Universidad
Politécnica
de Cartagena

Campus
de Excelencia
Internacional

DESARROLLO DE NUEVAS TECNOLOGÍAS DE SEPARACIÓN BASADAS EN LÍQUIDOS IÓNICOS PARA LA RECUPERACIÓN DE METALES PESADOS DE EFLUENTES ACUOSOS

TESIS DOCTORAL

ANAHÍ GINESTÁ ANZOLA

Universidad
Politécnica
de Cartagena | Campus
de Excelencia
Internacional

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y AMBIENTAL

DESARROLLO DE NUEVAS TECNOLOGÍAS DE SEPARACIÓN BASADAS EN LÍQUIDOS IÓNICOS PARA LA RECUPERACIÓN DE METALES PESADOS DE EFLUENTES ACUOSOS

ANAHÍ GINESTÁ ANZOLA

Cartagena, 2014

Universidad
Politécnica
de Cartagena

Campus
de Excelencia
Internacional

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y AMBIENTAL

DESARROLLO DE NUEVAS TECNOLOGÍAS DE SEPARACIÓN BASADAS EN LÍQUIDOS IÓNICOS PARA LA RECUPERACIÓN DE METALES PESADOS DE EFLUENTES ACUOSOS

Memoria presentada por Anahí Ginestá Anzola, Ingeniera Química, para
optar al grado de Doctor por la Universidad Politécnica de Cartagena

Dirigida por los Doctores:
Francisco José Hernández Fernández
Antonia Pérez de los Ríos
Sergio Sánchez Segado

Cartagena, 2014

**CONFORMIDAD DE DEPÓSITO DE TESIS DOCTORAL
POR LA COMISIÓN ACADÉMICA DEL PROGRAMA**

D. José María Obón de Castro, Presidente de la Comisión Académica del Programa de Ingeniería Ambiental y de Procesos Químicos y Biotecnológicos.

INFORMA:

Que la Tesis Doctoral titulada, “DESARROLLO DE NUEVAS TECNOLOGÍAS DE SEPARACIÓN BASADAS EN LÍQUIDOS IÓNICOS PARA LA RECUPERACIÓN DE METALES PESADOS DE EFLUENTES ACUOSOS”, ha sido realizada, dentro del mencionado programa de doctorado, por D^a. Anahí Ginestá Anzola, bajo la dirección y supervisión del Dr. Francisco José Hernández Fernández, siendo codirectores la Dra. Antonia Pérez de los Ríos y el Dr. Sergio Sánchez Segado.

En reunión de la Comisión Académica de fecha 10 de julio de 2014, visto que en la misma se acreditan los indicios de calidad correspondientes y la autorización del Director de la misma, se acordó dar la conformidad, con la finalidad de que sea autorizado su depósito por la Comisión de Doctorado.

La Rama de conocimiento por la que esta tesis ha sido desarrollada es:

- ☐ Ciencias
- ☐ Ciencias Sociales y Jurídicas
- ☒ Ingeniería y Arquitectura

En Cartagena, a 10 de julio de 2014

EL PRESIDENTE DE LA COMISIÓN ACADÉMICA DEL PROGRAMA

Fdo: José María Obón de Castro

COMISIÓN DE DOCTORADO

**CONFORMIDAD DE SOLICITUD DE AUTORIZACIÓN DE DEPÓSITO DE TESIS DOCTORAL
POR EL/LA DIRECTOR/A DE LA TESIS**

Dr. FRANCISCO JOSÉ HERNÁNDEZ FERNÁNDEZ, Dra. ANTONIA PÉREZ DE LOS RÍOS y Dr. SERGIO SÁNCHEZ SEGADO, Directores de la Tesis doctoral DESARROLLO DE NUEVAS TECNOLOGÍAS DE SEPARACIÓN BASADAS EN LÍQUIDOS IÓNICOS PARA LA RECUPERACIÓN DE METALES PESADOS DE EFLUENTES ACUOSOS

INFORMA:

Que la referida Tesis Doctoral, ha sido realizada por D^a ANAHÍ GINESTÁ ANZOLA, dentro del programa de doctorado Ingeniería Ambiental y de Procesos Químicos y Biotecnológicos dando mi conformidad para que sea presentada ante la Comisión de Doctorado, para ser autorizado su depósito.

La rama de conocimiento por la que esta tesis ha sido desarrollada es:

- ☐ Ciencias
- ☐ Ciencias Sociales y Jurídicas
- ☒ Ingeniería y Arquitectura

En Cartagena, a 11 de julio de 2014

LOS DIRECTORES DE LA TESIS

Fdo.:

Francisco José Hernández Fernández

Fdo.:

Antonia Pérez de los Ríos

Fdo.:

Sergio Sánchez Segado

COMISIÓN DE DOCTORADO

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, quería agradecer a mis directores: Dr. Francisco Hernández Fernández, Dra. Antonia Pérez de los Ríos y Dr. Sergio Sánchez Segado por haberme dado esta maravillosa oportunidad y creer en mí.

Paco, Toñi, realmente me caísteis del cielo. No tengo palabras para expresar lo afortunada que he sido al trabajar con tan grandes profesionales y personas, que verdaderamente creen en el trabajo en equipo y que demuestran al mundo lo lejos que se puede llegar con trabajo duro, generosidad y buena voluntad. Sois una auténtica fuente de inspiración.

Sergio, no puedo decir menos de ti. Me alegro mucho que hayas sido parte de esta tesis doctoral. No podía ser de otra manera. Me has ayudado mucho siempre... y ya son años de lo que estoy hablando, que hemos compartido laboratorio incluso desde antes de licenciarnos (mejor no cuento cuántos han pasado desde entonces).

A todas aquellas personas que directa o indirectamente han formado parte de esta tesis. Cristina, Ana, Alfonso, Diana, Juan, Miguel, Pedro, Javi, Loli... Sin vuestro trabajo, esto no sería posible.

Un agradecimiento especial al Centro Tecnológico de la Energía y del Medio Ambiente (CETENMA), al que tengo el orgullo de pertenecer. Gracias por haberme dado todas las facilidades que he necesitado para llevar a cabo esta tesis.

A mis compañeras y amigas Paqui, Mari y Teté, por escucharme y aconsejarme en momentos duros, relacionados con la tesis, el trabajo o lo personal. Sois un gran apoyo.

Por supuesto debo agradecer a mis padres y mi hermano por estar siempre ahí, aunque no estén “aquí”. Por alegrarse tanto como yo de que aquel día, empezando el Máster, me cruzara con Paco y me hablara sobre los líquidos iónicos, y me haya sumergido en el maravilloso mundo de la investigación, del que creo que ya querían que formara parte, aunque no me pidieran nunca nada.

Por último, pero no menos importante, a mi pilar, mi estabilidad. Chema, no puedo imaginarme a nadie mejor que tú para compartir mi vida. Eres de las personas más inteligentes que conozco, tienes una chispa única y una capacidad admirable para resolver problemas. Pero esa inteligencia que todos vemos no es comparable a tu inteligencia emocional. Tienes claro lo que quieres y haces que contigo todo sea fácil. Además, me dejas volar todo lo que quiera, pero manteniendo nuestro nidito como el lugar más acogedor del mundo. Porque en él estás tú. Me han pasado muchas cosas buenas en la vida, pero sin duda eres la mejor. Te quiero muchísimo.

ÍNDICE

RESUMEN	11
ABSTRACT	13
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	15
CAPÍTULO 2. OBJETIVOS	19
2.1. OBJETIVOS	21
2.2. ESTRUCTURA DEL TRABAJO	22
CAPÍTULO 3. ANTECEDENTES	23
3.1. METALES PESADOS EN EFLUENTES INDUSTRIALES	25
3.1.1. Refinerías de zinc	25
3.1.2. Galvanizado de acero.....	26
3.1.3. Reciclaje de residuos de aparatos eléctricos y electrónicos (RAEE)	26
3.1.4. Óxidos Waelz.....	28
3.1.5. Reciclaje de baterías Ni-Cd	29
3.2. TÉCNICAS DE SEPARACIÓN Y RECUPERACIÓN DE METALES DE EFLUENTES LÍQUIDOS.....	30
3.3. EXTRACCIÓN LÍQUIDO-LÍQUIDO	31
3.3.1. Tipos de operación y técnicas de extracción	32
3.3.2. Equipos para la extracción líquido-líquido	34
3.3.3. La pertracción y otras operaciones complementarias.....	35
3.3.4. Agentes de extracción.....	36
3.3.5. Mecanismos de extracción líquido-líquido	48
3.4. TECNOLOGÍA DE MEMBRANAS	50
3.4.1. Membranas líquidas.....	54
3.4.2. Tecnologías de membranas líquidas en contactores de membrana	56
3.5. LÍQUIDOS IÓNICOS	61
3.5.1. Definición de líquido iónico	61
3.5.2. Propiedades físicas y químicas de los líquidos iónicos	62
3.5.3. Toxicidad y biodegradabilidad de los líquidos iónicos.....	67
3.5.4. Aplicaciones generales de los líquidos iónicos.....	67
3.5.5. Los líquidos iónicos como agentes de extracción de metales.....	72
CAPÍTULO 4. EXTRACCIÓN LÍQUIDO-LÍQUIDO DE IONES FE(III), ZN(II), CD(II), Y CU(III) DE DISOLUCIONES ACUOSAS HIDROCLORADAS CON LÍQUIDOS IÓNICOS	75
4.1. INTRODUCCIÓN	77
4.2. MATERIALES Y MÉTODOS.....	77
4.2.1. Reactivos	77
4.2.2. Extracción de Fe(III), Zn(II), Cd(II), y Cu(III) de disoluciones acuosas hidrocloradas	78
4.2.3. Método analítico	79

4.3.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	80
4.3.1.	Efecto de la composición del líquido iónico y de la concentración inicial del ion metálico	80
4.3.2.	Efecto de la concentración inicial de ácido clorhídrico y del ion metálico.....	85
4.3.3.	Mecanismo de extracción	87
4.4.	CONCLUSIONES.....	89
CAPÍTULO 5. MEMBRANAS LÍQUIDAS SOPORTADAS BASADAS EN LÍQUIDOS IÓNICOS PARA RECUPERACIÓN DE FE(III), ZN(II), CD(II), Y CU(III) DE DISOLUCIONES HIDROCLORADAS.....		
5.1.	INTRODUCCIÓN	93
5.2.	MATERIALES Y MÉTODOS.....	94
5.2.1.	Reactivos	94
5.2.2.	Preparación de las membranas líquidas soportadas	94
5.2.3.	Estudios de transporte	94
5.2.4.	Método analítico	96
5.3.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	96
5.3.1.	Pertracción de Fe(III), Zn(II), Cd(II) y Cu(II) de disoluciones de HCl 1M con SILM basadas en [omim ⁺][BF ₄ ⁻], con agua Milli-Q como fase receptora	96
5.3.2.	Pertracción de Fe(III), Zn(II), Cd(II) y Cu(II) de disoluciones de HCl 1, 3 y 5 M con SILM basadas en [omim ⁺][PF ₆ ⁻], con agua Milli-Q como fase receptora.....	99
5.3.3.	Pertracción de Fe(III), Zn(II), Cd(II) y Cu(II) de disoluciones de HCl 1M con SILM basadas en [MTOA ⁺][Cl ⁻], con diferentes fases receptoras	102
	Fase receptora: agua Milli-Q.....	102
	Fase receptora: carbonato sódico 0,1 M.....	110
	Fase receptora: amoníaco 6 M.	116
5.3.4.	Estabilidad de las SILM preparadas tras los ensayos de pertracción	119
5.4.	CONCLUSIONES.....	120
CAPÍTULO 6. MEMBRANAS POLIMÉRICAS DE INCLUSIÓN BASADAS EN LÍQUIDOS IÓNICOS PARA RECUPERACIÓN DE FE(III), ZN(II), CD(II), Y CU(III) DE DISOLUCIONES.....		
6.1.	INTRODUCCIÓN	125
6.2.	MATERIALES Y MÉTODOS.....	126
6.2.1.	Reactivos	126
6.2.2.	Estudios de solubilidad líquido iónico-polímero base-disolvente.....	126
6.2.3.	Preparación de las membranas líquidas soportadas	126
6.2.4.	Estudios de estabilidad.....	127
6.2.5.	Estudios de transporte	127
6.2.6.	Método analítico	127
6.3.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	127
6.3.1.	Selección del disolvente y polímero para la preparación de PIM.....	127
6.3.2.	Membranas poliméricas de inclusión.....	128
6.3.3.	Estabilidad en medios hidroclosados de las membranas poliméricas de inclusión basadas en líquidos iónicos, preparadas mediante casting.....	129
6.3.4.	Pertracción de Fe(III), Zn(II), Cd(II) y Cu(II) de disoluciones de HCl 1M empleando membranas poliméricas de inclusión basadas en [omim ⁺][PF ₆ ⁻]	132
6.3.5.	Pertracción de Fe(III), Zn(II), Cd(II) y Cu(II) de disoluciones de HCl 1M empleando membranas poliméricas de inclusión basadas en [MTOA ⁺][Cl ⁻].....	133
6.4.	CONCLUSIONES.....	137

CAPÍTULO 7. PROPUESTA DE APLICACIÓN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS	139
7.1. INTRODUCCIÓN	141
7.2. PROPUESTA DE PROCESO PARA LA VALORIZACIÓN DE DISOLUCIONES HIDROCLORADAS QUE CONTIENEN FE(III), ZN(II), CD(II) Y CU(II)	141
7.3. APLICACIONES	145
CAPÍTULO 8. CONCLUSIONES	147
CAPÍTULO 9. REFERENCIAS	151
NOMENCLATURA.....	165
PUBLICACIONES DERIVADAS DE LA TESIS DOCTORAL	169
Artículos en revistas indexadas en el Journal Citation Report (JCR)	171
Comunicaciones a congresos	171
Otras publicaciones	171

RESUMEN

El sistema económico basado en la máxima producción, el consumo, la explotación ilimitada de recursos y el beneficio como único criterio de la buena marcha económica es insostenible. Por esto se ha impuesto la idea de evolucionar hacia un desarrollo real, que permita la mejora de las condiciones de vida, pero que sea compatible con una explotación racional del planeta. Es el llamado desarrollo sostenible.

El concepto de sostenibilidad o desarrollo sostenible puede ser promovido desde una amplia variedad de disciplinas. En este marco ha surgido la “Ingeniería Química Verde”, cuya misión de promover las innovaciones de las tecnologías químicas para reducir o eliminar la generación y/o utilización de sustancias tóxicas o peligrosas en el diseño, manufactura y uso de procesos y productos químicos.

Uno de los ámbitos donde los investigadores han puesto más esfuerzo en aplicar los principios de la ingeniería química verde es la eliminación/recuperación de metales pesados de los efluentes industriales que los contengan, motivados por la elevada toxicidad de los metales pesados, así como su cada vez menor abundancia en las reservas naturales. Algunos de los métodos de purificación habituales presentan serios problemas medioambientales y/o elevados consumos energéticos.

En la presente tesis doctoral se aborda el desarrollo de nuevas tecnologías de separación basadas en líquidos iónicos para la recuperación de metales pesados de efluentes acuosos. Este estudio se enmarca dentro de una reciente línea de investigación del grupo de Ingeniería Química y de Procesos (INQUIPRO), del Departamento de Ingeniería Química y Ambiental de la Universidad Politécnica de Cartagena, sobre la recuperación de iones metálicos en efluentes acuosos mediante tecnologías de separación “verdes” basadas en líquidos iónicos.

Con este trabajo se pretende contribuir al diseño de procesos de separación, concentración y/o recuperación de metales pesados habitualmente contenidos en efluentes industriales, utilizando como metales modelo hierro (III), zinc (II), cadmio (II) y cobre (II) y empleando líquidos iónicos como agentes de extracción líquido-líquido, bien mediante procesos convencionales, o inmovilizado en forma de membranas líquidas, todo ello dentro del ámbito de la Ingeniería Química Verde.

En relación al empleo de líquidos iónicos como agentes de extracción para la eliminación de metales pesados de corrientes líquidas mediante el proceso convencional de extracción líquido-líquido, se realiza un estudio para conocer la capacidad de diferentes líquidos iónicos comerciales de distinta naturaleza como agentes de extracción únicos para la recuperación de los cuatro iones metálicos en estudio. Se utilizaron líquidos iónicos basados en cationes metiltrioctilamonio (MTOA⁺) y dialquilimidazolio (omim⁺ y bmim⁺), y los aniones cloruro (Cl⁻), hexafluorofosfato (PF₆⁻), bis(trifluorometilsulfonil)imida (NTf₂⁻) y tetrafluoroborato (BF₄⁻). Se ha encontrado que para estos líquidos iónicos, la composición del catión y el anión influye considerablemente en la eficiencia del proceso de extracción. En este contexto, con el líquido iónico [MTOA⁺][Cl⁻] se consiguió una extracción casi total de Fe(III), Zn(II) y Cd(II) y muy elevada para el Cu(II). Con el líquido iónico [omim⁺][BF₄⁻] se alcanzaron también extracciones casi completas de Zn(II) y Cd(II), mientras que las de Fe(III) y Cu(II) fueron próximas a cero. Así, el empleo de este líquido iónico permitiría la separación de Zn(II) y Cd(II) de Fe(III) y Cu(II). Además, los líquidos iónicos [omim⁺][PF₆⁻], [bmim⁺][PF₆⁻], [bmim⁺][NTf₂⁻] y [omim⁺][NTf₂⁻] hicieron posible la separación selectiva de Zn(II)/Cd(II) y de Zn(II)/Fe(III) debido al bajo porcentaje de extracción de Zn(II) alcanzado empleando dichos líquidos iónicos.

También se analizó la influencia de la concentración inicial del ion metálico, encontrándose que un incremento en este parámetro supone una disminución en sus porcentajes de extracción. Asimismo, la concentración de HCl cumple un papel importante en el proceso de extracción, pues el aumento de este parámetro conllevó un incremento significativo en los porcentajes de extracción de Fe(III), Zn(II), Cd(II) y Cu(II). Se demuestra de esta manera el gran potencial de los líquidos iónicos para su uso como agentes de extracción únicos en la eliminación de iones metálicos, pues la modificación de la composición de su catión y anión y las condiciones de extracción permiten el diseño de un proceso de extracción específico para cada ion metálico.

Sin embargo, en la utilización práctica de estos nuevos agentes de extracción se hace necesario el estudio no sólo de los procesos de extracción, sino también de los procesos de reextracción de los iones metálicos en cuestión. Este tipo de procesos se puede llevar a cabo de forma simultánea mediante la utilización de membranas líquidas soportadas, en este caso basadas en líquidos iónicos (SILM).

En base a los resultados obtenidos en el estudio de extracción líquido-líquido con líquidos iónicos, se prepararon membranas inmovilizando en soportes porosos de Nylon® los líquidos iónicos [omim⁺][BF₄⁻], [omim⁺][PF₆⁻] y [MTOA⁺][Cl⁻]. Se realizaron ensayos con disoluciones individuales de los iones metálicos y su mezcla, variando la composición de la fase receptora. Las membranas líquidas soportadas preparadas con los líquidos iónicos basados en cationes dialquilimidazolio presentaron problemas de estabilidad, y no se consiguieron resultados satisfactorios con respecto a la separación de los iones metálicos. Con el líquido iónico [MTOA⁺][Cl⁻], sin embargo, el porcentaje de líquido iónico retenido en la membrana después de los ensayos de pertracción fue considerablemente elevado. Para este líquido iónico se probaron tres fases receptoras de composición diferente (agua Milli-Q, carbonato sódico 0,1 M y amoníaco 6 M). Se observó que la modificación de la composición de la fase receptora permitió conseguir la separación selectiva de los iones en estudio.

Con el fin de mejorar la estabilidad de las SILM, se recurrió a métodos de *casting* para obtener membranas poliméricas de inclusión (PIM). Para ello, se estudiaron varios polímeros base y disolventes de diferente polaridad, con el fin de encontrar la mejor combinación y proporción de los mismos con los líquidos iónicos [MTOA⁺][Cl⁻] y [omim⁺][PF₆⁻], pues estos líquidos iónicos mostraron buenas propiedades en el transporte de los iones metálicos estudiados y su baja solubilidad en agua. El empleo del líquido iónico [omim⁺][PF₆⁻] hizo posible la obtención de membranas muy estables, pero que sin embargo no permitían la separación de la mezcla de los metales en estudio debido muy probablemente a que la cantidad de fase extractante no fuera suficiente para extraer los metales presentes en la fase alimentación. El empleo de PIM basadas en [MTOA⁺][Cl⁻] sí que permitió la separación selectiva de la mezcla de iones metálicos estudiada, resultando estas membranas además altamente estables. La única limitación de estas últimas fue la reducción de los flujos de permeación de los iones metálicos en relación a los obtenidos con las SILM.

Con los resultados obtenidos en los estudios de extracción líquido-líquido y de pertracción con membranas líquidas soportadas y poliméricas de inclusión basadas en líquidos iónicos, se propuso un esquema general de proceso para la separación selectiva de hierro (III), zinc (II), cadmio (II) y cobre (II) de efluentes hidroclorados que combina las dos tecnologías estudiadas: extracción líquido-líquido y pertracción con membranas líquidas basadas en líquidos iónicos.

ABSTRACT

The economic system based on maximum output, consumption, the unlimited exploitation of resources and profit as the sole criterion of the good economic performance is unsustainable. For this reason, the idea of moving towards real development has been imposed, allowing the improvement of living conditions, but that is consistent with a rational exploitation of the planet. It is called sustainable development.

The concept of sustainability or sustainable development can be promoted by a wide variety of disciplines. In this framework, the "Green Chemical Engineering" has arisen, whose mission is to promote innovations in chemical technologies in order to reduce or eliminate the generation and/or use of toxic or hazardous in the design, manufacture and use of processes and chemicals substances.

One of the areas where more effort has been made by researchers in the implementation of the green chemistry engineering principles is the removal/recovery of heavy metals from industrial effluents. These efforts are motivated by the high toxicity of heavy metals and their every decreasing abundance in nature reserves. Some of the customary purification methods have serious environmental problems and/or high energy consumption.

In this thesis the development of new separation technologies based on ionic liquids for the recovery of heavy metals from aqueous effluents is discussed. This study is part of a recent line of research group Chemical and Process Engineering (INQUIPRO), Department of Chemical and Environmental Engineering at the Technical University of Cartagena, on the recovery of metal ions in aqueous effluents by "green separation technologies" based on ionic liquids.

This work aims to contribute to the design of separation, concentration and/or recovery processes, of heavy metals normally found in industrial effluents by using ionic liquids as extraction agents. As model metals, iron (III), zinc (II), cadmium (II) and copper (II) have been used, either by conventional processes or through immobilized liquid membranes.

In relation to the use of ionic liquids as extracting agents for removing heavy metals from liquid streams by the conventional process of liquid-liquid extraction, a study was performed to determine the ability of various commercial ionic liquids of different nature such as sole extraction agents for the recovery of the four metal ions studied. Ionic liquids based on cations methyltrioctylammonium (MTOA^+) and dialkylimidazolium (omim^+ and bmim^+) and the anions chloride (Cl^-), hexafluorophosphate (PF_6^-), bis(trifluoromethylsulfonyl)imida (NTf_2^-) and tetrafluoroborate (BF_4^-) were used. It has been found that for these ionic liquids, the composition of cation and anion significantly influences the efficiency of the extraction process. In this context, with the ionic liquid $[\text{MTOA}^+][\text{Cl}^-]$ an almost total removal of Fe (III), Zn (II) and Cd (II) and very high for Cu (II) was been achieved. With $[\text{omim}^+][\text{BF}_4^-]$ almost complete extraction of Zn (II) and Cd (II) is reached as well, while extraction of Fe (III) and Cu (II) were almost negligible. Thus, the use of this ionic liquid allows the separation of Zn (II) and Cd (II) of Fe (III) and Cu (II). Moreover, $[\text{omim}^+][\text{PF}_6^-]$, $[\text{bmim}^+][\text{PF}_6^-]$, $[\text{bmim}^+][\text{NTf}_2^-]$ and $[\text{omim}^+][\text{NTf}_2^-]$ made possible the selective separation of Zn (II)/Cd (II) and Zn (II)/ Fe (III) due to the low percentage of extraction of Zn (II) reached using these ionic liquids.

The influence of the initial concentration of the metal ion was also analyzed. It resulted to affect inversely the stripping rates. Also, the HCl concentration plays an important role in the extraction process, increasing significantly the percentage of extraction of Fe(III), Zn(II), Cd(II) and Cu(II). This demonstrates the great potential of ionic liquids for its use as single agents in the extraction removal of metal ions, since changes the composition of the cation

and anion and the extraction conditions, allow the design of a specific extraction process for each metal ion.

However, in practical use of these new extraction agents, not only the extraction, but also the metal ions stripping processes are required to be studied. Such processes can be carried out simultaneously using supported liquid membranes, in this case based on ionic liquids (SILM).

Based on the results obtained in the study of liquid-liquid extraction with ionic liquid, membranes are prepared by immobilizing the ionic liquids [omim⁺][BF₄⁻], [omim⁺][PF₆⁻] and [MTOA⁺][Cl⁻] on Nylon[®] porous substrates. Assays with individual solutions of metal ions and their mixture were conducted, varying the composition of the receptor phase. The supported liquid membranes prepared from ionic liquids based on dialkylimidazolium presented stability problems, and no satisfactory results are achieved with regard to the separation of metal ions. With [MTOA⁺][Cl⁻], however, the percentage of ionic liquid retained in the membrane after pertraction tests was considerably high. With this ionic liquid, three different composition receiving phases (Milli-Q water, sodium carbonate 0.1 M and ammonia 6M) were tested. It was observed that modifications in the composition of the receptor phase, the selective separation of the ions studied could be achieved.

In order to improve the stability of SILM, casting methods were used to obtain polymer inclusion membranes (PIM). For this, various plasticizers and solvents of different polarity were studied in order to find the best combination and ratio with the ionic liquids [MTOA⁺][Cl⁻] and [omim⁺][PF₆⁻] since these ionic liquids showed good transport properties for the studied metal ions, and because of their low solubility in water. With the ionic liquid [omim⁺][PF₆⁻] stable membranes were obtained, but nevertheless failed to separate the mixture of metals. The use of PIM based on [MTOA⁺][Cl⁻], conducted to the selective separation of a mixture of the studied metal ions. However, flow passage resistance was significantly reduced.

With the obtained results in studies of liquid-liquid extraction and pertraction with supported liquid membranes and polymer inclusion membranes based ionic liquids, a general process scheme for the selective separation of iron (III), zinc (II), cadmium (II) and copper (II) from hydrochlorinated effluents is proposed. This process combines the two technologies studied: liquid-liquid extraction and pertraction by liquid membranes based on ionic liquids.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

Muchos de los procesos productivos implantados en la industria química requieren elevados consumos de energía y generan grandes cantidades de residuos. Conforme los intereses medioambientales y las legislaciones van siendo más estrictos, se incrementa la necesidad de reemplazar los procesos existentes por nuevas tecnologías de impacto medioambiental nulo (cero emisiones, generación de residuos nula, uso de energías renovables y consumo de energía nulo). Así, el continuo desarrollo tecnológico que se está llevando a cabo en todas las áreas, y en particular en la química, va orientado al diseño, desarrollo e implementación de productos y procesos que sean más respetuosos con el medio ambiente, que resulten más económicos, que utilicen menos cantidades de energía y de materias primas. En definitiva, lo que se pretende es la optimización de los mismos para alcanzar los máximos rendimientos posibles con el menor impacto sobre el medio ambiente.

En relación a los efluentes líquidos generados en la industria química, la contaminación presente en los mismos puede ser de muy diversa naturaleza, teniendo especial interés la provocada por metales pesados pues debido a sus características tóxicas y de persistencia en el medio, originan problemas medioambientales graves cuya solución supone en ocasiones un reto desde el punto de vista tecnológico [1, 2]. Por otro lado, este tipo de contaminantes suele tener asociado un elevado valor añadido que hace deseable su recuperación con fines de reutilización en alguna aplicación industrial [3]. Este es el caso de hierro, cadmio y cobre, que se obtienen como residuos en varios efluentes industriales. Por ejemplo, en el proceso de producción de zinc, la mayor parte de las refinerías utilizan métodos de precipitación selectiva para llevar a cabo la purificación de este metal. Este método de purificación presenta serios problemas medioambientales. En primer lugar, se generan una gran cantidad de residuos. Por otra parte, los residuos generados se consideran residuos industriales peligrosos y, por tanto, se hace necesario el desarrollo de nuevos procesos de purificación. Estos nuevos procesos de purificación, además, deben ir orientados a la recuperación selectiva de los metales. Esta estrategia de valorización tiene un doble objetivo: por un lado minimizar el impacto ambiental asociado al proceso de tratamiento de acuerdo a los principios del desarrollo sostenible y por otro compensar los costes asociados a la etapa de tratamiento [4].

Los líquidos iónicos representan una alternativa con enorme potencial. Son sales compuestas generalmente por un catión orgánico y un anión inorgánico que se encuentran en estado líquido a temperaturas próximas a la ambiente. Se les ha atribuido el calificativo de “verdes” por el hecho de presentar una presión de vapor prácticamente despreciable a temperatura ambiente, siendo además fácilmente reciclables y reutilizables. Así, su empleo como medios de reacción y separación podría ofrecer una solución a los problemas de emisión de disolventes y de generación de residuos. Además, las propiedades de los líquidos iónicos son fácilmente modulables mediante la adecuada selección del anión y catión constituyentes del líquido iónico, lo que permitiría diseñar el líquido iónico más adecuado para cada aplicación concreta.

En la misma línea, los procesos de separación basados en la tecnología de membranas han sido reconocidos como una alternativa prometedora para conseguir una gestión más eficiente de los recursos, ya que no requieren altos consumos de energía para su operación, pueden ser llevados a cabo bajo condiciones de operación moderadas y el consumo de disolventes es menor que en los métodos tradicionales. Dentro de los procesos basados en la tecnología de membranas, el uso de membranas líquidas soportadas (SLM) ha recibido un interés creciente en los últimos años.

Las SLM consisten en soportes porosos en cuyos poros se ocluye un líquido. Entre las numerosas ventajas de este tipo de membranas cabe destacar que la cantidad de disolvente necesario es mínima y que los procesos de extracción y recuperación tienen lugar en una única etapa. Sin embargo, su uso industrial es todavía limitado, principalmente debido a aspectos relacionados con la estabilidad de las mismas y el rendimiento a largo plazo. Las membranas líquidas soportadas basadas en líquidos convencionales se acaban deteriorando debido a la evaporación del líquido, a la disolución en las fases en contacto, y al desplazamiento del líquido de la estructura porosa incluso bajo gradientes de presión reducidos (<10 kPa).

El uso de los líquidos iónicos a temperatura ambiente como fase líquida en SLM es particularmente interesante debido a que hace posible la obtención de membranas líquidas soportadas más estables gracias a su carácter no volátil, a la posibilidad de minimizar la solubilidad en las fases circundantes mediante la adecuada selección del catión y del anión constituyentes del líquido iónico y a su elevada viscosidad, que permite reducir el desplazamiento del líquido iónico de los poros bajo presión. Todo ello hace posible obtener SLM muy estables, sin ninguna pérdida observable de líquido iónico a la atmósfera o a las fases en contacto. Otras propiedades interesantes de los líquidos iónicos para ser utilizados en SLM son su elevada estabilidad térmica, su alta conductividad iónica y su nula inflamabilidad. Además, son capaces de disolver una amplia variedad de compuestos tanto orgánicos como inorgánicos a la vez que pueden ser inmiscibles con numerosos compuestos orgánicos e incluso con agua. Recientemente algunos investigadores han descrito procesos de separación a través de SLM basadas en líquidos iónicos en los que se consigue un transporte selectivo de compuestos orgánicos tales como alcoholes, cetonas y aminas [5-9].

Por todo lo anterior, los líquidos iónicos y la tecnología de membranas aparecen como uno de los marcos más eficientes y limpios donde se podrán desarrollar los futuros procesos industriales.

En este marco, la finalidad de la presente Tesis Doctoral es el desarrollo de nuevas tecnologías de separación, concentración y/o recuperación de metales pesados habitualmente contenidos en efluentes industriales, utilizando como metales modelo hierro (III), zinc (II), cadmio (II) y cobre (II), empleando líquidos iónicos y membranas basadas en líquidos iónicos. Se abordan, por tanto, dos aspectos de interés dentro de la filosofía de la “Ingeniería Química Verde” o Ingeniería Química respetuosa con el medio ambiente:

- (i) ***Empleo de líquidos iónicos como disolventes más respetuosos con el medio ambiente*** en sustitución de los disolventes orgánicos convencionales.
- (ii) ***Empleo de tecnologías de separación que permitan una gestión más eficiente de los recursos***, tales como los procesos de separación basados en la tecnología de membranas.

CAPÍTULO 2

OBJETIVOS

2.1. OBJETIVOS

El objetivo global de la presente Tesis Doctoral es contribuir al diseño de procesos de separación, concentración y/o recuperación de metales pesados de corrientes líquidas empleando líquidos iónicos como agentes de extracción líquido-líquido, bien mediante procesos convencionales, o inmovilizado en forma de membranas líquidas soportadas, todo ello dentro del ámbito de la Ingeniería *Química Verde* o Ingeniería Química respetuosa con el medio ambiente.

Los aspectos que se abordarán dentro de esta filosofía se concretan en la sustitución de disolventes orgánicos por líquidos iónicos y en el empleo de procesos de separación más eficientes basados en el uso de tecnología de membranas.

En concreto, se estudia la extracción de cuatro iones metálicos empleados como metales modelo, presentes en una gran variedad de efluentes industriales y con elevado interés tecnológico, como lo son Fe(III), Zn(II), Cd(II) y Cu(II). Las extracciones se llevan a cabo con seis líquidos iónicos basados en los cationes dialquilimidazolio y tetraalquiamonio. Los líquidos con los que se obtengan los mejores resultados de extracción, se inmovilizarán mediante diferentes métodos para su empleo como membranas líquidas para la pertracción de los iones metálicos estudiados. De esta forma se sustituyen los disolventes y los agentes extractantes disueltos en ellos empleados en extracción de metales en procesos convencionales, por un solo elemento, el líquido iónico, simplificando los sistemas de extracción.

Este objetivo global se concreta en los siguientes objetivos parciales:

Objetivo 1. Estudiar la extracción líquido-líquido de cobre (II) , zinc (II) , cadmio (II), hierro (III) de disoluciones hidrocloradas empleando líquidos iónicos como agentes extractantes.

Objetivo 2. Desarrollar membranas líquidas soportadas y membranas poliméricas de inclusión basadas en los líquidos iónicos que mejores rendimientos de extracción hayan proporcionado en los ensayos de extracción líquido-líquido.

Objetivo 3. Estudiar la pertracción de hierro (III), zinc (II), cadmio (II) y cobre (II) de disoluciones hidrocloradas a través de las membranas desarrolladas y evaluar la estabilidad operacional de las mismas.

Objetivo 4. Proponer un esquema general de proceso para la separación/recuperación de los cuatro iones metálicos estudiados mediante la combinación de las tecnologías de extracción líquido-líquido y pertracción con membranas basadas en líquidos iónicos.

2.2. ESTRUCTURA DEL TRABAJO

La presente Memoria de Tesis Doctoral consta de 9 capítulos. En el **Capítulo 1** se describe la problemática existente y por tanto la motivación de este trabajo. En el **Capítulo 2** se exponen los objetivos y la estructura del trabajo.

En el **Capítulo 3** se incluye una revisión del estado del arte de las técnicas de separación y recuperación de metales de efluentes acuosos. Se realiza una revisión exhaustiva de la técnica de extracción líquido-líquido, haciendo especial hincapié en los agentes de extracción empleados y en los mecanismos posibles de extracción líquido-líquido. También se analiza el estado del arte de la tecnología de membranas, en especial de los procesos basados en membranas líquidas. Finalmente se presenta a los líquidos iónicos como potenciales sustitutos de los disolventes orgánicos convencionales en procesos de separación, revisándose las propiedades físico-químicas más interesantes de estos nuevos disolventes (presión de vapor prácticamente nula, etc.), así como sus principales aplicaciones.

En el **Capítulo 4**, se realiza un estudio de extracción líquido-líquido para conocer la capacidad de varios líquidos iónicos comerciales de distinta naturaleza como agentes de extracción únicos para la recuperación de los cuatro iones metálicos en estudio (Zn(II), Cd(II), Fe(III) y Cu(II)). Se analiza tanto la influencia de la composición aniónica y catiónica del líquido iónico, como la concentración inicial del ion metálico y del ácido clorhídrico en el que están disueltos.

Con los resultados obtenidos en el Capítulo 4, se seleccionan los líquidos iónicos que mayores porcentajes de extracción obtengan para al menos uno de los iones metálicos estudiados. En el **Capítulo 5** se estudia el proceso de pertracción utilizando membranas líquidas soportadas basadas en estos líquidos iónicos, preparadas mediante métodos de inmovilización a presión.

En el **Capítulo 6** se estudia la pertracción de los cuatro metales en estudio a través de membranas preparadas mediante métodos de casting, con el objetivo de mejorar la estabilidad de las membranas utilizadas en el Capítulo 5.

Los capítulos 4, 5 y 6 presentan una estructura típica de un artículo de investigación científica: resumen, introducción, materiales y métodos, resultados y discusión y conclusiones. Las referencias citadas en cada uno de ellos se presentan en un capítulo único, común para toda la tesis.

En el **Capítulo 7** se resumen los mejores resultados obtenidos en cada uno de los tres capítulos previos, con el objetivo de proponer un proceso de separación de un efluente que contenga Fe(III), Zn(II), Cd(II) y Cu(II), mostrado también en este capítulo. Asimismo, se proponen ejemplos de efluentes industriales reales a los cuales poder aplicar este tipo de tratamiento, con sus correspondientes modificaciones.

El **Capítulo 8** muestra las principales conclusiones desprendidas de la presente Tesis Doctoral.

Finalmente, en el **Capítulo 9** se presenta las referencias citadas a lo largo de la presente tesis.

CAPÍTULO 3

ANTECEDENTES

3.1. METALES PESADOS EN EFLUENTES INDUSTRIALES

La contaminación presente en los efluentes líquidos puede ser de muy diversa naturaleza, teniendo especial interés la provocada por metales pesados ya que, debido a sus características tóxicas y de persistencia en el medio, originan problemas medioambientales graves cuya solución supone en ocasiones un reto desde el punto de vista tecnológico[1, 2]. Por otro lado, este tipo de contaminantes suele tener asociado un elevado valor añadido que hace deseable su recuperación con fines de reutilización en alguna aplicación industrial [3].

El proceso productivo de una gran variedad de industrias implica la existencia de corrientes más o menos concentradas en iones metálicos, que, o bien se recuperan adecuadamente para su recirculación al proceso, o acaban siendo un efluente residual.

Considerando que esta tesis se centra en la extracción de cuatro iones metálicos concretos (Fe(III), Zn(II), Cd(II) y Cu(II)), se describen a continuación las aguas industriales, tanto de proceso como residuales, más importantes en cuya composición estén presentes dichos metales, así como el proceso de que da lugar a su generación.

3.1.1. Refinerías de zinc

El zinc se encuentra en la naturaleza en forma de sulfuros (blenda o esfalerita), carbonatos (smithsonita), silicatos (calamina o hemimorfita) y óxido (franklinita). El 95 % del zinc primario producido en el mundo proviene de la blenda [10].

Estas menas raramente son lo suficientemente ricas como para ser utilizadas tal cual se han extraído de la mina, sino que deben ser concentradas in-situ para disminuir los costes de transporte. Los minerales extraídos se trituran y se someten a un proceso de flotación para obtener el concentrado.

Los concentrados de zinc contienen proporciones variable de este metal, con algo de cobre, hierro, cadmio, y otros metales como níquel, cobalto, plomo, aluminio, indio, galio, germanio, arsénico, plata, etc. El sulfuro presente en el material se elimina mediante tostación de la blenda, y el SO₂ producido se aprovecha para la fabricación de ácido sulfúrico, parte del cual se reutiliza en planta para la lixiviación del mineral, obteniéndose una disolución de iones metálico que hay que purificar previamente a la electrodeposición.

La mayoría de refinerías de zinc utilizan métodos de precipitación para la purificación de este metal en la cual el hierro, el cadmio y el cobre precipitan como residuos, seguida de recuperación de Zn por electrodeposición. Este método de purificación presenta varios problemas desde el punto de vista medio ambiental pues además de que los residuos generados son muy voluminosos, las impurezas metálicas arrastradas con estos precipitados clasifican los residuos como peligrosos.

La extracción selectiva y la separación de estos iones de metales de la disolución mixta son pues de gran interés debido a la posibilidad de recuperar los metales valiosos, así como hacer frente a los problemas de contaminación ambiental [4, 11].

3.1.2. Galvanizado de acero

El galvanizado es un proceso de la industria metalúrgica que consiste en cubrir la superficie de piezas de hierro o acero con una capa de otro metal con menor potencial estándar de reducción. El metal más utilizado para la galvanización es el zinc. El proceso tiene lugar sumergiendo la pieza metálica en un baño de zinc fundido. Para esto, la pieza a galvanizar tiene que estar absolutamente limpia y libre de impurezas. Este tratamiento se lleva a cabo en tres etapas:

- **Desengrase:** Este proceso se realiza para eliminar la grasa de los materiales. En algunos casos se introduce la pieza en soluciones alcalinas y en otros se someten a agentes desengrasantes ácidos. Esta fase de limpieza permite la correcta acción de los baños posteriores.
- **Decapado:** Se realiza por inmersión del material en baños de ácido clorhídrico, cuya acción permite la eliminación de los óxidos metálicos y calamina (carbonato de zinc natural) de las superficies a galvanizar
- **Efluxado:** El tratamiento con sales (mezcla de cloruro de zinc y cloruro amónico), tiene por objeto eliminar cualquier impureza y provocar una limpieza intensa de la superficie metálica. Este proceso se realiza por inmersión y tiene como finalidad asegurar la mejor adherencia entre la superficie ferrosa y la aleación de zinc.

De estos tres efluentes, los baños de decapado agotados son los que tienen mayor concentración de iones metálicos, principalmente zinc (II)(procedente de la calamina), hierro (mayoritariamente hierro (II)), trazas de plomo, cromo y otros metales pesados, en medio ácido (HCl), lo que los hace más susceptibles de un tratamiento de separación y recuperación de metales.

3.1.3. Reciclaje de residuos de aparatos eléctricos y electrónicos (RAEE)

Según datos oficiales proporcionados por los Estados miembros de la comisión de Medio Ambiente del Parlamento Europeo en 2010, anualmente llegan a los vertederos europeos entre 8,3 y 9,1 millones de toneladas de chatarra tecnológica [12]. Este número aumenta año tras año.

Uno de los mayores problemas de este tipo de residuo es la heterogeneidad en su composición. Por ejemplo, un ordenador personal obsoleto, con pantalla CRT de unos 25 kg está constituido por una fracción metálica (43,7%), una plástica (23,3%), un 17,3 % de componentes electrónicos y un 15% de vidrio [13].

La jerarquía del tratamiento de los desechos electrónicos alienta en primer lugar a reutilizar todo el material, luego la remanufactura, la recuperación de materiales por técnicas de reciclaje, y como último recurso, la eliminación por incineración y el vertido. La incineración de los dispositivos electrónicos es peligrosa para el medio ambiente y la salud humana. En la Unión Europea, las emisiones derivadas de la incineración de los desechos electrónicos son cuantificadas en 36 toneladas anuales de mercurio y 16 toneladas anuales de cadmio [11]. Con respecto al vertido, suponiendo que se realice siempre en vertederos controlados, la presencia de metales pesados generan problemas en el tratamiento de los lixiviados. Si no es el caso, y los residuos se depositan en vertederos con mala o ninguna impermeabilización, la contaminación puede llegar a los acuíferos o ser absorbido por las plantas y entrar así en la cadena trófica.

El reciclaje de residuos electrónicos es un tema importante tanto desde el punto de vista medioambiental como el económico, pues supone un ahorro energético y de materias primas, además de costes de gestión.

El ciclo completo de la gestión de los RAEE estará compuesto por: recogida, almacenamiento, transporte, reutilización, descontaminación, desmontaje, trituración, valorización o preparación para su eliminación y cualquier otra operación que se realice con fines de valorización y/o eliminación de los residuos de aparatos eléctricos y electrónicos.

Tras clasificar cada tipo de RAEE el primer paso es la separación de componentes peligrosos (baterías, condensadores, componentes de mercurio, etcétera) de los equipos.

Una vez retirados esos componentes peligrosos se procede al desmontaje del equipo y la separación, que se realiza por materiales y colores. De esta separación se pueden extraer los siguientes componentes [12]:

- Vidrio. Proceso: fragmentación, vidrio triturado y fundición.
- Plásticos reciclables (separados por colores) PP, PVC, PE, PC/ABS. Proceso: molienda y valorización energética o vertedero, según proceda.
- Plásticos no reciclables. Proceso: molienda, plásticos molidos, valorización energética, cementera.
- Elementos con metales (alternadores, carcasas, cables).
- Tarjetas electrónicas.
- Componentes reutilizables.

El proceso para el tratamiento de los elementos metálicos consiste en primer lugar en una trituración para a continuación llevar a cabo la separación magnética. Con esta última se producen dos fracciones. Por un lado, materiales férricos triturados cuya recuperación produce chatarra férrica y, por otro lado, metales no férricos triturados que pueden ser aprovechados para la recuperación de cobre, estaño y plomo (Cu y Sn/Pb).

