



Universidad de Concepción  
Dirección de Postgrado  
Facultad de Ingeniería - Programa de Doctorado en Ingeniería Metalúrgica

**Síntesis de líquidos iónicos con catión  
trioctil(alquil)fosfonio y su aplicación en la separación  
líquido-líquido de cobalto y níquel**

Tesis para optar al grado de Dr. en Ingeniería Metalúrgica

DAIRO ERNESTO CHAVERRA ARIAS  
CONCEPCIÓN-CHILE  
2020

Profesor Guía: María Cristina Ruiz Paredes  
Dpto. de Ingeniería metalúrgica, Facultad de Ingeniería  
Universidad de Concepción



## Agradecimientos

*Este trabajo de investigación fue posible gracias al apoyo de la Comisión Nacional de Investigación Científica y Tecnológica, Conicyt, mediante beca de doctorado nacional 2015.*

*Quiero agradecer al Departamento de Ingeniería Metalúrgica de la Universidad de Concepción por brindar los espacios adecuados para el desarrollo de la investigación.*

*A la profesora María Cristina Ruiz Paredes por su apoyo y asesoría permanente.*

*A los compañeros del Departamento de Ingeniería Metalúrgica por su acompañamiento, consejos y apoyo.*

*A Daniela Andrade sin quien el proceso de síntesis, purificación y caracterización de líquidos iónicos hubiera sido difícil.*

*A todos los que me brindaron su amistad durante los años vividos en la Ciudad de Concepción, donde el vino, los quesos y el pan fueron una excelente compañía.*

*A mi familia en Colombia, especialmente mi esposa, quienes tuvieron que soportar la dureza de la distancia.*

# Contenido

	Pág.
<b>Figuras.....</b>	<b>VI</b>
<b>Tablas .....</b>	<b>XI</b>
<b>Símbolos y abreviaturas.....</b>	<b>XII</b>
<b>Resumen.....</b>	<b>XIV</b>
<b>Introducción .....</b>	<b>1</b>
<b>1. Estado del arte y aspectos teóricos .....</b>	<b>5</b>
1.1 Extracción de cobalto y níquel a partir de menas lateríticas.....	5
1.2 Extracción de cobalto y níquel a partir de menas sulfuradas.....	6
1.3 Recuperación de cobalto y níquel a partir de reciclaje .....	7
1.4 Extracción de cobalto y níquel a partir de soluciones de lixiviación.....	7
1.4.1 Medio cloruro .....	8
1.4.2 Medio sulfato.....	9
1.4.3 Medio amoniacal .....	12
1.4.4 Extracción con líquidos iónicos.....	13
1.5 Síntesis de líquidos iónicos de fosfonio.....	19
<b>2. Hipótesis y objetivos .....</b>	<b>23</b>
2.1 Hipótesis.....	23
2.2 Objetivo general.....	23
2.3 Objetivos específicos .....	23
<b>3. Desarrollo experimental .....</b>	<b>25</b>
3.1 Proceso metodológico .....	25
3.2 Reactivos.....	25
3.3 Proceso de síntesis de los líquidos iónicos .....	27
3.4 Experimentos de extracción y descarga.....	28

3.5	Mediciones .....	30
3.5.1	Espectrofotometría UV/vis .....	30
3.5.2	Espectroscopía de absorción atómica .....	30
3.5.3	Análisis volumétrico .....	30
3.5.4	Medida de cloruro en solución .....	31
3.5.5	Medidas de viscosidad.....	31
3.5.6	Medidas de densidad.....	32
<b>4.</b>	<b>Resultados experimentales y discusión.....</b>	<b>33</b>
4.1	Preparación y caracterización de soluciones acuosas.....	33
4.2	Caracterización de líquidos iónicos .....	37
4.2.1	Densidad de los líquidos iónicos.....	42
4.2.2	Viscosidad de los líquidos iónicos.....	43
4.3	Extracción de cobalto .....	45
4.3.1	Efecto del tiempo de contacto.....	45
4.3.2	Efecto de la concentración de cloruro en la extracción de cobalto .....	46
4.3.3	Efecto de la concentración de líquido iónico .....	47
4.3.4	Mecanismo de extracción de Co(II).....	55
4.3.5	Reciclo del líquido iónico .....	57
4.4	Extracción de diferentes especies metálicas .....	61
4.4.1	Efecto de la temperatura.....	62
4.4.2	Descarga de los iones metálicos .....	64
4.4.3	Extracción multimetálica .....	65
4.4.4	Extracción de cobre .....	69
4.5	Diseño de proceso .....	73
4.6	Conclusiones.....	77
<b>5.</b>	<b>Conclusiones y recomendaciones.....</b>	<b>79</b>
5.1	Conclusiones.....	79
5.2	Recomendaciones.....	81
	<b>Bibliografía .....</b>	<b>83</b>

# Figuras

Pág.

