diagrama de Pourbaix³⁷ del sistema Ag /H₂O que se muestra en la Figura 4.2, los óxidos formados pueden ser Ag₂O, Ag₂O₂, Ag₂O₃.

Con este diagrama se pueden conocer las especies formadas de Ag a diferente pH, y las especies más estables en el sistema Ag /H₂O. Para que se lleve a cabo la extracción por solventes debe evitarse la formación de compuestos metálicos en la fase acuosa para que el ion metálico se transfiera a la fase orgánica. Lo anterior aplica con énfasis en los extractantes quelantes¹¹.

En la Tabla 4.4 se muestra a detalle las condiciones en las que se llevó a cabo la experimentación.

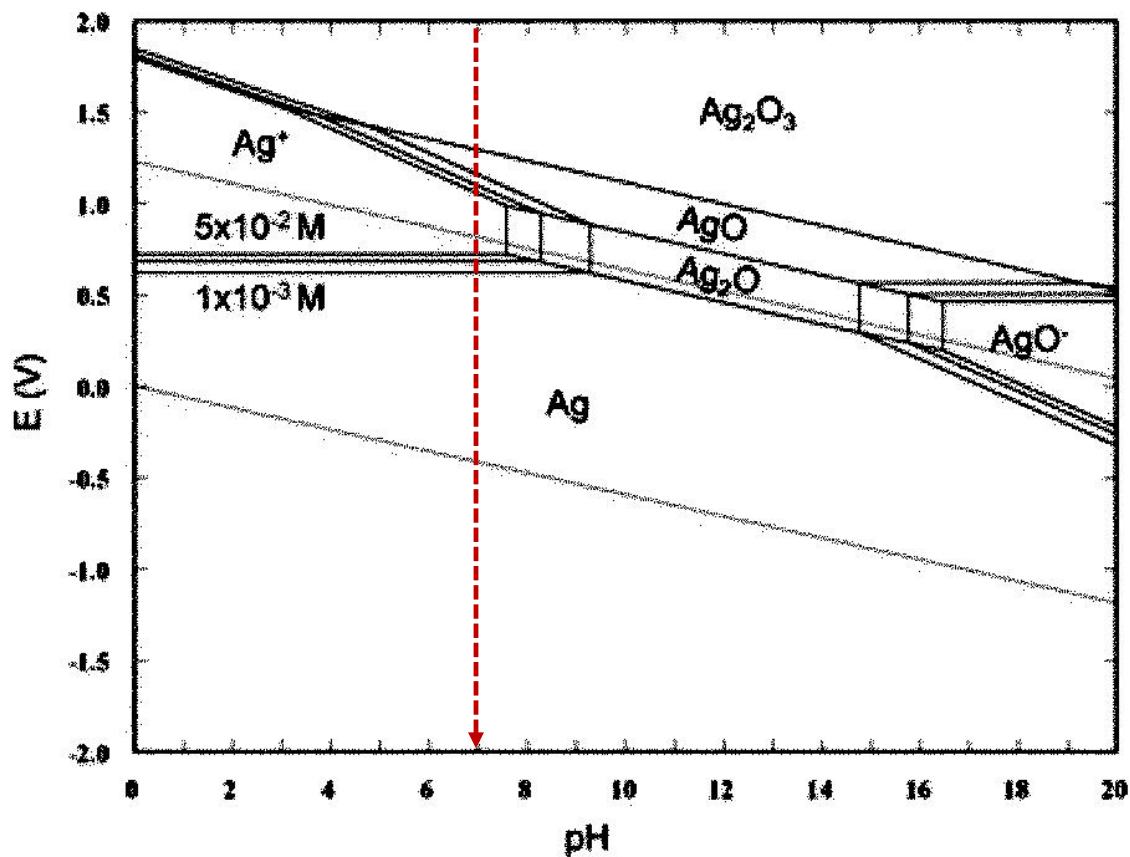


Figura 4. 2 Diagrama de Pourbaix a 25 °C del sistema Ag/H₂O.

Tabla 4.4. Condiciones experimentales para evaluar la influencia del pH en el grado de extracción.

Parámetro Experimental	Tipo de parámetro	Intervalo
------------------------	-------------------	-----------

Concentración del Org.	Constante	4.4×10^{-4} M
Concentración de Ag^+	Constante	4.4×10^{-4} M
Tiempo de agitación	Constante	5 minutos
Velocidad de agitación	Constante	1200 rpm
Temperatura	Constante	30°C
pH	Variable	1 a 7

Con los resultados obtenidos se graficó el grado de extracción contra el pH como se muestra en la Figura 4.3. Los porcentajes de extracción más altos se encuentran entre el pH 4 y 6, posteriormente la extracción de Ag^+ decrece^{33,34}. Debido a que no se evaluó el pH 5 no se puede a partir de estos datos para conocer el valor exacto del pH de mayor extracción; por tal motivo en posteriores análisis se evaluaron valores de pH 4, 5 y 6.

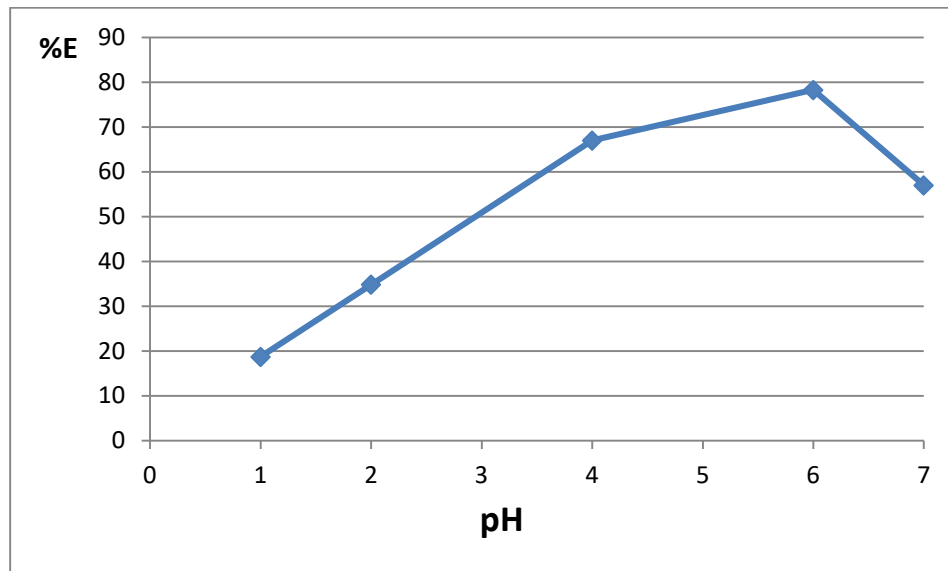


Figura 4.3. Efecto del pH en el grado de extracción.