La chatarra férrica se recicla para producir acero nuevamente. La producción de acero tiene lugar por medio de dos procesos diferentes, determinados por la materia prima utilizada para cada uno de ellos. Ambos procesos se describen brevemente a continuación:

- **Proceso semi-integrado:** Se lleva a cabo en plantas industriales denominadas acerías. En ellas, la chatarra tomada por el electroimán se traslada hasta la cesta, un enorme recipiente de acero ultrarresistente. La cesta introduce a un horno eléctrico donde se logra la fundición de la chatarra con la energía liberada por un arco eléctrico entre tres electrodos de grafito. Mediante la inyección de oxígeno gaseoso y la introducción de un combustible, se logra fundir toda la chatarra. El oxígeno se emplea como aporte energético para acelerar el proceso de fusión. Toda la escoria, más liviana, flota sobre el acero líquido, del que es separada y podría ser reutilizada en la construcción de carreteras. Una vez que el acero líquido está libre de escoria, se vierte en otro recipiente, denominado cuchara, donde se termina de ajustar la composición química definitiva. Posteriormente, en esta cuchara se transporta hacia el proceso de solidificación. Esto ocurre en unos moldes refrigerados con agua donde entra el acero líquido por la parte superior y sale por la parte inferior continuamente. Este proceso es conocido como colada continua y permite producir palanquillas, las que posteriormente son laminadas para producir barras de acero. La característica más destacada de este tipo de acero es su resistencia [14].

- **Proceso siderúrgico integrado:** Se lleva a cabo en plantas industriales denominadas siderurgias. La fabricación del acero parte del mineral de hierro, y coque, que conforman la carga del Alto Horno. En él tiene lugar el proceso de reducción de los óxidos naturales de hierro, transformándose los minerales en arrabio, que se utiliza en estado líquido para la producción de acero. El arrabio proveniente del alto horno se carga en un reactor, llamado horno de oxígeno básico (BOF), junto con un porcentaje de chatarra de entre el 20 y el 35 % [14]. Se le inyecta oxígeno para extraer el exceso de carbono del arrabio, y finalmente, el acero líquido se vierte en la máquina de colada continua. La característica más destacada de este tipo de acero es su capacidad de estiramiento (embutición)[14]

La recuperación de la chatarra no férrea puede llevarse a cabo por medio de procesos pirometalúrgicos, mediante calcinación en distintos tipos de horno, o hidrometalúrgicos, lixiviando los residuos con ácidos o álcalis para disolver los metales como cobre, zinc, plomo, níquel, aluminio, estaño, o metales preciosos.

Por otro lado, las tarjetas electrónicas son un residuo que tiene en su composición cantidades importantes de cobre, níquel, zinc y metales preciosos, como el platino, que se utiliza como material de contacto eléctrico por su elevada estabilidad química y conductividad. Es por esto por lo que tanto desde el punto de vista ambiental y económico hay una necesidad continua de encontrar una técnica adecuada para extraer selectivamente, separar y recuperar estos metales. Las concentraciones de metales preciosos en las placas de circuitos impresos es más de diez veces mayor que los minerales extraídos comercialmente [15].

Se han estudiado varios procesos hidrometalúrgicos para la recuperación de metales de las placas de circuito impresas. Para la recuperación de cobre se ha estudiado la lixiviación con disoluciones amoniacales [16-19]. También se ha conseguido recuperar el cobre y el zinc empleando ácido cítrico para la lixiviación y purificando la disolución con una resina Amberlite XAD-4 modificada con D2EHPA [20]. Park et al [21] recuperaron plata, paladio y oro de las placas de circuito impresas, utilizando agua regia (mezcla de ácido nítrico y clorhídrico) para la lixiviación, además de varios agentes de extracción para la separación selectiva de estos metales preciosos.

3.1.4. Óxidos Waelz

El reciclaje de chatarra en los hornos de arco eléctrico da lugar a un subproducto denominado polvo de acería. Los filtros colocados en la chimenea del horno recogen los compuestos volátiles que constituyen parte de la chatarra, como por ejemplo el zinc utilizado en la galvanización del acero. Como se ha comentado, la tendencia mundial desde hace ya varios años es el reciclado de materiales con el fin de ahorrar materias primas naturales, así como la energía necesaria para su procesamiento.

Se han realizado múltiples intentos para llevar a cabo su tratamiento, tanto por vía térmica como por vía húmeda. En Europa, el proceso considerado como mejor tecnología disponible (BAT, por sus siglas en inglés) es el proceso Waelz [22].

Este proceso se centra en la separación principalmente de zinc y plomo del resto de componentes de los polvos de acería oxidando, volatilizando y oxidando de nuevo estos metales, para producir lo que se denomina óxido de Waelz.

En un primer paso, estos materiales primarios se transforman en pellets mediante la adición de agua y del agente reductor, con el fin de aumentar la capacidad de reacción de las

sustancias a procesar, y garantizar una alimentación homogénea del horno. El proceso de Waelz se lleva a cabo en un horno rotativo inclinado en el que entra una mezcla de polvos y coque fino así como, si es necesario, aditivos tales como óxido de calcio y arena para conseguir el movimiento rotativo. Mediante la adición de aire a contracorriente se generan reacciones de combustión - reducción - oxidación a una temperatura de 1200° C.

Los óxidos mixtos se extraen del horno con los gases de proceso y se separan en el sistema de tratamiento de gases. El sistema de tratamiento de gases se compone normalmente de una cámara de sedimentación para la eliminación del polvo grueso, que se realiza mecánicamente, un paso de enfriamiento con agua y un precipitador electrostático para eliminar el óxido Waelz. También se aplica enfriamiento por aire, seguido de un filtro de mangas.

La escoria producida en el horno de secado se evacúa de forma continua desde el extremo del horno, a un sistema de enfriamiento por inmersión. Tras el enfriamiento, cribado y trituración, la escoria puede utilizarse en diversas aplicaciones como árido natural y material de relleno en la industria de la construcción, o como fuente de hierro en la industria siderúrgica.

El óxido de Waelz contiene un 56% de zinc y, de hecho, es una mezcla consistente en óxidos de zinc, plomo, otros metales volátiles y una considerable concentración de haluros, principalmente cloruro y fluoruro [23].

El óxido Waelz que se produce puede procesarse en diversas formas. El proceso más básico es el briquetado en caliente o la sinterización para su venta a plantas pirometalúrgicas de zinc, es decir, que utilizan el Proceso de Fundición Imperial. Si el contenido de óxido de plomo es elevado, puede usarse un paso de calcinación para volatilizar el plomo.

El óxido Waelz también puede lixiviarse en un proceso en dos pasos utilizando carbonato sódico en la primera etapa y agua en la segunda para eliminar cloruros, fluoruros, potasio y azufre. El producto final purificado se seca y puede usarse como material de alimentación para el proceso de electrólisis del zinc.

3.1.5. Reciclaje de baterías Ni-Cd

Las baterías recargables de níquel-cadmio (Ni-Cd) se han utilizado desde la década de 1950 en aplicaciones que requieren alta energía específica, larga vida útil y las altas tasas de descarga. Las baterías de Ni-Cd agotadas se clasifican como residuos peligrosos debido a que tanto el níquel como el cadmio son metales pesados y pueden ser carcinógenos para los humanos [24]. Debido al riesgo asociado con la eliminación no controlada, la directiva de la UE 2006/66/CE indica que el reciclado de este tipo de baterías debe ser de al menos el 75 % en peso, como promedio, incluido el reciclado del contenido de cadmio en el mayor grado técnicamente posible.

Comparando con el procesamiento pirometalúrgico, el método hidrometalúrgico es más exacto, más predecible y más fácil de controlar [11]. Así pues, el reciclaje de las pilas y baterías de Ni-Cd que tiene lugar por medio del proceso hidrometalúrgico [25].

Este proceso implica la trituración de la batería seguida por la separación física de los elementos estructurales, y la lixiviación, normalmente en medio ácido, para la posterior separación de los metales. El resultado es un lixiviado que contiene principalmente níquel y cadmio, con impurezas como cobalto y hierro. Para la recuperación de estos metales del lixiviado, ya se han utilizado líquidos iónicos como Cyanex 923 (una mezcla de cuatro óxidos

de trialquilfosfina) y Cyanex 272 (ácido bis(2,4,4-trimetilpentil) fosfínico) disueltos en keroseno [25] y el Cyphos® IL-101, un líquido iónico basado en trialquil fosfonio, inmovilizado en la resina Amberlite XAD-7 [26].

3.2. TÉCNICAS DE SEPARACIÓN Y RECUPERACIÓN DE METALES DE EFLUENTES LÍQUIDOS

Uno de los métodos más extendido en la industria para la separación de metales de corrientes acuosas es la precipitación selectiva. Este método de purificación presenta serios problemas medioambientales. En primer lugar, se generan una gran cantidad de residuos. Por otra parte, los residuos generados se consideran residuos industriales peligrosos y, por tanto, conforme los intereses medioambientales y legislativos van siendo más estrictos, se hace necesario el desarrollo de nuevos procesos de purificación. Estos nuevos procesos de purificación, además, deben ir orientados a la recuperación selectiva de los metales. Esta estrategia de valorización tiene un doble objetivo: por un lado minimizar el impacto ambiental asociado al proceso de tratamiento de acuerdo a los principios del desarrollo sostenible y por otro compensar los costes asociados a la etapa de tratamiento [4].

En los últimos años se han propuesto alternativas tecnológicas a la precipitación selectiva para el tratamiento de efluentes con metales tóxicos. Entre estas propuestas destacan las tecnologías de intercambio iónico [27, 28], de extracción-reextracción con disolventes [29, 30], así como las tecnologías de membranas. En general, las diferentes técnicas de separación son competitivas y cada una de ellas tiene su propio rango de aplicabilidad según varios aspectos: tecnológicos, económicos, ecológicos, etc. Entre los múltiples parámetros que determinan el rango de aplicabilidad de un proceso, destacan principalmente la concentración de metal y el caudal del efluente a tratar. En la Figura 3.1 se muestra un esquema bidimensional del rango de aplicabilidad de los diferentes procesos de separación, representando la concentración de metal frente al caudal del efluente a tratar.

Figura 3.1. Esquema del rango de aplicabilidad de las diferentes técnicas de separación. Intercambio iónico (IX), Extracción con disolvente (SX), Membrana líquida tensoactiva (TLM), y Membrana líquida soportada (SLM) [31].

En dicha figura se observa que la técnica de intercambio iónico (IX) es más adecuada para el tratamiento de efluentes con bajo contenido metálico. Esta técnica se caracteriza por un buen rendimiento en la concentración de iones metálicos de disoluciones diluidas con buena selectividad. Sin embargo, presenta serias desventajas y limitaciones. Entre ellas destacan la producción de residuos en el proceso de regeneración de la resina, existen limitaciones de la concentración del efluente a tratar, se requiere un tiempo muerto para la etapa de

regeneración, las resinas no son específicas para una determinada sustancia y pueden ser contaminadas por sustancias orgánicas presentes en la disolución.

La técnica de extracción líquido-líquido (SX) es competitiva para el tratamiento de efluentes con concentración de metal relativamente elevada y preferentemente con caudales bajos. Esta técnica ofrece alta selectividad y bajo gasto de reactivos pero los costes de operación son elevados a caudales altos.

La técnica de membranas líquidas puede adaptarse a diferentes caudales y concentraciones ofreciendo bajos costes y buena selectividad. Sin embargo, presenta algunos inconvenientes especialmente relacionados con la inestabilidad de la membrana que deben ser mejorados. En la presente Tesis Doctoral se pretende contribuir al desarrollo de este tipo de membranas empleando líquidos iónicos como fase líquida, lo cual podría mejorar la selectividad y la estabilidad de las mismas.

3.3. EXTRACCIÓN LÍQUIDO-LÍQUIDO

La eliminación de metales mediante esta tecnología se realiza con el empleo de una fase orgánica que contiene el agente de extracción disuelto en un diluyente orgánico. Esta fase se pone en contacto con el efluente acuoso, transfiriéndose el metal del medio acuoso al medio orgánico. Una vez separadas las fases, el efluente acuoso obtenido se procesa de la forma más adecuada, mientras que la fase orgánica conteniendo al metal, se pone en contacto con una nueva disolución acuosa o fase de reextracción. En este nuevo contacto, el metal se transfiere de la fase orgánica a esta fase de reextracción, que también se procesa de la forma más adecuada. La fase orgánica, sin metal, se recicla a una nueva operación de extracción del metal. A continuación se muestra un esquema del proceso (Figura 3.2).

Figura 3.2. Esquema un proceso de extracción líquido-líquido.

El resultado final de todas estas operaciones es la obtención de un producto que contiene al metal con un mayor grado de pureza y con una concentración más elevada; es decir, se produce la purificación de las disoluciones y muy a menudo, su concentración.

El tratamiento cuantitativo de estos procesos requiere conocer los datos de equilibrio del soluto en ambas fases y la velocidad con que tiene lugar la transferencia de masa hasta alcanzar el equilibrio.

La primera cuestión se puede abordar mediante la ley de distribución, la cual nos dice que cuando se alcanza el equilibrio, la energía libre del soluto es igual en ambas fases. Esta ley se refiere únicamente a una de las distintas especies químicas en las que puede estar presente nuestro soluto de interés.

Por cuestiones técnicas y prácticas, en hidrometalurgia se trabaja con la concentración total en una fase sin hacer distinción entre las posibles especies en que puede aparecer el metal. Por lo tanto, resulta más útil definir el coeficiente de extracción, distribución o reparto, D , como la relación entre la concentración total del metal en la fase orgánica y la concentración total del metal en la fase acuosa (Ecuación 3.1):

$$D = \frac{\sum [Me]_{org}}{\sum [Me]_{aq}} \quad \text{Ecuación 3.1}$$

Cuanto mayor sea el valor de D en el equilibrio, mayor es la capacidad que tiene el disolvente para extraer los iones metálicos en cuestión.

En cuanto a la velocidad a la cual se realiza la transferencia de materia hasta alcanzar el equilibrio podemos decir que la mayoría de los procesos de extracción con disolventes son relativamente rápidos, centrándose el problema en los aspectos físicos, de manera que debemos conseguir una mezcla de una intensidad adecuada para conseguir tiempos de contacto cortos con el consiguiente ahorro en equipos, aunque no demasiado intensa pues esto conduciría a unos tamaños muy finos de gota de la fase orgánica, lo cual es una de las causas más importantes de pérdida del disolvente. Además, es muy importante que la fase orgánica tenga una composición apropiada para evitar problemas de formación de terceras fases, una viscosidad y densidad adecuadas para facilitar la separación de las fases. Por último, pero no menos importante, se debe seleccionar un agente de extracción que maximice el porcentaje de extracción.

3.3.1. Tipos de operación y técnicas de extracción

La extracción con disolventes puede realizarse de forma discontinua o batch, empleada principalmente a nivel de laboratorio, y continua, empleada en los procesos industriales.

Cuando se trabaja con disoluciones reales es muy improbable que una etapa simple dé lugar a un adecuado grado de separación y, por tanto, normalmente, son necesarias varias etapas consecutivas de extracción. Dentro de las técnicas de extracción más importantes se tienen las siguientes:

1. Extracción múltiple en discontinuo o con corrientes cruzadas

En esta técnica, un determinado volumen de fase orgánica fresca se pone en contacto con la fase acuosa en cada etapa, como se indica en la Figura 3.3.

El rendimiento de la extracción es mayor cuando el volumen de la fase orgánica es pequeño y el número de etapas grande, es decir, para un determinado volumen de fase

orgánica, se debe hacer el mayor número de extracciones con el volumen más pequeño posible de dicha fase orgánica. El resultado será una menor concentración de metal en el refinado.

Figura 3.3. Extracción múltiple en discontinuo o con corrientes cruzadas

2. Extracción discontinua en contracorriente

En este caso, la fase acuosa es tratada con sucesivos volúmenes de fase orgánica, y por tanto de forma discontinua, de tal manera que la fase orgánica fresca siempre está en contacto con la fase acuosa más pobre en el metal de interés y la fase orgánica más cargada con la fase acuosa fresca y más concentrada en el metal a extraer. Este método de trabajo en contracorriente da lugar a la concentración residual de soluto más baja en el refinado final mientras que al mismo tiempo produce la máxima carga de soluto en la fase orgánica. Sin embargo es mucho más efectivo, desde un punto de vista comercial, trabajar con un flujo en contracorriente y continuo de las dos fases.

3. Extracción continua en contracorriente

Los contactores para este tipo de extracción se pueden dividir en dos categorías:

- Contactores continuos que utilizan reactores discontinuos: Se conocen como mezcladores-sedimentadores y en ellos las fases se ponen en contacto en el mezclador y posteriormente son separadas en el sedimentador, antes de pasar en contracorriente de un dispositivo a otro. Aunque supone un flujo continuo, no supone un contacto continuo entre las fases. Por ello se les denominan sistemas de contacto múltiple en continuo.
- Contactores trabajando realmente en continuo: Se incluyen aquellas operaciones en las cuales el contacto entre las dos fases es realmente continuo y en direcciones opuestas. En estos procesos la fase orgánica fresca, entra en contacto íntimo con el refinado estéril, mientras que la fase orgánica saturada entra en contacto íntimo con la fase acuosa fresca. En la Figura 3.4 se tiene el esquema de este proceso.

Figura 3.4. Extracción continua en contracorriente.

3.3.2. Equipos para la extracción líquido-líquido

Los equipos se pueden dividir en dos grupos: las columnas de extracción y los mezcladores-sedimentadores. En las primeras las dos fases están en contacto continuo y en contracorriente, mientras que en los segundos la operación se realiza por etapas discontinuas en las que las fases se mezclan y se separan en unidades independientes. Las Figura 3.5 y Figura 3.6 muestran algunos de los equipos mencionados.

Figura 3.5. a) Esquema típico de mezclador-sedimentador; b) Diagrama de flujo para una extracción en cuatro etapas discontinuas.

Para la elección del equipo se ha de tener en cuenta su capacidad, el número de etapas, la fase orgánica, el tiempo de residencia, la relación de fases, los caudales volumétricos, las propiedades físicas, la cinética, la presencia de sólidos, la coalescencia de las gotas, el coste, el mantenimiento, etc. Como regla general, los mezcladores-sedimentadores se emplean cuando se requieren hasta un máximo de cinco etapas prácticas. De otro modo, el coste del espacio exigido, del retenido de las fases y metal, y del control, se hace excesivo. Las

columnas no agitadas suelen emplearse poco en la industria pues su eficacia es inferior a la de las agitadas. Algunas de estas columnas se han empleado en industrias determinadas como, por ejemplo, las columnas pulsantes de platos perforados para la industria nuclear.

Figura 3.6. a) Columna de pulverización b) Columna de platos pulsantes c) Columna de disco.

3.3.3. La pertracción y otras operaciones complementarias

La pertracción es el término empleado para el proceso de extracción-reextracción, siendo la reextracción la recuperación del soluto metálico contenido en la fase orgánica con la simultánea regeneración de ésta para su uso posterior en etapas sucesivas. Generalmente, el metal se reextrae utilizando una disolución acuosa adecuada que favorece la inversión del proceso de extracción.

La relación existente entre la concentración de metal presente en la fase acuosa y en la fase orgánica después del proceso viene dada por el coeficiente de reextracción cuya expresión es la siguiente:

$$S = \frac{\sum [Me]_{aq}}{\sum [Me]_{org}} \quad \text{Ecuación 3.2}$$

Un valor alto de S en el equilibrio, muestra la elevada tendencia del ion metálico a pasar de la fase orgánica a la fase acuosa. El coeficiente de reextracción es inverso al coeficiente de distribución (D). El coeficiente de reextracción, depende de la naturaleza del mecanismo de extracción.

Los procesos de reextracción, tienen por propósito los siguientes objetivos:

- Recuperar los metales de interés de la fase orgánica cargada.
- Regenerar la fase orgánica para poder reciclarla.

La reextracción se puede llevar a cabo de una de las siguientes maneras:

- Lavando la fase orgánica.
- Precipitando los metales de interés directamente de la fase orgánica.

- De forma selectiva, cuando la fase orgánica está cargada con más de un metal. En este caso, se utilizan diferentes agentes de reextracción de forma consecutiva.

Las operaciones complementarias se corresponden con los procesos de lavado y depuración de la fase orgánica. Estas operaciones son necesarias debido a que ciertas impurezas, no deseadas e incontroladas, tienden a ser extraídas en la fase orgánica junto con el metal. Esto ocurre porque los coeficientes de distribución no son lo suficientemente bajos como para dar retenciones despreciables de dichas impurezas en la fase orgánica. Para llevar a cabo la limpieza y el acondicionamiento de la fase orgánica, se suele utilizar un disolvente acuoso adecuado para realizar la recuperación de las impurezas. La composición y flujo de esta disolución de lavado se debe elegir de forma que el arrastre del metal deseado sea mínimo. El número de etapas necesarias para esta operación depende del coeficiente de reparto de las impurezas que se va a eliminar entre la fase orgánica y el agente de lavado que se utiliza y, por tanto, es fundamental disponer de los datos adecuados de distribución entre fases de todos los metales implicados.

3.3.4. Agentes de extracción

Selección de los agentes de extracción

Las características necesarias para que un extractante pueda ser empleado en un proceso de extracción a escala industrial son las siguientes [32]:

- Alta capacidad de extracción del metal (altos coeficiente de distribución, capacidad de saturación y poca variación de estas propiedades con la temperatura).
- Elevada selectividad.
- Facilidad de reextracción, ya que es importante contar con un método barato y simple para recuperarlo del disolvente.
- Separación fácil del agua: Densidad apreciablemente diferente, baja viscosidad, alta tensión superficial.
- Estable durante su almacenamiento o cuando entra en contacto con ácidos o bases y que no hidrolize durante los procesos de extracción y reextracción.
- Ser soluble en un diluyente orgánico de bajo valor añadido.
- No ser inflamable, tóxico ni carcinogénico.
- Altas velocidades de extracción y reextracción con el fin de minimizar el tamaño del equipo necesario.
- No formar emulsiones estables.
- Tener un coste aceptable.
- Ser un producto comercialmente disponible.

Normalmente, ningún extractante presenta todas las características anteriores, sin embargo, un extractante eficaz ha de poseer un buen equilibrio entre todas las propiedades citadas. Ningún extractante es selectivo para un único metal bajo cualquier condición, pero sí puede serlo en unas condiciones de operación determinadas. Por tanto, la selectividad de la extracción dependerá tanto de las características físico-químicas del efluente a tratar, como de las condiciones de operación [32]. La elección de un extractante selectivo requiere el conocimiento del sistema en el que se va a llevar a cabo la extracción. Los principales parámetros que se han de conocer para seleccionar un agente extractante son: la especie que se desea extraer, el rango de concentración en el que se encuentra, el pH del medio y la presencia de especies que puedan competir con la especie objetivo.

Por otra parte, raras veces el agente de extracción es utilizado en estado puro. Se suele diluir con un disolvente orgánico y barato a fin de mejorar sus propiedades físicas como la viscosidad, densidad, etc. Este disolvente orgánico, recibe el nombre de diluyente, y es inerte, es decir, que no es capaz de extraer los iones metálicos de la disolución; sin embargo es capaz de modificar el poder extractante del agente como se puede observar en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Efecto del diluyente en la extracción de uranio en medio sulfato con D₂EHPA (di-2-etilhexil de ácido fosfórico) [33].

Diluyente	Constante dieléctrica	Coefficiente de distribución
Queroseno	2,0	135
Tetracloruro de carbono	2,2	17
Benceno	2,3	13
Cloroformo	4,8	3
2-Etilhexanol	10	0,1

Éteres y sus derivados

Los éteres son líquidos ligeros, volátiles y altamente inflamables cuya fórmula general es R – O – R'. Los éteres usados más comúnmente, los podemos ver en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2. Propiedades físicas de algunos éteres [33].

Nombre	Fórmula	Peso molecular	Gravedad específica	Solubilidad a 20°C	
				en agua (%v)	agua en (%v)
Dietil éter	[C ₂ H ₅] ₂ O	74	0,717	7,5	1,3
Isopropil éter	[(CH ₃) ₂ CH] ₂ O	102	0,7245	1,2	0,57
Dibutil éter	C ₄ H ₉ OC ₄ H ₉	218	0,8853	0,3	1,4
BB' diclorodietil éter	[ClCH ₂ CH ₂] ₂ O	143	1,222	1	---

El dietil éter es capaz de extraer algunos iones metálicos de disoluciones clorhídricas, nítricas (Figura 3.7) y fluorhídricas pero no de disoluciones sulfúricas. El poder extractor de los éteres disminuye conforme aumenta el peso molecular. Los éteres son solubles en disoluciones acuosas que contienen altas concentraciones de HCl. Son susceptibles de oxidarse dando lugar a la formación de peróxidos, que son propensos a explotar durante los procesos de destilación.

Figura 3.7. Extracción de algunos iones metálicos de disoluciones de ácido nítrico empleando dietil éter [34].

Alcoholes

Los alcoholes pueden ser primarios, secundarios o terciarios (Figura 3.8):

Figura 3.8. Tipos de alcoholes.

Los alcoholes más simples son solubles en agua, y la solubilidad disminuye con el aumento del peso molecular.

A título de ejemplo, en la Figura 3.9 se muestra la extracción de cobalto y níquel empleando alcohol octílico como agente de extracción.

Figura 3.9. Extracción de cobalto y níquel con alcohol octílico[34].

Aldehídos

Son los productos de oxidación de los alcoholes primarios y tienen la siguiente fórmula general:

El aldehído usado más comúnmente es el furfural:

Es un líquido incoloro, de olor agradable, de punto de ebullición igual a 162°C, de densidad 1.1598 y soluble en agua un 9% en volumen. Es barato y no es venenoso y también se utiliza para purificar aceites lubricantes.

Cetonas

Son productos de oxidación de los alcoholes secundarios. Sus fórmulas generales son las que aparecen en la Figura 3.10:

Figura 3.10. Tipos de cetonas.

La cetona usada más comúnmente es la metilisobutil cetona (MIBK) o hexanona. Las dicetonas existen en las formas alfa y beta y se preparan por la condensación de las cetonas simples con ésteres. Las beta dicetonas existen en las formas ceto y enol y por lo tanto poseen un átomo de hidrógeno ácido, una de las dicetonas más importantes es la acetil acetona o 2,4-pentanodiona. En la Tabla 3.3, podemos ver algunas de las propiedades físicas de las cetonas más importantes.

Tabla 3.3. Propiedades físicas de algunas cetonas [33].

Nombre	Fórmula	Gravedad específica	Solubilidad a 20°C	
			en agua (%v)	agua en (%v)
MIBK	$(\text{CH}_3)_3\text{COCH}_2\text{CH}_3$	0,8020	1,9	1,6
Met. Isoamilcetona	$(\text{CH}_3)_3\text{COC}_2\text{H}_4\text{CH}_3$	0,8132	0,54	1,28
Diisobutilcetona	$(\text{CH}_3)_4\text{CHCH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3$	0,8076	0,05	0,75
2,4-Pentanodiona	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$	0,9753	16,6	4,5

La metilisobutil cetona extrae cobalto de las soluciones de tiocianato, mientras que la diisobutil cetona no. La hexanona se usa para extraer uranio, plutonio, circonio y hafnio.

Oximas

Las oximas, son compuestos que contienen el siguiente grupo:

Durante muchos años han sido utilizados en química analítica para precipitar metales. Las α -hidroxioximas son bien conocidas como precipitadores de cobre. Uno de los compuestos más destacados de este grupo es la α -benzoinoxima:

α - Benzoinoxima

Otro compuesto importante de esta familia es la 5,8 - dietil - 7 - hidroxi - 6 - dodecanooxima, más conocida por su nombre comercial LIX - 63, cuya fórmula es la siguiente:

donde R es

Las hidroxibenzofenona oximas, son más eficientes que las hiroxioximas. Comercialmente se usan mezclas de estos compuestos y no cada uno de ellos en su estado puro, así por ejemplo el LIX - 64 y el 70 contienen algo de LIX - 63. En la Tabla 3.4 podemos ver alguno de los compuestos más utilizados:

Tabla 3.4. Hidroxibenzofenona oximas comerciales.

Nombre comercial	Fórmula
LIX - 64	
LIX - 64N	LIX - 64 + LIX - 63
LIX - 65N	+ LIX - 64N
LIX - 70	+ LIX - 63
LIX - 71	LIX 70 + LIX 65N
LIX - 73	LIX 70 + LIX 65N + LIX 63
LIX - 860	

Nombre comercial	Fórmula
Acorga P50
SME 529

En la Figura 3.11 se muestran algunos ejemplos de extracción de metales utilizando LIX-64N.

Figura 3.11. Extracción de algunos iones metálicos con LIX-64N en función del pH (HenkelCorporation) [34].

Las dioximas son compuestos que contienen el siguiente grupo:

Son conocidas por ser agentes quelantes de metales. Así, la dimetilglioxima es específica para el níquel, y existen tres configuraciones de este compuesto.

Estas configuraciones son las siguientes:

Únicamente la **anti** configuración es capaz de formar un complejo estable de níquel. Al igual que ocurre con las dioximas las hidroxioximas pueden existir en Las formas **anti** y **sin** isómero.

Se probó que sólo la forma *anti* es un agente de extracción activo, siendo la forma *sin* inactiva.

Ácidos orgánicos

De aquellos compuestos orgánicos que presentan propiedades ácidas sólo aquellos que contienen el grupo carboxilo presentan interés metalúrgico, algunos de estos compuestos son:

Ácidos grasos o carboxílicos (RCOOH), los miembros de bajo peso molecular son solubles en agua, disminuyendo dicha solubilidad a medida que aumenta el peso molecular. Numerosos ácidos han sido sugeridos como extractantes, como por ejemplo el ácido palmítico y el esteárico. Otros son usados bajo el nombre comercial de ácidos versáticos, cuya fórmula general es:

Ácidos nafténicos. Son derivados de los hidrocarburos nafténicos y su estructura es la siguiente:

Son derivados de los crudos petrolíferos y tienen una composición variable. Su peso molecular varía entre 170 y 330.

En las Figura 3.12 y Figura 3.13 se recogen algunos datos de extracciones de metales con ácidos orgánicos.

Figura 3.12. Extracción de algunos iones metálicos de disoluciones sulfúricas con Versatic 10 (Shell Chemicals) [34].

Figura 3.13. Extracción de zinc y cadmio de disoluciones sulfúrica e hidrocioradas con Versatic 10 [34]

Fenoles

Los fenoles son compuestos de núcleo aromático que llevan ligados un grupo hidroxilo y son más ácidos que los alcoholes. En la Tabla 3.5 se muestran algunos fenoles de interés metalúrgico:

Tabla 3.5. Fenoles con propiedades extractivas.

Nombre	Fórmula
<i>p</i> - dodecil fenol	
<i>o</i> - fenil fenol	
4 - cloro - 2 - fenil fenol	
4 - <i>sec</i> - butil - 2 (α - metil benzil) fenol	
Poliol	

Ésteres

Son compuestos resultantes de las reacciones producidas entre los alcoholes y los ácidos inorgánicos. En metalurgia extractiva, se utilizan mucho los ésteres derivados del ácido fosfórico y pueden ser clasificados como ésteres ácidos o neutros.

Para la formación de los ésteres ácidos, el ácido fosfórico se introduce en forma de P_2O_5 o en forma de $POCl_3$. Es común obtener una mezcla de productos y compuestos formados por la hidrólisis de estos productos. Además la deshidratación de los alcoholes por el P_2O_5 puede dar lugar a la obtención de hidrocarburos insaturados u olefinas en la reacción de mezcla.

La relación molar entre los reactantes, determina el tipo de éster.

De este modo, cuando la relación entre un alcohol y el pentóxido de fósforo es dos, se obtiene un ácido alquil pirofosfórico (éster ácido):

Cuando se utiliza la relación 3:1, se obtiene una mezcla de ácido mono y dialquilortofosfórico (éster ácido):

Si la relación es 6:1, se obtiene el trialquil fosfato (éster neutro):

Los trialquil fosfatos, también pueden prepararse por la interacción del $POCl_3$ con alcoholes:

Comúnmente, se usan agentes de extracción pertenecientes a este grupo como son el tributil fosfato (TBP) y el óxido de trioctil fosfina (TOPO).

En las Tabla 3.6 y Tabla 3.7 podemos ver algunos de los compuestos orgánicos del fósforo ácidos y neutros, respectivamente, de interés metalúrgico.

En las Figura 3.14 y Figura 3.15 se recogen algunos ejemplos de extracción de iones metálicos con D2EHPA (ácido di-(2-etilhexil) fosfórico) Cyanex 272 (ácido bis(2,4,4-trimetilpentil)fosfínico), respectivamente.

Tabla 3.6. Compuestos orgánicos de fósforo ácidos.

Nombre	Fórmula
Ácido dialquil fosfórico	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{RO} - \text{P} - \text{OH} \\ \\ \text{OR} \end{array}$
Ácido monoalquil fosfórico	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{RO} - \text{P} - \text{OH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$
Ácido alquil pirofosfórico	$\begin{array}{c} \text{O} \qquad \text{O} \\ \qquad \\ \text{RO} - \text{P} - \text{O} - \text{P} - \text{OR} \\ \qquad \quad \\ \text{OH} \qquad \quad \text{OH} \end{array}$
Ácido dialquilfosfínico (serie Cyanex)	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R} - \text{P} - \text{OH} \\ \\ \text{R} \end{array}$
Ácidos monoalquilfosfínicos	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R} - \text{P} - \text{OH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$

Tabla 3.7. Compuestos orgánicos de fósforo neutros.

Nombre	Fórmula
Trialquil fosfato	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{RO} - \text{P} - \text{OR} \\ \\ \text{OR} \end{array}$
Óxidos de trialquil fosfina (Serie Cyanex)	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R} - \text{P} - \text{R} \\ \\ \text{R} \end{array}$
Alquildialquil fosfitos	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R} - \text{P} - \text{OR} \\ \\ \text{R} \end{array}$
Dialquialquil fosfitos	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R} - \text{P} - \text{OR} \\ \\ \text{OR} \end{array}$

Figura 3.14. Extracción de metales con D2EHPA de disoluciones sulfúricas (HenkelCorporation) [34]

Figura 3.15. Extracción de metales con Cyanex 272 de disoluciones sulfúricas (Cyanamid) [34]

En general, su comportamiento como agentes de extracción es el siguiente:

- La solubilidad de los ésteres del ácido fosfórico disminuye al aumentar la longitud de la cadena.
- Su poder como agentes de extracción aumenta conforme aumenta la longitud de la cadena pero por razones económicas, se utilizan longitudes de cadena que van de C_8 a C_{12} .
- La baja tendencia a la emulsión se consigue por la ramificación de las cadenas.

Aminas y óxidos de amina

Los usos de las aminas simples están limitados a aquellas cuyo peso molecular oscila entre 250 y 600 g/mol. Las aminas cuyo peso molecular es inferior a 250 tienen una solubilidad apreciable en agua y aquellas cuyo peso molecular es superior a 600 g/mol son difíciles de obtener o tienen baja solubilidad en la fase orgánica. La mayoría de los productos comerciales son mezclas de compuestos en series isoméricas u homologas, de las cuales una de ellas es predominante sobre las demás. Alamine 336, por ejemplo, está compuesta por 97 % amina terciaria, 1 % amina secundaria y 0,2 % amina primaria. La solubilidad de las aminas en las disoluciones acuosa y orgánica, así como las propiedades de separación de fase, dependen de la estructura de la amina y de la naturaleza del disolvente. La inmiscibilidad con el agua, disminuye conforme aumenta la longitud de las cadenas alifáticas.

La Figura 3.16 muestra algunos ejemplos de extracción de metales empleando Alamine 336.

Figura 3.16. Extracción de metales con Alamine 336 de disoluciones hidrocloradas a pH 2 y 40°C (HenkelCorporation) [34].

Los compuestos cuaternarios de amonio tienen un comportamiento significativamente diferente. Mientras que las aminas simples son inefectivas a pH elevado, los compuestos cuaternarios de amonio son bases fuertes y se comportan de manera efectiva en un amplio rango de pH. El Aliquate 336 es una amina cuaternaria fabricada por la Henkel Corporation, su estructura es la siguiente:

Donde R es una mezcla de cadenas de carbono de C₈ y C₁₀ y C₈ es la cadena predominante.

Los óxidos de amina, por su parte, se forman a partir de la oxidación de las aminas terciarias con peróxido de hidrógeno:

Son bases fuertes y se emplean para extraer iones metálicos de disoluciones ácidas. Un miembro típico de este grupo es el óxido de trioctilamina.

La Tabla 3.8 muestra las aminas y compuestos de amonio comúnmente utilizados en la extracción con disolventes.

Tabla 3.8. Aminas comúnmente usadas en extracción con disolventes.

Agente de extracción	Estructura
Aminas primarias	RNH ₂
Primene JMT	RNH ₂ (R = 18 - 24C)

Agente de extracción	Estructura
Primene 81R	RNH_2 (R = 12 - 14C)
Aminas secundarias	R_2NH
Amberlita	
LA - 1	R_2NH (R = 11 - 14C)
LA - 2	
Aminas terciarias	R_3NH
Alamine 336	R_3NH (R = 8 - 10C)
Adogen 368	R_3NH (R = 8 - 10C)
Adogen 381	Triisooctilamina
Sales de amoniocuaternarias	$[\text{R}_3\text{NCH}_3]\text{Cl}$
Aliquat 336	$[\text{R}_3\text{NCH}_3]\text{Cl}$ (R = 8C) + $[\text{R}_3\text{NCH}_3]\text{Cl}$ (10C)
Adogen 464	$[\text{R}_3\text{NCH}_3]\text{Cl}$ (R = 8 - 10C)

3.3.5. Mecanismos de extracción líquido-líquido

Los procesos químicos en los cuales las especies metálicas que se encuentran en la fase acuosa interactúan con el agente de extracción dando lugar a la formación de un compuesto organometálico soluble en la fase orgánica, tienen lugar a través de una de las siguientes maneras:

Transferencia de pares iónicos

En este caso, las moléculas eléctricamente neutras interactúan con el agente de extracción formando un compuesto de adición. La mayoría de agentes de extracción que reaccionan por este mecanismo son aquellos que tienen un átomo de oxígeno con un par de electrones solitario como los éteres, alcoholes y los ésteres neutros del ácido fosfórico. Por ejemplo, el dietil éter extrae al hierro de disoluciones hidrocloradas según el mecanismo:

Intercambio iónico

En este caso, el metal se transfiere desde la fase acuosa como un ion simple y al mismo tiempo un ion del agente de extracción es transferido estequiométricamente a la fase acuosa. El intercambio puede ser aniónico o catiónico:

Cambio de catión. Las especies extraídas son iones cargados positivamente y el agente de extracción es un ácido como el ácido monoalquilfosfórico o un ácido nafténico, etc. Por ejemplo, la extracción de uranio con ácido monoalquilfosforico sigue el mecanismo:

La desorción de las especies formadas se realiza con ácido concentrado.

Cambio de anión. Las especies extraídas son iones cargados negativamente y el agente de extracción es una base como pueden ser las aminas:

Como se puede observar el anión A^- es cambiado estequiométricamente por otro ión.

La desorción de las aminas se puede conseguir mediante los siguientes mecanismos:

- Desplazamiento:

- Hidrólisis y complejación con liberación de la amina libre:

- Precipitación:

Formación de quelatos

En este caso el compuesto que se forma es un quelato metálico eléctricamente neutro el cual es insoluble en la fase acuosa pero soluble en el diluyente. A este grupo, pertenecen las dicetonas, las oximas, etc. La desorción de los compuestos se realiza mediante la adición de ácido concentrado. Como ejemplo de formación de quelatos tenemos:

Donde R es la forma enol de la acetil acetona.

Extracción por mezcla de disolventes

El poder de extracción de una mezcla de disolventes, es superior a la suma de las capacidades de extracción de cada uno de los componentes por separado. A este fenómeno, se le llama sinergismo, y fue observado en gran variedad de mezclas como en los ácidos alquil fosfóricos con alquil aminas, en mezclas de éteres, en mezclas de cetonas, etc. En algunos casos, los disolventes no son capaces de extraer por sí mismos un ion metálico pero al mezclarse este con otro disolvente sí se puede extraer. Este efecto también depende del diluyente.

En la extracción con mezcla de cetonas, hay una interacción entre ellas mismas, observándose una desviación positiva de la ley de Raoult. De este modo, se observó un máximo en las curvas de presión de vapor debido a las interacciones moleculares, lo cual está relacionado con el comportamiento sinérgico durante la extracción con la mezcla de disolventes.

En la extracción con una mezcla de un disolvente ácido con otro disolvente no ácido, la situación es más complicada. Si denominamos al disolvente ácido por HX, donde H es el grupo ácido y al disolvente neutro lo denominamos por B, existen tres mecanismos posibles de extracción:

Mecanismo de adición. El disolvente ácido, forma un quelato sin carga con el ion metálico, el cual es más fácil de extraer por un disolvente neutro que otros tipos de complejos sin carga del ion metálico. Esto se puede representar de la siguiente manera:

El complejo $\text{MeO}_2\text{X}_2(\text{HX})_2$ es más fácil de extraer por B que la especie neutra $\text{MeO}_2(\text{NO}_3)_2$. La ecuación de arriba toma en consideración el hecho de que el disolvente HX existe como un dímero en la fase orgánica.

Mecanismo de sustitución. En este mecanismo, se asume que el disolvente neutro libera moléculas libres del otro disolvente a partir de la especie extraída:

El disolvente liberado en esta reacción, puede extraer más iones de la solución.

Mecanismo de solvatación. Este mecanismo toma en cuenta que las moléculas de agua son transportadas a la fase orgánica durante la extracción con el disolvente ácido, también se asume que el disolvente neutro tiene la capacidad para desplazar estas moléculas de agua:

3.4. TECNOLOGÍA DE MEMBRANAS

El nombre de membrana designa a un sistema cuyo espesor es muy pequeño comparado con su superficie, que separa dos fases macroscópicas, sobre las que ejerce un control selectivo de las transferencias de materia y energía entre ellas. El estudio de los fenómenos que tienen lugar a través de las membranas se basa en el análisis de los flujos de las especies que están separadas por aquellas (flujos salinos, iónicos, de volumen, etc.), y las fuerzas termodinámicas que los producen (gradientes de presión, potencial eléctrico, concentración, etc.).

Por lo general, los parámetros a tener en cuenta en la elección de una determinada membrana para un proceso industrial son numerosos y van desde su resistencia y espesor, hasta su porosidad, sin olvidar el coste, parámetro decisivo en toda elección industrial.

En la elección de la membrana intervienen tanto el flujo que la atraviesa como la selectividad que posee. La gama de variables en cuanto a tamaño o densidad de poros puede ser muy amplia según la aplicación. La selectividad en la separación de sustancias puede depender del tamaño de poro (membrana porosa), de las diferencias de solubilidad (membrana densa) o de las interacciones químicas o electrostáticas entre solutos y membrana (membrana de intercambio iónico).

En la siguiente ilustración (Figura 3.17) se recogen algunos de los tipos de membranas:

Figura 3.17. Tipos de membranas. (a), (b) y (c) son estructuras simétricas; (e), (f) y (g) son estructuras asimétricas.

Las membranas también presentan una gran variedad en relación a su origen, natural o artificial.

Las membranas sintéticas se pueden clasificar en distintos tipos, tal y como muestra la Tabla 3.9.

Tabla 3.9. Clasificación de las membranas sintéticas.

Atendiendo a:	Tipo	
Espesor	Gruesas (>1	□m)
	Delgadas (<1	□m)
Estructura	Porosas	Simétricas
	Densas	Asimétricas
Composición	Homogéneas	
	Heterogéneas	
Carga	Intercambiadoras de aniones (+)	
	Intercambiadoras de cationes (-)	

Atendiendo al **espesor** de las membranas, se pueden clasificar en **gruesas**, que tienen un espesor macroscópico, mientras que las **delgadas** pueden tener espesores comparables a las dimensiones moleculares. Como ejemplo de estas últimas membranas, están las bicapas lipídicas obtenidas artificialmente, que sirven de modelo para el estudio de las membranas biológicas.

En cuanto a su **estructura**, pueden ser **densas** y **porosas**. Las membranas **porosas** consisten en una matriz sólida con orificios definidos o poros; éstas representan la forma más simple de membrana, en lo que se refiere a propiedades de transporte y modo de separación, que se

efectúa estrictamente por tamización a través de los poros en relación al tamaño de las partículas. Este tipo de membranas se fabrica en diferentes materiales, como óxidos metálicos, grafito o polímeros, siendo las más sencillas de vidrio sinterizado preparado a partir de óxidos de silicio o de aluminio, pudiendo también conseguirse con polímeros pulverizados.

En las membranas **densas**, el permeante debe pasar a través de la materia que constituye la membrana propiamente dicha, por lo que se produce una separación a nivel molecular entre las especies disueltas. Se llaman también **membranas semipermeables o permeoselectivas**, y se emplean para separar mezclas de gases o de líquidos, y también en los procesos de desalinización por ósmosis inversa.

Atendiendo al **tamaño de sus poros**, las membranas se clasifican como de **poro ancho** (diámetro de poro entre 10 nm y 50 μm), y de **poro fino** (diámetro entre 1 y 10 nm). Algunas de estas membranas poseen poros cilíndricos casi perfectos y paralelos entre sí, y se obtienen a partir de una capa polimérica, de espesor entre 10 y 20 μm , que se somete a la acción de un haz excitado de partículas, los cuales dejan a su paso una traza sensibilizada, la cual se convierte posteriormente en poro en un baño ácido.