Figura 1-1. Estructura de los extractantes organofosforados utilizados para la separación de cobalto y níquel; (a) ácido dialquifosfórico, (b) ácido dialquifosfónico, (c) ácido dialquifosfínico. ....	9
Figura 1-2. Comparación de complejos tetraédricos de cobalto y complejos octaédricos de níquel formados con un ácido dialquifosfínico. Se muestra la estructura dimérica por enlace de hidrógeno típica de esta familia de extractantes. ....	10
Figura 1-3. Estructura general de las hidroxioximas usadas para la extracción de níquel de soluciones de amoníaco. $R_1 = C_2H_5$ o $CH_3$ , $R_2 = C_9H_{19}$ o $C_{12}H_{25}$ . ....	13
Figura 1-4. Cationes de líquidos iónicos estudiados ampliamente ( $R_1$ , $R_2$ , $R_3$ y $R_4$ son grupos alquilo). ....	15
Figura 1-5. Reacción de síntesis. $R = CH_3(CH_2)_7$ , $R'$ : grupo alquilo proporcionado por el cloroalcano. ....	20
Figura 1-6. Esquema de la reacción de sustitución nucleofílica entre la trioctilfosfina y el cloroalcano. ....	20
Figura 1-7. Diagrama de energía de reacción para la reacción $S_N2$ del cloroalcano con la fosfina terciaria.....	21
Figura 1-8. Estructura del cloroalcano con n átomos de carbono. ....	21
Figura 1-9. Estructura de los líquidos iónicos cloruro de trioctil(alquil)fosfonio. ....	21
Figura 3-1: Montaje experimental para la síntesis de los líquidos iónicos.....	28
Figura 3-2. Reactor en el cual se realizaron los experimentos de extracción. ....	29
Figura 3-3. Separación de fases en embudo de decantación.....	29
Figura 3-4. Esquema del proceso metodológico desarrollado para alcanzar los objetivos de la investigación. ....	32
Figura 4-1. Espectros de absorción UV/vis para las soluciones de 1 g/L de Co(II) y diferentes concentraciones de NaCl.....	33
Figura 4-2. Estructura octaédrica del Co(II) hexahidratado. ....	34
Figura 4-3. Estructura tetraédrica del complejo tetracloruro de cobalto. ....	34
Figura 4-4. Fracciones molares de complejos cloro-cobalto en solución acuosa de HCl. ....	35