La disminución del porcentaje de extracción para el pH 7, puede relacionarse nuevamente con el Diagrama de Pourbaix, ya que a este pH y mayores es factible que se formen óxidos metálicos de plata.³⁷

Ahora bien, teniendo en cuenta la naturaleza del extractante, considerado como un quelante ácido que produce iones hidronio cuando se emplea, es importante determinar estos iones para completar la reacción y tener un panorama claro del funcionamiento de éste extractante, y así conocer las condiciones pertinentes para extraer la mayor cantidad de Ag^+ de una solución acuosa^{11,36}.

4.2.3 Efecto de la concentración del extractante en el grado de extracción

Para examinar el efecto del extractante en el proceso de extracción se procedió a realizar una serie de experimentos en la que se varió la concentración de orgánico, esto a valores de pH de 4, 5 y 6 (valores en los que la extracción es más alta). En la Tabla 4.5 se enlistan los parámetros que se usaron en la experimentación.

Tabla 4.5 Condiciones experimentales para evaluar la influencia del pH de 4 a 6 en el grado de extracción

Parámetro Experimental	Tipo de parámetro	Intervalo
Concentración del Org.	Variable	4.44×10^{-6} a 4.44×10^{-4} M
Concentración de Ag^+	Constante	4.44×10^{-5} M
Tiempo de agitación	Constante	5 minutos
Velocidad de agitación	Constante	1200 rpm
Temperatura	Constante	30 °C
Relación (M) O/A	Constante	1
PH	Variable	4, 5 y 6

En la Figura 4.4 se graficó el grado de extracción en función de la concentración relativa del extractante, la cual se define como una relación entre la concentración del extractante (CO) que varía, y la concentración del metal en el acuoso que es constante (CA)³⁶.

Esta relación se puede interpretar como la concentración que se necesita de C4 para extraer cierta concentración de Ag^+ . El cambio de pendiente en éste tipo de gráficas indica la formación del complejo quelante con la Ag^+ . La estequiometría del proceso se puede determinar a partir del punto de inflexión de la curva, si se considera que después del mismo el grado de extracción es máximo¹¹. Los resultados para los tres pH evaluados son similares, sin embargo, el grado máximo de extracción, es del orden del 85 %. No se alcanza el 100 % de extracción aun cuando se aumente la concentración del extractante.

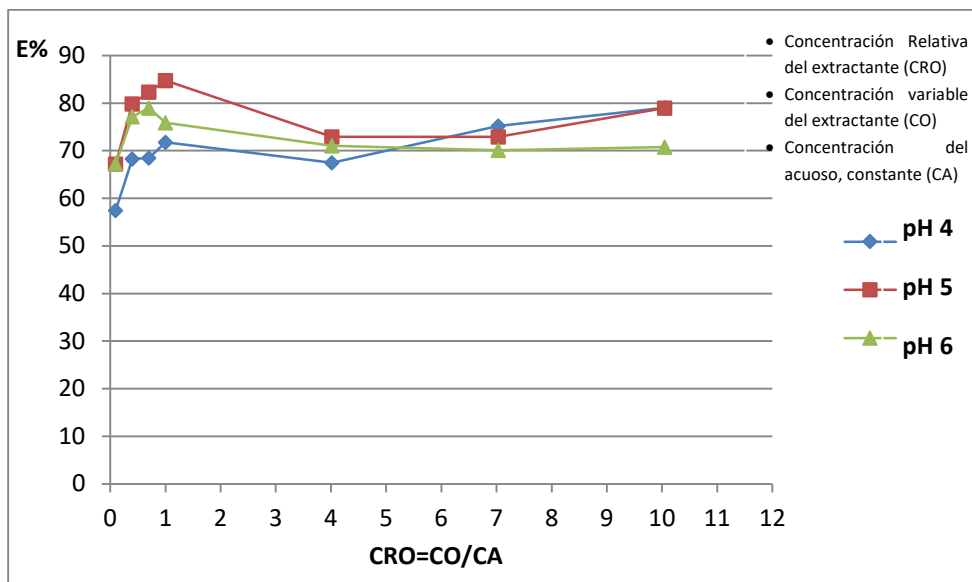


Figura 4.4 Efecto de la concentración relativa del extractante en el grado de extracción

En la Figura 4.5 correspondiente al acuoso con pH 5, para el cual se tiene el mayor porcentaje de extracción, se trazó una línea horizontal donde acababa el comportamiento lineal de la gráfica, y se proyectó con el eje vertical, que indica la relación entre la concentración del extractante y la de Ag^+ contenida en el acuoso, lo que dió como resultado una relación cercana a 1, es decir, se necesita 1 mol de C4 para extraer 1 mol de Ag^+ .