También desde el punto de vista **estructural**, las membranas pueden catalogarse como **simétricas o asimétricas**. Las primeras exhiben las mismas características físico-químicas en cualquier parte de ellas. Las asimétricas se emplean fundamentalmente en procesos que involucran gradientes de presión elevados, y su estructura consiste en una capa polimérica muy delgada, situada sobre una capa gruesa altamente porosa, que actúa exclusivamente como soporte, sin afectar para nada a las características separadoras del sistema. Estas membranas presentan una ventaja muy importante respecto de las simétricas, consistente en que la retención de las partículas tiene lugar sobre la superficie, sin que penetren en su estructura interna, de modo que pueden ser retiradas de allí, mediante desplazamiento de disolución tangencialmente a la membrana.

Atendiendo a su **composición**, existen membranas **homogéneas y heterogéneas**. Una membrana se dice homogénea cuando toda ella participa en el proceso de permeación de una sustancia; mientras que se califica como heterogénea, cuando el componente activo que propicia el proceso de transporte está anclado sobre un soporte adecuado para membranas sólidas, o disuelto en una fase líquida, que puede presentarse como tal, o estar embebido en una matriz polimérica. Estos dos últimos casos corresponden a las llamadas membranas líquidas (de capa o emulsionadas en el primer caso, y soportadas en el segundo). A veces las capas líquidas desprovistas de portadores específicos pueden actuar como películas homogéneas que permean exclusivamente por efectos de solubilidad, pudiéndose emplear para separar especies químicas de tamaño similar, siempre y cuando su solubilidad en la película difiera significativamente. Este tipo de membranas es el que se utiliza en el presente trabajo y por ello será revisado en profundidad en el apartado 3.4.1.

Clasificándolas en función de su **carga**, se puede distinguir entre membranas **intercambiadoras o selectivas**. Así, aquellas que poseen carga positiva actúan como intercambiadoras de aniones, pues contienen grupos catiónicos fijos en su matriz, que ligan a los aniones de los fluidos en contacto con ella; por el contrario, si los grupos cargados fijos en la membrana son de tipo aniónico, la membrana actúa como intercambiadora de cationes. Así pues, los procesos de separación con este tipo de membranas, se basan en la exclusión de los iones cuya carga es del mismo signo que la carga de la membrana.

Las membranas **selectivas** están constituidas por una matriz polimérica, a la que se han unido de forma covalente grupos ionizables, los cuales deben estar suficientemente disociados para crear una carga eléctrica neta sobre la matriz. Poseen espesores típicos entre 100 y 500 μm .

Las principales membranas utilizadas en procesos de filtración son de carácter asimétrico, y constan de un soporte macroporoso de buena resistencia mecánica, una capa intermedia mesoporosa de unión y una capa activa de pequeño espesor que asegura unas buenas condiciones de flujo y selectividad.

Es interesante destacar los principales materiales empleados en la constitución de las membranas sólidas, entre los que cabe citar:

- **Materiales orgánicos:** sulfonas, poliamidas, y materiales celulósicos fundamentalmente. Ofrecen una resistencia aceptable al pH, pero no son adecuados para temperaturas superiores a los 100 $^{\circ}\text{C}$, y además son sensibles a determinados tensoactivos, disolventes orgánicos y oxidantes.
- **Materiales inorgánicos:** suelen constar de un soporte poroso inorgánico, como carbono o alúmina, recubierto de una capa de superficie selectiva, como ZrO_2 o TiO_2 . La resistencia de estas membranas ante condiciones de pH y temperatura, disolventes orgánicos, etc, es sensiblemente mayor que la de las anteriores, aunque también lo es su coste.

Algunos de los procesos que ya han alcanzado nivel de aplicación industrial son los siguientes: microfiltración, ultrafiltración, ósmosis inversa, diálisis, electrodiálisis, permeación de gases y pervaporación. En la Tabla 3.10 se caracterizan éstos y otros procesos atendiendo a la fuerza impulsora que provoca la separación, a la naturaleza de la membrana y a las aplicaciones para las que se utilizan.

Tabla 3.10. Principales procesos de separación con membranas y materiales[35]

Proceso	Tipo membrana	Fuerza impulsora	Aplicaciones
Microfiltración	Simétrica y asimétrica microporosa	Presión hidrostática	Clarificación, esterilización de aguas
Ultrafiltración	Asimétrica microporosa	Presión hidrostática	Separación de soluciones macromoleculares
Nanofiltración	Asimétrica	Presión hidrostática	Separación de pequeños compuestos orgánicos y sales desde disoluciones
Ósmosis inversa	Asimétrica, compuesta con piel homogénea	Presión hidrostática	Separación de micro-solutos y sales desde disoluciones
Permeación gas	Asimétrica o compuesta, polimérica homogénea o porosa	Presión hidrostática, gradiente de concentración	Separación de mezclas gaseosas
Diálisis	Simétrica microporosa	Gradiente de concentración	Separación de micro-solutos y sales desde soluciones macromoleculares
Pervaporación	Asimétrica, compuesta no porosa	Gradiente de concentración, presión de vapor	Separación de mezclas de líquidos volátiles
Membranas líquidas	Microporosa, disolvente	Concentración	Separación de solutos de disoluciones

Proceso	Tipo membrana	Fuerza impulsora	Aplicaciones
Permeación con vapor	Compuesta no porosa	Gradiente de concentración	Separación de vapores volátiles de gases y vapores
Destilación con membrana	Microporosa	Temperatura	Separación de agua de solutos no volátiles
Electrodialisis	Intercambiadora de iones, polimérica microporosa u homogénea	Potencial eléctrico	Separación de iones de agua y solutos no iónicos
Electrofiltración	Membrana cargada microporosa	Potencial eléctrico	Lavado y filtración de soluciones de sólidos suspendidos

En la Figura 3.18 se indica el orden de los tamaños de las partículas a separar en los distintos procesos de separación con membranas:

Figura 3.18. Tamaños de impurezas y rangos de aplicación en las tecnologías de membranas[36].

3.4.1. Membranas líquidas

Una membrana líquida no es más que una película líquida que separa dos fases macroscópicas, sobre las que ejerce un control selectivo de la transferencia de materia y energía entre ellas.

Los procesos de separación usando membranas líquidas pueden asemejarse a las técnicas de extracción y recuperación con disolventes convencionales, con la particularidad de que en

este caso una delgada película líquida es usada para transportar el soluto desde la fase de alimentación a la fase de los productos. La fuerza conductora generalmente es un gradiente de potencial químico, que puede ser expresado también en términos de concentración. La separación, por su parte, ocurre debido a diferencias no sólo de difusividad, sino también de solubilidad en la película líquida.

El uso de películas o membranas líquidas ofrece la posibilidad de obtener porcentajes de separación mucho más altos que con las membranas poliméricas, debido a que presentan coeficientes de difusión más elevados que estas últimas. El valor del coeficiente de difusión en líquidos es al menos tres o cuatro órdenes de magnitud mayor del que presentan las membranas inorgánicas o poliméricas [37, 38].

Además de ello, uno de los beneficios de utilizar una membrana líquida es el hecho de que pueden llegar a ser altamente selectivas con el uso de portadores que tengan alta afinidad por uno de los solutos de la fase inicial de alimentación.

Hay tres tipos genéricos de membranas líquidas: membranas de volumen líquido, membranas líquidas emulsionadas y membranas líquidas soportadas.

Membranas de volumen líquido

Consiste en una célula de tubo en U en la que se vierte en la parte baja del tubo algún tipo de portador disuelto en una fase orgánica. Esa es la fase de membrana orgánica. En los brazos del tubo en U se depositan dos fases acuosas, flotando sobre la membrana orgánica y se agita ligeramente la fase orgánica. Este tipo de sistema ha sido utilizado para el transporte de especies aniónicas y neutras. Esta configuración (Figura 3.19) presenta el inconveniente de que proporciona muy bajos flujos de transferencia de materia debido a que las áreas interfaciales a través de las cuales tiene lugar el transporte son muy pequeñas [32].

Figura 3.19. Membrana de volumen líquido [39].

Membranas líquidas emulsionadas

Otro tipo de membrana líquida es la llamada membrana líquida emulsionada (ELM, *emulsion liquid membrane*) y consiste en dispersar un líquido, de manera que se generan minúsculas gotas discontinuas de una emulsión. Así, los solutos son transportados hacia el interior de dichas gotículas.

Este sistema (Figura 3.20) consta de una membrana de espesor muy delgado y gran área superficial por unidad de volumen de la fase de alimentación, lo cual permite una elevada velocidad de transporte a través de la misma [40]. El problema es la necesidad de formar la emulsión antes de llevar a cabo el proceso de transporte. Estas membranas emulsionadas

deben ser, por un lado, lo suficientemente estables para reducir las pérdidas al mínimo, y por otro, no serlo en exceso, de modo que se pueda romper la emulsión después del proceso de separación, permitiendo así la recuperación de las especies transportadas y la reutilización de la fase receptora. Por lo tanto, el proceso consta de varias unidades de operación y, tecnológicamente, no llega a ser muy atractivo.

Figura 3.20. Membrana líquida emulsionada (ELM) [39].

Membranas líquidas soportadas

En esta tecnología la membrana selectiva se soporta sobre la membrana microporosa de tal forma, que las fases de alimentación y de reextracción queden situadas a ambos lados de la membrana pudiendo ser continuamente alimentadas o retiradas. Esta tecnología se empleó inicialmente empleando contactores de membranas planas (Figura 3.21) observándose que los flujos de transporte de materia a través de la membrana eran bastante bajos y por tanto, en comparación con las ELM, se necesitaba mucho más tiempo para producir la disminución de concentración requerida [41].

Figura 3.21. Membrana líquida soportada en lámina fina [39].

3.4.2. Tecnologías de membranas líquidas en contactores de membrana

La tecnología de extracción con disolventes en contactores de fibras huecas (*Hollow-Fiber*) recibe diferentes nombres dependiendo de la configuración de proceso seleccionada para llevar a cabo las etapas de separación-concentración. Se pueden distinguir cuatro configuraciones principales que dan lugar a cuatro posibles alternativas para llevar a cabo la extracción y reextracción simultánea de un soluto: i) membranas líquidas soportadas en contactores de fibra hueca (HFSLM, *Hollow-Fiber Supported Liquid Membrane*), ii) membranas líquidas contenidas en contactores de fibra hueca (HFCLM, *Hollow-Fiber Contained Liquid Membrane*), iii) extracción líquido-líquido no dispersiva (NDSX, *Non Dispersive Solvent EXtraction*), y iv) pertracción en emulsión (EPT, *Emulsion Pertraction Technology*). Las cuatro alternativas tienen en común que emplean el mismo sistema de extracción-reextracción (fase acuosa de alimentación, fase orgánica con el extractante selectivo y fase de reextracción) y

los mismos contactores de fibras huecas. Sin embargo, existen diferencias en lo referente al número de contactores empleados y al modo en el que se ponen en contacto las diferentes fases fluidas.

Membranas líquidas soportadas en contactores de fibra hueca (HFSLM, *Hollow-Fiber Supported Liquid Membrane*)

El primer intento de combinar contactores de membrana y membranas líquidas dio lugar a la **tecnología de membranas líquidas soportadas (SLM)**. Como solución al problema de los bajos flujos de transporte de materia presentado por las membranas líquidas soportadas en lámina fina, se empezaron a emplear contactores de fibras huecas (Figura 3.22). El diseño de este tipo de membranas es semejante al de un largo cable eléctrico. Constan de una carcasa externa, hecha de un material no poroso, a través de la cual no hay transporte. En el interior hay multitud de fibras delgadas recorriendo la longitud de la carcasa. La fase de alimentación es transportada por el interior de las fibras cuyos poros han sido rellenados inicialmente con la fase que contiene el portador. La fase receptora se hace circular por el exterior de las fibras huecas produciéndose el transporte de ciertos compuestos desde la fase de alimentación a la fase receptora a través de los poros de dichas fibras huecas. La fase receptora es forzada a salir por los laterales de la carcasa mientras que la alimentación sale por el otro extremo de la carcasa. Entre los beneficios de usar este sistema cabe mencionar que el área superficial y el grosor de la membrana proporcionan un transporte rápido, así como la mayor facilidad a la hora de recuperar ambas fases, en comparación con el sistema en emulsión. Por otra parte, también presenta algunos problemas, tales como la necesidad de limpiar las fibras entre usos, la dificultad para estabilizar la fase orgánica en las fibras debido al fenómeno de arrastre provocado por la circulación de las fases acuosas de alimentación y reextracción, y su elevado coste.

Figura 3.22. Membrana líquida soportada en un módulo de fibras huecas [32].

Existe un gran número de referencias sobre el empleo de esta tecnología para la recuperación de metales procedentes de la industria del acabado de superficies metálicas así como de otras aplicaciones industriales [42-59] y la separación de metales preciosos [60-65].

Membranas líquidas contenidas en contactores de fibra hueca (HFCLM, *Hollow-Fiber Contained Liquid Membrane*)

Este caso el módulo o contactor está constituido por dos tipos de fibras microporosas entremezcladas y empaquetadas en un módulo. Por un conjunto de fibras se hace pasar la fase acuosa que contiene el soluto a extraer, mientras que por el otro conjunto de fibras se hace circular la fase de reextracción. Por el exterior de ambas se hace circular la fase orgánica que impregna los poros constituyendo una membrana orgánica que se estabiliza en la boca de los mismos, debido a la sobrepresión ejercida por las fases acuosas [32]. En la Figura 3.23 se presenta esta configuración.

Figura 3.23. Esquema de la configuración HFCLM en módulos de fibras huecas [32].

Al igual que el caso de la configuración HFSLM la extracción y reextracción del soluto se lleva a cabo en un único módulo de fibras huecas. El principal inconveniente para aplicar esta tecnología es la dificultad de encontrar módulos comerciales a escala industrial con las características citadas y con un coste asumible [32]. Se han encontrado pocas referencias de la aplicación de esta tecnología de membranas en el campo de la separación de metales [66, 67].

Extracción líquido-líquido no dispersiva (NDSX, *Non Dispersive Solvent EXtraction*)

Según se muestra en la Figura 3.24, en un primer módulo de membranas se contacta la fase acuosa que contiene el soluto a recuperar con la fase orgánica extractante. Como resultado el soluto es transferido a la fase orgánica. La regeneración de la fase orgánica se realiza en un segundo módulo de membranas donde se produce la etapa de reextracción, en la que se contacta la fase orgánica cargada con una fase acuosa de reextracción que recoge y concentra el soluto transferido. La principal ventaja de la configuración NDSX es que al trabajar con dos módulos no hay limitaciones de caudales debidas a posibles problemas de inundaciones y por lo tanto sería posible modificar el caudal de cada una de las fases fluidas implicadas de manera independiente. No presenta problemas en cuanto a pérdidas de fase orgánica como sucedía en la configuración HFSLM y se lleva a cabo con módulos comerciales pudiéndose implementar a escala industrial. El principal inconveniente es la necesidad de emplear dos módulos de fibras huecas, uno para la etapa de extracción y otro para la de reextracción aumentando así los costes del proceso [32].

Figura 3.24. Esquema de la configuración NDSX en módulos de fibras huecas [32].

Las aplicaciones más importantes relativas a la eliminación y recuperación de compuestos metálicos se enmarcan en el campo hidrometalúrgico y de tratamiento de efluentes residuales [68-73].

Pertracción en emulsión (EPT, *Emulsion Pertraction Technology*)

En esta configuración se emplea un único contactor en el que se hace circular por el interior de las fibras huecas la fase acuosa de alimentación que contiene el soluto a separar (Figura 3.25). Por otro lado la fase acuosa de reextracción se dispersa en forma de pequeñas gotas en el seno de la fase orgánica dando lugar a una emulsión que se hace circular por el exterior de las fibras huecas (carcasa). Habitualmente se considera que la membrana es completamente hidrófoba y por tanto los poros se inundan únicamente de fase orgánica, evitando que la fase de reextracción se sitúe en la proximidad de la fase acuosa de alimentación. Este efecto humectante, junto con la ausencia de velocidades de agitación altas elimina el goteo de la fase interna de reextracción [32].

El soluto es transferido desde la fase acuosa de alimentación a la fase orgánica concentrándose simultáneamente en el interior de las gotas de fase acuosa de reextracción. Una vez conseguidos los objetivos de separación-concentración las fases que constituyen la emulsión son separadas por gravedad. La emulsión ha de ser lo suficientemente estable para mantener sus propiedades durante un tiempo superior al tiempo de residencia del sistema y a la vez, ha de ser posible la separación por gravedad de las fases que la constituyen en un tiempo razonable [32].

Figura 3.25. Esquema de la configuración EPT en módulos de fibras huecas [32].

Las principales ventajas de la configuración EPT son las siguientes: i) las etapas de extracción y reextracción se llevan a cabo en un único módulo de fibras huecas reduciendo así a la mitad, el área de membrana necesaria con respecto a la configuración NDSX, ii) la fase orgánica y la fase acuosa de reextracción dan lugar a una pseudo-emulsión [74] con lo cual se evita una etapa de ruptura de la emulsión (basta con una decantación por gravedad), iii) al estar la fase acuosa de reextracción dispersa en la fase orgánica se puede trabajar con pequeños volúmenes de dicha fase acuosa, lo cual permite alcanzar mayores valores de concentración de soluto que con las restantes configuraciones y iv) la dispersión de la fase de reextracción en la fase orgánica da lugar a áreas interfaciales de contacto muy altas que favorecen la velocidad de reextracción que es la etapa limitante en muchos sistemas de extracción-reextracción con disolventes. El principal inconveniente de esta tecnología es la necesidad de decantación de la emulsión para separar la fase orgánica y la fase acuosa de reextracción. Sin embargo al ser una emulsión poco estable, los tiempos de decantación no son muy elevados [32].

No existen demasiadas referencias en la literatura relativas a la configuración EPT sin embargo en los últimos años su aplicación está adquiriendo una mayor importancia. Se ha demostrado la viabilidad de esta tecnología para la separación y recuperación de cromo hexavalente [75-77] y trivalente [78], cobre [79], zinc [79, 80], níquel [79] y estroncio [81]. Klaassen y Jansen aplicaron la configuración EPT en la recuperación de zinc y hierro de baños de pasivado [82]. Estos autores llegaron a demostrar la viabilidad de la tecnología en la aplicación mencionada a escala de planta piloto, obteniendo resultados satisfactorios desde el punto de vista de flujo y selectividad [82, 83]. He et al. analizan la viabilidad de separar cobre(II), hierro(III), zinc(II), cadmio(II) empleando dicha configuración bajo el nombre de sistema híbrido de membranas líquidas con dispersión de la fase de reextracción [84-87]. Sonawane et al. [74, 88] proponen la aplicación de la tecnología bajo el nombre de “*pseudo-emulsion-based hollow-fiber strip dispersion technique (PEHFSD)*” a la extracción de oro empleando LIX-79 y NaOH como extractante y reextractante respectivamente. Más recientemente, Agarwal *et al* han aplicado esta tecnología para la recuperación de cobre de disoluciones sulfatadas [89] En el grupo de investigación “Procesos Avanzados de Separación” de la Universidad de Cantabria se ha aplicado esta tecnología para la recuperación de cobre [90], zinc [91] y cromo hexavalente [92].

3.5. LÍQUIDOS IÓNICOS

Las grandes posibilidades científico-técnicas que presentan los líquidos iónicos han suscitado un enorme interés en la comunidad científica tal y como se pone de manifiesto en el crecimiento exponencial del número de publicaciones sobre este tema en los últimos años. Así, si se realiza una búsqueda bibliográfica del término líquido iónico, pueden encontrarse unos 50 artículos en el año 1990, multiplicándose por 10 en menos de 6 años y los 5 siguientes por 100, hasta más de 5700 artículos publicados en el año 2012, tal y como se puede observar en la Figura 3.26, en la cual se ha representado el número de artículos publicados sobre líquidos iónicos en revistas de reconocido prestigio entre los años 1990 y 2012.

Figura 3.26. Evolución de las publicaciones sobre líquidos iónicos. ISI Web of Science.

Este creciente interés se debe principalmente a que estos materiales, usados primeramente en aplicaciones electroquímicas, presentan una gran utilidad en múltiples aplicaciones. Los líquidos iónicos se han revelado como una nueva clase de disolventes polares no acuosos. La ventaja más importante de éstos es su prácticamente nula presión de vapor. Además, presentan una alta estabilidad química y térmica lo que permite que puedan ser utilizados a altas temperaturas.

3.5.1. Definición de líquido iónico

Los líquidos iónicos se pueden definir como sales cuya temperatura de fusión está por debajo de 100°C. Realmente la mayoría de los líquidos iónicos que aparecen en la literatura son líquidos a temperatura ambiente. Su principal característica, que comparten con las sales fundidas, es el amplio intervalo de temperatura en el que mantienen este estado.

La definición dada hasta ahora se basa únicamente en la temperatura de fusión. Respecto a su composición química puede afirmarse, de forma general, que están compuestos por un catión orgánico siendo los más comunes los de tetraalquilamonio, tetraalquilfosfonio, N-alquilpiridina y N,N'-dialquilimidazolio y un anión poliatómico entre los que destacan el hexafluorofosfato, tetrafluoroborato, bis(trifluorometilsulfonyl)imida (bistriflimida), trifluoroacetato y triflato (Figura 3.27).

Dado el gran número de aniones y cationes que potencialmente pueden constituir un líquido iónico pueden formularse un extenso número de ellos, dando lugar así a multitud de líquidos iónicos con propiedades muy distintas, que pueden ser usados en aplicaciones concretas. Así, descubrir un nuevo líquido iónico es relativamente fácil, sin embargo determinar su utilidad como disolvente requiere un profundo estudio de sus propiedades físico-químicas. Lo ideal, en todos los casos, sería encontrar un método que predijese la composición de un líquido iónico y las propiedades intrínsecas del mismo. Para ello sería necesario un mejor entendimiento de la relación entre las propiedades de los líquidos iónicos y su estructura, así como el desarrollo de mejores herramientas de cálculo.

Cationes

Aniones

Figura 3.27. Cationes y aniones más comunes que componen los líquidos iónicos.

3.5.2. Propiedades físicas y químicas de los líquidos iónicos

La ventaja más importante de los líquidos iónicos es su presión de vapor prácticamente nula, por lo que son considerados disolventes benignos comparados con los disolventes orgánicos volátiles. Pero, desde el punto de vista de sus propiedades, y como consecuencia de sus aplicaciones potenciales, lo que los convierte en realmente valiosos es la posibilidad de modular sus propiedades físicas y químicas variando la naturaleza de los cationes y aniones presentes en sus estructuras específicas [93, 94].

Algunas de estas propiedades y la relación con su estructura se exponen a continuación.

- **Baja presión de vapor.** A diferencia de las sales fundidas, los líquidos iónicos presentan una débil interacción coulombica entre iones, que limita la formación de pares iónicos necesarios para que se produzca la volatilización de las sales, por lo que estas sustancias tienen presión de vapor muy baja o indetectable. Esta característica los hace fácilmente manejables, al no evaporarse, y permite la utilización de la destilación para recuperar los productos o sustratos disueltos en ellos en los procesos donde sean usados, ya sea en catálisis, extracciones líquido-líquido, etc.

- **Estabilidad térmica.** Los líquidos iónicos se encuentran en estado líquido en un intervalo de temperaturas mayor que los disolventes moleculares convencionales. El límite superior de temperatura está determinado normalmente por la temperatura de descomposición térmica del mismo, que normalmente se encuentra entre 350 y 400°C en líquidos iónicos que contienen cationes orgánicos. La temperatura de descomposición depende de la naturaleza de los iones, catión y anión, que conforman el líquido iónico. Así, es menor en el caso de sales de tetralquilamonio que en aquellas basadas en el catión dialquilimidazolio; como ejemplos de éstos últimos se exponen los casos del líquido iónico [emim⁺][BF₄⁻], que es estable hasta los 300°C, y del [emim⁺][NTf₂⁻], hasta los 400° C [95]. Para las sales basadas en cationes [Rmim⁺] la estabilidad para los diferentes aniones disminuye en la serie [NTf₂⁻] > [BF₄⁻] > [PF₆⁻] y [AsF₆⁻] > [I⁻], [Br⁻] y [Cl⁻]. Así, los líquidos iónicos que contienen aniones más débilmente coordinados son más estables a la descomposición a temperaturas elevadas [95-99].
- **Estabilidad química.** Los líquidos iónicos basados en el catión 1,3-dialquilimidazolio son compuestos no inflamables [100] y químicamente inertes [101], a diferencia de los basados en cloro-aluminatos que son muy sensibles a la humedad y, por tanto, necesitan ser escrupulosamente protegidos de ella y de otras impurezas de óxido. Estas últimas sales reaccionan de manera muy exotérmica con el agua, produciendo HCl y un precipitado blanco, que se redissuelve por agitación [102]. Además, muchos complejos de metales de transición y sustratos orgánicos no son inertes a los cloro-aluminatos, pudiendo reaccionar con ellos.
- **Bajo punto de fusión.** Los líquidos iónicos tienen un bajo punto de fusión, normalmente por debajo de la temperatura ambiente, pudiendo en algunos casos ser de -100 °C. El punto de fusión depende en gran medida del tamaño de líquido iónico, de su simetría, de su carga y de la distribución de la misma, tal y como se puede observar en la Tabla 3.11. Así, al aumentar el tamaño del anión y del catión disminuye el punto de fusión. En el caso de cationes dialquilimidazolio con sustituyentes alquilo, un incremento en la longitud de cadena del mismo supone una disminución en el punto de fusión por razones de empaquetamiento, llegando a una situación de mínimo sobre los 6-8 átomos de carbono, donde la tendencia se invierte debido a la importancia de las interacciones hidrofóbicas entre las cadenas sutituyentes. Del mismo modo, un incremento en la simetría de los iones, supone un aumento del punto de fusión ya que permite un mayor empaquetamiento de los mismos. En relación a la dependencia del punto de fusión con la carga se puede decir, de forma general, que la existencia de puentes de hidrógeno y la deslocalización de carga conducen a un aumento del punto de fusión.
- **Densidad superior a la del agua.** Los valores de densidad para los líquidos iónicos medidos hasta el momento varían entre 1.12 g/cm³ para [(n-C₈H₁₇)(C₄H₉)₃N]⁺[NTf₂⁻] y 2.24 g/cm³ para [(CH₃)₃S]Br/AlBr₃ (34/66 mol%). Es importante destacar que la densidad es la propiedad física menos sensible a la variación de la temperatura. Además, la presencia de impurezas tiene mucha menos influencia en los valores de esta propiedad que en la viscosidad. Para un catión determinado, la densidad para los diferentes aniones varía en la serie [CH₃SO₃⁻] ≈ [BF₄⁻] < [CF₃CO₂⁻] < [CF₃SO₃⁻] < [C₃F₇CO₂⁻] < [(CF₃SO₂)₂N⁻]. Para el caso de los cationes, la densidad aumenta cuando el tamaño del anión se incrementa [103, 104].
- **Viscosidad elevada.** En general, los líquidos iónicos tienen una viscosidad mayor que la de los disolventes moleculares convencionales y está comprendida entre 10-500 cP. Para dar idea del orden de magnitud, la viscosidad del agua a temperatura ambiente es de 0,890 cP. La viscosidad en los líquidos iónicos presenta una fuerte dependencia con

la temperatura [105] y se ve afectada por la presencia de impurezas que contenga el líquido iónico [106]. Para el mismo catión, el cambio del anión afecta de manera muy importante a la viscosidad, disminuyendo su valor en la serie $[\text{Cl}^-] > [\text{PF}_6^-] > [\text{BF}_4^-] \approx [\text{NO}_3^-] > [\text{NTf}_2^-]$. En estos casos, los parámetros determinantes de la viscosidad son el tamaño del anión y la basicidad del mismo. Así, la disminución en el tamaño del anión disminuye las interacciones de tipo van der Waals, incrementando la interacción electrostática a través de puentes de hidrógeno. Los valores de viscosidad en los líquidos iónicos también se ven afectados por la naturaleza del catión orgánico. Esta tendencia no está correlacionada con el tamaño del anión, ya que le afectan otros fenómenos como el establecimiento de puentes de hidrógeno con el catión. Aunque la influencia del catión en la viscosidad es menor, se ha observado que un aumento en la longitud de cadena del sustituyente alquílico del catión dialquilimidazolio supone un aumento en los valores de viscosidad, pudiendo ser ésta disminuida por el uso de cadenas muy ramificadas [107].

- **Buenas propiedades electroquímicas.** Los líquidos iónicos poseen una serie de propiedades que los hacen ser disolventes adecuados en procesos electroquímicos, tales como gran estabilidad a la oxidación/reducción, resistiendo un amplio rango de potenciales y poseyendo relativamente buena conductividad iónica. Además permanecen en estado líquido en un amplio intervalo de temperaturas, como ya se ha comentado [108].
- **pH variable.** Su acidez varía de unos a otros, pudiendo encontrar líquidos iónicos ácidos, neutros o básicos.
- **Elevado poder de disolución.** Los líquidos iónicos son considerados como disolventes polares. Las medidas solvatocrómicas indican que poseen una polaridad similar a los alcoholes de cadena corta u otros disolventes apróticos polares como DMSO (dimetilsulfóxido) o DMF (dimetilformamida). Ésta suele ser intermedia entre la del agua y la de los disolventes orgánicos clorados y varía dependiendo de la naturaleza del líquido iónico. Así, pueden ser utilizados en multitud de aplicaciones pues solvatan un amplio número de especies, tanto orgánicas e inorgánicas como organometálicas [93, 95, 108-111].
- **Nucleofilicidad.** La nucleofilicidad de algunos líquidos iónicos ha sido medida a través de la variación de λ_{max} del reactivo solvatocrómico $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmem})][\text{BPh}_4]$ (acac=acetilacetona; tmem= N,N,N',N'-tetrametiletilenodiamina) [112]. De las medidas realizadas se deduce que el valor de λ_{max} es únicamente dependiente del anión. El orden de nucleofilicidad para algunos de los aniones de los líquidos iónicos es el siguiente: $[\text{PF}_6^-] < [\text{NTf}_2^-] < [\text{TfO}^-]$. Así, mientras la carga en el anión $[\text{PF}_6^-]$ se encuentra más deslocalizada, la estructura cristalina de las sales de dialquilimidazolio basadas en el anión $[\text{NTf}_2^-]$ sugiere que en éste la carga negativa está localizada a lo largo de enlace S-N-S, aumentando así el poder nucleófilo del mismo. No se dispone de valores para el anión $[\text{BF}_4^-]$, pero Irimescu y Kato [113], proponen que el orden de nucleofilicidad es el siguiente $[\text{PF}_6^-] < [\text{BF}_4^-] < [\text{TfO}^-]$, atendiendo a los valores del número dador de $[\text{BF}_4^-]$ y de $[\text{TfO}^-]$.

En la Tabla 3.11 se muestran valores medidos por diversos autores de alguna de las propiedades anteriormente descritas.

Tabla 3.11. Efecto de la naturaleza del líquido iónico en las propiedades físico-químicas del mismo.

Líquido iónico	Punto fusión (°C)	Densidad (g/cm ³)	Viscosidad (20°C) (cP)	Conductividad (S/m)	pH	T _{descomposición} (°C)
[bmim ⁺][Cl ⁻]	65 [124]	1,10 [124]	-	-	-	-
[bdmim ⁺][BF ₄ ⁻]	38 [130]	1,20 [130]	-	-	-	200 [130]
[bdmim ⁺][PF ₆ ⁻]		1,20 [134]			3 [130] (20 °C)	
[bmim ⁺][BF ₄ ⁻]	-82 [124]	1,17 [124]	233 [124]	0,17 [124]	-	300 [130]
[bmim ⁺][CF ₃ COO ⁻]	-40 [124]	1,21 [124]	73 [124]	0,32 [124]	-	-
[bmim ⁺][CF ₃ SO ₃ ⁻]	16 [124]	1,29 [124]	90 [124]	0,37 [124]	-	200 [130]
[bmim ⁺][NTf ₂ ⁻]	-4 [120]	1,43 [124]	52 [124]	0,39 [124]	-	-
[bmim ⁺][PF ₆ ⁻]	15 [135]	1,37 [135] (20 °C)	195,9 [135] (25 °C) - 385 [130]	0,134 [135]	5,77 [135]	300 [130]
[emim ⁺][BF ₄ ⁻]	15 [131]	1,28 [132] (25°C)	32 [132] (25°C)	1,4 [132] (25°C)	-	-
[emim ⁺][NTf ₂ ⁻]	-3 [120]	1,52 [136] (25°C)	31 [136] (25°C)	0,57 [136] (25°C)	-	-
[emim ⁺][PF ₆ ⁻]	62 [132]	-	-	0,52 [133] (26°C)	-	-
[hmim ⁺][BF ₄ ⁻]	-82 [130]	1,14 [130] (20 °C)				
[hmim ⁺][NTf ₂ ⁻]	-50 [130]	1,38 [130] (20 °C)	89,1 [130] (20 °C)	-	6 [130] (20°C)	300 [130]
[hmim ⁺][PF ₆ ⁻]	-80 [135]	1,30 [135] (20 °C)	712 [130] (20 °C) - 3477 [135] (25°C)	-	5,91 [124]	-
[MTOA ⁺][Cl ⁻]	-20 [114]	0,884 [114] (25°C)	1500 [114] (30°C)	-	-	-
[omim ⁺][BF ₄ ⁻]	-88 [114]	1,12 [115] (20 °C)	359,9 [116]	-	-	-
[omim ⁺][NTf ₂ ⁻]	-	1,33 [130] (20 °C)	120,8 [130] (20 °C)	-	-	-
[omim ⁺][PF ₆ ⁻]	-82 [135]	1,23 [135] (20°C)	3600 [135] (25°C) - 1007,9 [130] (20 °C)	0,0237 [135]	5,73 [135]	270 [130]

Solubilidad de líquidos iónicos basados en el catión dialquilimidazolio en disolventes orgánicos. La solubilidad de los líquidos iónicos en los disolventes orgánicos depende de la constante dieléctrica del disolvente; cuando ésta es mayor de 6, exceptuando el caso del agua, el disolvente orgánico suele ser miscible con el líquido iónico. En la Tabla 3.12 se exponen los valores de la constante dieléctrica para distintos disolventes junto a su capacidad de solubilizar o no el líquido iónico [bmim⁺][PF₆⁻].

Tabla 3.12. Solubilidad de [bmim⁺][PF₆⁻] en distintos disolventes [117].

Disolvente	ϵ	[bmim ⁺][PF ₆ ⁻]
Agua	80,1	Inmiscible
Carbonato de propileno	64,4	Miscible
Metanol	33,0	Miscible
Acetonitrilo	26,6	Miscible
Acetona	20,7	Miscible
Cloruro de metileno	8,93	Miscible
Tetrahidrofurano	7,58	Miscible
Tricloroetileno	3,39	Inmiscible
Disulfuro de carbono	2,64	Inmiscible
Tolueno	2,38	Inmiscible
n-Hexano	1,90	Inmiscible

Hidroflicidad/hidrofobicidad. La miscibilidad de los líquidos iónicos con agua, es una propiedad particularmente interesante. Todos los líquidos iónicos descritos hasta la fecha son higroscópicos. Mientras algunos son miscibles con agua en todas las proporciones, como es el caso de [bmim⁺][BF₄⁻], otros se saturan con agua, formando entonces un sistema bifásico [118]. En este grupo se encuentran [bmim⁺][PF₆⁻] y [bmim⁺][NTf₂⁻]. La solubilidad de los líquidos iónicos con agua depende en gran medida de la naturaleza del anión, debido a la fuerte interacción por puentes de hidrógeno que se produce entre éste y el agua; el catión tiene un efecto secundario en esta propiedad [119]. Aun así, la lipoficidad de las sales de dialquilimidazolio, se puede incrementar mediante el aumento en la longitud de cadena de los grupos alquílicos [97, 120]. El logaritmo del coeficiente de reparto de un líquido iónico entre el 1-octanol, y el agua (log K_{ow}), se suele emplear como método de medida relativa de la hidrofobicidad de los líquidos iónicos. Este tipo de medidas puede resultar muy interesante en la utilización de líquidos iónicos como medios de reacción en síntesis enzimática. Así, Laane *et al.* [121] pusieron de manifiesto la presencia de actividad enzimática en disolventes orgánicos con un log K_{ow} superior a 4. En la Tabla 3.13 se muestra el log K_{ow} de distintos líquidos iónicos y del n-hexano, un disolvente orgánico habitualmente usado en este tipo de reacciones.

Tabla 3.13. Valor del Log K_{ow} de distintos líquidos iónicos y de n-hexano.

Disolvente	Log K _{ow}
n-Hexano	3,5 ^[121]
[omim ⁺][NTf ₂ ⁻]	0,80 – 1,05 ^[122]
[hmim ⁺][NTf ₂ ⁻]	0,15 – 0,22 ^[122]
[bmim ⁺][NTf ₂ ⁻]	-0,21 – -0,96 ^[122]
[emim ⁺][NTf ₂ ⁻]	-1,05 – -0,96 ^[122]
[bmim ⁺][PF ₆ ⁻]	-1,66±0,03 ^[122] – -2,39±0,27 ^[123]
[bmim ⁺][Cl ⁻]	-2,40±0,07 ^[122]
[bmim ⁺][NO ₃ ⁻]	-2,42±0,02 ^[122] – -2,90±0,01 ^[124]
[bmim ⁺][Br ⁻]	-2,48 ±0,13 ^[122]
[bmim ⁺][BF ₄ ⁻]	-2,52±0,06 ^[122]
[bmim ⁺][CH ₃ COO ⁻]	-2,77±0,11 ^[123]

Según la propuesta de Laane *et al.* [121] ninguno de los líquidos iónicos que se presentan en la Tabla 3.13 sería adecuado como disolvente en reacciones biocatalíticas. Actualmente se sabe que no es así, ya que algunos de estos líquidos iónicos han sido utilizados como disolventes en biotransformaciones con excelentes resultados. Sin embargo, si bien el valor de $\log K_{ow}$ de cada uno de los líquidos iónicos no es muy fiable a la hora de establecer qué medio de reacción es mejor que otro, sí se ha observado que, en general, cuanto más hidrofóbico es un líquido iónico más adecuado es como disolvente en reacciones de síntesis biocatalíticas.

3.5.3. Toxicidad y biodegradabilidad de los líquidos iónicos

Para un uso seguro de los líquidos iónicos es necesario conocer su toxicidad y biodegradabilidad. Aunque estos datos no han sido determinados para muchos de ellos, la volatilidad prácticamente nula que poseen reduce las potenciales vías de exposición, siendo el contacto directo con la piel y la ingestión las únicas vías posibles. La mayoría de los líquidos iónicos que se han investigado son irritantes y tienen una toxicidad comparable a los disolventes orgánicos convencionales [125]. No obstante, algunos estudios han mostrado que es posible el diseño de líquidos iónicos no tóxicos mediante la adecuada selección del catión y el anión constituyentes. Por los tests biológicos que se han realizado a algunos líquidos iónicos parece ser que la toxicidad de éstos viene fundamentalmente determinada por el tipo de catión. Así se ha observado que los líquidos iónicos con sustituyentes alquílicos más cortos en el catión presentan normalmente menores toxicidades [125, 126]. También se ha encontrado que algunos líquidos iónicos son biodegradables, especialmente cuando presentan un grupo éster en la cadena alquílica lateral del catión [126-128]. Además, se ha obtenido un líquido iónico a partir de materias primas bio-renovables [129].

Así, aunque no se puede afirmar con rotundidad que los líquidos iónicos sean totalmente “verdes”, lo que sí es cierto es que los procesos químicos basados en el empleo de estos nuevos disolventes presentan notables beneficios medioambientales al reducir la generación de residuos (eliminando las pérdidas de disolvente por evaporación y mediante la reutilización del IL) y el consumo de energía (en la recuperación de los productos se elimina la etapa de evaporación de disolvente que lleva asociada un alto consumo de energía). Además, como se ha comentado con anterioridad, es posible el diseño de líquidos iónicos no tóxicos y biodegradables mediante la adecuada selección del catión y el anión.

3.5.4. Aplicaciones generales de los líquidos iónicos

La posibilidad de modular las propiedades físicas y químicas de los líquidos iónicos mediante la variación de la naturaleza de los cationes y aniones presentes en sus estructuras ha dado lugar a una gran variedad de aplicaciones como disolventes y o catalizadores tanto en catálisis orgánica [101, 130-135], síntesis inorgánica [136-138], biocatalisis [132, 139-148], así como en polimerizaciones [149-153].

Además, en la última década ha habido un creciente impulso en el uso de los líquidos iónicos como disolventes en la industria de proceso. Así, su elevado poder solvente y la capacidad de ajustar fácilmente su hidrofobicidad ha hecho posible su empleo como disolventes en procesos de extracción líquido-líquido tradicionales y en absorción de gases [154, 155]. En este contexto cabe destacar su empleo en la extracción de metales [26, 124, 156-160], moléculas orgánicas [5, 9, 161-164] y biomoléculas [132, 140-143, 165-170], y separación de gases [154, 170-176].

Otros de los campos en los que han encontrado aplicación recientemente son los siguientes:

- Fluidos de transferencia de calor en sistemas de energía solar

Algunos de los líquidos iónicos más comunes, tales como las sales de dialquilimidazolio, tienen dos características que les permiten ser considerados como una buena alternativa a los fluidos de intercambio de calor. Esas dos características son el amplio rango en el que se encuentran en estado líquido y su buena estabilidad térmica. Por ello, los líquidos iónicos tienen el potencial para competir en el mercado de los fluidos de transferencia de calor, frente a los fluidos orgánicos sintéticos y los basados en siliconas de mayor éxito. Algunas medidas preliminares sugieren que las capacidades caloríficas de los líquidos iónicos son similares a las de los hidrocarburos petrolíferos pesados y a las de los disolventes orgánicos convencionales (en el orden de $1\text{-}2\text{ J g}^{-1}\text{ K}^{-1}$) [177].

En varios aspectos, los líquidos iónicos son superiores a los fluidos de transferencia de calor comerciales. Son estables en un amplio rango de temperaturas, puede almacenar el calor considerable, y tienen la ventaja de la baja presión de vapor. Por otra parte, la contaminación de los líquidos iónicos por el agua, cationes metálicos, y cloruro tiene un impacto variable sobre sus propiedades físicas y térmicas [178]. Sin embargo, en general, todavía es necesario tener un conocimiento más profundo en materia de capacidades caloríficas, conductividades térmicas, corrosividad, toxicidad, velocidades de descomposición en función de la temperatura.

- Agentes rompedores de azeótropos

La separación de azeótropos ha sido uno de los mayores retos en destilación y en procesos de membranas. Este problema es a menudo solucionado empleando agentes de extracción. Los líquidos iónicos son una prometedora alternativa frente a los agentes de extracción convencionales [179-182]: (1) tienen un punto de ebullición elevado y son térmicamente estables, por lo tanto dan lugar a una mínima contaminación del destilado; (2) pueden ofrecer altas selectividades y capacidades debido a la amplia variedad de líquidos iónicos existentes y a la posibilidad de modificar sus propiedades variando el catión y anión constituyentes; (3) el empleo de agentes de extracción favorables (como los líquidos iónicos) permite trabajar con relaciones de reflujo más bajas haciendo por tanto que el proceso de destilación extractiva sea más energéticamente eficiente; (4) los agentes de extracción no volátiles, tales como los líquidos iónicos, pueden regenerarse mediante extracción, evaporación, secado o cristalización. Experimentalmente, han sido empleados satisfactoriamente en la separación de mezclas azeotrópicas de etanol/agua, acetona/metanol, tetrahidrofurano (THF)/agua, metilciclohexano/tolueno, etil tert-butil eter (ETBE)+etanol, ciclohexano/2-butanona, etil acetato/2-propanol y ácido acético/tolueno [179, 181, 183-187].

- Lubricantes

Los líquidos iónicos tienen todas las propiedades que un buen lubricante necesita: baja volatilidad, alta estabilidad térmica y baja temperatura de fluidez. Desde hace más de una década, se ha ido mostrando que estos líquidos iónicos pueden disminuir la fricción y el desgaste en contactos metal-metal [104, 188-199], metal-cerámico [95, 101, 104, 190] y cerámico/cerámico [200-202]. Los valores obtenidos en estos estudios demuestran que el comportamiento tribológico de los líquidos iónicos supera al de otros lubricantes como el PFPE [93, 104, 193] en contactos como el cerámico/cerámico, acero/cerámico y acero/acero.

- Electrolitos en la industria electroquímica

Los líquidos iónicos presentan una serie de propiedades (elevada conductividad iónica, amplio intervalo de estabilidad electroquímica) que hacen que su presencia en las diferentes ramas de la Electroquímica esté cada vez más consolidada, presentando aplicaciones como electrolito en síntesis electroquímica, disolvente en electrodeposición de metales, baterías, supercondensadores, pilas de combustible, células solares y dispositivos basados en polímeros conductores como sensores electroquímicos, músculos artificiales y dispositivos electrocrómicos [203-206].

Numerosos estudios han demostrado que es posible llevar a cabo la electrodeposición de la mayoría de los metales tecnológicamente importantes y aleaciones de los mismos a partir de una amplia gama de líquidos iónicos [16, 207-219].