Figura 4-5. Espectro de absorción UV/vis para soluciones de 1 g/L de Co(II) a diferentes concentraciones de HCl. ....	35
Figura 4-6. Espectros de absorción UV/vis para soluciones de 1 g/L de Co(II) en medio acuoso de NaCl y HCl. ....	36
Figura 4-7. Soluciones acuosas de 1 g/L de Co(II) a diferentes concentraciones de ácido clorhídrico.....	37
Figura 4-8. Espectro de RMN $^{31}\text{P}$ para el líquido iónico $[\text{P}_{888}][\text{Cl}]$ sintetizado. ....	38
Figura 4-9. Espectro de RMN $^{31}\text{P}$ para el líquido iónico $[\text{P}_{8814}][\text{Cl}]$ sintetizado. ....	38
Figura 4-10. Espectro de RMN $^{31}\text{P}$ para el líquido iónico $[\text{P}_{8816}][\text{Cl}]$ sintetizado. ....	38
Figura 4-11. Espectro de RMN $^{31}\text{P}$ para la trioctilfosfina comercial (97 % Aldrich).....	38
Figura 4-12. Convención de nomenclatura para describir el espectro RMN $^1\text{H}$ de los líquidos iónicos $[\text{P}_{88n}][\text{Cl}]$ . El alquilo de sustitución sobre el fósforo se etiqueta como una cadena secundaria con los caracteres primados. ....	39
Figura 4-13. Espectro de RMN $^1\text{H}$ para el líquido iónico $[\text{P}_{888}][\text{Cl}]$ sintetizado. (* corresponde al solvente). ....	40
Figura 4-14. Espectro de RMN $^1\text{H}$ para el líquido iónico $[\text{P}_{8814}][\text{Cl}]$ sintetizado. ....	40
Figura 4-15. Espectro de RMN $^1\text{H}$ para el líquido iónico $[\text{P}_{8816}][\text{Cl}]$ sintetizado. ....	40
Figura 4-16. Espectro RMN $^{13}\text{C}$ del líquido iónico $[\text{P}_{888}][\text{Cl}]$ , donde las señales se asignaron de acuerdo a la convención adoptada. (El solvente corresponde al *). ....	41
Figura 4-17. Densidad de los líquidos iónicos sintetizados como una función de la temperatura. ....	42
Figura 4-18. Viscosidad de los líquidos iónicos sintetizados como una función de la temperatura. ....	43
Figura 4-19. Viscosidad para el líquido iónico $[\text{P}_{66614}][\text{Cl}]$ puro y saturado con agua comparado con el líquido iónico $[\text{P}_{8814}][\text{Cl}]$ . ....	44
Figura 4-20. Porcentaje de extracción de Co(II) como una función del tiempo de contacto de las fases. Líquido iónico = $[\text{P}_{8816}][\text{Cl}]$ . Fase acuosa = 2 g/L de Co(II) y 4 M de HCl. T = 25 °C, razón A/O = 2:1. ....	46
Figura 4-21. Porcentaje de extracción de Co(II) como una función de la concentración inicial de HCl en la solución acuosa. Fase acuosa = 1 g/L de Co(II). Tiempo de contacto = 20 min, T = 25 °C, razón A/O = 2:1.....	47
Figura 4-22. Espectro UV/vis para el líquido iónico $[\text{P}_{8814}][\text{Cl}]$ cargado después de la extracción de Co(II) a partir de una solución 0.6 M de HCl y 1 g/L de Co(II).....	48
Figura 4-23. Líquido iónico $[\text{P}_{8814}][\text{Cl}]$ cargado.....	48