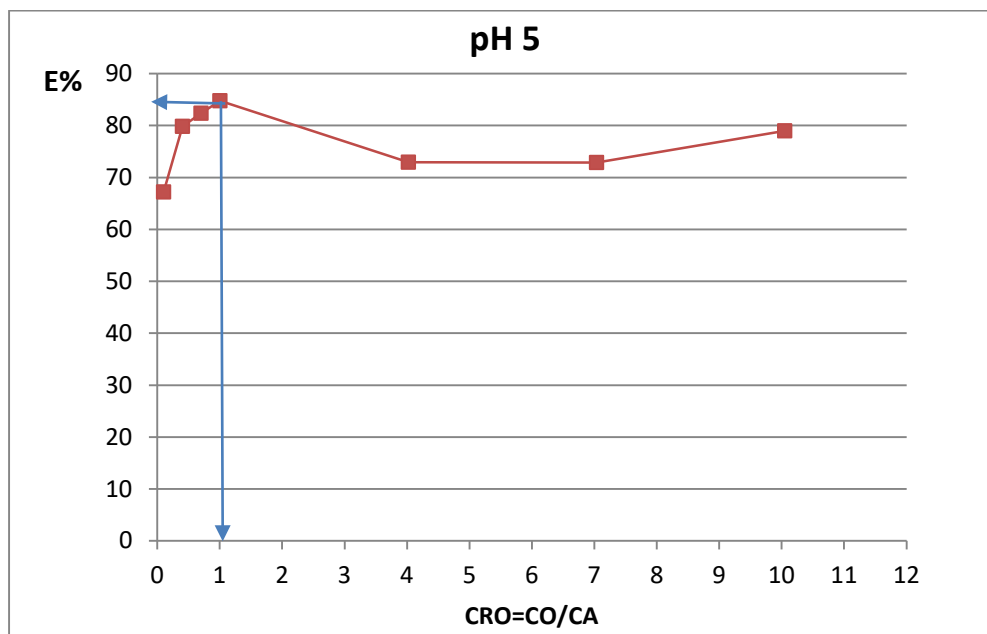


Figura 4.5 Determinación de la estequiometría del proceso por medio de la concentración de C4.

Por lo tanto, se puede suponer que la formación del complejo del extractante quelante ácido C4 con el ion Ag^+ sucede debido a la fuerte densidad electrónica del borde inferior de la molécula del C4, desprendiéndose así un ion hidronio del extractante, como se muestra en la Figura 4.6. Este tipo de estructura ha sido propuesto para calix[n]arenos complejos con grupos funcionales amídicos en el borde inferior de la molécula, donde la densidad electrónica formada por los enlaces N-C-O atrae iones plata y oro³⁵.

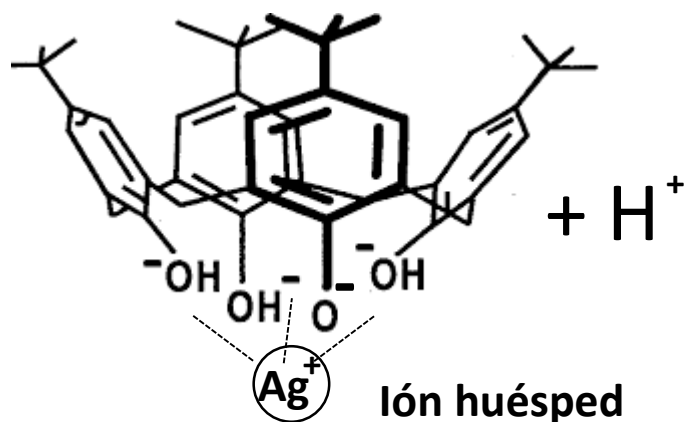


Figura 4.6 Representación esquemática de la formación del quelato.

4.2.4 Efecto de la concentración de Ag^+ en el grado de extracción

Para determinar la concentración de Ag^+ presente en el acuoso se realizaron experimentos donde se varió la concentración de Ag^+ y se mantuvo constante la concentración del extractante, en un intervalo de pH de 4 a 6³⁶. A continuación, se muestra la Tabla 4.6 con las condiciones experimentales que se establecieron para ésta serie.

Tabla 4.6 Condiciones experimentales para evaluar el efecto de la concentración de Ag^+ en el grado de extracción.

Parámetro	Tipo de variable	Intervalo
Concentración del Org.	Constante	$4.44 \times 10^{-5} M$
Concentración de Ag^+	Variable	4.44×10^{-6} a $4.44 \times 10^{-4} M$
Tiempo de agitación	Constante	5 minutos
Velocidad de agitación	Constante	1200
Temperatura	Constante	30°C
Relación (M) O/A	Constante	1
PH	Constante	5

En la Figura 4.7 se graficó E% contra la concentración de Ag^+ inicial en el acuoso (CAi), se observa el comportamiento que se esperaba, ya que cuando existen concentraciones bajas de Ag^+ (del orden de $4 \times 10^{-6} \text{ M}$) hay un mayor grado de extracción, mientras que cuando la concentración aumenta, el grado de extracción disminuye considerablemente (30%).