Por ejemplo, Abbott et al. [220] mostraron que líquidos iónicos a base de cloruro de colina y dadores de enlaces de hidrógeno, tales como etilenglicol o urea pueden ser utilizados como disolventes electroquímicos en la electrodeposición de zinc y estaño tanto individualmente como en aleaciones. Se muestra por primera vez que la morfología y la composición de la aleación se pueden cambiar mediante la selección del líquido iónico. También demuestran que se pueden depositar materiales compuestos tal como el Al_2O_3 . Esto podría abrir una nueva vía para la deposición de los revestimientos con una mejor resistencia de desgaste. Recientemente, estos autores han estudiado el efecto de aditivos necesarios en la electrodeposición, como niveladores y abrillantadores tales como acetonitrilo, amoníaco y etilendiamina, encontrando que el modo de acción de los aditivos líquidos iónicos es muy diferente al de los sistemas acuosos, siendo probable que los sistemas de abrillatado y nivelado sean específicos para cada líquido iónico / metal del sistema estudiado [221]. Liu et al. también estudiaron la electrodeposición del zinc utilizando los líquidos iónicos 1-butil-1-metilpyrrolidina trifluorometilsulfonato, $[\text{Py}1,4^+][\text{TfO}^-]$, y 1-etil-3-metilimidazolio trifluorometilsulfonato, $[\text{emim}^+][\text{TfO}^-]$ observando que la estructura del metal depositado varía en función de la composición del líquido iónico utilizado, así como la temperatura y la presencia de agua [213].

También se ha investigado la electrodeposición de aleaciones de Cu-Li en tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio $[\text{bmim}^+][\text{BF}_4^-]$, que se lleva a cabo con éxito, aunque con la ayuda de 2-butino-1,4-diol, comúnmente utilizado como aditivo en la electrodeposición de metales en disolución acuosa [216].

- Membranas líquidas iónicas soportadas

Las membranas líquidas soportadas consisten, como se ha comentado con anterioridad, en soportes porosos en cuyos poros se ocluye un líquido. Entre las numerosas ventajas de este tipo de membranas cabe destacar que la cantidad de disolvente necesario es mínima y que los procesos de extracción y recuperación tienen lugar en una única etapa. Sin embargo, su uso industrial es todavía limitado, principalmente debido a aspectos relacionados con la estabilidad de las mismas y el rendimiento a largo plazo. El uso de los líquidos iónicos a temperatura ambiente como fase líquida en SLM es particularmente interesante debido a que hace posible la obtención de membranas líquidas soportadas más estables gracias a su carácter no volátil, a la posibilidad de minimizar la solubilidad en las fases circundantes mediante la adecuada selección del catión y del anión constituyentes del líquido iónico y a su elevada viscosidad, que permite reducir el desplazamiento del líquido iónico de los poros bajo presión [176, 222]. Existen estudios para la aplicación de las membranas líquidas soportadas basadas en líquidos iónicos (SILM)

en campos tan diversos como la separación de compuestos orgánicos, de mezclas de gases, la pervaporación y permeación de vapor, la separación de iones y para aplicaciones electroquímicas [223].

- Cristales líquidos

Los cristales líquidos son sustancias que presentan una fase intermedia entre un sólido y un líquido. Se denominan cristales líquidos iónicos a un tipo de material que combina las propiedades de los cristales líquidos y las de los líquidos iónicos. Si bien se han identificado numerosas moléculas termotrópicas de cristales líquidos, sólo se han estudiado un número limitado de estructuras cristalinas de los LI [224].

- Nuevos materiales en Química Analítica

Los líquidos iónicos han sido utilizados como fase estacionaria funcioanalizada en cromatografía de gases [225, 226], como aditivos en cromatografía líquida de alta resolución [227] y como electrolitos en electroforesis capilar [228]. En 2010, Sun y Armstrong publicaron un artículo de revisión en el que resumen los últimos esfuerzos llevados a cabo en incorporar los líquidos iónicos en las principales subdisciplinas de la química analítica, incluyendo extracción, cromatografía de gases, cromatografía líquida, electroforesis capilar, espectrometría de masas, la electroquímica, los sensores, y la espectroscopia [229].

- Plastificantes

La necesidad de plastificantes con propiedades térmicas y de volatilidad mejoradas, que puedan ser usados a baja temperatura ha motivado la aplicación de los líquidos iónicos en este campo. Recientes estudios han mostrado que algunos líquidos iónicos son plastificantes adecuados para poli(metil metacrilato) (PMMA) [230, 231] y poli(cloruro de vinilo) (PVC) [232].

- Dispersantes y tensioactivos

Se ha comprobado que algunos líquidos iónicos no convencionales (i.e., sales basadas en cationes imidazolinio o oxazolinio) pueden ser empleados satisfactoriamente como dispersantes secundarios en pastas de pigmentos universales, solucionando de este modo los serios problemas originados por el uso de colorantes en sistemas de recubrimientos que emplean disolventes.

Además, los cationes de algunos líquidos iónicos (como los líquidos iónicos basados en cationes amonio) pueden actuar como tensoactivos ya que tienen estructuras similares a los tensoactivos cationicos utilizados convencionalmente, tales como el bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB) [233].

Procesos industriales basados en Líquidos iónicos

A pesar de la reciente aparición de los líquidos iónicos son ya muchos los procesos industriales que ponen de relieve su nivel de desarrollo. Algunos de éstos son los que se mencionan a continuación:

1. **El Ionic Liquid Demonstrator (ILD)** es una planta piloto para el estudio de posibles aplicaciones de los líquidos iónicos principalmente en el área de procesamiento de

metales. El ILD ha sido financiado a través del proyecto IONMET, integrado dentro del VI Programa Marco e Investigación de la UE, la PYME Scionix y la asociación sin ánimo de lucro Leicester Shire Economic Partnership (LSEP). El proyecto ILD se basa en las actividades de investigación y desarrollo que lleva a cabo el Grupo de Investigación en Química Verde de la Universidad de Leicester para transferir su know-how en aplicaciones de líquidos iónicos a los negocios de Leicestershire, con el fin de aportar nuevas ganancias de valor añadido a las empresas existentes en la región.

El ILD se ha demostrado que la electrodeposición de la mayoría de los metales tecnológicamente importantes a partir de una amplia gama de líquidos iónicos es posible. Se han desarrollado procedimientos para la deposición de Cr, Al, Co, Ni, Cu, Zn, Sn, Pb, Pd, y Ag. También se han depositado aleaciones tales como Cu/Zn, Zn/Co y Zn/Sn en una amplia gama de sustratos y sin tratamiento previo especial. El ILD dispone de las tecnologías de deposición por inmersión, electrodeposición y electropulido.

Los líquidos iónicos son electrolitos alternativos útiles para la deposición de metales, ya que tienen las siguientes características;

- Alta solubilidad del metal
- Amplio rango de potenciales químicos
- Los procesos electroquímicos pueden tener lugar en ausencia de agua
- Elevada conductividad dieléctrica en comparación con disolventes no acuosos
- Fácil de manejar

Al ser respetuoso con el medio ambiente y un sustituto no tóxico para los procesos electrolíticos actuales, su empleo proporciona beneficios tanto ambientales como de salud y seguridad, además de la ventaja de ser un producto competitivo logrado a través de una mejor adaptación de las características del producto (dureza, granulometría, adherencia, etc.). Mediante la eliminación de los procesos basados en ácidos fuertes, con la aplicación de líquidos iónicos se mejora además la eficiencia energética y disminuyen la emisión de productos químicos al medio ambiente.

El proyecto trabaja con empresas locales para alentar a los usuarios finales para explorar y evaluar, de manera tangible, los beneficios de los procesos industriales basados en líquidos iónicos. La mayoría de los líquidos iónicos desarrollados por Scionix se basan en vitamina B4 (cloruro de colina), que es segura y fácil de fabricar en grandes cantidades. Combinando este compuesto con otras moléculas o sales, se pueden preparar líquidos iónicos adaptados a una serie de procesos para el uso particular de cada empresa.

2. La **empresa BASF** (Alemania) ha sido la primera en implantar el proceso BASIL a escala comercial para la obtención de alcoxfenilfosfinas en un sistema bifásico, sin la producción de sólidos [234].

Figura 3.28. Obtención de alcoxfenilfosfinas mediante el proceso BASIL [234].

En esta reacción se forma un líquido iónico inmiscible que se separa de la mezcla y puede volver a utilizarse en el siguiente ciclo del proceso. Este es uno de los más importantes ejemplos del uso de líquidos iónicos a nivel industrial, en el cual se producen toneladas de producto, con rendimientos del 98%.

Otros procesos desarrollados por BASF:

- Cloración de alcoholes reemplazando el fosgeno como agente de cloración por ácido clorhídrico (HCl). Éste actúa como nucleófilo dando lugar a cuatro compuestos distintos, mientras que disuelto en un líquido iónico se obtiene el producto clorado puro [234].
 - Rotura de mezclas azeotrópicas, que los líquidos iónicos pueden actuar como auxiliares mejorando la separación, por ejemplo en mezclas agua-etanol y agua-tetrahidrofurano [234].
3. El **Instituto Francés del Petróleo (IFP)** también ha patentado uno de sus procesos (DIFASOL) con líquidos iónicos. Se basa en la dimerización de alquenos, generalmente propeno y buteno, a hexeno y octeto utilizando un líquido iónico como disolvente y un catalizador de níquel. La reacción se lleva a cabo mediante un sistema bifásico donde los productos se quedan en una segunda fase y se separan fácilmente. El catalizador queda disuelto en la fase líquido iónico [234].
 4. **DEGUSSA**, utiliza líquidos iónicos como aditivos en la fabricación de nuevas pinturas, con el objetivo de mejorar el acabado, la apariencia y las propiedades de secado. Esto permite la reducción del uso de sustancias orgánicas volátiles. Otra aplicación, en la cual Degussa investiga, es en el uso de líquidos iónicos en baterías de litio como electrolitos [234].
 5. **EASTMANN** lleva a cabo la carbonilación de metanol con monóxido de carbono para obtener ácido acético empleando un catalizador de rodio inmovilizado en un líquido iónico [234].

3.5.5. Los líquidos iónicos como agentes de extracción de metales

En los últimos años ha habido un creciente interés en la aplicación de los líquidos iónicos como disolventes en procesos de separación de metales. Las primeras investigaciones en esta línea estaban orientadas a la sustitución de los disolventes orgánicos convencionalmente empleados como diluyentes, tales como cloroformo, n-dodecano o 1-octanol, por líquidos iónicos. De esta manera, se evitaba la emisión de compuestos orgánicos volátiles asociada al empleo de los disolventes orgánicos convencionales y se aprovechaban las propiedades físico-químicas únicas de los líquidos iónicos (alta estabilidad térmica y química, etc.). En la fase líquido iónico se adicionaba el agente extractante adecuado dependiendo del ion metálico a extraer: éteres corona [235], Cyanex 923 [236], ditizona [237] y otros ligandos orgánicos [238]. Así, por ejemplo, se reemplazaron disolventes orgánicos como cloroformo, n-dodecano o 1-octanol por líquidos iónicos basados en cationes dialquilimidazolio y aniones hexafluorofosfato, tetrafluoroborato y bis(trifluorometilsulfonil)amida, en la extracción de Ag^+ utilizando piridinelalix-4-areno como agente de extracción [239], en la extracción de Ce(III), Eu(III) e Y(III) con CMPO (óxido de octil(fenil) N,N-diisobutylcarbamilmetilfosfina) [240], en la extracción de Hg(II) con (1-(2-piridilazo)-2-naftol) y TAN (1-(2-tiazolilazo)-2-naftol) [124] y en la extracción de metales alcalinos y Sr(II) con éteres corona 18C6 y DCH18C6 [241, 242].

En todos estos casos, el empleo de líquidos iónicos mejoró notablemente la eficiencia de la extracción de los iones metálicos de interés.

Los últimos avances en la aplicación de líquidos iónicos en procesos de separación de metales se dirigen al empleo de estos nuevos disolventes en ausencia de agentes quelatantes. En esta línea se encuentra el reciente trabajo de Germani *et al* [243], que consiguieron la completa extracción de iones Hg(II) con líquidos iónicos basados en del tipo hexafluorofosfato de 1-alquil-3-metilimidazolio en ausencia de agentes de extracción. Regel-Rosocka et al. publicaron recientemente la aplicación con éxito de dos sales de fosfonio cuaternario, cloruro de trihexil (tetradecil) fosfonio (Cyphos IL 101) y trihexil (tetradecil) fosfonio bis(2,4,4-trimetilpentil)fosfinato (Cyphos IL 104), para la eliminación de los iones Zn(II), Fe(II) y Fe(III) a partir de disoluciones hidrocioradas [244] La presente Tesis Doctoral se enmarca dentro de esta nueva línea de investigación.

CAPÍTULO 4

EXTRACCIÓN LÍQUIDO-LÍQUIDO DE
IONES Fe(III), Zn(II), Cd(II), y Cu(II) DE
DISOLUCIONES ACUOSAS
HIDROCLORADAS CON LÍQUIDOS
IÓNICOS

4.1. INTRODUCCIÓN

Se han realizado estudios en los que se ha observado que los líquidos iónicos se pueden utilizar en la extracción con disolventes de iones metálicos. En la mayoría de estos han sido utilizados como disolventes inertes de agentes extractantes para la extracción líquido-líquido. En este contexto, se ha llevado a cabo la extracción de iones de varios metales utilizando líquidos iónicos adecuados que contienen agentes complejantes tales como éteres corona [159], Cyanex 923 [245], ditizona [157] y de otros ligandos orgánicos [238]. Durante los últimos años, también se han diseñado y sintetizado líquidos iónicos funcionalizados para extraer iones de metales pesados (por ejemplo, mercurio y cadmio) [156, 246-251], en este caso actuando como agentes de extracción activos y no solamente como disolventes.

Con este capítulo se pretende ampliar el campo de aplicación de los líquidos iónicos como agentes de extracción en ausencia de agentes quelantes para la separación selectiva de Fe(III), Zn(II), Cd(II) y Cu(II) de disoluciones acuosas hidrocloradas.

Para ello, se determina la eficiencia de extracción de estos iones metálicos utilizando disoluciones individuales de los metales con el fin de evaluar los parámetros que afectan a su extracción tales como la composición de líquido iónico, las concentraciones de iones metálicos y la concentración de ácido clorhídrico en la fase acuosa.

4.2. MATERIALES Y MÉTODOS

4.2.1. Reactivos

Los líquidos iónicos utilizados para llevar a cabo las extracciones realizadas en este capítulo se adquirieron en IOLITEC, a excepción del $[\text{MTOA}^+][\text{Cl}^-]$ que se adquirió en Sigma-Aldrich-FlukaChemical Co. A continuación se hace referencia a cada uno de ellos:

- $[\text{MTOA}^+][\text{Cl}^-]$: Cloruro de metiltriocetilamonio. Fórmula molecular: $\text{C}_{25}\text{H}_{54}\text{ClN}$; peso molecular: 404,16 g/mol; pureza > 97%

- $[\text{omim}^+][\text{PF}_6^-]$: Hexafluorofosfato de 1-metil-3-octilimidazolio. Fórmula molecular: $\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{F}_6\text{PN}_2$; peso molecular: 340,29 g/mol; pureza > 99%.

- $[\text{omim}^+][\text{NTf}_2^-]$: Bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-metil-3-octilimidazolio. Fórmula molecular: $\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{S}_2\text{O}_4\text{F}_6$; peso molecular: 475,47 g/mol; pureza > 99%.

- **[bmim⁺][NTf₂⁻]**: Bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-butil-3-metil-imidazolio. Fórmula molecular: C₁₀H₁₅N₃S₂O₄F₆; peso molecular: 419,36 g/mol; pureza > 99%.

- **[bmim⁺][PF₆⁻]**: Hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio. Fórmula molecular: C₈H₁₅F₆PN₂; peso molecular: 284,18 g/mol; pureza > 99%.

- **[omim⁺][BF₄⁻]**: Tetrafluoroborato de 1-metil-3-octilimidazolio. Fórmula molecular: C₁₂H₂₃BF₄N₂; peso molecular: 282,14 g/mol; pureza: 99%.

La solubilidad en agua de los líquidos iónicos empleados se midió utilizando el método del “punto de nube” (cloudpoint). Los valores de viscosidad a 20°C para los líquidos iónicos ensayados son [omim⁺][BF₄⁻] 251,0 cp [252]; [bmim⁺][PF₆⁻] 202,0 cp [158]; [omim⁺][PF₆⁻] 519,0 cp [252]; [bmim⁺][NTf₂⁻] 41,5 cp [253]; [omim⁺][NTf₂⁻] 71,2 cp [254] y [MTOA⁺][Cl⁻] 1450,0 cp [255].

Las disoluciones acuosas de los metales ensayados se prepararon disolviendo ZnCl₂, CdCl₂, CuCl₂ o FeCl₃·6H₂O, todas de calidad analítica (Sigma-Aldrich-FlukaChemical Co, Madrid) en ácido clorhídrico.

4.2.2. Extracción de Fe(III), Zn(II), Cd(II), y Cu(III) de disoluciones acuosas hidrocloradas

Las disoluciones acuosas hidrocloradas de Fe(III), Zn(II), Cd(II), y Cu(III) se prepararon disolviendo el cloruro del respectivo metal en ácido clorhídrico a la concentración deseada. Los experimentos de extracción se realizaron utilizando disoluciones individuales de los iones metálicos. Las extracciones se llevaron a cabo poniendo en contacto 1 ml de disolución acuosa del metal de concentración conocida con 1 ml de líquido iónico puro en tubos de centrifuga cuidadosamente tapados. Cada mezcla se agitó vigorosamente con un agitador mecánico de vaivén Heidolph Reax top durante 5 min para facilitar la transferencia de materia a la fase del líquido iónico, se centrifugó durante 1 min a 2500 rpm y se dejó en un baño termostático a 303,15 K sin agitación. Se realizaron muestreos de la fase acuosa del tubo y se analizaron con espectrofotometría de absorción atómica, como se describe en la sección 4.2.3. El muestreo finalizó cuando la concentración del ion metálico se estabilizó. La eficiencia del proceso de extracción se evaluó con el porcentaje de extracción, que fue calculado con la Ecuación 4.1.

$$\%E = \frac{C_{IL}(t)}{C_{IL}(t) + C_A(t)} \cdot 100$$

Ecuación 4.1

Donde $C_{IL}(t)$ y $C_A(t)$ son las concentraciones en el equilibrio del metal en el líquido iónico y en la fase acuosa, respectivamente. La concentración del ion metálico en el líquido iónico se calculó como la diferencia de la concentración inicial del mismo en la fase acuosa y la que había en el refinado.

Además, con el fin de comparar la capacidad de los diferentes líquidos iónicos estudiados para separar un determinado ion metálico, se calculó el factor de enriquecimiento medio (Ecuación 4.2).

$$\overline{f_E} = \sum_{i=1}^n \frac{f_{E,i}}{n} \quad \text{con } \overline{f_E} > 1 \quad \text{Ecuación 4.2}$$

Donde $f_{E,i}$ es el factor de enriquecimiento entre dos iones metálicos (por ejemplo Zn(II) y Cd(II)) y n es el número de los pares posibles de diferentes iones metálicos. f_E puede expresarse como se muestra en la Ecuación 4.3.

$$f_E = \frac{\%E_A}{\%E_B} \quad \text{Ecuación 4.3}$$

Este parámetro indica la eficiencia de un determinado líquido iónico en la separación de dos iones metálicos A y B. Además, mientras más alto es $\overline{f_E}$, más selectivo es el líquido iónico para separar los iones metálicos de la mezcla.

4.2.3. Método analítico

El consumo del ion metálico se monitorizó tomando muestras periódicamente de las disoluciones acuosas para analizarlas. Para la determinación de los metales (Fe(III), Zn(II), Cd(II) y Cu(II)) se utilizó el análisis por espectrofotometría de absorción atómica. El espectrofotómetro utilizado en un VARIAN, modelo Spectra-10 Plus. Como fuente de emisión interna se emplea una lámpara de cátodo hueco específica para zinc, cadmio, hierro y cobre.

El primer paso para llevar a cabo las medidas del espectrofotómetro consiste en la calibración del equipo en un intervalo lineal empleando patrones de los iones metálicos a concentraciones de 0, 0,1, 0,5, 1, 1,5 y 2 mg/l a partir de un patrón comercial de 1000 mg/l. La medida de concentración de la muestra problema se obtiene por comparación de la absorbancia de la misma registrada por el equipo, con la de cada uno de los patrones de calibrado introducidos.

Dependiendo de la lámpara utilizada para medir los iones metálicos, las condiciones de trabajo varían, siendo algunas de ellas comunes para los cuatro metales a ensayar:

- Comburente: Aire.
- Combustible: Acetileno.
- Caudal de acetileno: 1,5 ml/min.
- Caudal de aire: 3,5 ml/min.

Las condiciones de trabajo específicas para la medida de cada metal se muestran en la Tabla 4.1:

Tabla 4.1. Condiciones de operación del espectrofotómetro de absorción atómica para cada uno de los iones metálicos estudiados.

Metal	Corriente de lámpara (mA)	Longitud de onda (nm)	Amplitud de rejilla (nm)
Fe(III)	5	248,3	0,2
Zn(II)	5	213,9	1
Cd(II)	5	228,8	0,5

Todas las disoluciones acuosas de prepararon con agua desionizada.

4.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.3.1. Efecto de la composición del líquido iónico y de la concentración inicial del ion metálico

Debido a su naturaleza iónica, los líquidos iónicos son higroscópicos, siendo algunos de ellos miscibles en agua en todas las proporciones mientras que otros se saturan en esta, formando un sistema bifásico. Por el tipo de sistemas de extracción estudiados (metales disueltos en agua), los líquidos iónicos utilizados para la extracción deben ser insolubles en agua para formar los sistemas bifásicos necesarios para el proceso de extracción. Así, para este estudio, los líquidos iónicos fueron seleccionados en base a su baja solubilidad en agua, como se muestra en la Tabla 4.2. Estos líquidos iónicos tienen solubilidades parecidas a las de los disolventes orgánicos convencionales insolubles en agua como el tolueno (0,054% (v/v)) y el diclorometano (0,977% (v/v)), con las ventajas añadidas ya mencionadas de su casi despreciable presión de vapor y sus buenas estabilidades térmica y química.

Tabla 4.2. Solubilidad en agua de los líquidos iónicos estudiados, medido utilizando el método del “punto de nube” (cloudpoint)

Líquido iónico	Solubilidad en agua (%v/v)
[MTOA ⁺][Cl ⁻]	< 0,02
[omim ⁺][PF ₆ ⁻]	< 0,1
[bmim ⁺][NTf ₂ ⁻]	< 0,280
[bmim ⁺][PF ₆ ⁻]	< 0,501
[omim ⁺][NTf ₂ ⁻]	< 0,04
[omim ⁺][BF ₄ ⁻]	< 1,4

Se llevaron a cabo extracciones de disoluciones individuales de los iones metálicos Fe(III), Zn(II), Cd(II) y Cu(II) a diferentes concentraciones de metal (entre 0,1 y 5 mg/l en disoluciones de HCl 1M) empleando los líquidos iónicos mencionados como agentes de extracción. En las Figura 4.2 a Figura 4.4 se presentan los valores de %E obtenidos utilizando los diferentes líquidos iónicos.

Como se puede observar en la Figura 4.1, se alcanzó una elevada eficiencia de extracción del ion Fe(III) con el líquido iónico [MTOA⁺][Cl⁻], con un ligero decremento de la misma conforme aumenta la concentración inicial el metal. Con el líquido iónico [omim⁺][BF₄⁻], prácticamente no se consiguió recuperar nada de Fe(III) en ninguna de las condiciones ensayadas. En los casos del empleo de [omim⁺][PF₆⁻], [bmim⁺][PF₆⁻], [bmim⁺][NTf₂⁻] y [omim⁺][NTf₂⁻], los máximos porcentajes de extracción alcanzados fueron de alrededor de un 20 % para la menor concentración ensayada (0,1 g/l), disminuyendo con el aumento de concentración del metal de forma general. En particular el líquido iónico [bmim⁺][NTf₂⁻] no extrajo a partir de 0,5 g/l y la extracción con [omim⁺][PF₆⁻] se mantuvo prácticamente constante a partir de los 0,5 g/l.

Figura 4.1. Efecto de la composición del líquido iónico y la concentración del ion metálico en el porcentaje de extracción de Fe(III) de disoluciones de HCl 1M.

Cuando se emplean $[\text{MTOA}^+][\text{Cl}^-]$ y $[\text{omim}^+][\text{BF}_4^-]$ como agentes de extracción, los porcentajes de extracción de Zn(II) (Figura 4.2) fueron superiores al 90%, disminuyendo ligeramente con el incremento de la concentración inicial del ion metálico. El empleo del líquido iónico $[\text{omim}^+][\text{PF}_6^-]$ supuso un porcentaje de extracción del 30% disminuyendo este porcentaje de forma más acusada que en los casos anteriores. El resto de los líquidos iónicos estudiados no son apropiados para la extracción de Zn(II) en las condiciones ensayadas.

Figura 4.2. Efecto de la composición del líquido iónico y la concentración del ion metálico en el porcentaje de extracción de Zn(II) de disoluciones de HCl 1M.

En el caso del ion Cd(II) (Figura 4.3), al igual que en el caso del zinc, se consiguió una recuperación casi completa con los líquidos iónicos $[\text{MTOA}^+][\text{Cl}^-]$ y $[\text{omim}^+][\text{BF}_4^-]$ para las cuatro concentraciones ensayadas del ion metálico. Se observó una ligera disminución en el porcentaje de extracción con estos líquidos iónicos cuando la concentración inicial de cadmio fue de 5 g/l. El líquido iónico $[\text{omim}^+][\text{PF}_6^-]$ también permitió una buena extracción de Cd(II), alcanzando un porcentaje de extracción casi el 70% para una concentración del ion metálico de 0,1 g/l. Para los líquidos iónicos $[\text{bmim}^+][\text{PF}_6^-]$, $[\text{bmim}^+][\text{NTf}_2^-]$ y $[\text{omim}^+][\text{NTf}_2^-]$, los porcentajes de extracción estuvieron alrededor del 25% para la concentración más baja del ion metálico. Para los cuatro últimos líquidos iónicos analizados se observó una importante

disminución del porcentaje de extracción con la disminución de la concentración de ion metálico. Además, se puede observar que los líquidos iónicos basados en el anión $[\text{NTf}_2]^-$ no extraen cadmio a concentraciones superiores a 1g/l para $[\text{omim}^+][\text{NTf}_2]^-$ y 5g/l para $[\text{bmim}^+][\text{NTf}_2]^-$.

Figura 4.3. Efecto de la composición del líquido iónico y la concentración del ion metálico en el porcentaje de extracción de Cd(II) de disoluciones de HCl 1M.

Siguiendo la tendencia general observada en los metales estudiados, el porcentaje de extracción de Cu(II) disminuye al aumentar la concentración del metal (Figura 4.4) para los líquidos iónicos estudiados. Además, como en el caso del hierro, los mayores porcentajes de extracción se obtuvieron con el líquido iónico $[\text{MTOA}^+][\text{Cl}^-]$ a todas las concentraciones ensayadas, aunque con mayor disminución que el resto de cationes estudiados al aumentar la concentración inicial del metal; mientras que el porcentaje de extracción es nulo con el $[\text{omim}^+][\text{BF}_4]^-$. Con los demás líquidos iónicos, los porcentajes de extracción estuvieron alrededor del 10% en los mejores casos.

Figura 4.4. Efecto de la composición del líquido iónico y la concentración del ion metálico en el porcentaje de extracción de Cu(II) de disoluciones de HCl 1M.

Estos resultados se analizaron para evaluar la influencia de la composición del catión y anión del líquido iónico en la recuperación de iones metálicos de disoluciones acuosas

hidrocloradas. Comparando los efectos del catión y anión en los líquidos iónicos basados en cationes dialquilimidazolio, los mayores efectos sobre el porcentaje de extracción se observaron cuando se cambió la naturaleza del anión del líquido iónico. Como se puede observar en las Figura 4.2 y Figura 4.3, el porcentaje de extracción de Zn(II) y Cd(II) incrementa siguiendo la secuencia: $[\text{NTf}_2^-] < [\text{PF}_6^-] < [\text{BF}_4^-]$, lo que concuerda con la secuencia de hidrofiliidad [122, 256]. El catión tetraalquilamonio también resultó eficiente en la recuperación de estos dos metales, con porcentajes de extracción cercanos al 100 %. El efecto de la composición del anión en la extracción de Fe(III) es similar al obtenido para Zn(II) y Cd(II), con la excepción del líquido iónico basado en el anión $[\text{BF}_4^-]$, que no tiene afinidad por Fe(III). Para el caso del ion Cu(II) no se encontró un orden claro de prelación en el porcentaje de extracción para los aniones de los líquidos iónicos basados en el catión dialquilimidazolio, a excepción de que este ion metálico tampoco es afín con el líquido iónico $[\text{omim}^+][\text{BF}_4^-]$.

También se encontró que un incremento en la longitud de la cadena del sustituyente alquílico del catión 3-metilimidazolio de $[\text{bmim}^+]$ a $[\text{omim}^+]$ para el anión $[\text{PF}_6^-]$ resultó en un incremento en la eficiencia de extracción de Zn(II) y Cd(II). Germani et al. [243] obtuvieron resultados similares en la extracción de Hg(II) con estos líquidos iónicos. De estos resultados se puede inferir que es posible diseñar un líquido iónico para una extracción específica mediante la selección de los cationes y aniones más adecuados para una aplicación concreta.

A continuación se van a proponer varias separaciones que se podrían llevar a cabo en base a los resultados encontrados.

Considerando la elevada selectividad mostrada por el líquido iónico $[\text{omim}^+][\text{BF}_4^-]$ para la separación de iones metálicos, que extrajeron casi por completo los iones Zn(II) y Cd(II) y prácticamente nada de Fe(III) ni de Cu(II), este líquido iónico podría emplearse para la separación selectiva de los dos primeros iones metálicos. Para separar el ion Zn(II) del Cd(II) puede utilizarse los líquidos iónicos $[\text{bmim}^+][\text{PF}_6^-]$, $[\text{bmim}^+][\text{NTf}_2^-]$, $[\text{omim}^+][\text{NTf}_2^-]$ y $[\text{omim}^+][\text{PF}_6^-]$ como agentes de extracción ya que estos líquidos iónicos mostraron una considerable selectividad sobre el Cd(II). La separación de Fe(III) y Cu(II) puede llevarse a cabo con el líquido iónico $[\text{omim}^+][\text{PF}_6^-]$ debido a los prácticamente nulos porcentajes de extracción de Cu(II) con este líquido iónico.

Si pretendiéramos separar Cu(II) del resto de los iones metálicos se podría emplear el líquidos iónico $[\text{MTOA}^+][\text{Cl}^-]$, que extrae casi por completo los iones Zn(II), Cd(II) y Fe(III), mientras que el porcentaje de extracción de Cu(II) es significativamente inferior (%E = 80 a 1 g/l y %E = 60 a 5 g/l).

La Tabla 4.3 muestra el factor de enriquecimiento medio (f_E) (Ecuación 4.2), para cada líquido iónico. Con este parámetro de consigue un criterio numérico para comparar la capacidad de los diferentes líquidos iónicos en la separación selectiva de iones metálicos.

Tabla 4.3. Factor de enriquecimiento medio calculado para los líquidos iónicos estudiados

Líquido iónico	Factor de enriquecimiento medio (f_E)
$[\text{MTOA}^+][\text{Cl}^-]$	1,1
$[\text{omim}^+][\text{PF}_6^-]$	7,8
$[\text{bmim}^+][\text{NTf}_2^-]$	934,5
$[\text{bmim}^+][\text{PF}_6^-]$	945,9
$[\text{omim}^+][\text{NTf}_2^-]$	1090,7
$[\text{omim}^+][\text{BF}_4^-]$	6667,0

Como se puede desprender de la Tabla 4.3, el factor de enriquecimiento medio (f_E) aumenta siguiendo la secuencia: $[\text{MTOA}^+][\text{Cl}^-] < [\text{omim}^+][\text{PF}_6^-] < [\text{bmim}^+][\text{NTf}_2^-] < [\text{bmim}^+][\text{PF}_6^-] < [\text{omim}^+][\text{NTf}_2^-] < [\text{omim}^+][\text{BF}_4^-]$. Por lo tanto, el líquido iónico más apropiado para la separación selectiva del conjunto de los metales estudiados es el $[\text{omim}^+][\text{BF}_4^-]$ ya que se ha visto que las mayores diferencias en los porcentajes de extracción se han obtenido con este líquido iónico. Los líquidos iónicos $[\text{bmim}^+][\text{NTf}_2^-]$, $[\text{bmim}^+][\text{PF}_6^-]$ y $[\text{omim}^+][\text{NTf}_2^-]$ también permiten la separación selectiva de Zn(II) , Cd(II) , Fe(III) y Cu(II) , alcanzando valores del f_E de alrededor de mil. Por el contrario, los f_E cuando se utiliza $[\text{MTOA}^+][\text{Cl}^-]$ u $[\text{omim}^+][\text{PF}_6^-]$ son bastante bajos, cercano a la unidad en el caso del primero, lo que sugiere que estos líquidos iónicos no son apropiados para la extracción selectiva de los iones metálicos estudiados debido a las bajas diferencias en los porcentajes de extracción obtenidos para los diferentes iones. Sin embargo, no debe descartarse su empleo en la extracción de estos iones metálicos pues por su parte, el $[\text{MTOA}^+][\text{Cl}^-]$ es el líquido iónico que mayor porcentaje de extracción consigue para los cuatro cationes, y el único que permite la extracción de Cu(II) . Con respecto al $[\text{omim}^+][\text{PF}_6^-]$, este es el líquido iónico que tras el $[\text{MTOA}^+][\text{Cl}^-]$ y el $[\text{omim}^+][\text{BF}_4^-]$, mayores porcentajes de extracción alcanza.

Varios autores han estudiado la recuperación del mismo grupo de iones metálicos seleccionados para el desarrollo de este trabajo mediante extracción líquido-líquido con agentes de extracción específicos disueltos en disolventes orgánicos. Rodríguez de San Miguel et al. [257] utilizaron como agente de extracción una trialquilamina comercial (ADOGEN 364) (de 1 a 0,6 M) disuelta en keroseno. Los porcentajes de extracción para una disolución de iones metálicos en HCl 1M y las condiciones óptimas de operación alcanzadas son: $\text{Cu(II)} = 7\%$, $\text{Fe(III)} = 36\%$, $\text{Zn(II)} = 67\%$ y $\text{Cd(II)} = 64\%$. Por tanto, el ADOGEN 364 alcanza su máxima selectividad para la pareja $\text{Zn(II)}/\text{Cu(II)}$ ($f_E \bar{f}_E = 9,6$). En nuestro estudio se han alcanzado valores más altos del f_E con el empleo de líquidos iónicos, como es el caso del líquido iónico $[\text{omim}^+][\text{BF}_4^-]$ que consigue extraer casi el 100 % del ion Zn(II) mientras que no extrae apenas Cu(II) . Navarro et al. [258] emplearon un éster acrílico (Amberlite XAD-7) impregnado con Cyanex 921 (366 mg Cyanex 921/g Amberlite XAD-7) obteniendo elevados porcentajes de extracción para Zn(II) y Cd(II) (cerca del 90%). Los porcentajes de extracción para el Fe(III) y el Cu(II) con estos agentes de extracción fueron del 65% y menos del 5 %, respectivamente. Por esto, el empleo de Amberlite XAD-7 como agente de extracción permite la separación de Zn(II) , Cd(II) y Fe(III) en mezclas binarias de estos iones metálicos con Cu(II) . Como se puede observar en las Figura 4.2 a Figura 4.4, los líquidos iónicos $[\text{omim}^+][\text{PF}_6^-]$ permitieron la separación de Zn(II) , Cd(II) y Fe(III) de Cu(II) al ser muy bajos los porcentajes de extracción de este último catión con estos líquidos iónicos. Para la separación selectiva de Zn(II) , Cd(II) y Fe(III) , también se han utilizado otros agentes de extracción como el tributilfosfato (TBP) y el óxido de trioctil fosfina (Cyanex 921) disueltos en keroseno [160]. Los porcentajes de extracción obtenidos con el TBP (1,1 M en keroseno) para Zn(II) , Cd(II) y Fe(III) fueron de 29%, 10% y 20%, respectivamente, mientras que con el Cyanex 921 (0,2-0,3 M en keroseno) fueron de 56%, 7% and 17%, respectivamente. Así, la máxima selectividad se alcanzó para la pareja $\text{Zn(II)}/\text{Cd(II)}$ usando Cyanex 921 ($\bar{f}_E = 8$). La separación selectiva de este par de metales también se puede llevar a cabo utilizando los líquidos iónicos $[\text{bmim}^+][\text{PF}_6^-]$, $[\text{omim}^+][\text{NTf}_2^-]$ y $[\text{bmim}^+][\text{NTf}_2^-]$ debido a que ninguno de estos fue capaz de extraer Zn(II) . Otro ejemplo de extracción de Cu(II) , Zn(II) y Fe(III) de disoluciones hidrocloradas es el trabajo de Mowafy y Aly [259] utilizando como agentes de extracción compuestos de cianamida (dicianamida 0,15 M) disueltos en tolueno. A una concentración de HCl de 1 M la extracción de Cu(II) y Zn(II) no superó el 5 % con ninguno de los compuestos de cianamida estudiados, mientras que para el Fe(III) apenas si llegó al 25 %.

Como resumen, se puede concluir que tanto los valores de porcentajes de extracción como la selectividad alcanzados empleando líquidos iónicos como agentes de extracción son similares o incluso mejores que aquellos obtenidos con agentes de extracción específicos disueltos en disolventes orgánicos convencionales.

4.3.2. Efecto de la concentración inicial de ácido clorhídrico y del ion metálico

Se realizó la extracción a 303,15 K de disoluciones individuales 0,1 y 1 g/l de los iones metálicos Fe(III), Zn(II), Cd(II) y Cu(II) en ácido clorhídrico 5 M empleando $[\text{MTOA}^+][\text{Cl}^-]$, $[\text{omim}^+][\text{BF}_4^-]$, $[\text{omim}^+][\text{PF}_6^-]$, $[\text{bmim}^+][\text{PF}_6^-]$, $[\text{omim}^+][\text{NTf}_2^-]$ y $[\text{bmim}^+][\text{NTf}_2^-]$ como agentes de extracción con el fin de comparar los resultados con los ya mostrados en el apartado anterior, disoluciones individuales 0,1 y 1 g/l de los metales en HCl 1M. En las Figura 4.5 - Figura 4.8 se muestran para cada ion metálico los porcentaje de extracción conseguidos con los líquidos iónicos $[\text{MTOA}^+][\text{Cl}^-]$, $[\text{omim}^+][\text{BF}_4^-]$, $[\text{omim}^+][\text{PF}_6^-]$, $[\text{bmim}^+][\text{PF}_6^-]$, $[\text{omim}^+][\text{NTf}_2^-]$ y $[\text{bmim}^+][\text{NTf}_2^-]$, para ambas concentraciones de ácido clorhídrico partiendo de dos diferentes concentraciones de ion metálico (partes a y b de las figuras). Cuando se realizaron las extracciones con el líquido iónico $[\text{omim}^+][\text{BF}_4^-]$ y disoluciones de HCl concentrado (5M), no se obtuvo un sistema bifásico. Por este motivo no es posible comparar los porcentajes de extracción de los distintos metales con $[\text{omim}^+][\text{BF}_4^-]$ a las concentraciones de 1 y 5M de $[\text{HCl}]$.

Figura 4.5. Efecto de la concentración inicial del ion metálico y de HCl en el porcentaje de extracción de Fe(III), con una concentración inicial del metal de a) 100 mg/l y b) 1000 mg/l para los cinco líquidos iónicos a saber: $[\text{MTOA}^+][\text{Cl}^-]$, $[\text{omim}^+][\text{PF}_6^-]$, $[\text{bmim}^+][\text{PF}_6^-]$, $[\text{omim}^+][\text{NTf}_2^-]$ y $[\text{bmim}^+][\text{NTf}_2^-]$.

Figura 4.6. Efecto de la concentración inicial del ion metálico y de HCl en el porcentaje de extracción de Zn(II), con una concentración inicial del metal de a) 100 mg/l y b) 1000 mg/l para los cinco líquidos iónicos a saber: $[\text{MTOA}^+][\text{Cl}^-]$, $[\text{omim}^+][\text{PF}_6^-]$, $[\text{bmim}^+][\text{PF}_6^-]$, $[\text{omim}^+][\text{NTf}_2^-]$ y $[\text{bmim}^+][\text{NTf}_2^-]$.

Figura 4.7. Efecto de la concentración inicial del ion metálico y de HCl en el porcentaje de extracción de Cd(II), con una concentración inicial del metal de a) 100 mg/l y b) 1000 mg/l para los cinco líquidos iónicos a saber: [MTOA⁺][Cl⁻], [omim⁺][PF₆⁻], [bmim⁺][PF₆⁻], [omim⁺][NTf₂⁻] y [bmim⁺][NTf₂⁻].

Figura 4.8. Efecto de la concentración inicial del ion metálico y de HCl en el porcentaje de extracción de Cu(II), con una concentración inicial del metal de a) 100 mg/l y b) 1000 mg/l para los cinco líquidos iónicos a saber: [MTOA⁺][Cl⁻], [omim⁺][PF₆⁻], [bmim⁺][PF₆⁻], [omim⁺][NTf₂⁻] y [bmim⁺][NTf₂⁻].

En líneas generales, podría decirse que cuando se emplean líquidos iónicos basados en el catión dialquilimidazolio, el porcentaje de extracción de los cuatro iones metálicos estudiados aumenta con la concentración de HCl en la que se encuentran disueltos. En el caso del líquido iónico [MTOA⁺][Cl⁻], la mejora en la extracción del ion metálico con el incremento de la concentración de HCl sólo se observa de forma efectiva para el catión Cu(II), pues para el resto de iones metálicos la extracción con este líquido iónico es prácticamente completa para las dos concentraciones de HCl ensayadas.

Estos resultados son especialmente interesantes en el caso de la extracción de Fe(III) con líquidos iónicos basados en dialquilimidazolio, pues ocurre un incremento importantísimo en el rendimiento de la extracción cuando aumenta la concentración inicial de HCl de la disolución en la que se encuentra diluido este metal.

Con respecto a la concentración inicial del metal, al igual que habíamos observado anteriormente, un incremento de la concentración del metal supone una disminución del porcentaje de extracción. Este hecho se puede explicar por la saturación del líquido iónico con el metal a extraer. Esta diferencia se aprecia especialmente cuando la concentración inicial de HCl es de 1M, siendo los resultados más heterogéneos a 5M. De hecho, cuando la concentración de HCl del medio es de 5M, el porcentaje de extracción aumenta con la concentración inicial de Fe(III) para todos los líquidos iónicos estudiados, de Zn(II) con excepción del líquido iónico [omim⁺][PF₆⁻], de Cu(II) cuando se emplean los líquidos iónicos [omim⁺][NTf₂⁻] y [omim⁺][NTf₂⁻] y de Cd(II) con [bmim⁺][PF₆⁻].

Los líquidos iónicos [omim⁺][PF₆⁻], [bmim⁺][PF₆⁻], [omim⁺][NTf₂⁻] y [omim⁺][NTf₂⁻] permiten la separación de Zn(II) y Cd(II) de Cu(II) a todas las concentraciones ensayadas ya que este último ion permanece en la fase refinado. Como se vio anteriormente, el rendimiento de separación es dependiente de la concentración de HCl. Con un incremento de la misma, el porcentaje de extracción de Zn(II) y Cd(II) aumentan considerablemente, mientras que la extracción de Cu(II) es prácticamente despreciable para ambas concentraciones de ácido ensayadas. En el caso de que el ion metálico Fe(III) esté presente en la disolución, su extracción dependerá de la concentración del ácido en el que se encuentre disuelto, pues a baja [HCl], se quedaría con el ion Cu(II) en la alimentación, mientras que a mayor concentración del ácido, el catión férrico se extraería al líquido iónico.

4.3.3. Mecanismo de extracción

Con el objetivo de analizar el posible mecanismo de transferencia de iones metálicos de la fase acuosa al líquido iónico, es interesante conocerla especie predominante en el medio a las diferentes concentraciones de HCl para cada uno de los iones metálicos en estudio. Los diagramas de especiación de Fe(III), Zn(II), Cd(II) y Cu(II) fueron estimados utilizando el software “Medusa”, desarrollado por Ignasi Puigdomenech, del Departamento de Química del Real Instituto de Tecnología en Suecia [260] (ver Figura 4.9).

Las especies predominantes de Fe(III) a concentración de HCl de 1 M ($\log[H^+]=0$, $\log[Cl^-]=0$) es $FeCl^{2+}$ y a 5 M ($\log[H^+]=0,69$ y $\log[Cl^-]=0,69$) es el $FeCl_2^+$ (ver Figura 4.9.a). Como se puede observar en la Figura 4.5, la eficiencia de extracción de este ion metálico incrementa dramáticamente con el aumento en la concentración de HCl, para los líquidos iónicos empleados, con excepción del [MTOA⁺][Cl⁻], el cual extrae la práctica totalidad de este ion metálico, independientemente de la concentración de HCl del medio. Teniendo en cuenta el diagrama de especiación de Fe(III), la especie que mejor se extrae en el $FeCl_2^+$.

La Figura 4.9.b muestra el diagrama de especiación de Zn(II) 0,1 g/l (1,53 Mm) en agua a diferentes concentraciones de HCl. En esta se puede ver que la especie predominante cuando la concentración de HCl es 1 M ($\log[H^+]=0$, $\log[Cl^-]=0$) es $ZnCl_3^-$ y cuando es de 5 M ($\log[H^+]=0,69$ y $\log[Cl^-]=0,69$) es $ZnCl_4^{2-}$. Como ya se ha comentado, los mayores porcentajes de extracción de Zn(II) se obtienen en general al aumentar la concentración de HCl del medio. Por lo tanto, teniendo en cuenta el diagrama de especiación del zinc, se puede concluir que la especie que se extrae mejor es $ZnCl_4^{2-}$, que es la que tiene mayor proporción de Cl-Zn.

En el caso del ion Cd(II), la especie predominante a 1 M es $CdCl_2$ y a 5 M es $CdCl_3^-$ (ver Figura 4.9.c). Tras esto, y de la observación de la Figura 4.7, se puede concluir que las especies de cadmio que se extraen con mayor facilidad son, al igual que ocurre con los iones Fe(III) y Zn(II), las especies con mayor proporción de cloro.

Teniendo en cuenta las especies predominantes del ion Cu(II) a diferentes concentraciones de HCl (Cu^{2+} en HCl 1M y $CuCl_2$ en 5 M) (ver Figura 4.9.d) y los porcentajes de extracción de este ion metálico a estas concentraciones de ácido, se puede concluir que la extracción de cobre mejora ligeramente al incrementar la relación Cl-Cu en la especie predominante.

Figura 4.9. Diagramas de área predominante para (a) Fe(III), (b) Zn(II), (c) Cd(II) y (d) Cu(II) [260]

Con respecto al mecanismo de transferencia de iones metálicos en líquidos iónicos, la naturaleza iónica de estos disolventes podría suponer varios mecanismos, incluyendo transferencia de pares iónicos, intercambio iónico y la combinación de las mismas [274]. Como se ha visto con los resultados mostrados en el apartado 4.3.2., en general un incremento en la concentración de HCl lleva a una mejora en la eficiencia de extracción para los diferentes iones metálicos más o menos acusada dependiendo del ion metálico a extraer, su concentración inicial y el líquido iónico empleado. Este hecho sugiere que el HCl debe estar involucrado en el mecanismo de extracción de los iones metálicos estudiados. Se descarta como mecanismo principal el intercambio iónico (catiónico o aniónico) ya que el incremento en la concentración de HCl supone para cada ion metálico estudiado la transformación a especies con distinta carga eléctrica. Es decir, en el caso del ion Fe(III), al pasar de HCl 1M a 5M, la especie predominante pasa de ser FeCl^{2+} a FeCl_2^+ (catión-catión); para el Zn(II), el cambio es de Zn^{2+} a ZnCl_4^{2-} (catión-anión); el Cd(II) pasa de CdCl_2 a CdCl_3^- (especie neutra-anión) y el Cu(II) de Cu^{2+} a CuCl_2 (catión-especie neutra). Por ello se propone como mecanismo principal la transferencia de pares iónicos HCl/ion metálico/líquido iónico entre la fase acuosa y la fase líquido iónico. De igual forma, El Dessouky et al. [160] encontraron un comportamiento similar en la extracción de Zn(II), Fe(II), Fe(III) y Cd(II) utilizando Cyanex 921 y tributil fosfato (TBP) en keroseno. Estos autores obtuvieron un incremento en los porcentajes de extracción de estos iones metálicos aumentando la concentración de HCl en el medio. El mecanismo postulado por estos autores para la extracción de Zn(II) a una concentración de 3 M de HCl utilizando TBP como agente extractante es el siguiente:

De igual modo, se propuso el siguiente mecanismo para la extracción de Cd(II) a una concentración de HCl de 4 M:

Para comprender mejor la formación del complejo ion metálico/líquido iónico/HCl, la comunidad científica ha mostrado gran interés por el estudio de la interacción entre los iones metálicos y líquidos iónicos [261, 262]. En este contexto, Williams *et al.* [262] encontraron que líquidos iónicos compuestos de aniones bis(trifluorometilsulfonil) imida y cationes 1,3-etilmetilimidazolio (EMI) estabilizan complejos de metales de transición electrónicamente deficientes (hierro, titanio y rutenio) con ligandos monoméricos a través de cuatro modos de unión diferentes: coordinación monodentada con nitrógeno u oxígeno o coordinación bidentada oxígeno-oxígeno bidentado o nitrógeno-oxígeno. Por lo tanto, teniendo en cuenta la gran dependencia del porcentaje de extracción de los iones metálicos con la concentración de HCl cuando se utilizan los líquidos iónicos basados en dialquilimidazolio y la fuerte interacción observada por varios autores entre los iones metálicos y los aniones que forman el líquido iónico, uno de los mecanismos predominantes en la eliminación de iones metálicos estudiados podría ser la formación de pares iónicos con el líquido iónico, mediado por ácido clorhídrico a través de la formación de clorocomplejos.

4.4. CONCLUSIONES

En el presente capítulo se demuestra la viabilidad técnica del uso de líquidos iónicos basados en cationes dialquilimidazolio y amonio para la extracción y separación selectiva de Fe(III), Zn(II), Cd(II) y Cu(II) de disoluciones hidrocloradas. Se ha encontrado que para los líquidos iónicos estudiados como agentes de extracción, la composición del catión y el anión influye considerablemente en la eficiencia del proceso de extracción y/o separación. En este contexto, con el líquido iónico $[\text{MTOA}^+][\text{Cl}^-]$ se consiguieron porcentajes de extracción superiores al 55% para todas las condiciones ensayadas para los iones metálicos estudiados, y superiores al 90% para Fe(III), Zn(II) y Cd(II). Con el líquido iónico $[\text{omim}^+][\text{BF}_4^-]$ se logró la extracción prácticamente completa de Zn(II) y Cd(II), mientras que la extracción de Fe(III) y Cu(II) fue prácticamente nula. Así, el empleo de este líquido iónico permitiría la separación de Zn(II) y Cd(II) de Fe(III) y Cu(II). Además, los líquidos iónicos $[\text{omim}^+][\text{PF}_6^-]$, $[\text{bmim}^+][\text{PF}_6^-]$, $[\text{bmim}^+][\text{NTf}_2^-]$ y $[\text{omim}^+][\text{NTf}_2^-]$ permitieron la separación selectiva de Zn(II)/Cd(II) y de Zn(II)/Fe(III) debido al bajo porcentaje de extracción de Zn(II) conseguido utilizando estos líquidos iónicos.

También se analizó la influencia de la concentración inicial de los iones metálicos, encontrándose que un incremento en este parámetro llevó asociada una disminución en sus porcentajes de extracción. Asimismo, la concentración de HCl cumple un papel importante en el proceso de extracción, pues el aumento de la misma conllevó un incremento significativo en los porcentajes de extracción de los iones metálicos en estudio. Estos hechos sugieren que el mecanismo predominante en la eliminación de iones metálicos usando estos líquidos iónicos podría ser la formación de pares iónicos mediada por el HCl presente en el medio.

El presente capítulo demuestra el gran potencial de los líquidos iónicos para su uso como agentes de extracción únicos en la eliminación de iones metálicos, pues la modificación de la composición de su catión y anión y las condiciones de extracción permiten el diseño de un proceso de extracción específico para cada ion metálico dentro del marco de la Ingeniería Química Verde.

CAPÍTULO 5

**MEMBRANAS LÍQUIDAS SOPORTADAS
BASADAS EN LÍQUIDOS IÓNICOS PARA
RECUPERACIÓN DE Fe(III), Zn(II), Cd(II),
y Cu(III) DE
DISOLUCIONES HIDROCLORADAS**

5.1. INTRODUCCIÓN

En el capítulo anterior se observó que con el líquido iónico $[\text{omim}^+][\text{BF}_4^-]$ se alcanzaron extracciones casi completas de Zn(II) y Cd(II) , mientras que las de Fe(III) y Cu(II) fueron próximas a cero. Así, el empleo de este líquido iónico permitiría la separación de Zn(II) y Cd(II) de Fe(III) y Cu(II) .

Con el líquido iónico $[\text{omim}^+][\text{PF}_6^-]$ se consiguieron valores de porcentaje de extracción y selectividad elevados para el ion Cd(II) , intermedios para Zn(II) y Fe(III) y muy bajos para Cu(II) , aumentando considerablemente en los tres primeros casos al aumentar la concentración de HCl , mientras que el Cu(II) no llega a extraerse a ninguna concentración de ácido. Lo anterior indica que este líquido iónico puede utilizarse para separar Cu(II) de los otros tres metales, incluso Cd(II) , dependiendo de la concentración de HCl a la que se trabaje.

Por otro lado, el líquido iónico $[\text{MTOA}^+][\text{Cl}^-]$ permitió la extracción casi completa de Zn(II) , Cd(II) y Fe(III) ($\%E > 90$) y considerablemente alta de Cu(II) ($\%E$ entre 60 y 80 para concentraciones iniciales de metal de 5 y 0,1 g/l, respectivamente).

Se puede afirmar entonces que los líquidos iónicos son técnicamente viables para su empleo como agentes de extracción de iones metálicos. Sin embargo, en la utilización práctica de estos nuevos agentes de extracción se hace necesario el estudio no sólo de los procesos de extracción, sino también de los procesos de reextracción de los iones metálicos en cuestión. Este tipo de procesos se puede llevar a cabo de forma simultánea mediante la utilización de membranas líquidas soportadas.

En este capítulo se estudia el proceso de pertracción de los iones metálicos de Zn(II) , Cd(II) , Fe(III) y Cu(II) de disoluciones acuosas hidrocloradas utilizando membranas líquidas soportadas basada en líquidos iónicos (SILM) en ausencia de agentes quelantes.

En base a los resultados del capítulo 4, se preparan membranas inmovilizando los líquidos iónicos $[\text{omim}^+][\text{BF}_4^-]$, $[\text{omim}^+][\text{PF}_6^-]$ y $[\text{MTOA}^+][\text{Cl}^-]$. Se realizan ensayos con disoluciones individuales de los iones metálicos y su mezcla, variando la composición de la fase receptora.

Con el objetivo de evaluar la estabilidad de la membrana utilizada, para cada ensayo se pesan la membrana antes y después, y se calcula el porcentaje del líquido iónico que permanece en ella tras el proceso de pertracción.

5.2. MATERIALES Y MÉTODOS

5.2.1. Reactivos

Como soporte para los líquidos iónicos, se utilizó una membrana polimérica de 25 mm de diámetro de Millipore S.A. (Madrid) con las siguientes características:

Material: Nylon® HNWP - poliamida hidrofílica
Tamaño de poro: 45 μm espesor: 170 μm peso: 0,0256 g

Los líquidos iónicos tetrafluoroborato de 1-octil-3-metilimidazolio [$\text{omim}^+[\text{BF}_4^-]$] (pureza > 99%) y hexafluorofosfato de 1-octil-3-metilimidazolio [$\text{omim}^+[\text{PF}_6^-]$] (pureza > 99%) se adquirieron en IOLITEC; y el cloruro de metiltrioctilamonio [$\text{MTOA}^+[\text{Cl}^-]$] (pureza > 97%), se adquirió en Sigma-Aldrich-FlukaChemical Co.

Las disoluciones acuosas de los metales ensayados se prepararon disolviendo las sales ZnCl_2 , CdCl_2 , CuCl_2 o $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, todas de calidad analítica (Sigma-Aldrich-FlukaChemical Co, Madrid) en una disolución hidroclorada (Panreac Química S.A., Madrid). El carbonato sódico y el amoníaco de la máxima pureza disponible para las fases receptoras también se adquirieron en Panreac Química S.A., Madrid).

5.2.2. Preparación de las membranas líquidas soportadas

Una membrana líquida soportada consiste en una membrana polimérica en cuyos poros se embebe la fase líquida extractante; en este caso un líquido iónico. Para la preparación de las membranas de Nylon® con líquido iónico embebido en sus poros (Nylon®-IL) empleadas en el desarrollo de este capítulo, se utilizó una unidad de ultrafiltración **AmiconTH** de 10 ml. La membrana soporte se coloca dentro de la celda, en la cual se añaden 3 ml del líquido iónico a soportar. La celda se sella y se presuriza con nitrógeno a 2 bar para que el IL pase a través de la membrana y se quede retenido en los poros. El exceso de líquido iónico se recoge y se añade de nuevo a la célula. La operación anterior se repite tres veces para asegurar que todos los poros están llenos de líquido y no de aire.

La membrana se deja escurrir en posición vertical durante doce horas para eliminar por gravedad el exceso de líquido iónico de la superficie de la membrana y que solamente permanezca el que se encuentra retenido en los poros.

El contenido en líquido iónico en las SILM resultantes era aproximadamente de 151,5 g m^{-2} y el espesor fue aproximadamente 191 micras, medido con pie de rey.

5.2.3. Estudios de transporte

En la Figura 5.1 se muestra el dispositivo experimental utilizado para evaluar el transporte a 303,15 K de los iones Fe(III) , Zn(II) , Cd(II) y Cu(II) a través de la SILM preparada. Este dispositivo consiste en una célula de difusión de vidrio con dos compartimentos independientes de 30 ml cada uno, que se unen entre sí a través de una tuerca. En el interior de ésta se coloca la SILM, quedando sujeta entre ambos compartimentos mediante unas juntas que impiden que haya fuga alguna o que pase disolución de un compartimento al otro. Además, estos compartimentos van provistos de tapones roscados con un orificio central, que se taponan con un septum, para evitar la evaporación del agua y permitir la toma de muestra. Ambos compartimentos se mantienen agitados mecánicamente durante todo el experimento.

Figura 5.1. Esquema del dispositivo experimental utilizado para los ensayos de pertracción de disoluciones hidrocloradas de Fe(III), Zn(II), Cd(II) y Cu(II) con SILM. 1) Fase alimentación que contiene los solutos; 2) Fase receptora que contiene la disolución reextractora; 3) SILM; 4) agitador magnético; 5) septum.

En cada experimento, la concentración inicial de soluto en la fase de alimentación fue de 0,1 g/l de Fe (III), Zn (II), Cd (II) y / o Cu (II), en ácido clorhídrico (1 M). En la fase receptora se utilizó agua Milli-Q, carbonato sódico (0,1 M) o amoníaco (6 M).

Los ensayos de transporte se iniciaron mediante la adición de 30 ml de cada disolución a sus respectivos compartimentos. Periódicamente, a intervalos de tiempo regulares, se tomaron muestras de 100 μ l pinchando los septum de la célula de difusión con una microjeringa. A las muestras se les analizó la concentración del ion metálico mediante espectrofotometría de absorción atómica, como se describe en el siguiente apartado. El muestreo cesó cuando la concentración del ion metálico en ambas fases se estabilizó.

La eficiencia del proceso de extracción se evaluó con el factor de pertracción (PF), que fue calculado con la Ecuación 5.1.

$$PF = \frac{C_{rM}}{C_{aM}} \quad \text{Ecuación 5.1}$$

Donde C_{rM} y C_{aM} son las concentraciones en el equilibrio del ion metálico M en la fase receptora y alimentación, respectivamente.

Además, la eficiencia en la extracción también puede medirse en función del flujo de los iones metálicos a través de la membrana. Se calcula como la pendiente inicial del perfil de concentración del metal en la fase receptora.

Por último, como criterio numérico para comparar la capacidad de los diferentes sistemas estudiados para separar un determinado ion metálico, se calculó el factor de separación ($\alpha_{M1/M2}$), definido en la Ecuación 5.2.

$$\alpha_{M1/M2} = \frac{\frac{C_{rM1}}{C_{aM1}}}{\frac{C_{rM2}}{C_{aM2}}} \quad \text{Ecuación 5.2}$$

Donde $C_{r,M1}$ y $C_{r,M2}$ son la concentración de los metales M_1 y M_2 en la fase receptora, respectivamente y $C_{a,M1}$ y $C_{a,M2}$ son la concentración de los metales M_1 y M_2 en la fase alimentación, respectivamente. Este parámetro indica la eficiencia del sistema de pertracción en la separación de dos iones metálicos. Mientras más alto es $\alpha_{M1/M2}$, más selectivo es el sistema para separar los iones metálicos de la mezcla.

5.2.4. Método analítico

El transporte del ion metálico se monitorizó tomando muestras periódicamente de las disoluciones acuosas para analizarlas. Para la determinación de los metales (Fe(III), Zn(II), Cd(II) y Cu(II)) se utilizó el análisis por espectrofotometría de absorción atómica (que se explicó en el apartado 4.2.3. Todas las disoluciones acuosas de prepararon con agua desionizada.

5.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.3.1. Pertracción de Fe(III), Zn(II), Cd(II) y Cu(II) de disoluciones de HCl 1M con SILM basadas en [omim⁺][BF₄⁻], con agua Milli-Q como fase receptora

El proceso de extracción líquido-líquido de iones metálicos de una disolución hidroclorada con el líquido iónico [omim⁺][BF₄⁻] arrojó resultados interesantes pues con este líquido iónico se consigue extraer Zn(II) y Cd(II) mientras que no ocurrió lo mismo con el Fe(III) y con el Cu(II). Con el objetivo de comprobar si el proceso de pertracción con SILM es tan eficiente como lo es la extracción líquido-líquido, se realizaron los ensayos en la cámara de difusión de la Figura 5.1 utilizando las membranas líquidas soportadas basadas en [omim⁺][BF₄⁻] preparadas como se explica en el apartado 5.2.2.

En la Figura 5.2 se muestran los perfiles de concentración para los iones metálicos (a) Fe(III), (b) Zn(II), (c) Cd(II) y (d) Cu(II) y pHs en las fases alimentación y receptora obtenidos en ensayos de pertracción de iones individuales empleando la membrana de Nylon[®] con el líquido iónico soportado [omim⁺][BF₄⁻]. En la Figura 5.3 se muestran los factores de pertracción (PF) para cada uno de los iones metálicos.

También se realizó un ensayo utilizando como fase alimentación una mezcla de los cuatro iones metálicos estudiados con una concentración de 100 mg/l de cada uno de ellos en HCl 1M, empleando la membrana líquida soportado basada en el líquido iónico [omim⁺][BF₄⁻], en las mismas condiciones que en los ensayos anteriores. En la Figura 5.4 se muestran los perfiles de concentración de los iones metálicos (a) Fe(III), (b) Zn(II), (c) Cd(II) y (d) Cu(II) así como los perfiles de pH tanto en la fase alimentación y receptora obtenidos en el ensayo de pertracción de una mezcla de iones empleando la membrana de Nylon[®] con el líquido iónico soportado [omim⁺][BF₄⁻].

Al igual que ocurre en el transporte de los iones metálicos por separado, la concentración del ion metálico en la fase receptora aumenta a la misma velocidad que disminuye la concentración del ion metálico en la fase alimentación. De igual forma, el factor de pertracción alcanzó valores iguales a PF= 1 para los iones Zn(II), Cd(II), y Cu(II), y ligeramente superiores a la unidad, PF=1,4 para el Fe(III) (Figura 5.5). El factor de separación de las parejas de iones metálicos calculados para la mezcla no fue muy superior a la unidad, lo que indica que los iones no se transportan selectivamente uno respecto a otro. En vista de lo observado, el proceso de pertracción de los iones metálicos se comporta como si el transporte se efectuase sin la presencia de ningún compuesto activo en la membrana que permitiese un proceso de separación selectivo de los distintos metales. Teniendo en cuenta que en el experimento de extracción líquido-líquido descrito en el capítulo 4 se extrajo casi la totalidad de Zn(II) y Cd(II) y prácticamente nada de Fe(III) y de Cu(II), se esperaba selectividad en la extracción de los dos primeros iones metálicos en el proceso de pertracción. Por esto motivo, se pensó que el líquido iónico presente inicialmente en la membrana se podría haber desplazado de la misma. En el apartado 5.3.4 se estudia la estabilidad de las membranas

fabricadas, con $[\text{omim}^+][\text{BF}_4^-]$, $[\text{MTOA}^+][\text{Cl}^-]$ y $[\text{omim}^+][\text{PF}_6^-]$. Se demuestra que la membrana basada en $[\text{omim}^+][\text{BF}_4^-]$ se disuelve en las fases circundantes (HCl en la cámara de alimentación y agua Milli-Q en la fase receptora), por lo que la membrana líquida soportada basada en $[\text{omim}^+][\text{BF}_4^-]$ no se consideró adecuada para la separación selectiva de la mezcla problema de metales.

Figura 5.2. Concentración de iones metálicos y perfiles de pH en las fases alimentación y receptora en el transporte de (a) Fe(III), (b) Zn(II), (c) Cd(II) y (d) Cu(II) a través de una SILM de Nylon®- $[\text{omim}^+][\text{BF}_4^-]$. La fase de alimentación consiste en una disolución del metal correspondiente con una concentración 100 mg/l en HCl 1 M. La fase receptora fue agua Milli-Q.

Figura 5.3. Evolución con el tiempo del Factor de pertracción (PF) de (a) Fe(III), (b) Zn(II), (c) Cd(II) y (d) Cu(II) utilizando una SILM de Nylon[®]-[omim⁺][BF₄⁻]. La fase receptora fue agua Milli-Q.

Figura 5.4. Concentración de iones metálicos y perfiles de pH en las fases alimentación y receptora en el transporte de (a) Fe(III), (b) Zn(II), (c) Cd(II) y (d) Cu(II) a través de una SILM de Nylon[®]-[omim⁺][BF₄⁻]. La fase de alimentación consiste en una mezcla de los cuatro iones metálicos con una concentración 100 mg/l de cada uno en HCl 1 M. La fase receptora fue agua Milli-Q.

Figura 5.5. Evolución con el tiempo del Factor de pertracción (PF) de (a) Fe(III), (b) Zn(II), (c) Cd(II) y (d) Cu(II) utilizando una SILM de Nylon®-[omim⁺][BF₄⁻]. La fase de alimentación consiste en una mezcla de los cuatro iones metálicos con una concentración 100 mg/l de cada uno en HCl 1 M. La fase receptora fue agua Milli-Q.

5.3.2. Pertracción de Fe(III), Zn(II), Cd(II) y Cu(II) de disoluciones de HCl 1, 3 y 5 M con SILM basadas en [omim⁺][PF₆⁻], con agua Milli-Q como fase receptora

Con el objetivo de buscar membranas más estables en medios polares, se prepararon SILM con el líquido iónico [omim⁺][PF₆⁻], cuya solubilidad en agua es de 0,1 %, unas 14 veces menor a la del [omim⁺][BF₄⁻].

Para este estudio se realizaron los ensayos de pertracción empleando disoluciones de los cuatro iones de 100 mg/l de Fe(III), Zn(II), Cd(II) y Cu(II) en ácido clorhídrico de diferentes concentraciones de 1 M, 3 M y 5 M como fase alimentación y agua Milli-Q como fase receptora, con el fin de estudiar si los resultados de la extracción líquido-líquido son extrapolables a la pertracción, es decir, si mejora el proceso de extracción al aumentar la concentración inicial de HCl. En las Figura 5.6, Figura 5.7 y Figura 5.8 se representan los perfiles de concentración y pH en la fase alimentación y receptora obtenidos en estos ensayos.

Figura 5.6. Concentración de iones metálicos y perfiles de pH en las fases alimentación y receptora en el transporte de (a) Fe(III), (b) Zn(II), (c) Cd(II) y (d) Cu(II) a través de una SILM de Nylon[®]-[omim⁺][PF₆⁻]. La fase de alimentación consiste en una mezcla de los cuatro iones metálicos con una concentración 100 mg/l de cada uno en HCl 1 M. La fase receptora fue agua Milli-Q.

Figura 5.7. Concentración de iones metálicos y perfiles de pH en las fases alimentación y receptora en el transporte de (a) Fe(III), (b) Zn(II), (c) Cd(II) y (d) Cu(II) a través de una SILM de Nylon[®]-[omim⁺][PF₆⁻]. La fase de alimentación consiste en una mezcla de los cuatro iones metálicos con una concentración 100 mg/l de cada uno en HCl 3 M. La fase receptora fue agua Milli-Q.

Figura 5.8. Concentración de iones metálicos y perfiles de pH en las fases alimentación y receptora en el transporte de (a) Fe(III), (b) Zn(II), (c) Cd(II) y (d) Cu(II) a través de una SILM de Nylon®-[omim⁺][PF₆⁻]. La fase de alimentación consiste en una mezcla de los cuatro iones metálicos con una concentración 100 mg/l de cada uno en HCl 5 M. La fase receptora fue agua Milli-Q.

Como comportamiento general se puede observar que la concentración de los iones metálicos disminuye en el compartimento de la alimentación y aumenta en el compartimento receptor hasta que la concentración se iguala en ambas cámaras en el tiempo de equilibrio. Este tiempo de equilibrio es menor conforme se incrementa la concentración de HCl de la disolución alimentación, siendo aproximadamente 60 horas cuando la concentración de HCl es de 1 M, reduciéndose prácticamente a la mitad (30 horas) cuando la concentración es de 3 M y a 3 horas cuando la concentración de HCl es de 5 M. La concentración de HCl en ambos compartimentos disminuye hasta que prácticamente se igualaron al final del ensayo. Los factores de extracción también se calcularon, no alcanzando valores mayores de la unidad a lo largo de los experimentos, lo que demuestra que el paso de los metales de la fase alimentación a la fase receptora no fue selectivo.

Hay que tener en cuenta que en procesos donde se emplean membranas líquidas soportadas, el transporte y la separación selectiva de los metales se consigue gracias a la fase activa presente en la membrana que en este caso es el líquido iónico. Por tanto los resultados observados pueden ser consecuencia una vez más de la pérdida de líquido iónico de la membrana. Esta pérdida parece más acusada al aumentar la concentración de ácido clorhídrico en la fase alimentación.

5.3.3. Pertracción de Fe(III), Zn(II), Cd(II) y Cu(II) de disoluciones de HCl 1M con SILM basadas en $[MTOA^+][Cl^-]$, con diferentes fases receptoras

En el proceso de extracción líquido-líquido de metales con el líquido iónico $[MTOA^+][Cl^-]$ se obtuvo un porcentaje de extracción de casi 100% para los iones metálicos Zn(II), Cd(II) y Fe(III), y de casi 80% para Cu(II). Con el siguiente grupo de experimentos se pretende evaluar la capacidad del proceso de pertracción para la separación de estos cationes utilizando el dispositivo de la Figura 5.1 y una membrana líquida soportada basada en $[MTOA^+][Cl^-]$.

Con respecto a la estabilidad de la membrana, se espera que al tener el líquido iónico $[MTOA^+][Cl^-]$ una solubilidad en agua unas 70 veces inferior a la de $[omim^+][BF_4^-]$, el porcentaje de líquido iónico inmovilizado en la membrana que pase a las fases circundantes sea considerablemente menor.

Por otro lado, como se ha comentado con anterioridad, la extracción de iones metálicos empleando líquidos iónicos tiene lugar por un mecanismo que involucra al HCl. Por lo tanto la reextracción de Fe(III), Zn(II), Cd(II) y Cu(II) de la fase del líquido iónico inmovilizado en la membrana debería poder llevarse a cabo utilizando como fase receptora una disolución más alcalina que la disolución que contiene los metales a extraer, de manera que se rompa el complejo formado por ion metálico/líquido iónico/HCl. En este apartado se evalúan los resultados de los ensayos de pertracción de los metales en estudio empleando SILM basadas en $[MTOA^+][Cl^-]$ para los que se utilizaron como fase receptora agua Milli-Q, carbonato sódico 0,1 M y amoníaco 6 M.

Fase receptora: agua Milli-Q

En este primer grupo de experimentos, la fase alimentación consiste en una disolución individual de cada metal con una concentración de 100 mg/l del ion. En la Figura 5.9 se muestra la concentración del ion metálico y los perfiles de pH tanto en la fase alimentación como en la receptora en los ensayos de transporte de Fe(III), Zn(II), Cd(II) y Cu(II) a través de una SILM basada en $[MTOA^+][Cl^-]$.

Figura 5.9. Concentración de iones metálicos y perfiles de pH en las fases alimentación y receptora en el transporte de (a) Fe(III), (b) Zn(II), (c) Cd(II) y (d) Cu(II) a través de una SILM de Nylon®-[MTOA⁺][Cl⁻]. La concentración inicial de iones metálicos en la fase de alimentación fue de 100 mg/l en HCl 1M. La fase receptora fue agua Milli-Q.

Como puede verse en la Figura 5.9.a, la concentración de Fe(III) en la fase alimentación disminuye continuamente hasta alcanzar un valor mínimo de unos 10 mg/l, alcanzados a las 31 horas de ensayo. Tras esto, la concentración del ion metálico en esta fase aumenta hasta los 45 mg/l. En la fase receptora, la concentración inicial de Fe(III) aumenta hasta alcanzar una concentración de alrededor de 90 mg/l, a las 31 horas; lo que es coherente con la disminución en la concentración de este metal en la fase de alimentación. A continuación, esta máxima concentración de metal decrece hasta los 45 mg/l, igualándose con la concentración de la fase alimentación. Se puede decir entonces que estos resultados son satisfactorios, pues la SILM basada en [MTOA⁺][Cl⁻] permite la separación casi completa de Fe(III) a las 31 horas de operación.

El objetivo del proceso de pertracción es el de separar los iones en la fase receptora. Para evaluar la eficiencia del proceso, se utilizó el factor de pertracción (PF), que como muestra la Ecuación 5.1, se define como el cociente entre la concentración del catión dado en la fase alimentación y en la receptora. Así, cuanto mayor sea este parámetro, mayor la eficiencia de recuperación de este ion metálico en la fase receptora. La Figura 5.10 muestra la evolución de este parámetro con el tiempo para el Fe(III), Zn(II), Cd(II) y Cu(II). El máximo alcanzado por estas curvas indica el tiempo en el que debe detenerse el ensayo para alcanzar la mayor eficiencia en la recuperación del ion metálico. Como se observa en la Figura 5.10.a, el factor de pertracción de Fe(III) aumenta con el tiempo, alcanzando su máximo a las 31 horas de

operación ($PF=8,9$), tras lo cual este valor disminuye hasta llegar a la unidad, lo que significa que se igualan las concentraciones del ion metálico en ambas fases.

Figura 5.10. Evolución con el tiempo del Factor de pertracción (PF) de (a) Fe(III), (b) Zn(II), (c) Cd(II) y (d) Cu(II) a través de una SILM de Nylon[®]-[MTOA⁺][Cl⁻]. La fase receptora fue agua Milli-Q.

Teniendo en cuenta que el proceso de pertracción de Fe(III) con una membrana basada en [MTOA⁺][Cl⁻] se consigue usando una disolución de HCl en la fase alimentación y un medio más básico en la fase receptora (agua Milli-Q en este caso), en el proceso de extracción en la membrana podría participar la acción del ácido clorhídrico, mientras que en la fase de reextracción podría tener lugar de la ruptura del complejo ion metálico/IL/ácido clorhídrico formado en la membrana. De esta manera, se reafirma lo que ya se propuso en el apartado 4.3.3, que el mecanismo principal de extracción del líquido iónico [MTOA⁺][Cl⁻] puede ser la transferencia de pares iónicos.

La diferencia entre la concentración de HCl en la fase alimentación y en la receptora permite que la concentración del ion metálico en la fase receptora sea mayor a la de equilibrio (50% de la concentración inicial del ion de la fase alimentación). Si bien inicialmente la concentración de HCl en la fase de alimentación es de 1 M ($pH=0$) y en la fase receptora ($pH=6$) no hay HCl, con el tiempo el ácido clorhídrico de la fase de alimentación pasa a la fase receptora hasta que el pH se iguala en ambas fases ($pH = 0,3$). Este hecho podría explicar que las concentraciones de Fe (III) en la alimentación y en la fase receptora se igualen al final del experimento.

Por otro lado, cabe destacar que si se lleva a cabo un balance de materia entre ambas fases, la cantidad total del metal es inferior a la que había inicialmente en la fase de alimentación. Esta reducción en la cantidad de soluto se puede explicar de dos maneras: (i) que parte del ion quede retenido en el líquido iónico inmovilizado en la membrana y (ii) que el ion Fe(III) precipite en alguna de las dos fases. Para evaluar estas hipótesis, se utilizó el software “Medusa” [260]. Este software, como ya se explicó en el capítulo 4, determina la especie

predominante de un determinado ion metálico en función del pH (en un rango de pH de -1 a 13) y la concentración del mismo en el medio. La Figura 5.11.a muestra el diagrama predominante de Fe(III) para el rango que va desde $\log [\text{Fe(III)}] = -7$ (en cuyo caso la concentración de Fe(III) es equivalente a cero) hasta $\log [\text{Fe(III)}] = -2$, pues el logaritmo de la concentración inicial de este ion es $\log [\text{Fe(III)}] = \log [0,0018] = -2,74$, que es el valor máximo alcanzado por la concentración del metal en cualquiera de las dos fases.

Figura 5.11. Diagramas de área predominante para (a) Fe(III), (b) Zn(II), (c) Cd(II) y (d) Cu(II) [260]

Como se puede observar en la Figura 5.11.a, el ion Fe(III) precipita como Fe_2O_3 (hematita, un precipitado rojo) a $\text{pH} > 1$ para altas concentraciones del metal, y a $\text{pH} = 2,5$ a bajas concentraciones. Dado que el pH al final del ensayo es de 0,3 en ambas cámaras de la célula de difusión, el Fe(III) se encontraría en disolución. Con esto, se puede afirmar que la desviación con respecto al balance de materia se debe entonces a una acumulación del ion metálico en la membrana líquida soportada.

La Figura 5.9.b muestra la evolución de la concentración de Zn(II) y el pH en las fases alimentación y receptora para las mismas condiciones de operación que en el ensayo anterior. Se observa que el ion Zn(II) presenta un comportamiento similar al del Fe(III) (Figura 5.9.a). Al principio, la concentración del metal aumenta en la fase receptora conforme disminuye en la alimentación, alcanzándose un punto óptimo tras el cual esta concentración se equilibra en ambas fases. A la vista de la Figura 5.10.b, el máximo valor del factor de pertracción ($\text{PF} = 3,2$) indica que el tiempo de extracción óptimo es de unas 24 horas.

Teniendo en cuenta que según el diagrama de área predominante el ion Zn(II) (Figura 5.11.b) empieza a precipitar a $\text{pH} > 7$ (nunca alcanzado en este ensayo); el balance de materia para este metal también evidencia una acumulación del mismo en la membrana.

En la Figura 5.9.c se observa la concentración de Cd(II) y perfil de pH tanto de la fase alimentación como en la receptora para el ensayo de pertracción de 100 mg/l de este metal utilizando la membrana de Nylon®-[MTOA⁺][Cl⁻], en las mismas condiciones de operación que los dos ensayos anteriores. En ella se puede ver que a pesar de la concentración del catión en la fase alimentación decrece continuamente con el tiempo hasta casi cero a las 24 horas, el máximo detectado en el compartimiento de reextracción fue de 3 mg/l. De hecho, la Figura 5.10.c muestra que el factor de pertracción es en todo momento inferior a la unidad. Con el diagrama de área predominante para este catión, se puede descartar que se hayan producido precipitados de Cd(II) en ninguno de los dos compartimientos, puesto que el pH necesario para la precipitación de Cd(OH)_2 es de al menos 8. Por tanto, la membrana ha debido de retener este ion.

La Figura 5.9.d muestra que prácticamente no se extrajo nada de Cu(II) de la cámara de alimentación, bajo las mismas condiciones de los ensayos anteriores. El factor de pertracción (PF) alcanzó un valor máximo de 0,1 y el balance de materia también fue prácticamente constante durante todo el ensayo, sin observarse acumulación de Cu(II) en la membrana. El comportamiento del pH fue similar al de los demás experimentos. Aumentó en la fase alimentación y disminuyó en la receptora hasta igualarse en ambas cámaras. Este resultado no era el esperado, pues como se vio en el capítulo 4, en la extracción líquido-líquido de la disolución de Cu(II) con el líquido iónico [MTOA⁺][Cl⁻] en las mismas condiciones que este ensayo, se obtuvieron porcentajes de extracción cercanos al 80 %. Esto podría ser debido al hecho de que la cantidad de líquido iónico inmovilizado en la membrana no es suficiente para una extracción efectiva de Cu(II) contenido en la fase de alimentación.

Una vez estudiado el proceso de pertracción de los iones metálicos Fe(III) , Zn(II) , Cd(II) y Cu(II) por separado, y con el fin de estudiar si la presencia de otros iones metálicos en el medio puede afectar significativamente a la extracción de un metal dado, se llevó a cabo un ensayo con una mezcla de estos cuatro cationes (100 mg/l de cada uno) en HCl 1 M, con las mismas condiciones y empleando la misma membrana de Nylon®-[MTOA⁺][Cl⁻]. En la Figura 5.12 se muestran, por separado para cada metal, los perfiles concentración y de pH en las fases alimentación y receptora.

Comparando la Figura 5.9 y la Figura 5.12, llama la atención que, salvo algunas excepciones que se comentan más adelante, no se aprecian apenas diferencias en el transporte de un determinado metal en presencia o ausencia de otros iones metálicos. Por lo tanto, se puede afirmar que no se dan interferencias muy importantes entre los cationes estudiados en su transporte a través de la SILM basada en [MTOA⁺][Cl⁻].

Para el Fe(III) , se observó una eliminación continua de la cámara de alimentación durante todo el experimento (Figura 5.12.a). En consecuencia, se dio un aumento continuo en el PF que alcanzó su máximo de 8,3 a las 168 horas (Figura 5.13.a). Cuando se ensayó por separado, el PF alcanzó su máximo (8,9) a las 31 horas, para luego caer hasta 1 al final del experimento. En la mezcla, el balance de materia fue prácticamente constante durante todo el ensayo, acumulándose menos del 10 % del Fe(III) inicial en la membrana.

Figura 5.12. Concentración de iones metálicos y perfiles de pH en las fases alimentación y receptora en el transporte de (a) Fe(III), (b) Zn(II), (c) Cd(II) y (d) Cu(II) a través de una SILM de Nylon®-[MTOA⁺][Cl⁻]. La fase de alimentación consistió en una mezcla de los cuatro iones metálicos con una concentración inicial en cada una de 100mg/l en HCl 1 M. La fase receptora fue agua Milli-Q.

Figura 5.13. Evolución con el tiempo del Factor de pertracción (PF) de (a) Fe(III), (b) Zn(II), (c) Cd(II) y (d) Cu(II) para una mezcla de estos cuatro iones (100 mg/l cada uno) utilizando una SILM de Nylon®-[MTOA⁺][Cl⁻]. La fase receptora fue agua Milli-Q.

En el caso del ion Zn(II) (Figura 5.13.b), se alcanzó un factor de pertracción más elevado con la mezcla de metales ($\text{PF}=11$ a las 48 h) que con el ion por separado ($\text{PF}=3,2$ a las 24 h). Tras este máximo el PF decrece hasta $\text{PF} = 5$ a las 168 h, cuando se detuvo el experimento; también mayor que en el ensayo con Zn(II) solo, que fue de 1,9 a las 168 h. Por otro lado, la cantidad de Zn(II) retenida en la membrana fue de un 60 % en el caso de la mezcla de iones metálicos, mientras que cuando sólo había este ion en la alimentación, este valor fue de aproximadamente un 80%.

El comportamiento del ion Cd(II) en la mezcla también fue parecido al observado en ausencia de otros iones. Se elimina de la fase alimentación y se queda retenido en la SILM, con mínima reextracción. La única diferencia observada fue la velocidad de extracción, que fue inferior en la mezcla. En el ensayo con Cd(II) solo, este desapareció por completo a las 24 horas, mientras que en la mezcla no tuvo lugar hasta las 168 horas.

La extracción de Cu(II) no muestra diferencias significativas entre los ensayos con el Cu(II) solo o mezclado con los otros tres metales estudiados. En ambos casos la concentración de este ion disminuyó ligeramente en la alimentación, y aumentó en la misma proporción en la fase receptora, manteniéndose constante el balance de materia durante todo el ensayo; esto es, sin acumulación del metal en la membrana.

Las diferencias en el comportamiento del sistema en el transporte de un solo ion metálico o de una mezcla de cuatro iones diferentes se puede explicar considerando que el líquido iónico contenido en la membrana se satura antes, cuando hay una mayor concentración de iones metálicos en la fase de alimentación como es el caso de los experimentos de mezcla de metales. Como consecuencia, las cinéticas de pertracción se ven disminuidas. Por este motivo el Cd(II) necesita más tiempo para ser completamente absorbido por la membrana. Esto también implica que el transporte de HCl a través de la membrana es más lento, manteniéndose así por más tiempo la diferencia de pH entre las dos cámaras, lo cual mejora la eficiencia del proceso de pertracción. Este es el caso de los iones Fe(III) y Zn(II) , que en el caso de la mezcla, una vez que alcanzan la fase receptora, se dificulta su retorno a la fase de alimentación debido a que la diferencia de concentración de HCl entre ambas cámaras se mantiene durante más tiempo. Una consecuencia de esto, como se ha observado, es que la concentración de estos dos iones en la fase alimentación y receptora no era la misma al final de este experimento.

Para comprender mejor la eficiencia de separación de una mezcla de los iones metálicos Zn(II) , Cd(II) , Cu(II) y Fe(III) , se calcularon los factores de separación (α) de los seis posibles pares de iones metálicos que se pueden establecer entre los cuatro iones metálicos en estudio. El factor de separación ($\alpha_{M1/M2}$), definido en la Ecuación 5.2, indica la eficiencia de separación de una mezcla de dos metales entre la fase alimentación y la receptora. Un valor elevado de este factor indica que uno de los metales permanece en la fase de alimentación mientras que el otro pasa a la fase receptora; es decir, que hay una separación selectiva de los iones metálicos. La Figura 5.14 muestra la evolución del factor de separación con el tiempo para los diferentes pares de iones.

Figura 5.14. Evolución con el tiempo del factor de separación ($\alpha_{M1/M2}$) de las seis posibles parejas que pueden formarse con los iones Fe(III), Zn(II), Cd(II) y Cu(II) para una mezcla de estos cuatro iones (100 mg/l cada uno) utilizando una SILM de Nylon®-[MTOA⁺][Cl⁻]. La fase receptora fue agua Milli-Q.

Como se puede observar en la Figura 5.14, el factor de separación de la mezcla Zn(II)/Fe(III) alcanza su máximo a un valor de $\alpha_{Zn/Fe}=8,4$ a las 24 horas, con un posterior descenso a 0,6 a las 168 h. Este comportamiento se debe a que el ion Zn(II) pasa a la fase receptora más rápidamente que el Fe(III), pero con el paso del tiempo, la concentración de estos dos metales se iguala en ambas cámaras.

El factor de separación para la pareja Zn(II)/Cd(II), rápidamente alcanza valores de $\alpha_{Zn/Cd}=10$, y se mantiene alrededor de este valor durante todo el experimento. A pesar de que ambos metales son extraídos de la fase alimentación, el ion Cd permanece en la membrana, mientras que el Zn(II) pasa a la fase receptora. Estos resultados evidencian la posibilidad de la extracción de Zn(II) de Cd(II).

El caso de la pareja Zn(II) y Cu(II), el factor de separación alcanza un máximo de $\alpha_{Zn/Cu}=833$ a las 48 h, disminuyendo hasta 200 cuando se alcanza el equilibrio. Este comportamiento se puede explicar por el hecho de que el Cu(II) no se extrae de la fase alimentación. Por este mismo motivo, la pareja Fe(III)/Cu(II) también puede ser separada con éxito, pues su factor de separación aumenta continuamente a lo largo de todo el ensayo hasta $\alpha_{Zn/Cu}=250$.

También se obtuvieron altos valores del factor de separación para la pareja Cd(II) y Cu(II) ($\alpha_{Cd/Cu}=82$ a las 48 h). En este caso, al igual que para la pareja Zn(II)/Cd(II), la separación no ocurre por pertracción sino por la retención de Cd(II) en la membrana de Nylon®-[MTOA⁺][Cl⁻].

El caso de los iones Fe(III) y Cd(II) es similar a los de las parejas Zn(II)/Cd(II) y Cd(II)/Cu(II). Se alcanza un elevado factor de separación ($\alpha_{Cd/Cu}=17,5$ a las 168 h) por la extracción de Fe(III) a la fase receptora y a la acumulación de Cd(II) en la membrana.

Al calcular el flujo de los iones estudiados a través de la SILM, como la pendiente de la concentración en la fase receptora, se obtienen los resultados mostrados en la Tabla 5.1.

Tabla 5.1. Flujo inicial del ion metálico en los ensayos de pertracción a través de una SILM de Nylon®-[MTOA⁺][Cl⁻] de disoluciones hidrocloradas con de Fe(III), Zn(II), Cd(II) y/o Cu(II) empleando agua Milli-Q como fase receptora.

	Factor de pertracción máximo		Flujo inicial (g m ⁻² h ⁻¹)	
	Solos	Mezclas	Solos	Mezclas
Fe(III)	8,9	8,3	0,282	0,13
Zn(II)	3,2	11	0,403	0,30
Cd(II)	0,1	1,17	0,040	0,034
Cu(II)	0,11	0,043	0,035	0,004

En la tabla se puede observar que el ion Zn(II) es el que pasa al otro lado de la membrana con mayor rapidez, incluso en el caso de la pertracción de los metales individuales, en donde el Fe(III) tiene un PF mayor.

Fase receptora: carbonato sódico 0,1 M.

Se analizó el transporte de Fe(III), Zn(II), Cd (II) y Cu(II) a través de una membrana líquida soportada basada en [MTOA⁺][Cl⁻] usando Na₂CO₃ 0,1 M como fase receptora. Las fases alimentación utilizadas fueron (i) disoluciones individuales 100 mg/l de cada metal en HCl 1 M y (ii) una disolución de los cuatro iones (100 mg/l de cada uno) en HCl 1 M. Las Figura 5.15 y Figura 5.17 muestran la evolución con el tiempo de las concentraciones de Fe(III), Zn(II), Cd(II) y Cu(II) y el pH en las fases alimentación y receptora, para ambos experimentos, en ausencia y en presencia de los otros iones metálicos, respectivamente.