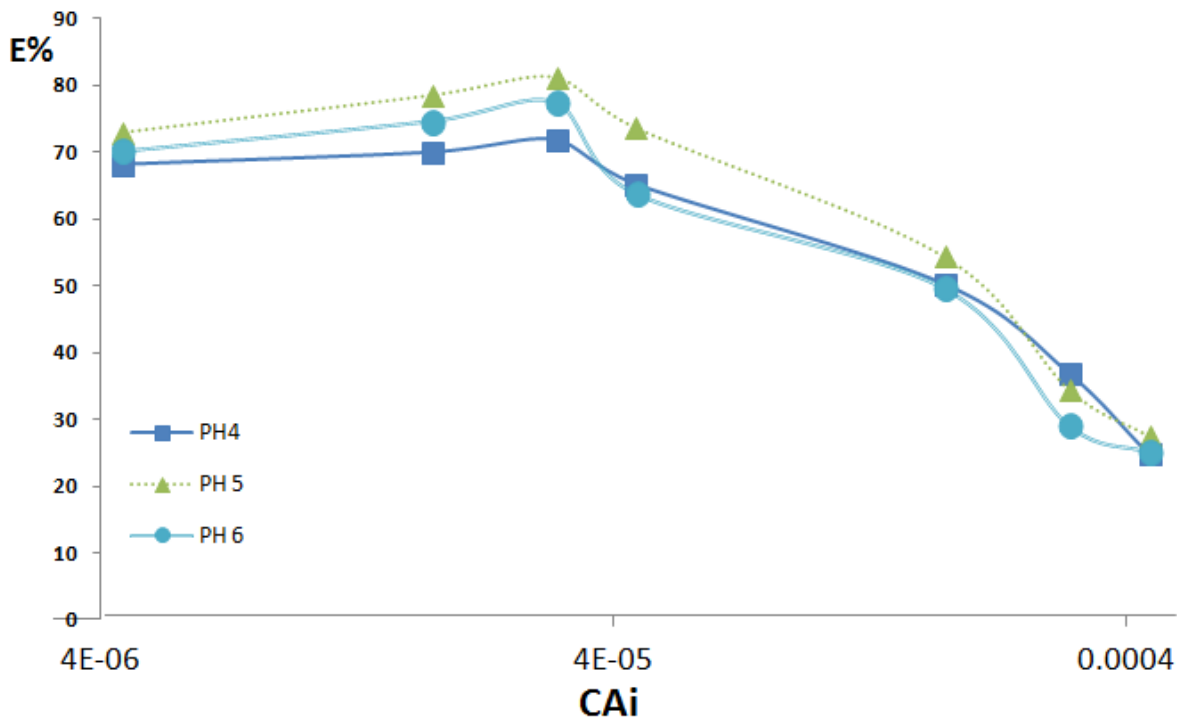


Figura 4.7 Efecto de la concentración de Ag^+ en el grado de extracción.

4.2.5 Isotermas de extracción

La representación gráfica de la concentración del metal extraído por la fase orgánica (CO_{Ag}) con respecto a la concentración del metal en la fase acuosa después de la extracción es llamada isoterma de extracción, esta curva permite determinar el número de las etapas teóricas por el método de McCabe Thiele¹¹⁻³⁶.

A continuación, la Tabla 4.7 presenta los parámetros experimentales utilizados para este análisis. Las concentraciones se utilizaron en ppm para efecto de comparación con la bibliografía.

Tabla 4.7. Condiciones experimentales para el diseño de la Isoterma de Extracción

Parámetro	Tipo de Variable	Intervalo
Concentración del Org.	Constante	150 ppm
Concentración de Ag^+	Variable	0.5 a 500 ppm
Tiempo de agitación	Constante	5 minutos
Velocidad de agitación	Constante	1200 rpm
Temperatura	Constante	30°C
pH	Constante	5

En la Figura 4.8 se muestra la isoterma de extracción y las etapas teóricas del método de McCabe-Thiele usando C4.

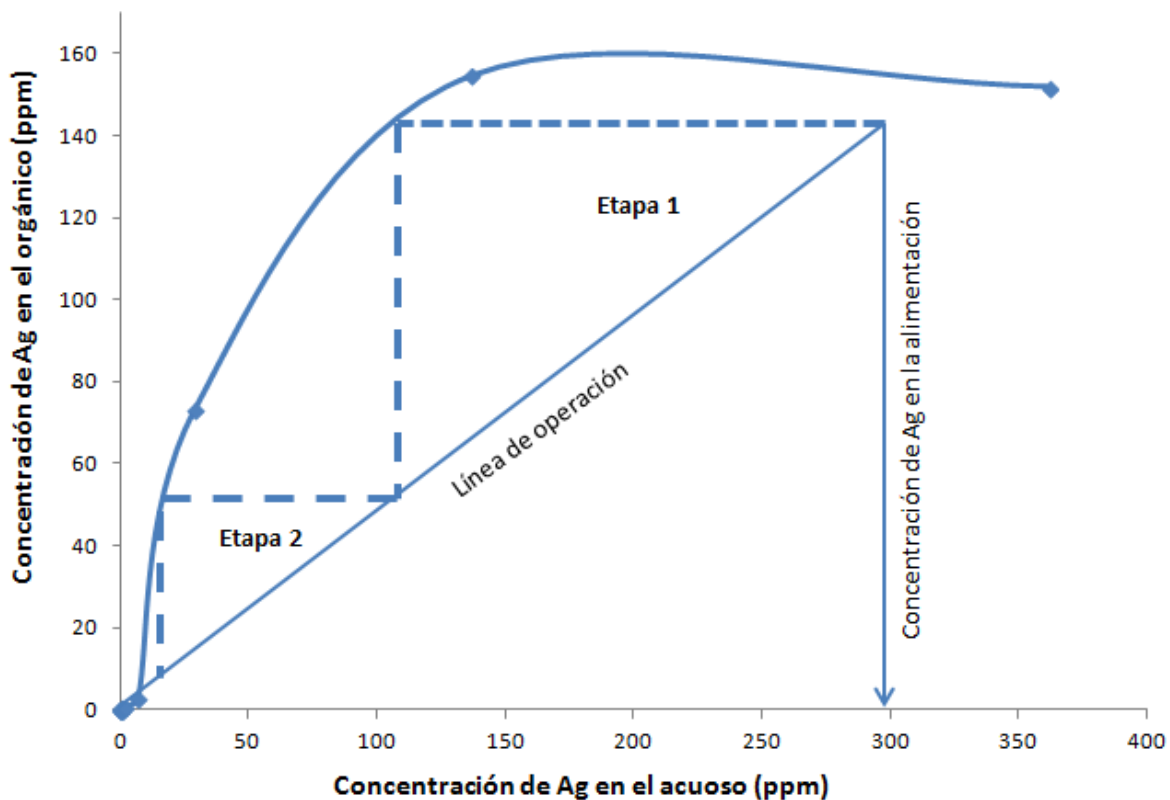


Figura 4.8 Isoterma de extracción y etapas teóricas de McCabe-Thiele para el proceso de extracción de Ag^+ con C4.

La curva de la isoterma puede clasificarse en las del tipo II (de acuerdo a la clasificación de Ritcey), ya que la cresta de la curva es relativamente elevada, lo que genera que se requieran pocas etapas de extracción, pero no es lo suficientemente alta para considerarse como una curva típica de extractantes con alto coeficiente de distribución, ya que conforme aumenta la concentración de Ag^+ en el acuoso, el aumento de la concentración del ión en

el orgánico va disminuyendo hasta un valor constante, es decir, el coeficiente de distribución va disminuyendo¹¹.

De acuerdo a la Figura 4.8 se requieren dos etapas para alcanzar un grado de extracción mayor al 90%. En la primera etapa, al alimentar un flujo de acuoso con 300 ppm de Ag⁺ se obtiene un refinado de 110 ppm, en la segunda etapa se obtendría un refinado de aproximadamente 15 ppm.

4.2.6 Influencia de la relación de fases en el grado de extracción

Se realizó el análisis del efecto de la relación de fases en volumen en el grado de extracción, esto con el fin de saber qué influencia tiene éste parámetro en la SX¹¹. En la Tabla 4.8 se muestran los parámetros experimentales empleados en esta serie, en la gráfica de la Figura 4.9 se presentan los resultados.

Tabla 4.8. Condiciones experimentales para evaluar el efecto de la relación de fases en el grado de concentración.

Parámetro	Tipo de Variable	Intervalo
Concentración del Org.	Constante	4.44x10 ⁻⁵ M
Concentración de Ag ⁺	Constante	4.44x10 ⁻⁵ M
Tiempo de agitación	Constante	5 minutos
Velocidad de agitación	Constante	1200
Temperatura	Constante	30 °C
Relación de fases	Variable	0.1 a 9
pH	Constante	5

Se puede apreciar en la gráfica de la Figura 4.9 que la variación de la relación de fases afecta fuertemente la extracción¹¹. Cuando la relación es pequeña (cercana a cero), el grado de extracción es del 30%, y se incrementa hasta llegar a un máximo de 80%. Para obtener un grado de extracción mayor a un 70% (en una etapa), se requiere de una relación O/A de 2.3.

Sin embargo, empleando la relación $O/A=1$, se obtiene un por ciento de extracción aceptable con una cantidad mucho menor de orgánico.

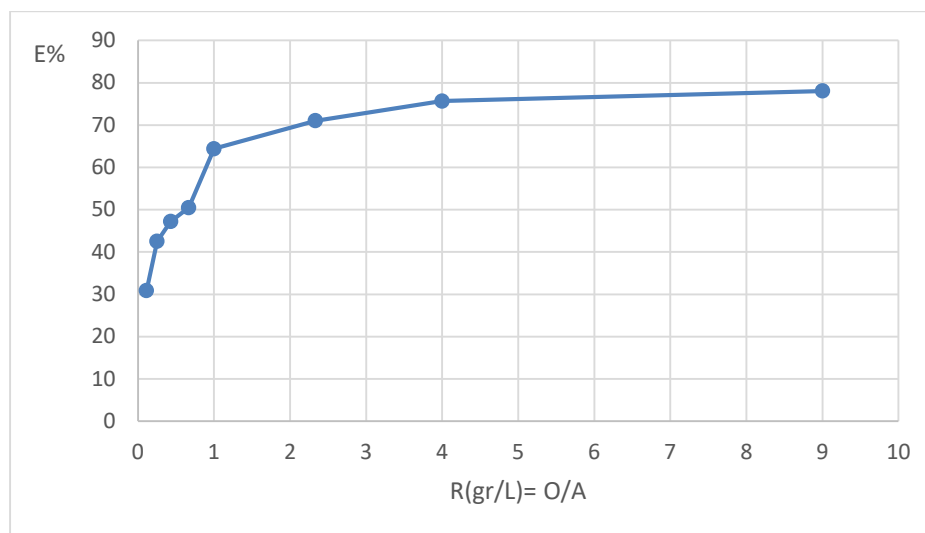


Figura 4.9 Efecto de la Relación de fases Orgánico/Acuoso en el grado de extracción.

4.3 Extracción por solventes de las muestras problema

Los resultados de la extracción por solventes de las muestras problema se presentan en ésta sección, en la Tabla 4.9 se enlistan los parámetros que se usaron para ésta experimentación. Estas condiciones se eligieron a partir de los resultados de la extracción de Ag^+ con las soluciones sintéticas, ya que las concentraciones de Ag^+ de las muestras problema se encontraban en un intervalo de 0.5 ppm a 1.4 ppm, se decidió trabajar con las concentraciones de orgánico de 2.85 ppm y 28.5 ppm, las cuales dieron eficiencias de extracción del 80 % con soluciones sintéticas de Ag^+ de concentraciones de 0.474 ppm y 4.74 ppm.

Por otro lado, es importante señalar que con el fin de mejorar la extracción se intentó modificar el pH de las muestras problema, sobre todo de los lixiviados. Sin embargo, al aumentar el pH con diferentes bases hubo precipitación de algunos metales (los precipitados no se analizaron), por lo que se trabajó con las muestras problema sin modificar el pH. La precipitación puede deberse a la formación de diferentes especies como óxidos e hidróxidos que se forman con los diferentes iones metálicos presentes en las muestras.

Tabla. 4.9 Condiciones Experimentales empleadas en la extracción de Ag^+ de las muestras problema

Parámetro	Tipo de variable	Intervalo					
		Lix. Sólido Temperizado		Lix. Sólido de Pulpa		Filtrado pulpa	
		ppm	M	Ppm	M	ppm	M
Concentración del Org.	Variable	28.5	4.4X10 ⁻⁵	28.5	4.4X10 ⁻⁵	28.5	4.4X10 ⁻⁵
		2.85	4.4X10 ⁻⁶	2.85	4.4X10 ⁻⁶	2.85	4.4X10 ⁻⁶
Concentración de Ag ⁺	Constante	1.4	1.3x10 ⁻⁵	0.868	8.0x10 ⁻⁶	0.524	4.8x10 ⁻⁶
Tiempo de agitación	Constante	5 minutos					
RPM	Constante	1200					
Temperatura	Constante	30 °C					
Relación O/A	Constante	1					
pH	Constante	Según la muestra					

En la Tabla 4.10 se presentan los resultados de la extracción de las muestras problema expresados en E%, incluyendo todos los elementos identificados. Se puede observar que para las muestras de los lixiviados no hay extracción de Ag⁺ ni de Au⁺; además se observa que la extracción de otros elementos es nula o muy baja (8.5% para Cu y 5% para As), esto aplica para las dos concentraciones de orgánico.