Figura 5.15. Concentración de iones metálicos y perfiles de pH en las fases alimentación y receptora en el transporte de (a) Fe(III), (b) Zn(II), (c) Cd(II) y (d) Cu(II) a través de una SILM de Nylon®-[MTOA⁺][Cl⁻]. La concentración inicial de iones metálicos en la fase de alimentación fue de 100 mg/l en HCl 1M. La fase receptora fue Na₂CO₃ 0,1 M.

Como puede observarse en la Figura 5.15.a, la concentración de Fe(III) en la fase alimentación y receptora no llega a igualarse, como ocurre cuando se usa agua Milli-Q como fase receptora. Esto se debe a que el empleo de Na₂CO₃ (0,1 M) en la cámara de reextracción mantiene por más tiempo la diferencia de pH entre ambas cámaras, pues el carbonato neutraliza el ácido en la fase receptora. También se observa que la concentración de Fe(III) conseguida en la fase receptora (67 mg/l a las 48 h), fue inferior a la obtenida usando agua Milli-Q (90 mg/l a las 31 h). Esto puede ser explicado por el mayor pH en la fase alimentación cuando se utiliza Na₂CO₃ 0,1 M en la fase receptora por la neutralización del HCl con el Na₂CO₃ (ver Figura 5.9 y Figura 5.15). Como se observó en el Capítulo 4, un aumento en la concentración de HCl facilita la extracción del ion metálico por parte del líquido iónico y con ello el proceso de pertracción. Así, el uso de Na₂CO₃ en la fase receptora reduce la permeación de Fe (III), aunque permite la separación del ion metálico en la fase receptora durante más tiempo al mantener el gradiente de pH entre ambas fases. Asimismo, en esta Figura 5.15.a se puede observar que durante las primeras 6 horas, a pesar de reducirse la concentración de Fe(III) en la fase alimentación en un 50%, en la fase receptora ésta era nula. Durante este tiempo, el pH de la fase receptora era superior a 8. Como se desprende del diagrama de área predominante de Fe (III) (Figura 5.11.a), el hierro precipita en forma de Fe₂O₃ (hematita, un precipitado rojo) a pH > 1 para altas concentraciones de Fe (III) y a pH > 2,5 para bajas concentraciones del ion metálico. Por lo tanto, teniendo en cuenta el pH alcalino de la fase de recepción en el comienzo del experimento, el hecho de que el balance

de masa no se ajuste en las primeras horas del experimento podría ser explicado por la precipitación de Fe(III) como hematita en la fase receptora. A medida que el pH de la fase de recepción disminuye hasta pH = 0,72 (a las 24 h de ensayo) debido al transporte de HCl de la fase alimentación a la receptora, y de Na₂CO₃ en sentido contrario, el precipitado de Fe₂O₃ comienza a redisolverse y la concentración de Fe(III) aumenta rápidamente en la fase de recepción de 0 a 67 mg/l a las 48h. El fenómeno de precipitación-redisolución también fue observado visualmente. Durante las primeras horas se apreció un precipitado color amarillo rojizo que posteriormente desapareció. El factor de pertracción máximo alcanzado en este experimento fue de PF=4 (Figura 5.16). El factor de pertracción fue menor en este caso que el obtenido en el experimento utilizando agua Milli-Q como fase receptora (PF = 9), lo que puede explicarse por la menor pertracción tal y como se ha comentado anteriormente.

La Figura 5.15.b muestra el proceso de pertracción de Zn(II) usando una disolución 0,1 M de Na₂CO₃ como fase receptora. El comportamiento mostrado por este ion metálico es similar al del Fe(III). La extracción de Zn(II) por la membrana es más lenta debido a los menores valores de pH (ver Figura 5.9 y Figura 5.15). Además, al principio, la concentración de Zn(II) disminuye continuamente en la fase alimentación, pero no aumenta en la fase receptora hasta que no han pasado al menos 8 horas de ensayo. A las 24 h, ésta aumenta rápidamente y continúa aumentando moderadamente hasta las 48 h, que finalizó el ensayo. Estos resultados también pueden explicarse considerando la variación que sufre el pH en ambas cámaras en el transcurso del experimento. Como muestra el diagrama de área predominante del Zn(II) (Figura 5.11.b), a concentraciones relativamente altas del ion metálico y pH alcalino, se producen precipitados de ZnO, que es lo que probablemente ocurra con el Zn(II) que permea la membrana desde la fase acuosa y se encuentra con un pH elevado en la fase receptora. A las 24 h, tiempo para el cual el pH ha caído a 6,5 en la cámara de reextracción, el ZnO empieza a redisolverse, con el consecuente incremento de Zn(II) en esta fase. En la Figura 5.15.b se puede observar que al final del ensayo el balance de materia no se ajusta. Teniendo en cuenta el diagrama de especiación, al pH del medio en ese momento (6,5), ya se ha disuelto todo el ZnO, lo cual indica que una parte de este ion metálico se ha quedado absorbido en la membrana.

A pesar de que la concentración máxima de Zn(II) en la fase receptora fue mucho mayor cuando se utilizó agua Milli-Q en la fase receptora, con el carbonato se consiguió un factor de pertracción más elevado (PF=373 a las 48 h), debido a la diferencia de concentración alcanzada entre ambas cámaras al utilizar una disolución alcalina originada. Sin embargo, esta diferencia de concentración no es originada por un eficiente proceso de pertracción sino a que el Zn(II) se queda retenido en la membrana.

En el caso del ion Cd(II), como puede apreciarse en la Figura 5.15.c, hay una rápida reducción de su concentración en la fase alimentación, mientras que la concentración en la fase receptora apenas si aumenta. Como se vio anteriormente, según el diagrama de área predominante del Cd(II) (Figura 5.11.c), para que este metal precipite es necesario un pH de al menos 8. Durante las primeras 7 horas de ensayo, el pH es superior a 9. Si el metal se encontrara precipitado en forma de hidróxido, a las 24 horas, que el pH baja a 6,2, la concentración de Cd(II) en la fase receptora debería aumentar bruscamente, hecho que no se da; lo que lleva a concluir que la diferencia en el balance de materia se debe a que el ion queda retenido en la membrana, al igual que ocurría al emplear agua como agente reextractante. El carbonato sódico utilizado en la fase receptora no fue capaz de extraer el Cd(II) absorbido en la membrana. Sin embargo, los resultados son mejores que los obtenidos con agua Milli-Q, pues al final de experimento se consiguió reextraer 20 mg/l, alcanzando un factor de pertracción máximo de PF = 3,3 a las 48 horas (Figura 5.16 .c), mientras que este valor fue significativamente inferior al utilizar agua Milli-Q como fase receptora (PF = 0,1)

(ver Figura 5.10). La mayor basicidad de la fase receptora permitió una reextracción más fácil del ion metálico de la membrana a la fase receptora.

La Figura 5.15.d muestra los perfiles de concentración de Cu(II) y pH de las fases alimentación y receptora cuando se utiliza carbonato sódico como reextractante. Como se puede observar, el comportamiento es similar al obtenido con agua Milli-Q, por lo que se puede decir que el empleo de Na_2CO_3 no mejora la extracción reextracción de Cu(II).

Figura 5.16. Evolución con el tiempo del Factor de pertracción (PF) de (a) Fe(III), (b) Zn(II), (c) Cd(II) y (d) Cu(II) utilizando una SILM de Nylon®-[MTOA⁺][Cl⁻]. La fase receptora fue Na_2CO_3 0,1 M.

Una vez estudiado el proceso de pertracción con carbonato en la fase receptora para los iones metálicos por separado, se analizó el proceso utilizando como alimentación una mezcla de los cuatro iones metálicos (0,1 M cada uno). En la Figura 5.17 destaca que el transporte de los cuatro metales por separado y la mezcla de ellos es bastante similar. La principal diferencia encontrada fue la mayor reextracción obtenida con la mezcla, que se puede explicar teniendo en cuenta que en este último experimento el pH en la fase receptora disminuyó más lentamente, sobre todo en el caso del Fe(III), lo que implica que la diferencia de pH entre cámaras se mantuvo por más tiempo. Este hecho puede deberse a que la saturación de la membrana por la mayor concentración de metales ralentice el transporte de HCl de la fase alimentación a la fase receptora.

Figura 5.17. Concentración de iones metálicos y perfiles de pH en las fases alimentación y receptora en el transporte de (a) Fe(III), (b) Zn(II), (c) Cd(II) y (d) Cu(II) a través de una SILM de Nylon®-[MTOA⁺][Cl⁻].

La fase de alimentación consiste en una mezcla de los cuatro iones metálicos con una concentración inicial en cada una de 100 mg/l en HCl 1 M. La fase receptora fue Na₂CO₃ 0,1 M.

Para estudiar la eficiencia de separación de la mezcla de iones metálicos, se calcularon los factores de separación (Ecuación 5.2) de las seis posibles parejas que pueden formarse entre los cuatro iones estudiados (Figura 5.18). Se observa que para la pareja Zn(II)/Cu(II), el factor de separación es bastante elevado ($\alpha=2633$ a las 94 h), valor que puede ser explicado por el hecho de que en la fase receptora llega a haber cerca del 65 % del Zn(II) inicial de la fase alimentación, mientras que el Cu(II) no se llega a extraer, permaneciendo en la fase alimentación. El factor de separación fue también muy alto para la pareja Zn(II)/Cd(II) ($\alpha=298$ a las 94 h), aunque en este caso el Cd(II) no se queda en la fase alimentación sino que es retenido por la membrana. También se obtuvo un factor de separación significativo para la pareja Fe(III)/Cu(II) ($\alpha = 24$ a las 94 h). El caso de la pareja Zn(II)/Fe(III), que alcanza un $\alpha = 110$ a las 94 h lleva a interpretaciones erróneas, pues como se puede apreciar en la Figura 5.17, es el Fe(III) el ion metálico que se puede recuperar en mayor proporción (casi 100% a las 48 h frente a menos del 70% en el caso de Zn(II)). Este elevado valor del factor de separación se debe por tanto a que a pesar de que el Zn(II) no se extraiga en proporciones especialmente elevadas, comparado con el Fe(III), el Zn(II) que no se reextrae queda retenido en la membrana, con lo cual factor de pertracción del Zn(II) (el cociente

Figura 5.18. Evolución con el tiempo del factor de separación ($\alpha_{M1/M2}$) de las seis posibles parejas que pueden formarse con los iones Fe(III), Zn(II), Cd(II) y Cu(II) para una mezcla de estos cuatro iones (100 mg/l cada uno) utilizando una SILM de Nylon®-[MTOA⁺][Cl⁻]. La fase receptora fue Na₂CO₃ 0,1 M.

Los flujos de los iones estudiados a través de la SILM, cuando se emplea Na₂CO₃ como fase receptora se muestran en la Tabla 5.2.

Tabla 5.2. Flujo inicial del ion metálico en los ensayos de pertracción a través de una membrana de líquido soportado basada en $[MTOA^+][Cl^-]$ de disoluciones hidrocloradas con de Fe(III), Zn(II), Cd(II) y/o Cu(II) empleando Na_2CO_3 como fase receptora.

	Factor de pertracción máximo		Flujo inicial ($g\ m^{-2}\ h^{-1}$)	
	Solos	Mezclas	Solos	Mezclas
Fe(III)	3,97	4,54	0,228*	0,257*
Zn(II)	372,96	477,40	0,103*	0,087*
Cd(II)	3,29	1,60	0,045	0,039
Cu(II)	0,13	0,18	0,051	0,051

*Se ha observado precipitación de los iones metálicos

En la tabla se puede observar que en este caso es el Fe(III) el catión que pasa al otro lado de la membrana con mayor rapidez, a pesar de que el PF del Zn(II) es mucho mayor. En un ensayo en continuo, podría aprovecharse este hecho para separar en primer lugar el Zn(II) empleando agua Milli-Q como fase receptora y posteriormente cambiarla por una disolución de Na_2CO_3 para recuperar el Fe(III).

Fase receptora: amoniaco 6 M.

Teniendo en cuenta que aumentar el pH en la fase receptora mejora los resultados ligeramente con respecto a la reextracción con un pH neutro para el caso del ion Cd(II), se realizó un ensayo utilizando amoniaco 6 M en la fase receptora para el proceso de pertracción de Fe(III), Zn(II), Cd(II) y Cu(II) de disoluciones acuosas hidrocloradas utilizando SILM basadas en Nylon®- $[MTOA^+][Cl^-]$. La Figura 5.19 muestra los perfiles de concentración de los cuatro iones metálicos en estudio (100 mg/l de cada uno) y de pH en las fases alimentación y receptora.

Como puede observarse en la Figura 5.19.a, el pH de la cámara de reextracción se mantiene mucho más alto que en los experimentos anteriores, siendo superior a 10 durante todo el ensayo. En la fase alimentación el pH también aumentó más rápido ($pH \approx 9$ a las 9 horas) debido al transporte de amoniaco de la fase receptora a la alimentación. En esta figura también se observa que la concentración de Fe(III) en la fase alimentación decreció rápidamente hasta desaparecer a las 24 horas. Sin embargo, en las analíticas no se detectó nada de Fe(III) en la fase receptora en ningún momento. De acuerdo con el diagrama de área predominante Figura 5.11.a, el Fe(III) que se extrae de la fase alimentación precipita al alcanzar la fase receptora debido al elevado pH de la misma. El Fe(III) que queda en la fase alimentación también precipita cuando el pH en esta cámara es superior a 2,5.

En el caso del Zn(II) (Figura 5.19.b), la concentración de este ion metálico decrece en la fase alimentación hasta alcanzar un valor de cerca de 60 mg/l, pero no aumenta significativamente en la fase receptora. A la vista del diagrama de área predominante del Zn(II) (Figura 5.11.b), era de esperar que se formaran precipitados de ZnO_2 en la fase alimentación cuando el pH aumenta a 9 (a las 24 h), en lugar de mantenerse la concentración de Zn(II) y como consecuencia se redujera la concentración de Zn(II) a valores próximos a cero. Sin embargo esto no ocurre. Este hecho se podría explicar suponiendo la formación de complejos con el amoniaco, solubles a pH básicos. Este mismo razonamiento debe aplicarse a la fase receptora, es decir, no debe concluirse que la baja concentración de Zn(II) en esta cámara se deba a la formación de precipitado. Por lo tanto, la descompensación observada en el balance de materia se puede explicar por la absorción del metal en la membrana. Coherentemente con esto, el factor de pertracción del Zn(II) fue más bajo ($PF < 0,2$ a las 94 h) que el obtenido utilizando Na_2CO_3 como fase receptora ($PF = 477$ a las 94 h).

Figura 5.19. Concentración de iones metálicos y perfiles de pH en las fases alimentación y receptora en el transporte de (a) Fe(III), (b) Zn(II), (c) Cd(II) y (d) Cu(II) a través de una SILM de Nylon®-[MTOA⁺][Cl⁻].

La fase de alimentación consiste en una mezcla de los cuatro iones metálicos con una concentración inicial de cada uno de 100 mg/l en HCl 1 M. La fase receptora fue NH₃ 6 M.

Como se observa en la Figura 5.19.d, la concentración de Cu(II) en la alimentación decrece hasta los 80 mg/l y aumenta ligeramente en la fase receptora. Tras 24 horas, el pH de la fase alimentación alcanza un pH cercano a 9, por lo que, de acuerdo con el diagrama de área predominante (Figura 5.11.d), el Cu(II) debería precipitar como CuO. Al igual que en el caso del Zn(II) y contrariamente a lo que indica la teoría, el Cu(II) permanece en disolución en ambas cámaras probablemente debido a la formación de complejos de amoniacales.

Por lo que se refiere al transporte de Cd(II) (Figura 5.19.c), a diferencia de lo ocurrido con el uso de agua Milli-Q y Na₂CO₃ 0,1 M como fase receptora, el amoníaco sí permite la separación de Cd(II) absorbido en la membrana líquida. Este resultado invita a pensar que para conseguir la reextracción de este ion metálico, es necesario mantener un pH básico en la fase receptora durante todo el experimento. En este caso, el ion metálico también permanece en disolución a pesar de lo indicado en diagrama de área predominante, debido a la formación de complejos con el amoníaco.

Los factores de separación obtenidos para las diferentes parejas formadas con los iones estudiados fueron mayores que la unidad para las parejas formadas con el Cd(II) (Cd(II)/Zn(II), $\alpha = 4,5$ y Cd(II)/Cu(II), $\alpha = 4,5$ a las 48h).

Para entender mejor el transporte de Cd(II) empleando amoníaco como reextractante, se llevó a cabo un experimento utilizando como alimentación, una disolución de 100 mg/l de

Cd(II) en HCl 1 M. La Figura 5.20 muestra los perfiles de concentración de Cd(II) y los pH en las fases alimentación y receptora para este nuevo ensayo.

Figura 5.20. Concentración de iones metálicos y perfiles de pH en las fases alimentación y receptora en el transporte de Cd(II) a través de una SILM de Nylon®-[MTOA⁺][Cl⁻]. La fase de alimentación consiste en una disolución de Cd(II) con una concentración inicial de 100 mg/l en HCl 1 M. La fase receptora fue NH₃ 6 M.

Como se puede ver en esta figura, fue en este experimento cuando se alcanzó la mayor reextracción de Cd(II), alcanzando un máximo en la fase receptora de 90 mg/l. La concentración total de Cd(II) entre ambas cámaras disminuye al principio, pero tras 6 horas comienza la reextracción. Al igual que ocurría en los ensayos con agua Milli-Q, la extracción de Cd(II) es mayor cuando solo se encuentra este metal en la alimentación que cuando está la mezcla de los cuatro. Este comportamiento puede atribuirse al hecho de que a mayor concentración de iones metálicos mayor sea la saturación de iones metálicos reduciendo la cinética de transporte de los metales a través de la membrana. Por lo tanto, el factor de pertracción máximo de Cd(II) para las condiciones ensayadas en este trabajo (PF= 15 a las 24 h) se consigue con el empleo de NH₃ como fase receptora.

Los flujos de los iones estudiados a través de la SILM, cuando se emplea NH₃ como fase receptora se muestran en la Tabla 5.3.

Tabla 5.3. Flujo inicial del ion metálico en los ensayos de pertracción a través de una SILM de Nylon®-[MTOA⁺][Cl⁻] de disoluciones hidrocloradas con de Fe(III), Zn(II), Cd(II) y/o Cu(II) empleando NH₃ como fase receptora.

	Factor de pertracción máximo		Flujo inicial (g m ⁻² h ⁻¹)	
	Solos	Mezclas	Solos	Mezclas
Fe(III)	-	0	-	0*
Zn(II)	-	0,23	-	0,058
Cd(II)	15,10	1,00	0,246	0,191
Cu(II)	-	0,357	-	0,083

*Se ha observado precipitación de los iones metálicos

En la tabla se puede observar cuando se utiliza una disolución de NH₃ 6M como fase receptora el catión que pasa al otro lado de la membrana con mayor rapidez es el Cd(II). En un ensayo en continuo, tras la pertracción de Zn(II) con agua Milli-Q y de Fe(III) con Na₂CO₃, del mismo modo se podría recuperar Cd(II), empleando NH₃ en la fase receptora.

5.3.4. Estabilidad de las SILM preparadas tras los ensayos de pertracción

Para evaluar la estabilidad de las membranas líquidas iónicas soportadas sobre membranas de Nylon® se procedió a pesar las mismas antes y después de los ensayos. La Tabla 5.4 muestra el porcentaje en peso de líquido iónico ([omim⁺][BF₄⁻], [omim⁺][PF₆⁻] y [MTOA⁺][Cl⁻]) que permanece en la membrana polimérica tras el ensayo de pertracción con respecto al peso inicial de líquido soportado en la matriz de Nylon®.

Tabla 5.4. Porcentaje de líquido que permanece en la membrana después de los diferentes ensayos de pertracción realizados.

Líquido iónico soportado	Fase reextractante	Alimentación	% IL que queda en la membrana tras ensayo
[omim ⁺][BF ₄ ⁻]	Agua Milli-Q	Fe(III) (HCl 1 M)	2,8
		Zn(II) (HCl 1 M)	3,1
		Cd(II) (HCl 1 M)	2,6
		Cu(II) (HCl 1 M)	6,4
		Mezcla(HCl 1 M)	2,8
[omim ⁺][PF ₆ ⁻]	Agua Milli-Q	Mezcla (HCl 1 M)	3,3
		Mezcla (HCl 3 M)	Membrana quebradiza
		Mezcla (HCl 5 M)	Membrana quebradiza
[MTOA ⁺][Cl ⁻]	Agua Milli-Q	Fe(III) (HCl 1 M)	85,8
		Zn(II) (HCl 1 M)	87,6
		Cd(II) (HCl 1 M)	83,8
		Cu(II) (HCl 1 M)	76,0
	Na ₂ CO ₃	Fe(III) (HCl 1 M)	74,5
		Zn(II) (HCl 1 M)	88,6
		Cd(II) (HCl 1 M)	86,6
		Cu(II) (HCl 1 M)	78,1
	NH ₃	Cd(II) (HCl 1 M)	83,6

Como se puede observar en la tabla anterior, en el caso de las membranas con [omim⁺][BF₄⁻], menos de un 7% del líquido iónico inicial se mantiene en la membrana al final de los ensayos. Es decir, durante los ensayos se pierde por disolución en las fases que circundan la membrana (alimentación y receptora) la mayor parte del líquido iónico.

Se comprobó experimentalmente que la solubilidad del líquido iónico [omim⁺][BF₄⁻] en HCl se multiplica aproximadamente por 5 (de <1,4 a <7 % v/v) con respecto a su solubilidad en agua Milli-Q. Atendiendo a este valor de solubilidad, los volúmenes de las fases alimentación y receptora (60 ml en total) podrían solubilizar 4,2 ml del líquido iónico [omim⁺][BF₄⁻]. Considerando la densidad de este líquido iónico (d=1,10 g/cm³), este volumen de disolvente (60 ml) podría solubilizar 4620 mg de líquido iónico, es decir, 50 veces más que la cantidad inmovilizada en la membrana que es de 72 mg. Aun así, una media de aproximadamente un 3,5% de líquido iónico se retuvo en la membrana. En trabajos previos [263] se ha demostrado que la membrana polimérica, en la que se inmoviliza el disolvente, es capaz de estabilizar el líquido iónico frente a la disolución en las fases circundantes.

La presencia de HCl en la disolución también incrementa la solubilidad del líquido iónico [omim⁺][PF₆⁻] en agua (<0,3 % v/v a 5M). A pesar de que su solubilidad es mucho menor que la del [omim⁺][BF₄⁻], la cantidad de líquido iónico retenido en la membrana de Nylon® después del ensayo es prácticamente la misma que con este. Este hecho se puede explicar por la mayor nucleofilicidad del anión [BF₄⁻] en relación al [PF₆⁻] lo que permite su mayor interacción con la poliamida y como consecuencia que algo del mismo se retenga en la membrana a

pesar de su alta solubilidad [264, 265]. Así, la estabilidad de las membranas no sólo depende de la solubilidad del líquido iónico en las fases circundantes sino también de las interacciones entre el líquido iónico y la membrana soporte. Además, para concentraciones de HCl 3 y 5M la membrana basada en Nylon®-[omim⁺][PF₆⁻] se vuelve quebradiza. Por este motivo, se analizó el comportamiento de la poliamida soporte (Nylon®) a altas concentraciones de HCl. Para ello llevó a cabo una prueba de estabilidad de la membrana soporte utilizando el mismo dispositivo empleado en los ensayos de pertracción, en contacto con 30 ml de HCl 5M en cada cámara. Se observó que tras 168 horas de funcionamiento se pierde el 23 % del peso de la poliamida. Considerado los resultados anteriores, se puede concluir que conforme se incrementa la concentración de HCl en la fase alimentación disminuye la estabilidad de las membranas por el aumento de solubilidad del líquido iónico y por la pérdida de la estabilidad del soporte poliamida. Así, si se quisiera trabajar a concentraciones altas de HCl, que favorecen los procesos de extracción de los metales, debería emplearse (i) líquidos iónicos más insolubles, (ii) utilizar soportes para los mismos más estables a disoluciones ácidas o (iii) nuevos procedimientos para la inmovilización de líquidos iónicos como las técnicas de casting.

Para el caso del líquido iónico [MTOA⁺][Cl⁻], entre un 75-89 % del líquido iónico inmovilizado inicialmente permanece en la membrana tras el ensayo. Lo que demuestra su estabilidad tanto frente a medios ácidos como básicos. Puesto que este líquido iónico tiene una baja solubilidad en agua (0,02 % v/v), era de esperar que una SILM basada en [MTOA⁺][Cl⁻] fuera muy estable.

5.4. CONCLUSIONES

En el presente capítulo se ha evaluado la posibilidad de utilizar membranas líquidas soportadas basadas en Nylon® (soporte poroso) y en los líquidos iónicos [omim⁺][BF₄⁻], [omim⁺][PF₆⁻], y [MTOA⁺][Cl⁻] para la separación selectiva de los iones metálicos Zn(II), Cd(II), Fe(III) y Cu(III) de disoluciones hidrocloradas.

Para la membrana Nylon®-[omim⁺][BF₄⁻] se utilizó agua Milli-Q como fase receptora. Se comprobó que tras apenas 24 horas de operación, ambas fases habían llegado al equilibrio y tenían la misma composición. Este hecho indica que la solubilidad de este líquido iónico en agua (1,4 % v/v) limita el empleo de este tipo de membranas debido a su inestabilidad frente a disolventes polares.

El líquido iónico [omim⁺][PF₆⁻], cuya solubilidad es inferior a la del líquido iónico anterior, queda retenido en las membranas de poliamida en un porcentaje similar, siendo también muy inestable para su empleo en el proceso de pertracción (la composición de ambas fases se igualó a las 72 h de operación).

Las membranas preparadas con el líquido iónico [MTOA⁺][Cl⁻], mucho más hidrofóbico, mostraron una mayor estabilidad pues el líquido iónico no se disuelve en las fases circundantes. Estos resultados evidencian la importancia que tiene la hidrofobicidad del líquido iónico seleccionado cuando se utilizan para el tratamiento de disoluciones acuosas. Para la membrana Nylon®-[MTOA⁺][Cl⁻], se ensayaron tres fases receptoras de composición diferente (agua Milli-Q, carbonato sódico 0,1 M y amoniaco 6 M). El empleo de agua Milli-Q y Na₂CO₃ permitió la separación de Fe(III)/Zn(III). A tiempos cortos (24 h), se extrajo en mayor proporción Zn(II) que Fe(III) cuando se empleó agua Milli-Q ($\alpha_{Zn/Fe}=8,4$ a las 24 horas). Cuando se usó Na₂CO₃ como fase receptora se observó que permeó mayor proporción de Fe(III) que de Zn(II) a las 48h. Por tanto, se podría llevar a cabo la separación eficaz de los dos iones metálicos realizando una primera etapa de pertracción con agua como fase receptora seguida de una segunda etapa en la que se sustituya el agua por Na₂CO₃. El ion metálico Cd(II) se

consiguió recuperar utilizando amoníaco 6 M (PF = 15,1 a las 24 h). El ion metálico Cu(II) permaneció en la alimentación para todas las condiciones de operación ensayadas.

En base a estos resultados, se podría diseñar un nuevo proceso continuo para la separación selectiva de los iones metálicos estudiados mediante el uso de la membrana líquida soportada basada en el líquido iónico [MTOA⁺][Cl⁻], que se ha encontrado que es muy estable en contacto con disoluciones acuosas, y variando la composición de la fase alimentación y receptora a lo largo del experimento.

CAPÍTULO 6

**MEMBRANAS POLIMÉRICAS DE
INCLUSIÓN BASADAS EN LÍQUIDOS
IÓNICOS PARA RECUPERACIÓN DE
Fe(III), Zn(II), Cd(II), y Cu(III) DE
DISOLUCIONES HIDROCLORADAS**

6.1. INTRODUCCIÓN

En el Capítulo 5 se estudió el proceso de pertracción de disoluciones de Fe(III), Zn(II), Cd(II) y Cu(II) y de mezclas de los mismos en disoluciones hidrocloradas mediante el empleo de membranas líquidas soportadas basadas en los líquidos iónicos [omim⁺][BF₄⁻], [omim⁺][PF₆⁻] y [MTOA⁺][Cl⁻]. Se observó que con los dos primeros, tras apenas 24 y 72 horas de operación, respectivamente, ambas fases habían llegado al equilibrio y tenían la misma composición debido a la inestabilidad de las membranas a medios altamente polares.

Las membranas fabricadas con [MTOA⁺][Cl⁻] resultaron más estables, permaneciendo en la membrana tras el ensayo más de un 75 % del líquido soportado, valor muy superior al del obtenido con las membranas basadas en el catión dialquilimidazolio, pero todavía mejorable.

Otro método para incluir los líquidos iónicos en membranas es el empleo de métodos de *casting* para obtener membranas poliméricas de inclusión (PIM, por las siglas en inglés de Polymer Inclusion Membranes). Las PIM se forman colocando en un molde una disolución que contiene el agente extractante, un plastificante, un polímero base y un disolvente orgánico que permita la obtención de una mezcla homogénea y que además se evapore fácilmente; para formar una película delgada, flexible y estable. En nuestro caso, el líquido iónico actuaría como agente extractante y como plastificante.

La membrana resultante puede utilizarse para separar selectivamente los solutos de interés de una manera similar a la de las SLM, pero con menos probabilidad de disolución del agente activo en las fases circundantes, debido a que éste se encuentra inmovilizado por oclusión.

Los polímeros base utilizados en la preparación de las PIM juegan un papel crucial pues le aportan la resistencia mecánica a las membranas. El PVC ha sido uno de los polímeros más utilizados en las investigaciones hasta ahora realizadas con PIM debido a que permite preparar películas delgadas con un procedimiento relativamente sencillo basado en disolución en un disolvente orgánico.

Se pretende desarrollar membranas poliméricas de inclusión basadas en líquidos iónicos mediante el método de casting que sean adecuadas para su empleo en la separación selectiva de los iones metálicos Fe(III), Zn(II), Cd(II) y Cu(II) de disoluciones acuosas hidrocloradas. Las membranas preparadas para esta aplicación concreta, deben ser conductoras de cationes. Con el fin de facilitar esa conducción, en este estudio se emplean polímeros con protones ionizables tales como ácido algínico de alga marrón, el ácido 4-aminobenzoico y el polímero formado por la sal amónica de ácidoisobutilen-alt-maleico copolimerizado con el anhídrido isobutilen-alt-malíco. También se ha empleado cloruro de polivinilo, ya que es un compuesto comúnmente empleado como polímero base.

En este capítulo se estudian varios polímeros base y disolventes de diferente polaridad, con el fin de encontrar la mejor combinación y proporción de los mismos con los líquidos iónicos [MTOA⁺][Cl⁻] y [omim⁺][PF₆⁻]. Estos líquidos iónicos han sido empleados debido a su baja solubilidad en fase acuosa lo que mejora la estabilidad de las membranas en medios altamente polares como el agua.

Con las mejores membranas obtenidas, se llevan a cabo ensayos de pertracción de las mismas disoluciones y con el mismo dispositivo que en el capítulo anterior.

6.2. MATERIALES Y MÉTODOS

6.2.1. Reactivos

Al igual que en los dos capítulos anteriores, el líquido iónico cloruro de metiltrioctilamonio [MTOA⁺][Cl⁻], pureza > 97%) se adquirió en Sigma-Aldrich-FlukaChemical Co. y el hexafluorofosfato de 1-octil-3-metilimidazolio [omim⁺][PF₆⁻], pureza > 99%) se adquirió en IOLITEC.

Las disoluciones acuosas de los metales ensayados se prepararon disolviendo ZnCl₂, CdCl₂, CuCl₂ o FeCl₃·6H₂O, todas de calidad analítica (Sigma-Aldrich-FlukaChemical Co, Madrid) en ácido clorhídrico (Panreac Química S.A., Madrid).

Para la preparación de las membranas se utilizaron los siguientes polímeros base, adquiridos en Sigma Aldrich-FlukaChemical Co. (Madrid):

- Ácido algínico de alga marrón.
- sal amónica de ácido isobutilen-alt-maleico copolimerizado con el anhídrido isobutilen-alt-malíco.
- ácido 4-aminobenzoico.
- Policloruro de vinilo (PVC).

Se utilizaron 16 disolventes con polaridades diferentes. Los disolventes utilizados fueron: tetrahidrofurano, acetona, metanol, tolueno, alcohol isopropílico, etanol, agua, xileno, ciclohexano, acetonitrilo, hexano, ácido fórmico, butilacetato, tetracloroetileno, butil éter y acetato de etilo; adquiridos en Panreac Química S.A. (Madrid).

6.2.2. Estudios de solubilidad líquido iónico-polímero base-disolvente

Con el fin de seleccionar la combinación más apropiada de disolvente, polímero base y líquidos iónicos con los que se pretenden preparar las PIM, se lleva a cabo un estudio de la solubilidad de los líquidos iónicos y polímeros en diferentes disolventes propuestos.

El ensayo de solubilidad del líquido iónico en los disolventes estudiados consiste en añadir gradualmente dosis de 20 µl del líquido iónico en un mililitro de cada disolvente en un tubo de ensayo. Si se disuelve, se procede a verter otros 20 µl hasta que se hayan vertido 100 µl. En este momento se dice que el líquido iónico es soluble en el disolvente orgánico. Si una vez que se han puesto los primeros 20 µl no hay disolución, ese líquido iónico se considera insoluble en dicho disolvente.

Para los estudios de solubilidad del polímero base se mezcla la cantidad correspondiente del mismo según la proporción IL/ polímero base con la que se pretenda preparar la membrana, con 3 ml de disolvente. A continuación se agita vigorosamente en el agitador Heidolph Reax top.

6.2.3. Preparación de las membranas líquidas soportadas

Se preparan membranas de 0,3 g. Para ello, una vez seleccionados tanto el polímero base como el disolvente más adecuado para la fabricación de las membranas, se disuelve la cantidad correspondiente de líquido iónico y polímero base según la proporción correspondiente a cada membrana a preparar en 3 ml de disolvente. Esta disolución se llevó a cabo en un vial de vidrio de 5 ml y se agitó magnéticamente hasta que la mezcla fue

homogénea. A continuación, la mezcla se dispone en un anillo Fluka de 28 mm de diámetro interior y 30 mm de altura, fijado por una goma a una placa de vidrio también Fluka. La membrana se obtiene finalmente al permitir que el disolvente se evapore durante 48 h para asegurar la total evaporación.

6.2.4. Estudios de estabilidad

La estabilidad en fase acuosa de las diferentes membranas preparadas se estudió introduciendo éstas en un vaso con 60 ml de agua con agitación en un baño a 30°C durante 24 horas, para dejar secar posteriormente otras 24 horas. Este proceso se repitió tres veces más. En cada ciclo se renueva el agua empleada. En base a la pérdida de peso se obtiene la cantidad de líquido iónico retenido en la membrana.

6.2.5. Estudios de transporte

El procedimiento seguido para los estudios de transporte fue el mismo que el descrito en el apartado 5.2.3. En resumen, consiste en una célula de difusión de vidrio con dos compartimentos independientes de 30 ml cada uno en los que se añaden las fases alimentación y receptora (agua Milli-Q), separadas por una tuerca en la que se coloca la PIM (ver Figura 5.1). En cada experimento, la concentración inicial de soluto en la fase de alimentación fue de 0,1 g/l de Fe (III), Zn (II), Cd (II) y/o Cu (II), en ácido clorhídrico 1 M. El muestreo (100 μ l a intervalos de tiempo regulares) cesó cuando la concentración del ion metálico en ambas fases se hubo estabilizado.

El proceso de extracción se evaluó con el factor de pertracción (PF), el flujo de iones a través de la membrana y el factor de separación ($\alpha_{M1/M2}$).

6.2.6. Método analítico

El consumo del ion metálico se monitorizó tomando muestras periódicamente de las disoluciones acuosas para analizarlas. Para la determinación de los metales (Fe(III), Zn(II), Cd(II) y Cu(II)) se utilizó el análisis por espectrofotometría de absorción atómica (que se explicó en el apartado 4.2.3. Todas las disoluciones acuosas de prepararon con agua desionizada.

6.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.3.1. Selección del disolvente y polímero para la preparación de PIM

Para la elección de los reactivos más adecuados para la fabricación de PIM, se debe que tener en cuenta lo siguiente:

- El disolvente debe disolver bien tanto el líquido iónico como el polímero.
- El polímero deber ser poco soluble en medios polares, ya que la membrana formada a partir de éste se empleará en disoluciones acuosas que es un medio altamente polar.
- El disolvente orgánico deber tener un bajo punto de ebullición, para su fácil eliminación después de realizar la mezcla disolvente.

- Deben evitarse disolventes orgánicos de elevada toxicidad.

Tras los ensayos de solubilidad, realizados mediante la metodología descrita en el apartado 6.2.2., se pudo comprobar que el líquido iónico [omim⁺][PF₆⁻] es soluble en acetona, tetrahidrofurano (THF), acetato de etilo, acetonitrilo y acetaldehído; mientras es que el [MTOA⁺][Cl⁻] lo es en estos disolventes, además del ácido fórmico.

Con respecto a los polímeros base, el polímero de ácido algínico de alga marrón es insoluble en los 16 disolventes utilizados, por lo que se descarta su empleo en la fabricación de PIM.

La sal amónica de ácido isobutilen-alt-maleico copolimerizado con el anhídrido isobutilen-alt-málico solamente resultó soluble en agua, con lo cual también se rechaza.

El ácido 4-aminobenzoico se disolvió bien en acetona, metanol, tetrahidrofurano (THF), acetato de etilo, etanol, acetonitrilo, isopropanol, ácido fórmico y butilacetato.

De los disolventes utilizados, solo el THF solubilizó al PVC.

En base a estos resultados, el siguiente paso para elegir el disolvente más adecuado, es la volatilidad del mismo. En la Tabla 6.1 se muestran los puntos de ebullición de los disolventes que mostraron compatibilidad por los polímeros base mencionados.

Tabla 6.1 Temperatura de ebullición de los disolventes capaces de solubilizar a los polímeros base ácido 4-aminobenzoico y PVC.

Disolvente	T _e (°C)
Acetona	56,3°C
Metanol	64,7°C
Tetrahidrofurano	66°C
Acetato de etilo	77°C
Etanol	78,4°C
Acetonitrilo	82°C
Isopropanol	82,4°C
Ácido fórmico	100,65°C
Butilacetato	126°C

Considerando los mejores disolventes para los polímeros estudiados y los puntos de ebullición presentados en la Tabla 6.1, se han seleccionado como disolventes orgánicos la acetona, el metanol y el THF.

En cuanto a las proporciones de líquido iónico/polímero base, y teniendo en cuenta que la fase activa es el líquido inmovilizado, lo conveniente sería inmovilizar la mayor cantidad del mismo en la membrana.

6.3.2. Membranas poliméricas de inclusión

Una vez seleccionados los polímeros base y disolventes más adecuados, se preparan las membranas que se muestran en la Tabla 6.2.

Para la fabricación de la primera membrana se utiliza acetona como disolvente. Al ser la acetona muy poco viscosa (0,32 cP) [266], la disolución se sale por los bordes del anillo, con lo que la membrana resultante no tiene el espesor esperado. Por otro lado, se observa

opacidad en la misma, que indica cristalización. Esta impide que la membrana tenga una consistencia compacta.

Tabla 6.2. Membranas preparadas con los polímeros base ácido 4-aminobenzoico y PVC, los líquidos iónicos $[\text{omin}^+][\text{PF}_6^-]$ y $[\text{MTOA}^+][\text{Cl}^-]$ y con los disolventes acetona, THF y metanol.

Membrana	Líquido iónico	Polímero base	Proporción IL/polímero base	Disolvente
1	$[\text{omin}^+][\text{PF}_6^-]$	ácido 4-aminobenzoico	30/70	Acetona
2			30/70	THF
3			50/50	Metanol
4			20/80	THF
5	$[\text{omin}^+][\text{PF}_6^-]$	PVC	30/70	THF
6			50/50	THF
7			70/30	THF
8	$[\text{MTOA}^+][\text{Cl}^-]$	PVC	20/80	THF
9			30/70	THF
10			50/50	THF
11			70/30	THF

La mezcla de ácido 4-aminobenzoico, $[\text{omin}^+][\text{PF}_6^-]$ y THF, a pesar de que la viscosidad de este disolvente es mayor que la de la acetona (0,55 cP [266]), también se sale de los bordes del anillo, aunque menos cantidad que en el caso anterior. La membrana resultante es igualmente opaca y frágil.

El empleo de metanol como disolvente (viscosidad de 0,59 cP [266]) produce una mezcla más viscosa que las anteriores que no se sale por los bordes del anillo Fluka utilizado para moldear la membrana. Sin embargo, tras la evaporación del disolvente se aprecia opacidad, pequeños grumos y poca consistencia.

Las membranas preparadas con PVC como polímero base resultaron transparentes y consistentes, y no se produce pérdida del material al ser la mezcla del polímero base, líquido iónico y disolvente lo suficientemente viscosa como para no escapar por los bordes del anillo Fluka.

6.3.3. Estabilidad en medios hidroclorados de las membranas poliméricas de inclusión basadas en líquidos iónicos, preparadas mediante casting

Las membranas preparadas con PVC como polímero base mostraron consistencia para su empleo en el sistema de pertracción pero previamente a su utilización es necesario comprobar su estabilidad en medio acuoso. Para ello se realiza el ensayo descrito en el apartado 6.2.4.

En la Tabla 6.3 se presentan los resultados obtenidos en el ensayo de estabilidad en agua para las diferentes membranas líquidas obtenidas preparadas con los dos líquidos iónicos estudiados. Específicamente, se muestra el porcentaje de líquido iónico que permanece en la membrana con respecto al inicial tras los cuatro ciclos.

Tabla 6.3. Estabilidad en medio acuoso de las PIM de $[\text{omin}^+][\text{PF}_6^-]$ y $[\text{MTOA}^+][\text{Cl}^-]$, medida como el porcentaje de líquido iónico retenido en las membranas.

Líquido iónico	Proporción IL/ polímero base	% IL retenido	mg de IL retenido
$[\text{omin}^+][\text{PF}_6^-]$	20/80	93,33	60,2
	30/70	91,50	87,2
	50/50	22,20	34,7
	70/30	10,44	22,6
$[\text{MTOA}^+][\text{Cl}^-]$	20/80	91,60	58,9
	30/70	58,12	55,5
	50/50	36,12	56,6
	70/30	36,09	

De la Tabla 6.3 se desprende que el porcentaje de líquido iónico retenido respecto al inicial aumenta conforme lo hace la proporción del polímero base. En la Figura 6.1 se muestra como en el caso de la membrana preparada con el líquido iónico $[\text{omin}^+][\text{PF}_6^-]$, la cantidad de líquido iónico retenido se estabiliza a partir del segundo día para las concentraciones mayores de líquido iónicos (50% y 70%). La mayor cantidad de este líquido iónico al final del ensayo se consiguió para la membrana preparada al 30 % de líquido iónico. Para la membrana preparada con el líquido iónico $[\text{MTOA}^+][\text{Cl}^-]$, la cantidad de líquido iónico retenido tiende a estabilizarse en el cuarto ciclo, siendo ésta de aproximadamente más de 55 mg para las membranas preparadas al 20%, 30% y 50% y de 77 mg para las membranas preparadas al 70%. Teniendo en cuenta que el líquido iónico es la fase activa en el proceso de pertracción, más que el porcentaje con respecto al inicialmente inmovilizado, interesa que la cantidad retenida en la membrana sea la máxima posible. Es importante destacar que para la membrana basada en el líquido iónico $[\text{MTOA}^+][\text{Cl}^-]$, la cantidad de líquido iónico inmovilizado después de la estabilización de la membrana es similar a la cantidad de líquido iónico soportada inicialmente en membranas líquidas soportadas que se presentaron en el capítulo 5.

Figura 6.1. Peso en miligramos de líquido iónico retenido en las PIM de $[\text{omin}^+][\text{PF}_6^-]$ y $[\text{MTOA}^+][\text{Cl}^-]$ para las distintas proporciones IL/polímero base, tras cada uno de los cuatro ciclos de ensayo de estabilidad en agua.

La proporción líquido iónico/PVC para la que se consigue la mayor retención depende del líquido iónico empleado. Así, la estabilidad de las membranas obtenidas no solo vendrá dada por la solubilidad de los líquido iónicos empleados sino también por las interacciones específicas de los líquidos iónicos y el polímero empleado; en este caso PVC.

En base a estos resultados, se seleccionaron las membranas al 30% de $[\text{omin}^+][\text{PF}_6^-]$ y al 70% de $[\text{MTOA}^+][\text{Cl}^-]$ para los ensayos de pertracción que se muestran en los siguientes apartados.

Por otro lado, teniendo en cuenta que la fase alimentación en los ensayos de pertracción es una disolución hidroclorada, es conveniente asegurarse de que la membrana será estable también al contacto con disoluciones de ácido clorhídrico. Para ello, se repitieron los ensayos de estabilidad para estas dos membranas en 60 ml de HCl 1 M. En la Tabla 6.4 se presenta los resultados obtenidos.

Tabla 6.4. Porcentaje de líquido iónico retenido en las PIM de $[\text{omim}^+][\text{PF}_6^-]$ y $[\text{MTOA}^+][\text{Cl}^-]$ en HCl 1M

Membrana	% Líquido iónico retenido
30% $[\text{omim}^+][\text{PF}_6^-]$	85,71
70% $[\text{MTOA}^+][\text{Cl}^-]$	50,41

En la Tabla 6.4 se puede observar que, si bien la estabilidad de la membrana basada en $[\text{omim}^+][\text{PF}_6^-]$ disminuye en medio ácido, perdiendo casi un 6% más líquido iónico que cuando la fase circundante es agua, la retención de $[\text{MTOA}^+][\text{Cl}^-]$ se incrementa en más de un 14 %.