La nula extracción de Ag⁺ en los lixiviados puede deberse al pH altamente ácido y a otros factores, como la presencia de los iones metálicos observados en el análisis químico, así como de aniones y otros compuestos procedentes de las diferentes etapas del procesamiento industrial. De acuerdo a los resultados mostrados en la Figura 4.3, la eficiencia de extracción de Ag para el pH de los lixiviados sería cercana al 5%. Sin embargo, debe considerarse que es posible que los diferentes iones presentes en la muestra, sobre todo el hierro (en promedio 648 ppm) y el arsénico (en promedio 109 ppm), inhiben el desempeño del extractante.

Por otro lado, en el caso del filtrado de la pulpa, se observa que sí hay extracción de Ag⁺ para las dos concentraciones de orgánico, el por ciento de extracción es alto, mayor al 90% en promedio. Además, también se extrae un alto porcentaje de As (87%) y un porcentaje menor de Cu (21%). En el caso del Zn y Cd sólo hay extracción, aunque en un bajo porcentaje, empleando la mayor concentración de orgánico. Cabe mencionar que en este

filtrado no hay Fe, la concentración de As es mínima (0.87 ppm) y aunque hay altas concentraciones de Cu (142 ppm) y Na (519 ppm) éstos iones no afectan la extracción de Ag⁺. Además, el pH ligeramente básico de la muestra pudo haber favorecido la extracción, puesto que es más cercano al valor de pH 5, que fue el valor óptimo obtenido en las soluciones sintéticas³⁴.

Finalmente se puede decir que aunque el filtrado de pulpa contiene concentraciones bajas de Ag⁺ ésta puede recuperarse, a pesar de que en la muestra también existan otros elementos, algunos de ellos en altas concentraciones como en el caso del Fe, As y Cu.

Tabla. 4.10. Resultados de la Extracción de la Muestra Problema

Elemento	Lixiviado de polvo temperizado		Lixiviado de sólido de la pulpa		Filtrado de la pulpa	
	E%		E%		E%	
	28.5 ppm Org.	2.85 ppm Org.	28.5 ppm Org.	2.85 ppm Org.	28.5 ppm Org.	2.85 ppm Org.
Ag	0	0	0	0	97.61	90.80
Au	0	0	0	0	4.87	0
Cu	4.38	9.07	8.98	12.08	19.76	22.32
Pb	1.59	1.04	3.63	4.93	0	0
Zn	3.87	2.89	0	0.82	27.69	0
Fe	0	1.2	3.1	1.94	0	0
Mn	0.83	1.73	2.28	3.4	0	9.43
Ni	0	0	0	0	1.46	0
Co	0	0	4.37	7.29	11.11	0
As	4.89	4.89	4.41	6.08	85.31	89.22
Cd	2	1.75	0	0	37.5	0
Cd	7.95	7.38	0	0	0	0
Mg	2.22	1.80	3.61	5.24	0	0
Na	0	0	0	0	2.19	0

CONCLUSIONES

1. El uso de 4-terbutil-calix[4]areno como agente extractante en la recuperación de plata presente en soluciones sintéticas e industriales de baja concentración, permite alcanzar eficiencias de recuperación mayores al 80 por ciento.
2. Las condiciones óptimas de recuperación de plata en muestras sintéticas son: Tiempo de contacto entre fases de 5 minutos, pH de 5, relación de fases O/A de 1. La estequiometría de la extracción es de una mol de Ag^+ por una mol de 4-terbutil-calix[4]areno.
3. De acuerdo al Diagrama de MacCabe Thiele, la extracción por solventes de Ag^+ de soluciones sintéticas empleando 4-terbutil-calix[4]areno requiere de dos etapas para alcanzar el 90% de extracción.
4. La extracción de plata de los lixiviados de las pulpas industriales no fue exitosa debido al bajo valor de pH resultado de la lixiviación y a la presencia de altas concentraciones de iones, cationes y aniones en las muestras.
5. La extracción por solventes del filtrado de la muestra industrial usando el 4-terbutil-calix[4]areno es mayor al 90 por ciento sin embargo, no es selectiva hacia la plata.

REFERENCIAS

-
- ¹ Coll G., Hurtado R., y Atlántida M. (2008) *La minería en México*. Ed. 1era. México DF, Ed. Instituto de Geografía- UNAM.
- ² Muñoz, J. (1995) *La minería en México: Bosquejo histórico*, 5to. Centenario de la Universidad Complutense, México DF, UNAM.
- ³ Bonilla, A. (2018) *Diez países con mayor producción de plata*. Recuperado el 25 de marzo del 2018, de CONACYT, Agencia Informativa.
- ⁴ Sánchez, C. (2014) *Tendencias del oro y la plata*. Recuperado el 13 de agosto del 2014. <http://oroplata.com/noticia/los-10-primeros-paises-productores-de-plata-en-el-mundo/Sánchez>.
- ⁵ Alcalá E., (2011) *Manual de entrenamiento en concentración de Minerales*. Servicio Nacional de Geología y Técnico de Minas. Perú.
- ⁶ Gupta, C.K. y Mukherjee, T.K. (1990) *Hydrometallurgy in Extraction Process*. CRC Press Book, Ed. 2000., Vol. II, Florida E.UA.
- ⁷ Canales, R. (2013) *Determinación de los parámetros de cementación de una solución cianurada aurífera por medio de aluminio*. Tesis Licenciatura. México DF, UNAM.
- ⁸ Nuñez G. M. (2013) *Estudio de la extracción de Au (III), con acarreadores selectivos en sistemas de membranas poliméricas*. Tesis doctoral, México DF, UNAM.
- ⁹ Doug N. Halbe, Derek J. Barratt y Andrew L. Mular (2002) *Processing Plant Design, Practice and Control: Proceedings*. Vol. 1, Ed. SME, Colorado, EUA.
- ¹⁰ S.E. Kentish, y G.W. Stevens. *Innovations in separations technology for the recycling and re-use of liquid waste streams*. Chemical Engineering Journal. Vol. 84. Núm. 2, 2001, 149-159pp.

¹¹ Ritcey, G.M. (2006) *Solvent Extraction: Principles and Applications to Process Metallurgy*.

Vol I, Ed. Ashbrook, Segunda edición, EUA.

¹² Rousseau, R. W. (1987) *Handbook of Separation Process Technology*, Ed. John Wiley & Sons, Georgia, Institute of Technology.

¹³ Ribberg, Jan (1992) *Principles and Practices of Solvent Extraction*. Ed. Library Marcel Dekker Inc. EUA.

¹⁴ García M. L. (2001) *Estrategias de operación de una planta de extracción de cobre por solventes y deposición electrolítica*. Tesis Licenciatura. USON, Sonora, México.

¹⁵ M. Shafiqul Alam, K. Inoue K., K. Yoshizuka, Y. Dong, P. Zhang *Solvent Extraction of Silver from chloride media with some commercial sulfur containing extractants*. Hydrometallurgy 44. 1997; 245-254pp.

¹⁶ Aguilar, Manuel y Cortina, José Luis (2010) *Solvent Extraction and Liquid Membranes: Fundamentals and Applications in New Materials*, Ed. CRC Press, Florida, EUA.

¹⁷ Norasikin Othman, Hanapi Mat, Masahiro Goto. *Separation of silver from photographic wastes by emulsion liquid membrane system*. Journal of Membrane Science 282. 2006; 171-177.

¹⁸ Golik V., Komashchenko V. y Morkun V. *Innovative technologies of metal extraction from the ore processing mill tailings and their integrated use*. Metallurgy and Mining Industry Núm. 3, 2015, 49-52pp.

¹⁹ Gutsche David (2008). *Calixarenes: An introduction*. Royal Society of Chemistry Publishing, Segunda Edición. Tucson, USA.

²⁰ Sliwa W., Kozlowski C., (2009) *Calixarenes and Resorcinarenes: Synthesis, properties and applications*, Wiley-VCH. Florida, EUA.

²¹ Perret F, Lazar A., y Coleman W, *Biochemistry of the para-sulfonato-calix[n]arenes*. Issue 23, 2006. Chemical Communications, RSC, 179-187pp.

²² Mark I. (1991) *Structural Studies of Lanthanide and Actinide Complexes of Calixarenes*, Ed. University of Western Australia.

²³ Ballesteros G. P., (2013). *Química Orgánica Avanzada*. Ed 1era. Ed. Universidad Nacional de Educación a Distancia.

²⁴ Gutsche David (1998) *Calixarenes Revisited*. Royal Society of Chemistry Publishing, Segunda Edición. Tucson, USA.

²⁵ Bernadette C., Deasy M., *Novel calixarene Schiff based that bind silver ion*. Inorganic Chemistry Communications, Núm. 11, 2001, 1215-1220pp.

²⁶ Bahram M., Kobra P., Naser D., *Analytical Applications of calixarenes from 2005 up to date*. Springer Science. J Inc. Phenom Macrocycl Chem. Núm. 69, 2010, 1-55pp.

²⁷ Varejão EV, de Fátima A., *Calix[n]arenes as goldmines for the development of chemical entities of pharmaceutical interest* Curr Pharm Des. 2013; 6507-21.

²⁸ Mustafa Ersoz *Transport of mercury through liquids membranes containing calixarenes carriers*. Advances in Colloid and Interfase Sciencie. 2007; 97-102pp.

²⁹ Elcin S, Deligoz Hasalettin *Di substituted azocalix[4]arenes containing chromogenic groups: synthesis, characterization, extraction, and termal behavior*. Tetrahedron. 2013; 6832-6838pp.

³⁰ Morohashi N., Iki N., Sugawara M., *Selective Oxidation of thiacalix[4]arenes to the sulfinyl and sulfonyl counterparts and their complexation abilities toward metal ions as studied by solvent extraction*. Tetrahedron. Núm. 57, 2001; 1123-1157pp.

³¹ Bozkurtz S., Kocabas E., Durmaz Mustafa. *Synthesis and dicromate anion sorption of silica gel-immobilized calix[4]arenes*. Journal of Hazardous Materials, Núm 54. 2009; 974-979pp.

³² Chang X., Nie Rong, He Q., *Preparation of p-tert[(dimethylamino)methyl]-calix[4]arene functionalized aminopropylpolysiloxane resin for selective solid phase extraction and preconcentration of metal ions*. Journal of Hazardous Materials, 2009; 203-209pp.

³³ Malgorzata S, Radu C., Kazmiriez S., *Calixarens benzocrown 6 ligands in 1,3 alternative conformation*. Tetrahedron. Núm. 65. 2009; 1150-1164pp.

³⁴ Dumazet Bonnamour I., Halouani H., Oueslati F. *Calixarenes for metal cations extraction*. C.R. Chimie, 2005; 881-891pp.

³⁵ Ohto K., Yamaga H., Mukarami E., *Specific extraction behavior of amide derivate of Calix[4]arene for silver (I) and gold (III) ions from highly acid chloride media*. Talanta 44, 1997; 1123-1130pp.

³⁶ Stankovic V., Outarra L., Zonnevijlle F. *Solvent Extraction of silver from nitric acid solutions by calix[4]arene amide derivatives*. Separation and Purification. Núm 61. 2008; 366-374pp.

³⁷ Pourbaix, Marcel (1974) *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions*. National Association of Corrosion Engineers. EUA.

ANEXO I. CÁLCULO DE LA EFICIENCIA DE EXTRACCIÓN

Para calcular el porcentaje de extracción en cada muestra se usó la siguiente fórmula:

$$E\% = \frac{\text{ppm } Ag^+_{\text{inicial}} - \text{ppm } Ag^+_{\text{final}}}{\text{ppm } Ag^+_{\text{inicial}}} \times 100$$

Donde:

- E% es el por ciento de extracción
- ppm Ag^+_{inicial} es la concentración inicial de Ag^+ en las soluciones sintéticas o industriales.
- ppm Ag^+_{final} es la concentración de Ag^+ en las soluciones sintéticas o industriales medida después de la extracción.

Los datos empleados en la fórmula se obtuvieron directamente de la medición de las concentraciones en el equipo de emisión de Plasma, el cual arroja la concentración en unidades de partes por millón.