En la Figura 6.2 se muestra el peso en miligramos de líquido iónico en la PIM tras cada ciclo. En el caso del líquido iónico $[\text{omim}^+][\text{PF}_6^-]$ puede observarse una gran estabilidad, pues aunque se pierde más líquido iónico con los ciclos que cuando la membrana está en contacto sólo con agua, este valor sigue siendo despreciable, manteniéndose alrededor del 80% del líquido iónico inicial.

Figura 6.2. Peso en miligramos de líquido iónico retenido en las PIM de $[\text{omim}^+][\text{PF}_6^-]$ y $[\text{MTOA}^+][\text{Cl}^-]$ tras cada uno de los cuatro ciclos de ensayo de estabilidad en HCl 1M.

Con el líquido iónico $[\text{MTOA}^+][\text{Cl}^-]$ sin embargo, al igual que como ocurre en disolución acuosa, sí se observa una acusada pérdida de líquido iónico con cada ciclo. Aun así, la cantidad neta de fase activa en la membrana es superior que en el caso del $[\text{omim}^+][\text{PF}_6^-]$. Además, como ya se comentó, la estabilidad de las PIM basadas en este líquido iónico aumenta en caso de disoluciones hidrocloradas.

Destaca que la inmovilización de líquidos iónicos en membranas mediante técnicas de casting (PIM) permiten fabricar membranas líquidas iónicas estables en disoluciones acuosas hidrocloradas, capaces de soportar hasta 17 mg/cm^2 de líquidos iónicos como el $[\text{omim}^+][\text{PF}_6^-]$. Cabe recordar que la SILM basadas en el líquido iónico $[\text{omim}^+][\text{PF}_6^-]$ fue inestable a disoluciones acuosas hidrocloradas perdiéndose casi el 100% del líquido iónico inmovilizado (ver Tabla 5.4).

6.3.4. Pertracción de Fe(III), Zn(II), Cd(II) y Cu(II) de disoluciones de HCl 1 M empleando membranas poliméricas de inclusión basadas en [omim⁺][PF₆⁻]

A priori, la elevada estabilidad mostrada por la PIM preparada con el líquido iónico [omim⁺][PF₆⁻] al 30% con PVC como polímero base la hace apta para el proceso de pertracción de los iones metálicos estudiados en este trabajo. En la Figura 6.3 se muestran los resultados del experimento de pertracción de Fe(III), Zn(II), Cd(II) y Cu(II) de disoluciones de HCl 1 M empleando dicha membrana y con agua Milli-Q como fase reextractante.

Figura 6.3. Concentración de iones metálicos y perfiles de pH en las fases alimentación y receptora en el transporte de (a) Fe(III), (b) Zn(II), (c) Cd(II) y (d) Cu(II) a través de una PIM [omim⁺][PF₆⁻] /PVC al 30% de IL. La fase de alimentación consiste en una mezcla de los cuatro iones metálicos con una concentración inicial de cada uno de 100 mg/l en HCl 1 M. La fase receptora fue agua Milli-Q.

En la Figura 6.3 se observa en los momentos iniciales una absorción de los metales en la membrana que no se traduce en un incremento cuantitativo de la concentración de los metales en la fase alimentación, sino que después se reestablece la concentración inicial en la fase alimentación.

Con respecto a la estabilidad de la membrana tras el ensayo de pertracción, la membrana retuvo el 47,7% del líquido iónico inicial, bastante menos de lo que era de esperar por los ensayos de estabilidad anteriormente presentados. Posiblemente la alta concentración de metales afecta a la estabilidad de la membrana.

La baja permeabilidad de esta membrana puede deberse a que la cantidad de líquido iónico ocluido fuera insuficiente para la extracción y que la elevada cantidad de PVC perjudicara el paso de los iones de la membrana a la fase receptora.

6.3.5. Pertracción de Fe(III), Zn(II), Cd(II) y Cu(II) de disoluciones de HCl 1M empleando membranas poliméricas de inclusión basadas en [MTOA⁺][Cl⁻]

Como se comentó anteriormente, con el líquido iónico [MTOA⁺][Cl⁻] se consiguió preparar membranas con mayor proporción IL/PVC que con el [omim⁺][PF₆⁻]. Debido a que en este tipo de membranas la cantidad de fase activa es mayor, se esperan resultados más satisfactorios que los mostrados en el apartado anterior. En la Figura 6.4 se muestran los resultados del ensayo de pertracción de una disolución de Fe(III), Zn(II), Cd(II) y Cu(II), con 100 mg/l de cada uno, en HCl 1 M, empleando agua Milli-Q como fase receptora.

Figura 6.4. Concentración de iones metálicos y perfiles de pH en las fases alimentación y receptora en el transporte de (a) Fe(III), (b) Zn(II), (c) Cd(II) y (d) Cu(II) a través de una PIM de [MTOA⁺][Cl⁻]/PVC al 70% de IL. La fase de alimentación consiste en una mezcla de los cuatro iones metálicos con una concentración inicial de cada uno de 100 mg/l en HCl 1 M. La fase receptora fue agua Milli-Q.

La Figura 6.4 muestra que la extracción de Fe(III) tiene lugar gradualmente durante las primeras 1100 horas de ensayo, momento en el cual la variación en la concentración de este ion metálico en la fase alimentación y receptora se estabiliza, consiguiendo recuperar prácticamente todo el Fe(III).

Para el Zn(II), aunque solo se alcance reextraer cerca del 60 % del ion metálico, la recuperación tiene lugar a un tiempo inferior; cerca de las 100 horas. En la fase alimentación queda menos del 10% del Zn(II) inicial. Teniendo en cuenta el diagrama de especiación de zinc (Figura 5.11.b), y en concordancia con lo que ocurría en los ensayos de pertracción empleando una SILM basada en [MTOA⁺][Cl⁻], la diferencia en el balance de materia se debe a una acumulación del ion metálico en la membrana.

En la fase alimentación se elimina prácticamente todo el ion Cd(II) aproximadamente a las 100 horas de operación. Sin embargo, sólo se recupera un 25 % en la fase receptora. La diferencia en el balance de materia entre la fase alimentación y receptora se debe, como ya se vio en el capítulo 5, a que el Cd(II) queda retenido en la membrana, pues para la reextracción de este ion metálico es necesario que la fase receptora sea un medio altamente básico. Es interesante destacar que a partir de las 1000 horas aumenta la concentración de Cd(II) en la fase alimentación, debido a la redisolución del mismo retenido en la membrana.

La extracción de Cu(II) con esta membrana tiene lugar en mayor proporción que la obtenida con las SILM; la concentración en la fase alimentación disminuye continuamente mientras aumenta de igual manera en la fase receptora; aunque este transporte de materia se lleva a cabo a baja velocidad. Tras más de 2000 horas de operación (unos 85 días) solo un 30% del ion presente en la fase alimentación, pasa a la fase receptora. En ningún momento la concentración de Cu(II) en la fase receptora llegó a igualar la concentración en la fase alimentación. Como consecuencia y tal y como se puede observar en la Figura 6.5 el factor de pertracción no superó el valor de la unidad. En este caso, no hay acumulación de Cu(II) en la membrana, pues se aprecia que la disminución de concentración de este ion metálico en la fase alimentación coincide con el incremento de la misma en la fase receptora.

En la Figura 6.5 se muestran los factores de extracción calculados para estos cuatro iones metálicos a partir de las concentraciones medidas en la fase alimentación y receptora a lo largo del tiempo de ensayo.

Figura 6.5. Evolución con el tiempo del Factor de pertracción(PF) de (a) Fe(III) , (b) Zn(II) , (c) Cd(II) y (d) Cu(II) de disoluciones de HCl 1 M utilizando una PIM de $[\text{MTOA}^+][\text{Cl}^-]/\text{PVC}$ al 70% de IL. La fase receptora fue agua Milli-Q.

Observando los factores de extracción de los cuatro metales, se puede ver que el tiempo en el que se produce la máxima separación de cada ion es diferente. Este comportamiento

permitiría la separación de los cuatro iones metálicos retirando en el momento adecuado la fase receptora y sustituyéndola por fase fresca. De esta manera, lo primero que se recuperaría sería el Zn(II), luego el Fe(III) y por último el Cu(II). El Cd(II) queda retenido en la membrana.

Los resultados obtenidos en el ensayo de pertracción con la membrana de inclusión [MTOA⁺][Cl⁻]/PVC son satisfactorios en cuanto a capacidad de separación. No obstante, los tiempos necesarios para esta operación son muy elevados. Al igual que lo que ocurría con la membrana de [omim⁺][PF₆⁻]/PVC, es probable que el polímero base aporte mucha tortuosidad a la membrana, obstaculizando el transporte.

Es importante considerar que después de más de 2000 horas de ensayo, no se llegaron a igualar las concentraciones en la fase alimentación y receptora para ninguno de los iones estudiados. Además, al final del experimento todavía existía un gradiente de HCl de 0,93 M, lo cual indica que no llegó a alcanzarse el equilibrio.

Otro parámetro para evaluar la eficiencia de un líquido iónico para la separación de metales de una disolución es el factor de separación, descrito en el capítulo 5 con la Ecuación 5.1. En la Figura 6.6 se muestra la variación del factor de separación con el tiempo de las distintas parejas posibles de los cuatro iones metálicos estudiados.

Figura 6.6. Evolución con el tiempo del factor de separación de las posibles parejas formadas entre los iones Fe(III), Zn(II), Cd(II) y Cu(II) en el ensayo de pertracción de una disolución de estos metales con PIM de $[MTOA^+][Cl^-]$ /PVC al 70% de IL. La fase receptora fue agua Milli-Q.

Por su elevado valor destaca el factor de pertracción alcanzado por las parejas Zn(II)/Cu(II), y Zn(II)/Fe(III) con máximos de 1996 y 606, respectivamente. Estos altos valores en el factor de separación se deben a que el Zn(II) se acumula en la fase receptora mientras que el Fe(III), y en mayor medida el Cu(II) tienen cinéticas más lentas.

Para las parejas Zn(II)/Cd(II), Fe(III)/Cd(II) y Cd(II)/Cu(II) se obtienen valores del factor de separación relativamente altos 28,8 , 3,7 y 112 respectivamente, principalmente debido a que el Cd(II) se queda absorbido en la membrana.

Para la pareja Fe(III)/Cu(II) se alcanzan valores altos del factor de separación al final del ensayo ya que es entonces cuando se alcanzan concentraciones más elevadas de Fe(III) en la fase receptora, mientras que el cobre queda principalmente en la fase alimentación.

Con respecto a la estabilidad de la membrana utilizada se pesó la misma antes y después del ensayo de 2048 horas (85 días). El porcentaje de líquido iónico que se mantuvo en la membrana tras el ensayo fue del 82% del peso de líquido iónico inicial. Este hecho demuestra la gran estabilidad operacional de la membrana polimérica de inclusión [MTOA⁺][Cl⁻]/PVC al 70% de líquido iónico. Es interesante destacar que en el ensayo de pertracción se retuvo mucho más [MTOA⁺][Cl⁻] que tras cuatro ciclos de lavado en el ensayo de estabilidad porque en el último, para cada ciclo se utilizaba HCl fresco. Este hecho parece indicar que la fase acuosa en el ensayo de pertracción se encontraba saturada en líquido iónico.

Al calcular el flujo de los iones estudiados a través de la PIM, como la pendiente de la concentración en la fase receptora, se obtienen los resultados mostrados en la Tabla 6.5.

Tabla 6.5. Flujo inicial del ion metálico en los ensayos de pertracción a través de una membrana de líquido soportado basada en [MTOA⁺][Cl⁻] de disoluciones hidrocloradas con Fe(III), Zn(II), Cd(II) y/o Cu(II) empleando agua Milli-Q como fase receptora.

	Factor de pertracción máximo	Flujo inicial ($\times 10^3$) ($\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$)
Fe(III)	4,89	1,82
Zn(II)	391	10,9
Cd(II)	21,65	9,39
Cu(II)	0,49	2,92

En la tabla se puede observar que al igual que ocurre con las membranas líquidas soportadas, el Zn(II) es el catión que pasa al otro lado de la membrana con mayor rapidez, coincidiendo con que es también el ion con mayor factor de pertracción. Comparando los resultados con las membranas líquidas soportados en similares condiciones de pertracción, se observan mayores factores de pertracción máximo y menores flujos en las PIM en relación a las soportadas.

6.4. CONCLUSIONES

En base a los resultados obtenidos en el presente capítulo se puede concluir que, a pesar de haber obtenido membranas poliméricas de inclusión muy estables basadas en el líquido iónico [omim⁺][PF₆⁻] para la proporción IL/PVC 30/70, éstas no consiguieron separar la mezcla de los metales en estudio. La inviabilidad de estas membranas poliméricas de inclusión del líquido iónico basado en el catión dialquilimidazolio se debe muy probablemente a que la cantidad de fase extractante no fuera suficiente para extraer los metales presentes en la fase alimentación y la mayor cantidad de PVC dificulte el transporte a través de la membrana.

Por otro lado, con el líquido iónico [MTOA⁺][Cl⁻] y PVC como polímero base, se obtuvieron membranas con relación 70/30, con las que sí se consiguió la separación selectiva de la mezcla de iones metálicos estudiada, obteniéndose mayores factores de pertracción máximos que con las membranas líquidas iónicas soportadas. No obstante, el gran inconveniente de esta membrana es la resistencia al flujo de materia.

La alta estabilidad de las membranas poliméricas de inclusión unidas a su buen comportamiento en la separación de los iones metálicos en estudio hace de esta una tecnología muy prometedora. Sería interesante plantear en futuros estudios diferentes mecanismos para disminuir la resistencia al flujo mostrada por este tipo de membranas, tales como el empleo de ultrasonidos que mejoren la velocidad de permeación a través del soporte polimérico.

CAPÍTULO 7

**PROPUESTA DE APLICACIÓN DE LOS
RESULTADOS OBTENIDOS**

7.1. INTRODUCCIÓN

En el capítulo 4 se estudió la **extracción líquido-líquido** de disoluciones hidrocloradas de Fe(III), Zn(II), Cd(II) y Cu(II) con líquidos iónicos basados en cationes dialquilimidazolio ([omim⁺] y [bmim⁺]) y tetraalquilamonio ([MTOA⁺]) y aniones cloruro ([Cl⁻]), tetrafluoroborato ([BF₄⁻]), bis (trifluorometilsulfonyl)imida ([NTf₂⁻]) y hexafluorofosfato ([PF₆⁻]). Los líquidos iónicos cuya aplicación como agentes extractantes en procesos de extracción líquido-líquido resultó de interés fueron los siguientes:

- [MTOA⁺][Cl⁻]: mostró una elevada capacidad para extraer los cuatro iones metálicos utilizados,
- [omim⁺][BF₄⁻]: es capaz de separar selectivamente Zn(II) y Cd(II) de Fe(III) y Cu(II), pues extrae los dos primeros y
- [omim⁺][PF₆⁻]: extrae mayoritariamente Cd(II), en menor medida Zn(II), seguido por Fe(III) y no extrae prácticamente nada de Cu(II).

En los capítulos 5 y 6 se estudió la **pertracción** de Fe(III), Zn(II), Cd(II) y Cu(II) de disoluciones hidrocloradas empleando membranas líquidas soportadas basadas en los líquidos iónicos [omim⁺][BF₄⁻], [omim⁺][PF₆⁻] y [MTOA⁺][Cl⁻] y de membranas poliméricas de inclusión basadas en los líquidos iónicos [omim⁺][PF₆⁻] y [MTOA⁺][Cl⁻], respectivamente. Las membranas líquidas preparadas con los líquidos iónicos basados en el catión dialquilimidazolio presentaron problemas de estabilidad, en el caso de las SILM o de paso de flujo en el caso de las PIM, y no se consiguieron resultados satisfactorios en relación a la separación de los iones metálicos. En el caso del líquido iónico [MTOA⁺][Cl⁻], sin embargo, el porcentaje de líquido iónico retenido en la membrana después de los ensayos de pertracción fue considerablemente elevado para ambos tipos de membranas, especialmente para las membranas poliméricas de inclusión, y permitía la separación selectiva de los iones metálicos de interés.

Tanto la extracción líquido-líquido tradicional, como los procesos de pertracción con membranas líquidas soportadas y poliméricas de inclusión estudiadas en esta tesis, podrían tener aplicación en una gran variedad de procesos industriales en los que se hace necesario separar los distintos iones metálicos presentes en una disolución, bien sea para reciclar el baño en el que se encuentran dichos iones, o para recuperar uno o varios de los mismos. Por ello, en este capítulo se propone un esquema de proceso para la separación/recuperación selectiva de los iones metálicos de interés y posteriormente se concretan algunas de las posibles aplicaciones industriales del mismo.

7.2. PROPUESTA DE PROCESO PARA LA VALORIZACIÓN DE DISOLUCIONES HIDROCLORADAS QUE CONTIENEN Fe(III), Zn(II), Cd(II) y Cu(II)

En base a los resultados obtenidos en los capítulos precedentes, se propone un esquema de general de proceso para la recuperación selectiva de hierro, zinc, cadmio y cobre de un efluente hipotético que contenga dichos metales en disolución. En la Figura 7.1 se muestra el diagrama de flujo del proceso propuesto.

La mayoría de los efluentes industriales cargados con iones metálicos susceptibles de recuperar son baños procedentes de lixiviación ácida bien de menas primarias, de material para reciclar o de tratamiento de superficies. Este es el motivo por el cual las disoluciones estudiadas en esta tesis estuvieran basadas en ácido clorhídrico. En consecuencia, el efluente

a tratar en el proceso propuesto consiste en una disolución hidrociorada de los cationes antes mencionados.

La primera etapa para cualquier sistema de extracción con disolventes es acondicionar el agua a tratar para evitar problemas posteriores que resten eficacia al proceso. Así, según sea la procedencia del efluente, podrá ser necesaria la eliminación de materia sólida en suspensión, de aceites y grasas e incluso de algún constituyente cuya presencia no esté contemplada en el proceso a seguir.

Posteriormente se realiza una extracción líquido-líquido empleando el líquido iónico $[\text{omim}^+][\text{PF}_6^-]$ para separar el Cd(II) del resto de los iones metálicos, pues se vio que se consigue una extracción significativamente mayor de Cd(II) con este líquido iónico respecto al porcentaje extraído del resto de los iones metálicos estudiados (Figura 7.1). Tras esta etapa se obtienen dos corrientes, un extracto de $[\text{omim}^+][\text{PF}_6^-]$ que contiene el cadmio recuperado, y un refinado consistente en Zn(II) , Fe(III) y Cu(II) disueltos en HCl .

A continuación, el refinado pasa a otro extractor líquido-líquido, esta vez con $[\text{omim}^+][\text{BF}_4^-]$, que permite la recuperación de Zn(II) con una elevada selectividad (Figura 7.1), quedando en la disolución hidrociorada Fe(III) y el Cu(II) .

Se pudo comprobar en los capítulos 5 y 6 que tanto empleando SILM como PIM basadas en el líquido iónico $[\text{MTOA}^+][\text{Cl}^-]$ era posible recuperar prácticamente todo el ion metálico Fe(III) , mientras el Cu(II) quedaba siempre en la fase alimentación (Figura 7.1). Así, con un módulo de membranas de cualquiera de los dos tipos estudiados, basadas en este líquido iónico, se podrían separar selectivamente ambos metales.

Hasta este punto del proceso, queda un efluente de HCl con Cu(II) . En el caso de que lo que interese sea la reutilización del ácido, se podría llevar a cabo una extracción líquido-líquido de Cu(II) empleando $[\text{MTOA}^+][\text{Cl}^-]$. Se comprobó que la extracción selectiva de este ion metálico era posible con alto rendimiento, cuando este extractante se emplea en proporciones suficientemente altas con respecto al volumen de fase alimentación (Figura 7.1), incrementándose dicho rendimiento al aumentar la concentración inicial de ácido en el que se encuentra disuelto el metal. Esto implica que en el caso de realizarse una pertracción con membranas sería necesaria una elevada superficie de contacto, por lo que, a priori, resulta en un incremento de coste de inversión y operación. Sin embargo, sin un adecuado estudio de viabilidad no es conveniente descartar esta opción en beneficio de la extracción líquido-líquido pues las ventajas ofrecidas por la tecnología de membranas con respecto a la extracción líquido-líquido podrían compensar esta limitación.

Una vez separados los iones metálicos de interés se procede a la concentración/recuperación de los mismos. El ion metálico Cd(II) se encuentra disuelto en $[\text{omim}^+][\text{PF}_6^-]$, Zn(II) disuelto en $[\text{omim}^+][\text{BF}_4^-]$, Cu(II) disuelto en $[\text{MTOA}^+][\text{Cl}^-]$ y Fe(III) disuelto en la fase reextractante, que podría ser simplemente agua.

Para la recuperación de hierro contenido en la fase reextractante, la opción más ampliamente extendida es la precipitación química de Fe(OH)_3 mediante la adición de sosa. Sin embargo, existen alternativas más “verdes” que no dan lugar a la producción de lodos, como la ultrafiltración [267].

Con respecto a los iones metálicos absorbidos en los líquidos iónicos, es posible su recuperación mediante una reextracción con una fase adecuada, para posteriormente recuperar el metal por electrodeposición [221]. Una alternativa muy interesante es la electrodeposición utilizando el mismo líquido iónico de la extracción como electrolito.

Existen numerosos estudios que demuestran la eficiencia de los líquidos iónicos como medio líquido conductor de los iones durante la electrodeposición. A título de ejemplo, el zinc ha sido electrodepositado con éxito empleando líquidos iónicos basados en cloruro de colinio y dadores de enlaces de hidrógeno tales como etilenglicol o urea [220, 221] y 1-butil-1-metilpyrrolidina trifluorometilsulfonato, $[\text{Py}1,4^+][\text{TfO}^-]$, y 1-etil-3-metilimidazolio trifluorometilsulfonato, $[\text{emim}^+][\text{TfO}^-]$ [213]. El cobre también se ha podido recuperar por electrodeposición, utilizando como electrolito el líquido iónico $[\text{bmim}^+][\text{BF}_4^-]$ [216]. Dale *et al.* [252] prepararon películas delgadas de CdS, CdSe, ZnS mediante su electrodeposición en una mezcla eutéctica de cloruro de colinio y urea (conocido comercialmente como Reline) a partir de CdCl_2 , azufre, ZnCl_2 y Na_2SeSO_3 .

Figura 7.1. Diagrama de flujos del proceso propuesto

7.3. APLICACIONES

El proceso propuesto en el apartado anterior podría tener aplicación en el tratamiento de diversos efluentes industriales como pueden ser (i) los baños agotados de la industria del galvanizado de piezas metálicas, (ii) los licores ácidos de la hidrometalurgia extractiva de los iones Zn(II) y Cu(II) y (iii) en la recuperación de metales separados en el reciclaje de pilas y baterías.

En los **baños agotados de decapado en las plantas de galvanizado de acero**, los componentes mayoritarios son Zn y Fe. En ese caso, la etapa del proceso planteado que interesaría implementar sería la de extracción líquido-líquido empleando $[\text{omim}^+][\text{BF}_4^-]$, que es el líquido iónico capaz de separar iones metálicos.

Los **licores procedentes de la lixiviación de minerales para la obtención de zinc primario**, contienen proporciones variables de este metal, con pequeñas cantidades de cobre, hierro, cadmio, y otros metales como níquel, cobalto, plomo, aluminio, indio, galio, germanio, arsénico, plata, etc. Por ello, resulta necesario realizar una etapa de purificación previa a la electrodeposición de zinc. Para la eliminación de cobre, hierro, cadmio podría emplearse el proceso propuesto. Resultaría de interés realizar un estudio similar al llevado a cabo en esta tesis sobre el comportamiento de los líquidos iónicos estudiados frente a metales tales como níquel, cobalto, y plomo, pues son contaminantes habituales en numerosos tipos de aguas residuales industriales.

El **reciclaje de las baterías de Ni-Cd** se lleva a cabo mediante procesos hidrometalúrgicos en los que se producen lixivados ácidos en el que están disueltos el níquel y el cadmio en forma de iones, así como también impurezas de cobalto y hierro. Estos efluentes también podrían tratarse mediante el proceso propuesto. Como en el ejemplo anterior, sería necesaria la previa eliminación del níquel y cobalto, por ejemplo, mediante el empleo de Cyanex 923 y 272, como proponen Reddy, et. al [25]. Así, el efluente resultante de esta etapa, que contiene Cd(II) y Fe(III), podría tratarse con extracción líquido-líquido, utilizando $[\text{omim}^+][\text{PF}_6^-]$ para extraer el ion metálico Cd(II), mientras que el Fe(III) se quedaría en disolución, del cual podría separarse, por ejemplo, mediante precipitación química.

CAPÍTULO 8

CONCLUSIONES

Los líquidos iónicos han sido utilizados satisfactoriamente como agentes de extracción para la recuperación de los iones metálicos Fe(III), Zn(II), Cd(II) y Cu(II) de disoluciones hidrocloradas, bien mediante extracción líquido-líquido, en la que se ponen en contacto directo el líquido iónico con la fase acuosa, o mediante pertracción, utilizando el líquido iónico como membrana líquida que separa la fase alimentación de la receptora.

Con relación al empleo de los líquidos iónicos en procesos de extracción líquido-líquido, se puede concluir que:

- Las operaciones de extracción líquido-líquido de los cationes Fe(III), Zn(II), Cd(II) y Cu(II) de disoluciones hidrocloradas son técnicamente viables utilizando los líquidos iónicos basados en el catión dialquilimidazolio a saber: [bmim⁺][PF₆⁻], [omim⁺][PF₆⁻], [bmim⁺][NTf₂⁻], [omim⁺][NTf₂⁻] y [omim⁺][BF₄⁻], y en el catión amonio [MTOA⁺][Cl⁻] como sistemas de extracción únicos. Esto ha permitido simplificar los sistemas convencionales de extracción líquido-líquido constituidos por un agente extractante disueltos en un disolvente orgánico.
- El empleo del líquido iónico [MTOA⁺][Cl⁻] ha permitido alcanzar porcentajes de extracción de Fe(III), Zn(II) y Cd(II) superiores al 90% para todas las concentraciones iniciales ensayadas (de 0,1 y 1 g/l en ácido clorhídrico 1M) de los iones metálicos estudiados, y entre 55% y 90% para el caso del ion Cu(II).
- El líquido iónico [omim⁺][BF₄⁻] ha mostrado ser un agente de extracción muy eficaz para Zn(II) y Cd(II), alcanzándose porcentajes de extracción de estos iones metálicos cercanos al 100%, mientras que los porcentajes de extracción de Fe(III) y Cu(II) han resultado prácticamente nulos.
- Los líquidos iónicos estudiados basados en los aniones [PF₆⁻] y [NTf₂⁻] han hecho posible la separación selectiva de Zn(II)/Cd(II) y de Zn(II)/Fe(III) debido al bajo porcentaje de extracción de Zn(II).
- El incremento en la concentración inicial de los iones metálicos disminuye el porcentaje de extracción de los mismos.
- El aumento de la concentración de HCl de la disolución hidroclorada de los iones metálicos Zn(II), Fe(III), Cd(II) y Cu(II) ha supuesto un incremento en los porcentajes de extracción para todos los líquidos iónicos estudiados cuya magnitud depende del líquido iónico empleado.

Con relación al empleo de los líquidos iónicos como membrana líquida para la pertracción de Fe(III), Zn(II), Cd(II) y Cu(II) de disoluciones hidrocloradas:

- Se han desarrollado membranas líquidas soportadas (SILM) basadas en [omim⁺][BF₄⁻], [omim⁺][PF₆⁻] y [MTOA⁺][Cl⁻] y la membrana soporte Nylon®
 - La membrana basada en el líquido iónico [MTOA⁺][Cl⁻] ha resultado estable a las fases con las que se mantuvo en contacto (HCl, Na₂CO₃ y NH₃). Por el contrario, las membranas basadas en los líquidos iónicos [omim⁺][BF₄⁻] y [omim⁺][PF₆⁻] han resultado inestables a disoluciones hidrocloradas.
 - El empleo de la membrana líquida soportada basada en [MTOA⁺][Cl⁻] y la modificación de la composición de la fase receptora (HCl, Na₂CO₃ y NH₃) ha

permitido la separación selectiva de una mezcla de los cuatro iones metálicos estudiados, disueltos en ácido clorhídrico.

- Se han sintetizado nuevas membranas poliméricas de inclusión (PIM) basadas en los líquidos iónicos [omim⁺][PF₆⁻] y [MTOA⁺][Cl⁻] y el polímero base PVC
 - La membrana basada en el líquido iónico [omim⁺][PF₆⁻] ha mostrado una estabilidad operacional superior a la observada en la membrana líquida soportada de este mismo líquido iónico, aunque no ha permitido la permeación selectiva de los iones metálicos en estudio.
 - La membrana basada en el líquido iónico [MTOA⁺][Cl⁻] ha mostrado una elevada estabilidad operacional, superior a las 12 semanas de operación. Además, ha permitido la permeación selectiva de los iones metálicos estudiados. La principal limitación encontrada en esta membrana ha sido la elevada resistencia al flujo de los iones metálicos.

Se ha propuesto un esquema general de proceso para la recuperación selectiva de Fe (III), Zn (II), Cd(II) y Cu(II) de un efluente hipotético que contenga dichos iones metálicos en disolución hidroclorada basado en la combinación de procesos de extracción líquido-líquido y de pertracción con membranas basados en el empleo de los líquidos iónicos estudiados.

En resumen, en la presente Tesis se ha puesto de manifiesto la posibilidad de emplear líquidos iónicos como agentes extractantes de iones metálicos tanto en procesos de extracción líquido-líquido como en separación con membranas líquidas. Los sistemas desarrollados son mucho más simples ya que se sustituyen los convencionales y complejos sistemas de extracción constituidos por un disolvente orgánico y un agente extractante disuelto en él por un líquido iónico que actúa como agente extractante único sin necesidad de disolvente orgánico. La ventaja añadida de estos nuevos sistemas es la eliminación de los disolventes orgánicos en los procesos de recuperación de metales, que debido a su alta volatilidad emiten grandes cantidades de vapores a la atmósfera perjudicando al medio ambiente y a la salud. Por lo contrario, la baja presión de vapor de los líquidos iónicos evita su evaporación, lo que los hace más respetuosos con el medio ambiente y la salud que los disolventes orgánicos convencionales y además, permite reducir notablemente su consumo y hace posible su reutilización.

CAPÍTULO 9

REFERENCIAS

1. Kimbrough, D.E., et al., *Critical Assessment of Chromium in the Environment*. Crit. Rev. Env. Sci. Tec., 1999. 29: p. 1-46.
2. IARC, *Chromium, Nickel and Welding, Environmental and Experimental Data*, in *IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemical in Humans*, IARC, Editor. 1990, IARC: Lyon.
3. Samaniego, H., M.F. San Román, and I. Ortiz, *Kinetics of Zinc Recovery from Spent Pickling Solutions*. Ind. Eng. Chem. Res., 2007. 46: p. 907-912.
4. Ortiz, I., et al., *Membrane Processes for the Efficient Recovery of Anionic Pollutants*. Desalination, 2006. 193: p. 375-380.
5. Dahi, A., et al., *Supported ionic liquid membranes for water and volatile organic compounds separation: Sorption and permeation properties*. Journal of Membrane Science, 2014. 458(0): p. 164-178.
6. Hernández-Fernández, F.J., et al., *Integrated reaction/separation processes for the kinetic resolution of rac-1-phenylethanol using supported liquid membranes based on ionic liquids*. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2007. 46(9): p. 818-824.
7. Hernández-Fernández, F.J., et al., *Improvement in the separation efficiency of transesterification reaction compounds by the use of supported ionic liquid membranes based on the dicyanamide anion*. Desalination, 2009. 244(1-3): p. 122-129.
8. Ríos, A.P.d.l., et al., *Tailoring supported ionic liquid membranes for the selective separation of transesterification reaction compounds*. Journal of Membrane Science, 2009. 328(1-2): p. 81-85.
9. de los Ríos, A.P., et al., *Prediction of the selectivity in the recovery of transesterification reaction products using supported liquid membranes based on ionic liquids*. Journal of Membrane Science, 2008. 307(2): p. 225-232.
10. www.zinc.org. *International Zinc Association*. 2011.
11. Cui, J. and L. Zhang, *Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review*. Journal of Hazardous Materials, 2008. 158: p. 228-256.
12. Reinicia. *Sistema Integrado de Gestión*. www.reiniciasig.org 2013 [cited 2013 24 de abril]; OSAL dedicada al desarrollo del RD 208/2005, sobre RAEE y al RD 106/2008, sobre pilas y acumuladores]. Available from: www.reiniciasig.org.
13. Berkhout, F. and J. Hertin, *De-materialising and re-materialising: digital technologies and the environment*. Futures, 2004. 36(8): p. 903-920.
14. *2011 The Inherent Recycled Content of Today's Steel*, S.T.E. Metal, Editor. 2012, Steel Recycling Institute: Pittsburgh.
15. Betts, K., *Producing usable materials from e-waste*. Environmental Science and Technology 2008. 42: p. 6782-3.
16. Alam, M.S., et al., *Electrolyte purification in energy-saving monovalent copper electrowinning processes*. Hydrometallurgy, 2007. 87(1-2): p. 36-44.
17. Oishi, T., et al., *Recovery of high purity copper cathode from printed circuit boards using ammoniacal sulfate or chloride solutions*. Hydrometallurgy, 2007. 89(1-2): p. 82-88.
18. Oishi, T., et al., *Effect of phosphate on lead removal during a copper recycling process from wastes using ammoniacal chloride solution*. Hydrometallurgy, 2008. 90(2-4): p. 161-167.
19. Yang, J.-g., Y.-t. Wu, and J. Li, *Recovery of ultrafine copper particles from metal components of waste printed circuit boards*. Hydrometallurgy, 2012. 121-124(0): p. 1-6.
20. Chen, J.-H. and C.-E. Huang, *Selective separation of Cu and Zn in the citric acid leachate of industrial printed wiring board sludge by D2EHPA-modified Amberlite XAD-4 resin*. Ind. Eng. Chem. Res., 2007. 46(22): p. 7231-7238.
21. Park, Y.J. and D.J. Fray, *Recovery of high purity precious metals from printed circuit boards*. Journal of Hazardous Materials, 2009. 164(2-3): p. 1152-1158.
22. IPPC, *Documento de referencia de Mejores Técnicas Disponibles de la Industria de Procesos de Metales no Ferreos*, C. Europea, Editor. 2001.
23. Meseguer, V., L.J. Lozano, and D. de Juan, *Tratamiento metalúrgico de los óxidos Waelz mediante lixiviación alcalina utilizando carbonato amónico*. Rev. Metal Madrid, 1997. 33(2).
24. Committee, P.R., *International Chemical Safety Cards (ICSC)*. 2012.
25. Reddy, B.R. and D.N. Priya, *Chloride leaching and solvent extraction of cadmium, cobalt and nickel from spent nickel-cadmium, batteries using Cyanex 923 and 272*. Journal of Power Sources, 2006. 161(2): p. 1428-1434.

26. Arias, A., et al., *Cadmium(II) recovery from hydrochloric acid solutions using Amberlite XAD-7 impregnated with a tetraalkyl phosphonium ionic liquid*. *Reactive and Functional Polymers*, 2011. 71(11): p. 1059-1070.
27. Dabrowsky, A., et al., *Selective Removal of the Heavy Metals from Waters and Industrial Wastewaters by Ion Exchange Resins*. *Chemosphere*, 2004. 56: p. 91-106.
28. Panayotova, T., M. Dimova-Todorova, and I. Dobrevsky, *Purification and Reuse of Heavy Metals Containing Wastewaters from Electroplating Plants*. *Desalination*, 2007. 206: p. 135-140.
29. Rydberg, J., et al., *Solvent Extraction Principles and Practice*. 2^a Ed. ed, ed. M. Dekker. 2004, Oxford.
30. Silva, J.E., et al., *Solvent Extraction Applied to the Recovery of Heavy Metals from Galvanic Sludge*. *J. Hazard. Mater.*, 2005. B120: p. 113-118.
31. Noguerol Arias, J., *Tecnologías limpias para la reducción de contaminantes y la recuperación de solutos de fuentes hidrominerales mediante resinas de intercambio iónico*. 1996, Barcelona.
32. Bringas Elizalde, E., *Contribución al Diseño de Procesos de Separación con Membranas Líquidas Selectivas. Tratamiento de Aguas Subterráneas Contaminadas con Cr(VI)*, in *Departamento de Ingeniería Química y Química Inorgánica*. 2008, Universidad de Cantabria: Santander.
33. Habashi, F., *A Textbook of Hydrometallurgy*. 2nd ed. *Métallurgie extractive*. 1999, Québec: Pennsylvania State University, Canada.
34. Habashi, F., *Textbook of hydrometallurgy*. 2nd edition ed. *Metallurgie Extractive*. 1999, Quebec. 750 pages fully illustrated.
35. Scott, K., *Handbook of industrial membranes*. 2 ed, ed. E.A. Technology. 1998, Amsterdam.
36. Ibáñez, J.A., L.M. Berná, and R. Valerdi, *Desalación por membranas*, ed. U.d.M. Secretariado de publicaciones. 1989, Murcia.
37. Liley, P.E., R.C. Reid, and E. Buck, *Physical and Chemical Data*. In: R.H. Perry, D. Green, in *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, M.-H.B. Co, Editor. 1984, 98.
38. Lymam, W.J., W.F. Reehl, and D.H. Rosenblatt, *Handbook of chemical property estimation methods: Environmental behaviour of organic compounds*, ed. McGraw-Hill. 1982, New York.
39. Izatt, R.M., et al., *Emulsion and Supported Liquid Membranes*, in *Liquid Membranes: Chemical Applications*, T. Araki and H. Tsukube, Editors. 1990, CRC Press: Boca Raton, Florida.
40. Li, N.N., *Liquid surfactant membranes*, U.S. Patent, Editor. 1968: United States of America. p. 794.
41. Izatt, R.M., J.D. Lamb, and R.L. Bruening, *Comparison of Bulk, Emulsion, Thin Sheet Supported, and Hollow Fiber Supported Liquid Membranes in Macrocyclic Mediated Cation Separations*. *Sep. Sci. Technol.*, 1988. 23: p. 1645-1658.
42. Alguacil, F.J., *Facilitated Transport and Separation of Manganese and Cobalt by Supported Liquid Membranes*. *Hydrometallurgy*, 2002. 65: p. 9-14.
43. Bukhari, N., M.A. Chaudry, and M. Mazhar, *Triethanolamine-Cyclohexanone Supported Liquid Membranes Study for Extraction and Removal of Nickel Ions from Nickel Plating Wastes*. *J. Membrane. Sci.*, 2006. 283(1-2): p. 182-189.
44. Buonomenna, M.G., et al., *Chromium(III) Removal by Supported Liquid Membranes: A Comparison among D2EHPA, DNNSA, and a Novel Extractant as Carriers*. *Wat. Environ. Res.*, 2006. 78(1): p. 69-75.
45. Chaudry, M.A., et al., *Coupled Transport of Chromium(III) Ions across Triethanolamine/Cyclohexanone based Supported Liquid Membranes for Tannery Waste Treatment*. *Sep. Purif. Technol.*, 2007. 55(3): p. 292-299.
46. Chaudry, M.A., et al., *Vanadium(V) Ions Transport through Tri-n-Octyl Amine Cyclohexane Supported Liquid Membranes*. *Sep. Purif. Technol.*, 2007. 54(2): p. 227-233.
47. Darbi, A., A. Elhassadi, and T. Viraraghavan, *Transport of Iron(II) across Supported Liquid Membranes (SLM)*. *Fresen. Environ. Bull.*, 2005. 14(3): p. 231-236.
48. Elhassadi, A., et al., *Transport of Manganese(II) across Supported Liquid Membranes (SLM)*. *Fresen. Environ. Bull.*, 2007. 16(4): p. 415-420.
49. Kocherginsky, N.M. and Q. Yang, *Big Carousel Mechanism of Copper Removal from Ammonical Wastewater through Supported Liquid Membrane*. *Sep. Purif. Technol.*, 2007. 54(1): p. 104-116.
50. Kozlowski, C., *Facilitated Transport of Metal Ions through Composite and Polymer Inclusion Membranes*. *Desalination*, 2006. 198(1-3): p. 132-140.
51. Kozlowski, C., *Kinetics of Chromium (VI) Transport from Mineral Acids Across Cellulose Triacetate (CTA) Plasticized Membranes Immobilized by*

52. Kozłowski, C.A. and W. Walkowiak, *Applicability of Liquid Membranes in Chromium (VI) Transport with Amines as Ion Carriers*. J. Membrane Sci., 2005. 266: p. 143-150.
53. Marchese, J. and M. Campderrós, *Mass Transfer of Cadmium Ions in a Hollow-Fiber Module by Pertraction*. Desalination, 2004. 164: p. 141-149.
54. Singh, S.K., et al., *Carrier-Mediated Transport of Uranium from Phosphoric Acid Medium across TOPO/n-Dodecane-Supported Liquid Membrane*. Hydrometallurgy, 2007. 87(3-4): p. 190-196.
55. Van de Voorder, I., L. Pinoy, and R.F. Ketelaere, *Recovery of Nickel by Supported Liquid Membrane (SLM) Extraction*. J. Membrane Sci., 2004. 234: p. 11-21.
56. Güell, R., et al., *Efficient hollow fiber supported liquid membrane system for the removal and preconcentration of Cr(VI) at trace levels*. Separation and Purification Technology, 2008. 62(2): p. 389-393.
57. Kandwal, P., S.A. Ansari, and P.K. Mohapatra, *Transport of cesium using hollow fiber supported liquid membrane containing calix[4]arene-bis(2,3-naphtho)crown-6 as the carrier extractant: Part II. Recovery from simulated high level waste and mass transfer modeling*. Journal of Membrane Science, 2011. 384(1-2): p. 37-43.
58. Kandwal, P., S.A. Ansari, and P.K. Mohapatra, *A highly efficient supported liquid membrane system for near quantitative recovery of radio-strontium from acidic feeds. Part II: Scale up and mass transfer modeling in hollow fiber configuration*. Journal of Membrane Science, 2012. 405-406(0): p. 85-91.
59. Yang, Q. and N.M. Kocherginsky, *Copper recovery and spent ammoniacal etchant regeneration based on hollow fiber supported liquid membrane technology: From bench-scale to pilot-scale tests*. Journal of Membrane Science, 2006. 286(1-2): p. 301-309.
60. Alguacil, F.J., *The Phosphine Oxides Cyanex 921 and Cyanex 923 as Carriers for Facilitated Transport of Gold (I) Cyanide Aqueous Solutions*. Hydrometallurgy, 2002. 66: p. 117-123.
61. Alguacil, F.J. and M. Alonso, *Separation of Zinc (II) from Cobalt (II) using Supported Liquid Membrane with DP-8R (di(2-Ethylhexyl)Phosphoric Acid) as a Carrier*. Sep. Purif. Technol., 2005. 41: p. 179-184.
62. Kumar, A., et al., *Use of Modified Membrane Carrier System for Recovery of Gold Cyanide from Alkaline Cyanide Media using Hollow Fiber Supported Liquid Membranes: Feasibility Studies and Mass Transfer Modelling*. J. Membrane Sci., 2000. 174: p. 17-30.
63. Miguel, E.R.D., et al., *Gold (III) Transport through Polymer Inclusion Membranes: Efficiency Factors and Pertraction Mechanism using Kelex 100 as Carrier*. Ind. Eng. Chem. Res., 2007. 46(9): p. 2861-2869.
64. Rovira, M. and A.M. Sastre, *Modelling of Mass Transfer in Facilitated Supported Liquid-Membrane Transport of Palladium(II) using di-(2-Ethylhexyl) Thiophosphoric Acid*. J. Membrane Sci., 1998. 149 (2): p. 241-250.
65. Sastre, A., et al., *Modelling of Mass Transfer in Facilitated Supported Liquid-Membrane Transport of Gold(III) using Phospholene Derivatives as Carriers*. J. Membrane Sci., 1998. 138(1): p. 57-65.
66. Gaikwad, A.G., *Synergetic Transport of Europium through a Contained Supported Liquid Membrane using Trioctylamine and Tributyl Phosphate as Carriers*. Talanta, 2004. 63(4): p. 917-926.
67. Paez-Hernández, M.E., et al., *Facilitated Transport of Hg(II) through Novel Activated Composite Membranes*. Anal. Bioanal. Chem., 2004. 380(4): p. 690-697.
68. Juang, R.S. and H.L. Huang, *Modeling of Nondispersive Extraction of Binary Zn(II) and Cu(II) with D2EHPA in Hollow Fiber Devices*. J. Membrane Sci., 2002. 208: p. 31-38.
69. Klaassen, R., P.H.M. Feron, and A.E. Jansen, *Membrane Contactors in Industrial Applications*. Trans IChemE, Part A, Chem. Eng. Res. Des., 2005. 83(A3): p. 234-246.
70. Soldenhoff, K., M. Shamieh, and A. Manis, *Liquid-Liquid Extraction of Cobalt with Hollow Fiber Contactor*. J. Membrane Sci., 2005. 252: p. 183-194.
71. Yang, M. and E. Cussler, *Reaction Dependent Extraction of Copper and Nickel using Hollow Fibers*. J. Membrane Sci., 2000. 166(2): p. 229-238.
72. Yun, C.H., et al., *Hollow Fiber Solvent Extraction Removal of Toxic Heavy Metals from Aqueous Waste Streams*. Ind. Eng. Chem. Res., 1993. 32: p. 1186-1195.
73. Comesaña, A., et al., *Non-dispersive solvent extraction with strip dispersion (NDSXSD) pertraction of Cd(II) in HCl medium using ionic liquid CYPHOS IL101*. Chemical Engineering Journal, 2011. 175(0): p. 228-232.

74. Sonawane, J.V., A.K. Pabby, and A.M. Sastre, *Au(III) Extraction by LIX-79/n-Heptane using the Pseudo-Emulsion-Based-Hollow-Fiber Strip Dispersion (PEHFS) technique*. J. Membrane. Sci., 2007. 300(1-2): p. 147-155.
75. Ho, W.S., *Supported Liquid Membrane Process for Chromium Removal and Recovery*, U.S. Patent, Editor. 2001: United States of America.
76. Ho, W.W.S. and T.K. Poddar, *New Membrane Technology for Removal and Recovery of Chromium from Waste Waters*. Environ. Prog., 2001. 20(1): p. 44-52.
77. Eliceche, A.M., et al., *Minimum membrane area of an emulsion pertraction process for Cr(VI) removal and recovery*. Computers & Chemical Engineering, 2005. 29(6): p. 1483-1490.
78. García, M.G., A.O. Acosta, and J. Marchese, *Emulsion liquid membrane pertraction of Cr(III) from aqueous solutions using PC-88A as carrier*. Desalination, 2013. 318(0): p. 88-96.
79. Ho, W.S., et al., *Supported Liquid Membranes for Removal and Recovery of Metals from Waste Waters and Process Streams*. Environ. Prog., 2001. 20(2): p. 117-121.
80. Carrera, J.A., et al., *Influence of operation variables on the recovery of zinc from spent pickling effluents using the emulsion pertraction technology*. Desalination, 2009. 245(1-3): p. 675-679.
81. Ho, W.S.W. and B. Wang, *Strontium Removal by New Alkyl Phenylphosphonic Acids in Supported Liquid Membranes with Strip Dispersion*. Ind. Eng. Chem. Res., 2002. 41(3): p. 381-388.
82. Klaassen, R. and A.E. Jansen, *The Membrane Contactor: Environmental Applications and Possibilities*. Environ. Prog., 2001. 20(1): p. 37-43.
83. Klaassen, R., P.H.M. Feron, and A.E. Jansen, *Membrane Gas Absorption Environmental Applications*. Proceedings of ICOM, 1996. 96: p. 916-917.
84. Gu, S.X., et al., *Comparison of Transport and Separation of Cd(II) between Strip Dispersion Hybrid Liquid Membrane (SDHLM) and Supported Liquid Membrane (SLM) using Tri-n-Octylamine as Carrier*. Sep. Purif. Technol., 2006. 51(3): p. 277-284.
85. He, D.S., S.X. Gu, and M. Ma, *Simultaneous Removal and Recovery of Cadmium(II) and CN⁻ from Simulated Electroplating Rinse Wastewater by a Strip Dispersion Hybrid Liquid Membrane (SDHLM) containing Double Carrier*. J. Membrane Sci., 2007. 305(1-2): p. 36-47.
86. He, D.S., et al., *Study of Transport and Separation by a Combined Supported Liquid Membrane/Strip Dispersion Process Containing D2EHPA in Kerosene as the Carrier*. Desalination, 2006. 194(1-3): p. 40-51.
87. Luo, X.J., et al., *Study and Separation of Copper (II) by N-530-OT-Kerosene-HCl Strip Dispersion Hybrid Liquid Membrane System*. Chinese J. Inorg. Chem., 2005. 21(4): p. 588-592.
88. Sonawane, J.V., A.K. Pabby, and A.M. Sastre, *Pseudo-Emulsion based Hollow Fiber Strip Dispersion: A Novel Methodology for Gold Recovery*. AIChE J., 2008. 54(2): p. 453-463.
89. Agarwal, S., et al., *Application of pseudo-emulsion based hollow fibre strip dispersion (PEHFS) for the recovery of copper from sulphate solutions*. Separation and Purification Technology, 2013. 102(0): p. 103-110.
90. Urtiaga, A.M., et al., *Membrane Contactors for the Recovery of Metallic Compounds. Modelling of Copper Recovery from WPO Processes*. J. Membrane Sci., 2005. 257(1-2): p. 161-170.
91. Carrera, J.A., et al., *Selective membrane alternative to the recovery of zinc from hot-dip galvanizing effluents*. Journal of Membrane Science, 2009. 326(2): p. 672-680.
92. Bringas, E., M.F. San Román, and I. Ortiz, *Separation and Recovery of Anionic Pollutants by the Emulsion Pertraction Technology. Remediation of Polluted Groundwaters with Cr(VI)*. Ind. Eng. Chem. Res., 2006. 45: p. 4295-4303.
93. Carmichael, A.J. and K.R. Seddon, *Polarity study of some 1-alkyl-3-methylimidazolium ambient-temperature ionic liquids with the solvatochromic dye*. J. Phys. Org. Chem., 2000. 13: p. 591-595.
94. Hagiwara, R. and Y. Ito, *Room temperature ionic liquids of alkylimidazolium cations and fluoroanions*. Journal of Fluorine Chemistry, 2000. 105(2): p. 221-227.
95. Bonhote, P., et al., *Hydrophobic, highly conductive ambient-temperature molten salts*. Inorg. Chem., 1996. 35: p. 1168-1178.
96. Holbrey, J.D. and K.R. Seddon, *Ionic Liquids*. Clean Prod. Processes, 1999. 1: p. 223-236.
97. Huddleston, J.G., et al., *Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation*. Green Chem., 2001. 4: p. 156-164.

98. Ngo, H.L., et al., *Thermal properties of imidazolium ionic liquids*. *Thermochim. Acta*, 2000. 357-358: p. 97-102.
99. Takahashi, S., et al., *Technological and scientific issues of room-temperature molten salts*. *Plasmas & Ions*, 1999. 2(3-4): p. 91-105.
100. Chenfeng, Y., et al., *Room-temperature ionic liquids: A novel versatile lubricant*. *Chem. Commun.*, 2001: p. 2244-2245.
101. Gordon, C.M., *New developments in catalysis using ionic liquids*. *Applied Catalysis A: General*, 2001. 222(1-2): p. 101-117.
102. Zawodzinski, T.A. and R.A. Osteryoung, *Oxide and hydroxide species formed on addition of water in ambient-temperature chloroaluminate melts: An 17O NMR study*. *Inorg. Chem.*, 1990. 29: p. 2842-2847.
103. Ma, M. and K.E. Johnson. *Proceedings of the Ninth International Symposium on Molten Salts*. 1994. Pennington, NJ: The Electrochemical Society.
104. Sun, A.J., F. M., and M. D.R., *Room-temperature molten salts based on the quaternary ammonium ion*. *J. Phys. Chem. B.*, 1998. 102: p. 8858-8864.
105. Baker, S.N., et al., *The cybotactic region surrounding fluorescent probes dissolved in 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate: Effects of temperature and added carbon dioxide*. *J. Phys. Chem. B.*, 2001. 105: p. 9663 - 9668.
106. Seddon, K.R., A. Stark, and M.-J. Torres, *Ionic liquid for clean technology*. *Pure Appl. Chem.*, 2000. 72: p. 2275 -2287.
107. Swartling, D., et al., *Preliminary investigation into modification of ionic liquids to improve extraction parameters*. *Bull. Biochem. Biotechnol.*, 2000. 13: p. 1-7.
108. Koel, M., *Physical and chemical properties of ionic liquids based on the dialkylimidazolium cation*. *Proc. Estonian Acad. Sci. Chem.*, 2000. 49(145-155).
109. Aki, S.N.V.K., J.F. Brennecke, and A. Samanta, *How polar are room-temperature ionic liquids*. *Chem. Commun.*, 2001: p. 413-414.
110. Behar, D., C. Gonzalez, and P. Neta, *Reaction kinetics in ionic liquids: pulse radiolysis studies of 1-butyl-3-methylimidazolium salts*. *J. Phys. Chem. A.*, 2001. 105: p. 7607-7614.
111. Muldoon, M.J., C.M. Gordon, and I.R. Dunkin, *Investigations of solvent-solute interactions in room temperature ionic liquids using solvatochromic dyes*. *J. Chem. Soc.*, 2001. 2: p. 433-435.
112. Muldoon, M.J., C.M. Gordon, and I.R. Dunkin, *Investigations of solvent-solute interactions in room temperature ionic liquids using solvatochromic dyes*. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* 2001. 4: p. 433-435.
113. Irimescu, R. and K. Kato, *Investigation of ionic liquids as reaction media for enzymatic enantioselective acylation of amines*. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 2004. 30(5-6): p. 189-194.
114. www.chemicalbook.com.
115. Gardas, R.L., et al., *High-Pressure Densities and Derived Thermodynamic Properties of Imidazolium-Based Ionic Liquids*. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2006. 52(1): p. 80-88.
116. Arce, A., E. Rodil, and A. Soto, *Physical and Excess Properties for Binary Mixtures of 1-Methyl-3-Octylimidazolium Tetrafluoroborate, [Omim][BF4], Ionic Liquid with Different Alcohols*. *Journal of Solution Chemistry*, 2006. 35(1): p. 63-78.
117. de los Ríos, A.P., *Los líquidos iónicos como nuevos medios de reacción y separación en reacciones de transesterificación enzimáticas*, in *Ingeniería Química*. 2007, Universidad de Murcia: Murcia.
118. Anthony, J.L., E.J. Magnin, and J.F. Brennecke, *Solution thermodynamics of imidazolium-based ionic liquids and water*. *J. Phys. Chem. B.*, 2001. 105: p. 10942-10949.
119. Cammarata, L., et al., *Molecular states of water in room temperature ionic liquids*. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2001. 3: p. 5192-5200.
120. Dzyuba, S.V. and A. Bartsch, *New room-temperature ionic liquids with C2-symmetrical imidazolium cations*. *Chem. Commun.*, 2001. 16: p. 1466-1467.
121. Laane, C., et al., *Rules for optimization of biocatalysis in organic solvents*. *Biotechnol. Bioeng.*, 1986. 30: p. 81-87.
122. Ropel, L., et al., *Octanol-water partition coefficients of imidazolium-based ionic liquids*. *Green Chem*, 2005. 7: p. 83-90.
123. Kaar, J.L., et al., *the impact of ionic liquid physical properties on enzyme activity and stability*. *J. Am. Chem. Soc.*, 2003. 125: p. 4125-4131.
124. Visser, A.E., J.D. Holbrey, and R.D. Rogers, *Liquid/liquid extraction of metal ions in room temperature ionic liquids*. *Chem. Commun.*, 2001: p. 2484-2485.
125. Docherty, K.M. and C.F.J. Kulpa, *Toxicity and antimicrobial activity of imidazolium and pyridinium ionic*

- liquids*. Green Chem., 2005. 7: p. 185-189.
126. Gathergood, N., M.T. Garcia, and P.J. Scammells, *Biodegradable ionic liquids. Part I. Concept, preliminary targets and evaluation*. Green Chem., 2004. 6: p. 166-175.
127. Garcia, M.T., N. Gathergood, and P.J. Scammells, *Biodegradable ionic liquids. Part II. Effect of the anion and toxicity*. Green Chem., 2005. 7: p. 9-14.
128. Gathergood, N., P.J. Scammells, and M.T. Garcia, *Biodegradable ionic liquids. Part III. The first readily biodegradable ionic liquids*. Green Chem., 2006. 8: p. 156-160.
129. Handy, S.T., M. Okello, and G. Dickenson, *Solvents from bio-renewable sources: ionic liquids based on fructose*. Org. Lett., 2003. 5: p. 2513-2515.
130. Earle, M., et al., in *Ionic Liquids in Synthesis* P.W.a.T. Welton, Editor. 2003, Wiley-VCH Verlag: Weinheim. p. 174-288.
131. Houlton, S., *Ionic liquids: the route to cleaner and more efficient fine chemical synthesis*. Chem. Week, 2004. 166: p. 10-11.
132. Jain, N., et al., *Chemical and Biochemical Transformations in Ionic Liquids*. Tetrahedron, 2005. 61: p. 1015-1060.
133. Welton, T., *Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis*. Chem. Rev. , 1999. 99: p. 2071-2083.
134. Zhao, H. and S.V. Malhotra, *Applications of ionic liquids in organic synthesis*. Aldrichimica Acta, 2002. 35 p. 75-83.
135. Seddon, K.R., *Ionic liquids for clean technology*. Technol. Biotechnol. J. Chem., 1997. 68: p. 351-356.
136. Li, Z., et al., *Ionic liquids for synthesis of inorganic nanomaterials*. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 2008. 12(1): p. 1-8.
137. Pang, J., et al., *Microwave-assistant synthesis of inorganic particles from ionic liquid precursors*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2010. 360(1-3): p. 6-12.
138. Setua, P., et al., *Synthesis of silver nanoparticle in imidazolium and pyrrolidinium based ionic liquid reverse micelles: A step forward in nanostructure inorganic material in room temperature ionic liquid field*. Journal of Molecular Liquids, 2011. 162(1): p. 33-37.
139. Husum, T.L., et al., *Enzyme catalysed synthesis in ambient temperature liquids*. Biocatal. Biotransform, 2001. 19: p. 331-338.
140. Kragl, U., M. Eckstein, and N. Kaftzik, *Enzyme catalysis in ionic liquids*. Curr. Opin. Biotechnol, 2002. 13: p. 565-571.
141. Park, S. and R.J. Kazlauskas, *Biocatalysis in ionic liquids - advantages beyond green technology*. Current Opinion in Biotechnology, 2003. 14(4): p. 432-437.
142. Sheldon, R.A., et al., *Biocatalysis in ionic liquids*. Green Chem., 2002. 4: p. 147-151.
143. van Rantwijk, F., R. Madeira Lau, and R.A. Sheldon, *Biocatalytic transformations in ionic liquids*. Trends Biotechnol., 2003. 21: p. 131-138.
144. Bayón, C., et al., *Highly efficient enzymatic synthesis of GalB-(1→3)-GalNAc and GalB-(1→3)-GlcNAc in ionic liquids*. Tetrahedron, 2013. 69(24): p. 4973-4978.
145. Bustos-Jaimes, I., et al., *Immobilization and enantioselectivity of Bacillus pumilus lipase in ionic liquids*. Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic, 2013. 89(0): p. 137-141.
146. Fischer, F., et al., *Enzymatic synthesis of 6- and 6'-O-linoleyl- α -D-maltose: From solvent-free to binary ionic liquid reaction media*. Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic, 2013. 90(0): p. 98-106.
147. Pang, N., et al., *A novel chemoenzymatic synthesis of propyl caffeate using lipase-catalyzed transesterification in ionic liquid*. Bioresource Technology, 2013. In Press, Accepted Manuscript(0).
148. Wang, T., et al., *Direct electrochemistry and electrocatalysis of heme proteins immobilised in carbon-coated nickel magnetic nanoparticle-chitosan-dimethylformamide composite films in room-temperature ionic liquids*. Bioelectrochemistry, 2013. In Press, Corrected Proof(0).
149. Carmichael, A.J. and D.M. Haddleton, *Ionic Liquids in Synthesis*, P.W.a.T. Welton, Editor. 2003, Wiley-VCH Verlag: Weinheim. p. 319-335.
150. Kubisa, P., *Application of ionic liquids as solvents for polymerization processes*. Prog. Polym. Sci., 2004. 29 p. 3-12.
151. Kubisa, P., *Application of ionic liquids as solvents for polymerization processes*. Progress in Polymer Science, 2004. 29(1): p. 3-12.
152. Kubisa, P., *Ionic liquids as solvents for polymerization processes—Progress and challenges*. Progress in Polymer Science, 2009. 34(12): p. 1333-1347.
153. Schmidt-Naake, G., A. Schmalfuß, and I. Woecht, *Free radical polymerization in ionic liquids—Influence of the IL-concentration and temperature*.

- Chemical Engineering Research and Design, 2008. **86**(7): p. 765-774.
154. Brennecke, J.F. and E.J. Maginn, *Purification of gas with liquid ionic compounds*, U.S. patent, Editor. 2003.
 155. Taib, M.M. and T. Murugesan, *Solubilities of CO₂ in aqueous solutions of ionic liquids (ILs) and monoethanolamine (MEA) at pressures from 100 to 1600 kPa*. Chemical Engineering Journal, 2012. **181-182**(0): p. 56-62.
 156. Visser, A.E., et al., *Task-specific ionic liquids for the extraction of metal ions from aqueous solutions*. Chem. Commun., 2001: p. 135-136.
 157. Wei, G.-T., Z. Yang, and C.-J. Chen, *Room temperature ionic liquid as a novel medium for liquid/liquid extraction of metal ions*. Analytica Chimica Acta, 2003. **488**(2): p. 183-192.
 158. Kalidhasan, S., et al., *Enhanced adsorption of hexavalent chromium arising out of an admirable interaction between a synthetic polymer and an ionic liquid*. Chemical Engineering Journal, 2013. **222**(0): p. 454-463.
 159. Heitzman, H., et al., *Fluorous ionic liquids as solvents for the liquid-liquid extraction of metal ions by macrocyclic polyethers*. Talanta, 2006. **69**(2): p. 527-531.
 160. El-Dessouky, S.I., et al., *Solvent extraction separation of Zn(II), Fe(II), Fe(III) and Cd(II) using tributylphosphate and CYANEX 921 in kerosene from chloride medium*. Chem. Engin. Proces., 2008. **47**: p. 177-183.
 161. Branco, L.C., J.G. Crespo, and C.A.M. Afonso, *High selective transport of organic compounds by using supported liquid membranes based on ionic liquids*. Angew. Chem. Int. Ed., 2002. **41**: p. 2771-2773.
 162. Branco, L.C., J.G. Crespo, and C.A.M. Afonso, *Studies on the selective transport of organic compounds by using ionic liquids as a novel supported liquid membranes*. Chem. Eur. J., 2002. **8**: p. 3865-3871.
 163. Matsumoto, M., M. Mikami, and K. Kondo, *Separation of Organic Nitrogen Compounds by Supported Liquid Membranes based on Ionic Liquids*. J. Jpn. Petrol. Ins., 2006. **49**(5): p. 256-261.
 164. Yang, D., et al., *Hollow Fiber Contained Liquid Membrane Pervaporation System for the Removal of Toxic Volatile Organics from Wastewater*. J. Membrane Sci., 1995. **103**: p. 195-210.
 165. de los Rios, A.P., et al., *Stabilization of native penicillin G acylase by ionic liquids*. J. Chem. Technol. Biotechnol., 2007. **82**: p. 190-195.
 166. Hernández-Fernández, F.J., et al., *Integrated reaction/separation processes for the kinetic resolution of rac-1-phenylethanol using supported liquid membranes based on ionic liquids*. Chemical Engineering and Processing, 2007. **46**(9): p. 818-824.
 167. Hernández-Fernández, F.J., et al., *Kinetic resolution of 1-phenylethanol integrated with separation of substrates and products by a supported ionic liquid membrane*. J. Chem. Technol. Biotechnol., 2007. **82**: p. 190-195.
 168. Hernández-Fernández, F.J., et al., *On the development of an integrated membrane process with ionic liquids for the kinetic resolution of rac-2-pentanol*. Journal of Membrane Science, 2008. **314**(1-2): p. 238-246.
 169. Miyako, E., et al., *Use of ionic liquids in a lipase-facilitated supported liquid membrane*. Biotechnol. Letters, 2003. **25**: p. 805-808.
 170. Neves, L.A., et al., *Separation of biohydrogen by supported ionic liquid membranes*. Desalination, 2009. **240**(1-3): p. 311-315.
 171. Cserjési, P., et al., *Study on gas separation by supported liquid membranes applying novel ionic liquids*. Desalination, 2009. **245**(1-3): p. 743-747.
 172. Gan, Q., et al., *An experimental study of gas transport and separation properties of ionic liquids supported on nanofiltration membranes*. Journal of Membrane Science, 2006. **280**(1-2): p. 948-956.
 173. Hanioka, S., et al., *CO₂ separation facilitated by task-specific ionic liquids using a supported liquid membrane*. Journal of Membrane Science, 2008. **314**(1-2): p. 1-4.
 174. Park, Y.-I., et al., *Preparation of supported ionic liquid membranes (SILMs) for the removal of acidic gases from crude natural gas*. Desalination, 2009. **236**(1-3): p. 342-348.
 175. Scovazzo, P., et al., *Long-term, continuous mixed-gas dry fed CO₂/CH₄ and CO₂/N₂ separation performance and selectivities for room temperature ionic liquid membranes*. Journal of Membrane Science, 2009. **327**(1-2): p. 41-48.
 176. Scovazzo, P., et al., *Gas separations using non-hexafluorophosphate anion supported ionic liquid membranes*. J. Membr. Sci., 2004. **238**: p. 57-63.
 177. Brennecke, J.F. and E.J. Maginn, *Ionic liquids: Innovative fluids for chemical processing*. AIChE J., 2001. **47**: p. 2384-2389.

178. Valkenburg, M.E.V., et al., *Thermochemistry of ionic liquid heat-transfer fluids*. *Thermochimica Acta*, 2005. 425(1-2): p. 181-188.
179. Jork, C., et al., *Tailor-made ionic liquids*. *J. Chem. Thermodyn.*, 2005. 37: p. 537-558.
180. Jork, C., et al., *Influence of Ionic Liquids on the Phase Behavior of Aqueous Azeotropic Systms*. *J. Chem. Eng. Data*, 2004. 49: p. 852-857.
181. Seiler, M., et al., *Separation of Azeotropic Mixtures Using Hyperbranched Polymers or Ionic Liquids*. *AIChE J.*, 2004. 50: p. 2439-2454.
182. Pereiro, A.B., et al., *Ionic liquids in separations of azeotropic systems - A review*. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2012. 46(0): p. 2-28.
183. Arlt, W., et al., I. patent, Editor. 2002.
184. Hwang, I.-C., R.-H. Kwon, and S.-J. Park, *Azeotrope breaking for the system ethyl tert-butyl ether (ETBE)+ethanol at 313.15K and excess properties at 298.15K for mixtures of ETBE and ethanol with phosphonium-based ionic liquids*. *Fluid Phase Equilibria*, 2013. 344(0): p. 32-37.
185. Pereiro, A.B. and A. Rodríguez, *Measurement and correlation of (liquid+liquid) equilibrium of the azeotrope (cyclohexane+2-butanone) with different ionic liquids at T=298.15 K*. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2008. 40(8): p. 1282-1289.
186. Pereiro, A.B. and A. Rodríguez, *Ternary (liquid+liquid) equilibria of the azeotrope (ethyl acetate+2-propanol) with different ionic liquids at T=298.15 K*. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2007. 39(12): p. 1608-1613.
187. Pereiro, A.B. and A. Rodríguez, *Azeotrope-breaking using [BMIM][MeSO₄] ionic liquid in an extraction column*. *Separation and Purification Technology*, 2008. 62(3): p. 733-738.
188. Gilbert, B., et al., *Disproportionation of polynuclear chloroethylaluminate anions in acidic 1-butyl-3-methylimidazolium chloride-AlEtCl₂ molten salts in the presence of a hydrocarbon phase*. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1995: p. 3867-3871.
189. Lall, S.I., et al., *Polycations. Part X. LIPs, A new category of room temperature ionic liquid based on polyammonium salts*. *Chem. Commun.*, 2000: p. 2413-2414.
190. MacFarlane, D.R., et al., *Pyrrolidinium imides: A new family of molten salts and conductive plastic crystal phases*. *J. Phys. Chem. B.*, 1999. 103: p. 4164-4170.
191. Wasserscheid, P. and W. Keim, *Ionic liquids - "New solutions" for transition metal catalysis*. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2000. 39: p. 3772-3789.
192. Williams, S.D., et al., *A new room temperature molten salt solvent system: organic cation tetrachloroborates*. *J. Am. Chem. Soc.*, 1987. 109: p. 2218-2219.
193. Liu, W., et al., *Tribological Performance of Room-Temperature Ionic Liquids as Lubricant*. *Tribology Letters*, 2002. 13(2): p. 81-85.
194. Wang, H., et al., *Friction and wear behaviors of ionic liquid of alkylimidazolium hexafluorophosphates as lubricants for steel/steel contact*. *Wear*, 2004. 256(1-2): p. 44-48.
195. Yao, M., et al., *Imidazolium hexafluorophosphate ionic liquids as high temperature lubricants for steel-steel contacts*. *Wear*, 2010. 268(1-2): p. 67-71.
196. Jiménez, A.E., et al., *Room temperature ionic liquids as lubricant additives in steel-aluminium contacts: Influence of sliding velocity, normal load and temperature*. *Wear*, 2006. 261(3-4): p. 347-359.
197. Jiménez, A.E., et al., *1-N-alkyl -3-methylimidazolium ionic liquids as neat lubricants and lubricant additives in steel-aluminium contacts*. *Wear*, 2006. 260(7-8): p. 766-782.
198. Jiménez, A.-E. and M.-D. Bermúdez, *Imidazolium ionic liquids as additives of the synthetic ester propylene glycol dioleate in aluminium-steel lubrication*. *Wear*, 2008. 265(5-6): p. 787-798.
199. Liu, X., et al., *Tribological performance of phosphonium based ionic liquids for an aluminum-on-steel system and opinions on lubrication mechanism*. *Wear*, 2006. 261(10): p. 1174-1179.
200. Ellis, B., in *Chem. Abstr.*, B.C. Limited, Editor. 1996: UK.
201. Fuller, J., et al., *Structure of 1-ethyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate-model for room-temperature molten-salts*. *Chem. Commun.*, 1994: p. 299-300.
202. Blanco, D., et al., *Use of ethyl-dimethyl-2-methoxyethylammonium tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate as base oil additive in the lubrication of TiN PVD coating*. *Tribology International*, 2011. 44(5): p. 645-650.
203. Buzzeo, M.C., R.G. Evans, and R.G. Compton, *Electrode Kinetics and Mechanism of Iodine Reduction in the Room-Temperature Ionic Liquid [C₄mim][NTf₂]*. *Chem. Phys. Chem.*, 2004. 5: p. 1106-1120.

204. Ito, Y. and T. Nohira, *Electrochemical formation of Pd-La alloy films in a LiF-NaF-KF-LaF₃melt*. *Electrochim. Acta*, 2000. **45**: p. 2611-2622.
205. Trulove, P.C. and R.A. Mantz, in *Ionic Liquids in Synthesis*, P.W.a.T. Welton, Editor. 2003, Wiley-VCH Verlag: Weinheim. p. 103-126.
206. *Electrochemical Aspects of Ionic Liquids*, ed. H. Ohno. 2005, Hoboken, N.J.: John Wiley & Sons.
207. Al-Salman, R., M. Al Zoubi, and F. Endres, *Evidence for an influence of anodic decomposition products of ionic liquids on the electrodeposition of Si_xGe_{1-x} semiconductor*. *Journal of Molecular Liquids*, 2011. **160**(2): p. 114-118.
208. Bakkar, A. and V. Neubert, *Electrodeposition and corrosion characterisation of micro- and nano-crystalline aluminium from AlCl₃/1-ethyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquid*. *Electrochimica Acta*, 2013. **103**(0): p. 211-218.
209. Bozzini, B., et al., *Investigation of Au electrodeposition from [BMP][TFSA] room-temperature ionic liquid containing K[Au(CN)₂] by in situ two-dimensional sum frequency generation spectroscopy*. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2011. **661**(1): p. 20-24.
210. Chen, P.-Y. and Y.-T. Chang, *Voltammetric study and electrodeposition of copper in 1-butyl-3-methylimidazolium salicylate ionic liquid*. *Electrochimica Acta*, 2012. **75**(0): p. 339-346.
211. Huang, H.-Y. and P.-Y. Chen, *Voltammetric behavior of Pd(II) and Ni(II) ions and electrodeposition of PdNi bimetal in N-butyl-N-methylpyrrolidinium dicyanamide ionic liquid*. *Electrochimica Acta*, 2011. **56**(5): p. 2336-2343.
212. Jayakumar, M., et al., *Electrodeposition of ruthenium, rhodium and palladium from nitric acid and ionic liquid media: Recovery and surface morphology of the deposits*. *Materials Chemistry and Physics*, 2011. **128**(1-2): p. 141-150.
213. Liu, Z., S.Z.E. Abedin, and F. Endres, *Electrodeposition of zinc films from ionic liquids and ionic liquid/water mixtures*. *Electrochimica Acta*, 2013. **89**(0): p. 635-643.
214. Suryanto, B.H.R., et al., *Tuning the electrodeposition parameters of silver to yield micro/nano structures from room temperature protic ionic liquids*. *Electrochimica Acta*, 2012. **81**(0): p. 98-105.
215. Yang, H., et al., *Tailoring nickel coatings via electrodeposition from a eutectic-based ionic liquid doped with nicotinic acid*. *Applied Surface Science*, 2011. **257**(21): p. 9094-9102.
216. Yang, P., et al., *Electrodeposition of Cu-Li alloy from room temperature ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate*. *Electrochimica Acta*, 2013. **88**(0): p. 203-207.
217. Zein El Abedin, S. and F. Endres, *Electrodeposition of nanocrystalline silver films and nanowires from the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium trifluoromethylsulfonate*. *Electrochimica Acta*, 2009. **54**(24): p. 5673-5677.
218. Zhang, L.-p., et al., *Electrodeposition of aluminum on magnesium from ionic liquid (EMIM)Br-AlCl₃*. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2010. **20**, Supplement 1(0): p. s245-s248.
219. Zheng, Y., et al., *Low-temperature Electrodeposition of Aluminium from Lewis Acidic 1-Allyl-3-methylimidazolium Chloroaluminate Ionic Liquids*. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2012. **20**(1): p. 130-139.
220. Abbott, A.P., et al., *Electrodeposition of zinc-tin alloys from deep eutectic solvents based on choline chloride*. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2007. **599**(2): p. 288-294.
221. Abbott, A.P., et al., *The effect of additives on zinc electrodeposition from deep eutectic solvents*. *Electrochimica Acta*, 2011. **56**(14): p. 5272-5279.
222. Branco, L.C., J.G. Crespo, and C.A.M. Afonso, *Ionic Liquids-Kaolinite nanostructured materials. Intercalation of pyrrolidinium salts*. *Chem. Euro. J.*, 2002. **8**: p. 3865-3871.
223. Lozano, L.J., et al., *Recent advances in supported ionic liquid membrane technology*. *Journal of Membrane Science*, 2011. **376**(1-2): p. 1-14.
224. Kato, T. and M. Yoshio, *Electrochemical Aspects of Ionic Liquids*, H. Ohno, Editor. 2005, John Wiley: Hoboken, N.J. p. 307-320.
225. Berthod, A., L. He, and D.W. Armstrong, *Ionic liquids as stationary phase solvents for methylated cyclodextrins in gas chromatography*. *Chromatogr*, 2001. **53**: p. 63-68.
226. Ding, J., T. Welton, and D.W. Armstrong, *Chiral ionic liquids as stationary phases in gas chromatography*. *Anal. Chem.*, 2004. **76**.
227. Xiao, X., et al., *A comparison of ionic liquids to molecular organic solvents as additives for chiral separations in*

- micellar electrokinetic chromatography*. Anal. Chim. Acta., 2004. **519**: p. 207-211.
228. Qin, W. and S.F.Y. Li, *Ionic liquids as background electrolyte additives and coating materials in capillary electrophoresis*. J. Chromatogr. A., 2004. **1048**: p. 253-256.
229. Sun, P. and D.W. Armstrong, *Ionic liquids in analytical chemistry*. Analytica Chimica Acta, 2010. **661**(1): p. 1-16.
230. Scott, M.P., et al., *Evaluation of Polymer-Based Aqueous Biphasic Systems As Improvement for the Hardwood Alkaline Pulping Process*. Chem. Commun., 2002. **13**: p. 1370-1371.
231. Scott, M.P., M. Rahman, and C.S. Brazel, *Application of Ionic Liquids as Low-. Volatility Plasticizers for PMMA*. Euro. Polym. J., 2003. **39**: p. 1947-1953.
232. Rahman, M. and C.S. Brazel, *Ionic liquids: New generation stable plasticizers for poly(vinyl chloride)*. Polymer Degradation and Stability, 2006. **91**(12): p. 3371-3382.
233. Baker, G.A. and S. Pandey, *Ionic Liquids IIIA: Fundamentals, Progress, Challenges, and Opportunities (Properties and Structure)*, R.D.R.a.K.R. Seddon, Editor. 2005, American Chemical Society: Washington, D.C. p. 234-243.
234. Plechkova, N.V. and K.R. Seddon, *Applications of ionic liquids in the chemical industry*. Chemical Society Reviews, 2008. **37**(1): p. 123-150.
235. Heitzman, H., et al., *Fluorous ionic liquids as solvents for the liquid-liquid extraction of metal ions by macrocyclic polyethers*. Talanta, 2006. **69**: p. 527-531.
236. Sun, X.Q., et al., *An effective method for enhancing metal-ions' selectivity of ionic liquid-based extraction system: Adding water-soluble complexing agent*. Talanta, 2008. **74**: p. 1071-1074.
237. Wei, G.-T., Z. Yang, and C.-J. Chen, *Room temperature ionic liquid as a novel medium for liquid/liquid extraction of metal ions*. Analytica Chimica Acta, 2003. **488**: p. 183-192.
238. Zhao, H., S. Xia, and P. Ma, *Use of ionic liquids as green solvents for extraction*. J. Chem. Technol. Biotechnol., 2005. **80**: p. 1089-1096.
239. Shimojo, K. and M. Goto, *Calix[6]arene acetic acid extraction behavior and specificity with respect to nucleobases*. Anal. Chem., 2004. **76**: p. 5039-5044.
240. Nakashima, K., et al., *Feasibility of ionic liquids as alternative separation media for industrial solvent extraction processes*. Ind. Eng. Chem. Res., 2005. **44**: p. 4368-4372.
241. Luo, H., S. Dai, and P.V. Bonnesen, *Solvent Extraction of Sr²⁺ and Cs⁺ Based on Room-Temperature Ionic Liquids Containing Monoaza-Substituted Crown Ethers*. Anal. Chem., 2004. **76**: p. 2773-2779.
242. Stepinski, D.C., et al., *Synergistic Effects in the Facilitated Transfer of Metal Ions into Room-Temperature Ionic Liquids*. Green Chem., 2005. **7**: p. 151-158.
243. Germani, R., et al., *Mercury extraction by ionic liquids: temperature and alkyl chain length effect*. Tetrahedron Lett., 2007. **48**: p. 1767-1769.
244. Regel-Rosocka, M., Ł. Nowak, and M. Wiśniewski, *Removal of zinc(II) and iron ions from chloride solutions with phosphonium ionic liquids*. Separation and Purification Technology, 2012. **97**(0): p. 158-163.
245. Sun, X.Q., et al., *An effective method for enhancing metal-ions' selectivity of ionic liquid-based extraction system: Adding water-soluble complexing agent*. Talanta, 2008. **74**(4): p. 1071-1074.
246. de los Rios, A.P., et al., *Removal of Metal Ions from Aqueous Solutions by Extraction with Ionic Liquids*. Journal of Chemical & Engineering Data, 2010. **55**(2): p. 605-608.
247. Harjani, J.R., et al., *Removal of metal ions from aqueous solutions using chelating task-specific ionic liquids*. Dalton Trans., 2008: p. 4595-4601.
248. Liu, H., et al., *Novel imidazolium-based ionic liquids with a crown-ether moiety*. Chem. Lett., 2005. **34**: p. 1184.
249. Nockemann, P., et al., *Carboxylfunctionalized task-specific ionic liquids for solubilizing metal oxides*. Inorg. Chem., 2008. **47**: p. 9987-9999.
250. Nockemann, P., et al., *Task-specific ionic liquid for solubilizing metal oxides*. J. Phys. Chem., 2006. **B**(110): p. 20978-20992.
251. Park, S.H., et al., *Ionic liquid-type crown ether as a novel medium for a liquid/liquid extraction of radioactive metal ion ⁸⁵Sr²⁺*. Chem. Lett., 2006. **35**: p. 1024.
252. Dale, P.J., et al., *Synthesis of cadmium and zinc semiconductor compounds from an ionic liquid containing choline chloride and urea*. Thin Solid Films, 2007. **515**(15): p. 5751-5754.
253. Santhana Krishna Kumar, A., et al., *Effective adsorption of hexavalent chromium through a three center (3c) co-operative interaction with an ionic liquid and biopolymer*. Journal of

- Hazardous Materials, 2012. 239-240(0): p. 213-224.
254. Wang, Z., et al., *Adsorption and desorption characteristics of imidazole-modified silica for chromium(VI)*. Applied Surface Science, 2013. 287(0): p. 232-241.
 255. Kalidhasan, S., et al., *Ultrasound-assisted preparation and characterization of crystalline cellulose-ionic liquid blend polymeric material: A prelude to the study of its application toward the effective adsorption of chromium*. Journal of Colloid and Interface Science, 2012. 367(1): p. 398-408.
 256. de los Ríos, A.P., et al., *On the Importance of the Nature of the Ionic Liquids in the Selective Simultaneous Separation of the Substrates and Products of a Transesterification Reaction through Supported Ionic Liquid Membranes*. J. Membr. Sci., 2008. 307: p. 233-238.
 257. Rodríguez de San Miguel, E., et al., *Solvent extraction of Ga(III), Cd(II), Fe(III), Zn(II), Cu(II), and Pb(II) with ADOGEN 364 dissolved in kerosene from 1-4 mol dm⁻³ HCl media*. Hydrometallurgy, 2000. 57(2): p. 151-165.
 258. Anastas, P.T. and J.C. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, ed. I. Oxford University Press, 1998. 1998, Oxford: Oxford University Press, Incorporated.
 259. Mowafy, E.A. and H.F. Aly, *Extraction and separation of Pd(II), Pt(IV), Fe(III), Zn(II), Cu(II) and Ag(I) from hydrochloric acid solutions with selected cyanamides as novel extractants*. J. Hazardous Materials, 2007. 149: p. 465-470.
 260. <http://www.kth.se/en/che/m-edusa/downloads-1.386254>.
 261. Dhimal, N.R. and D. Krishnan, *Molecular Interactions and Normal Vibrations of Fe-bis(trifluoromethanesulfonyl)imide and 1-Ethyl-3-methylimidazolium-Fe-bis(trifluoromethanesulfonyl)imide Ionic Liquids: A Density Functional Study*. THEOCHEM, 2009. 906: p. 78-82.
 262. Williams, D.B., et al., *Coordination Chemistry of the Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide Anion: Molecular Interactions in Room Temperature Ionic Liquids*. Chem. Commun., 2005: p. 1438-1440.
 263. de los Ríos, A.P., et al., *Stability studies of supported liquid membranes based on ionic liquids: Effect of surrounding phase nature*. Desalination, 2009. 245(1-3): p. 776-782.
 264. Muldoon, M.J., C.M. Gordon, and I.R. Dunkin, *Investigations of solvent-solute interactions in room temperature ionic liquids using solvatochromic dyes*. J Chem Soc Perkin Trans, 2001. 2: p. 433-5.
 265. Irimescu, R. and K. Kato, *Lipase-catalyzed enantioselective reaction of amines with carboxylic acids under reduced pressure in non-solvent system and in ionic liquids*. Tetrahedron Lett., 2004. 45: p. 523-5.
 266. Perry, R.H., D.W. Green, and J.O. Maloney, *Manual del ingeniero químico*. 6ª Edición (tercera en español) ed. Vol. 1. 1997, México: McGraw-Hill.
 267. Bernata, X., et al., *Recovery of iron (III) from aqueous streams by ultrafiltration*. Desalination, 2008. 221(1-3): p. 413-418.

NOMENCLATURA

RAEE: Residuos de aparatos eléctricos y electrónicos

IX: Intercambio iónico

SX: Solvent EXtraction (extracción con disolvente)

IL: Ionic Liquid (Líquido iónico)

ILD: Ionic Liquid Demonstrator (demostrador de líquidos iónicos)

TLM: Tensoactive Liquid Membrane (membrana líquida tensoactiva)

ELM: Emulsioned Liquid Membrane (membrana líquida tensoactiva)

SLM: Supported Liquid Membrane (membrana líquida soportada)

SILM: Supported Ionic Liquid Membrane (membrana líquida soportada basada en líquido iónico)

HFSLM: Hollow-Fiber Supported Liquid Membrane (membranas líquidas soportadas en módulos de fibra hueca)

HFCLM: Hollow-Fiber Contained Liquid Membrane (membranas líquidas contenidas en módulos de fibra hueca)

NDSX: Non Dispersive Solvent Extraction (extracción líquido-líquido no dispersiva)

EPT: Emulsion Pertraction Technology (tecnología de pertracción en emulsión)

%E: Porcentaje de Extracción

**PUBLICACIONES
DERIVADAS DE LA TESIS
DOCTORAL**

Artículos en revistas indexadas en el Journal Citation Report (JCR)

A.P. de los Ríos, F.J. Hernández-Fernández, L.J. Lozano, S. Sánchez-Segado, A. Ginestá-Anzola, C. Godínez, 2013. On the selective separation of metal ions from hydrochloride aqueous solution by using supported ionic liquid membranes, *J. Membrane Sci.*, 444: 469-481.

A.P. de los Ríos, F.J. Hernández-Fernández, F.J. Alguacil, L.J. Lozano, A. Ginestá, I. García-Díaz, S. Sánchez-Segado, F.A. López, C. Godínez, 2012. On the use of imidazolium and ammonium-based ionic liquids as green solvents for the selective recovery of Zn(II), Cd(II), Cu(II) and Fe(III) from hydrochloride aqueous solutions, *Sep. Purif. Technol.*, 97: 150-157.

A.P. de los Ríos, F.J. Hernández-Fernández, A. Ginestá, S. Sánchez Segado, L. J. Lozano, C. Godínez, 2011. Nuevos procesos de separación basados en membranas líquidas iónicas soportadas, *DYNA Ingeniería e Industria*, 86-6: 686-692.

Comunicaciones a congresos

A. Ginestá, F.J. Hernández-Fernández, A.P. de los Ríos, S. Sánchez-Segado, C. Martínez-Redondo, F. Tomás-Alonso, C. Godínez, L.J. Lozano, 2013. Ionic liquids application for the recovery of metal ions from hydrochloric solutions. MED-SOUK: 1st international conference for young researchers in the Mediterranean, 23-25 de octubre de 2013.

F.J. Hernández-Fernández, A.P. de los Ríos, S. Sánchez-Segado, A. Ginestá, C. Martínez-Redondo, F. Tomás-Alonso, C. Godínez, L.J. Lozano, 2013. Separación selectiva de iones metálicos mediante tecnología de líquidos iónicos: extracción líquido-líquido, membranas líquidas soportadas y membranas poliméricas de inclusión. XXXIV Reunión Bienal de la Real Sociedad Española de Química, 15-18 de septiembre de 2013.

F. J. Hernández-Fernández, A. P. de los Ríos, A. Ginestá, S. Sánchez, L. J. Lozano, J. I. Moreno, C. Godínez, 2010. Use of ionic liquids as 'green' solvents for extraction of Zn^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{3+} and Cu^{2+} from aqueous solutions, 19th International Congress of Chemical and Process Engineering, 28 de agosto al 1 de septiembre de 2010.

Otras publicaciones

F. Mateo-Ramírez; A.P. de los Ríos, F.J. Hernández-Fernández, L.J. Lozano, A. Ginestá, S. Sánchez-Segado, C. Godínez, 2013. Uso de líquidos iónicos basados en cationes imidazolio y amonio como disolventes verdes para la recuperación selectiva de Zn(II), Cd(II), Cu(II) y Fe(III) de disoluciones acuosas hidrocloradas. VI Jornadas de Introducción a la Investigación de la UPCT, 88-90. ISSN: 1888-8356.

M.J. Salar-García; A.P. de los Ríos, F.J. Hernández-Fernández, L.J. Lozano, S. Sánchez-Segado, A. Ginestá-Anzola, C. Godínez, 2013. Separación selectiva de disoluciones hidrocloradas empleando membranas líquidas iónicas soportadas. VI Jornadas de Introducción a la Investigación de la UPCT, 94-96. ISSN: 1888-8356.

A.P. de los Ríos, F.J. Hernández-Fernández, A. Ginestá, S. Sánchez Segado, A. Larrosa-Guerrero, E. García Bernal, M.J. Escasaín, L.J. Lozano, C. Godínez, 2011. Procesos de Separación empleando Membranas Líquidas Soportadas y Líquidos Iónicos. IV Jornadas de Introducción a la Investigación de la UPCT, 4: 63-65. ISSN: 1888-8356.

E. García Bernal, A.P. de los Ríos, F.J. Hernández-Fernández, A. Larrosa-Guerrero, A. Ginesta, S. Sánchez Segado, L.J. Lozano, C. Godínez, 2011. Aplicaciones de los Líquidos Iónicos en la Industria Química. IV Jornadas de Introducción a la Investigación de la UPCT, 4: 66-68. ISSN: 1888-8356.

A.P. de los Ríos, F.J. Hernández-Fernández, L.J. Lozano, A. Ginesta, S. Sánchez Segado, A. Larrosa-Guerrero, D. Juan García, C. Godínez, 2010. Eliminación de iones metálicos de disoluciones acuosas por extracción con Líquidos Iónicos. III Jornadas de Introducción a la Investigación de la UPCT, 3: 29-31. ISSN: 1888-8356.

F.J. Hernández-Fernández, A.P. de los Ríos, A. Ginestá, S. Sánchez-Segado, L.J. Lozano, J. I. Moreno, C. Godínez, 2010. Use of ionic liquids as green solvents for extraction of Zn^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{3+} and Cu^{2+} from aqueous solutions. Chemical Engineering Transactions, 21: 631-636. ISSN: 1974-9791.