Por ejemplo, para una solución con una concentración inicial de Ag^+ de 70.62 ppm, después de la extracción se obtuvo una concentración de 16.20 ppm, resultando en un por ciento de extracción de 77.06 como se observa en el siguiente cálculo:

$$E\% = \frac{70.62 - 16.2}{70.62} \times 100 = \mathbf{77.06}$$

ANEXO II. DIAGRAMAS DE POURBAIX

A continuación, se presentan los Diagramas de Pourbaix de las diferentes especies que con más abundancia estaban presentes en las muestras industriales.

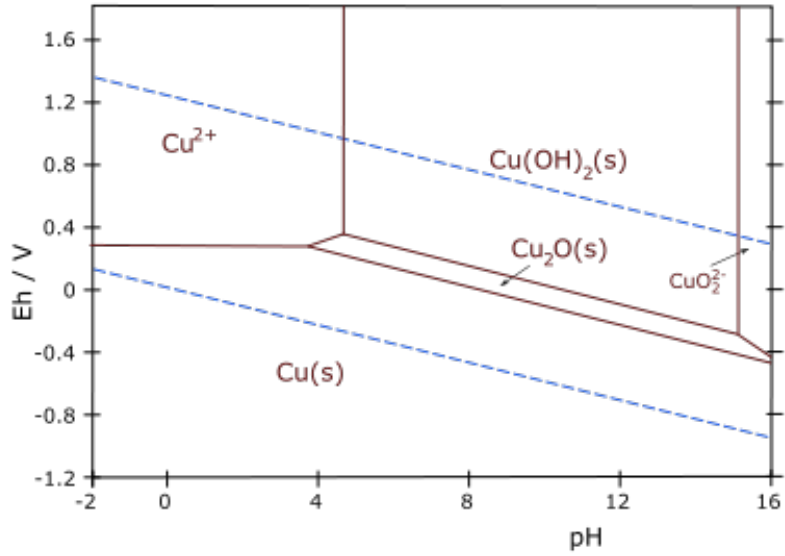


Diagrama de Pourbaix de Cu/H₂O a 25 °C

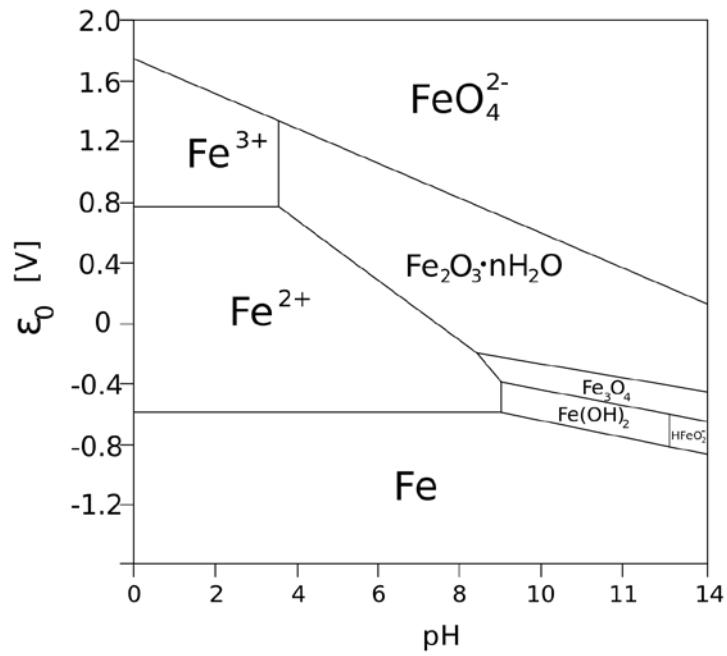


Diagrama de Pourbaix de Fe/H₂O a 25 °C

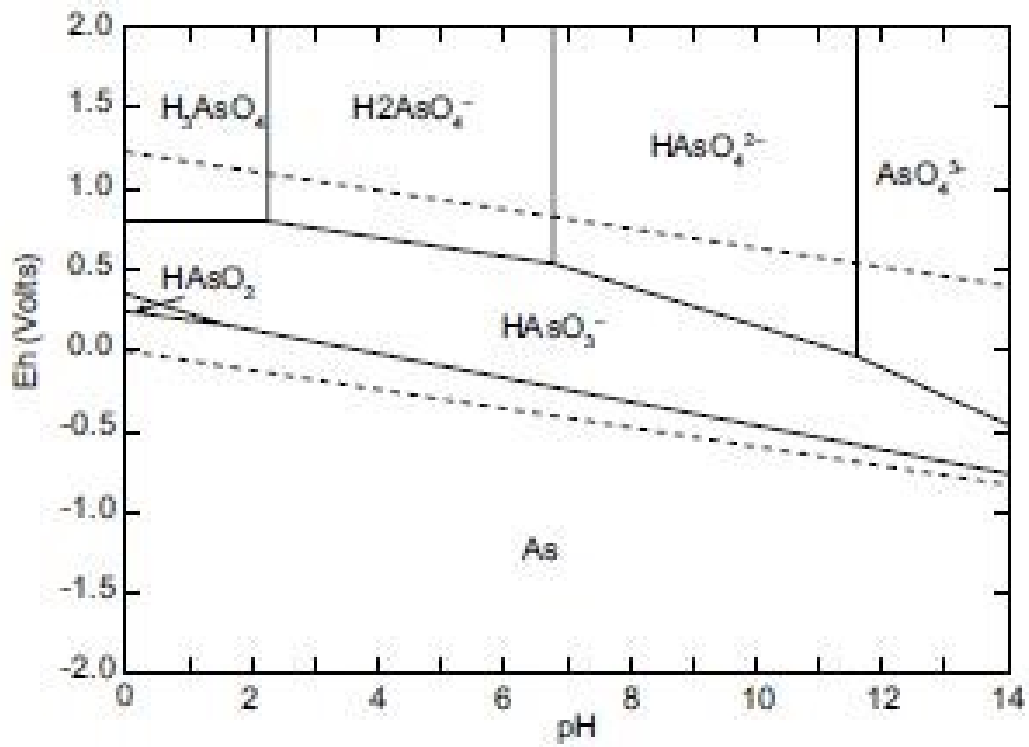


Diagrama de Pourbaix de As/H₂O a 25 °C