Figura 4-24. Extracción de Co(II) con [P <sub>88814</sub> ][Cl] diluido en tolueno. Fase acuosa = 1 g/L de Co(II) y 4 M de NaCl. Tiempo de contacto = 20 min, T = 25 °C, razón A/O = 2:1. ....	51
Figura 4-25. Extracción de Co(II) con [P <sub>88816</sub> ][Cl] diluido en tolueno. Fase acuosa = 1 g/L de Co(II) y 4 M de NaCl. Tiempo de contacto = 20 min, T = 25 °C, razón A/O = 2:1. ....	51
Figura 4-26. Extracción de Co(II) con [P <sub>88814</sub> ][Cl] diluido en ESCAID 110. Fase acuosa = 1 g/L de Co(II) y 4 M de HCl. Tiempo de contacto = 20 min, T = 25 °C, razón A/O = 2:1. ...	52
Figura 4-27. Extracción de Co(II) con [P <sub>88816</sub> ][Cl] diluido en ESCAID 110. Fase acuosa = 1 g/L de Co(II) y 4 M de HCl. Tiempo de contacto = 20 min, T = 25 °C, razón A/O = 2:1. ...	53
Figura 4-28. Extracción de Co(II) con [P <sub>88816</sub> ][Cl] diluido en tolueno. Fase acuosa = 1 g/L de Co(II) y 4 M de HCl. Tiempo de contacto = 20 min, T = 25 °C, razón A/O = 2:1. ....	54
Figura 4-29. Extracción de Co(II) a partir de una solución acuosa en medio NaCl y HCl como una función de la concentración del líquido iónico [P <sub>88814</sub> ][Cl]. Fase acuosa = 1 g/L de Co(II) y 4 M de NaCl (y otra de 4 M de HCl). Tiempo de contacto = 20 min, T = 25 °C, razón A/O = 2:1.....	55
Figura 4-30. Espectro de absorción UV/vis para el líquido iónico [P <sub>88814</sub> ][Cl] cargado después del contacto con diferentes medios acuosos (0.25 M de NaCl, 0.25 M de HCl y 0.25 M de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) y 0.5 g/L de Co(II). ....	56
Figura 4-31. Bosquejo del mecanismo global de extracción de Co(II) con el líquido iónico [P <sub>88814</sub> ][Cl]......	57
Figura 4-32. Porcentaje de extracción de Co(II) en varias etapas de extracción con el líquido iónico [P <sub>88814</sub> ][Cl]. Fase acuosa = 1 g/L de Co(II) y 3 M de NaCl. Tiempo de contacto = 20 min, T = 25 °C, razón A/O = 2:1. ....	58
Figura 4-33. Espectro de RMN <sup>1</sup> H para el líquido iónico [P <sub>88814</sub> ][Cl] puro.....	59
Figura 4-34. Espectro de RMN <sup>1</sup> H para el líquido iónico [P <sub>88814</sub> ][Cl] después de 5 extracciones sucesivas. ....	59
Figura 4-35. TGA del líquido iónico [P <sub>88814</sub> ][Cl] puro. ....	60
Figura 4-36. TGA del líquido iónico [P <sub>88814</sub> ][Cl] cargado. ....	60
Figura 4-37. Extracción de Co(II), Ni(II) y Mn(II) con el líquido iónico [P <sub>88816</sub> ][Cl]. Fase acuosa = 1 g/L de Co(II), 1 g/L de Ni(II) y 1 g/L de Mn(II). Tiempo de contacto = 20 min, T = 25 °C, razón A/O = 2:1.....	62
Figura 4-38. Porcentaje de extracción de Co(II) y Mn(II) con los líquidos iónicos [P <sub>88814</sub> ][Cl] y [P <sub>88816</sub> ][Cl] como una función de la temperatura. Fase acuosa = 1 g/L de Co(II), 1 g/L de Ni(II), 1 g/L de Mn(II) y 3 M de HCl. Tiempo de contacto = 20 min y razón A/O = 2:1.....	63



Figura 4-39. Extracción de Co(II) con el líquido iónico [P <sub>66614</sub> ][Cl] puro y saturado con agua como una función de la temperatura. Fase acuosa = 1 g/L de Co(II) y 3 M de HCl. Tiempo de contacto = 20 min, T = 25 °C, razón A/O = 2:1. ....	64
Figura 4-40. Porcentaje de extracción de Co(II), Mn(II) y Zn(II) con el líquido iónico [P <sub>88814</sub> ][Cl] diluido a 0.1 M, a diferentes razones A/O. Fase acuosa = 292 mg/L de Co(II), 1481 mg/L de Mn(II), 109 mg/L de Zn(II) y 3 M de NaCl. Tiempo de contacto = 20 min, T = 25 °C.....	67
Figura 4-41. Porcentaje de extracción de Co(II) y Mn(II) con una solución orgánica 0.8 M de [P <sub>88814</sub> ][Cl] a diferentes razones A/O. Fase acuosa = 292 mg/L de Co(II), 1481 mg/L de Mn(II) y 3 M de NaCl. Tiempo de contacto = 20 min, T = 25 °C.....	68
Figura 4-42. Diagrama de McCabe Thiele para la extracción de Co(II) con una solución orgánica 0.8 M de [P <sub>88814</sub> ][Cl]. Fase acuosa = 292 mg/L de Co(II), 1481 mg/L de Mn(II) y 3 M de NaCl. Tiempo de contacto = 20 min, T = 25 °C.....	69
Figura 4-43. Porcentaje de extracción de cobre vs concentración de cloruro. Líquido iónico [P <sub>88816</sub> ][Cl]. Fase acuosa = 1 g/L de Cu(II). Tiempo de contacto = 10 min, T = 25 °C y razón A/O = 2:1.....	70
Figura 4-44. Extracción de cobre y cobalto con el líquido iónico [P <sub>88816</sub> ][Cl] como una función del tiempo. Para el cobre, 1 M NaCl, 1 g/L de Cu(II); para el cobalto, 4 M HCl, 2 g/L de Co(II). T = 25 °C y razón A/O = 2:1.....	71
Figura 4-45. Extracción de Co(II) y Cu(II) con el líquido iónico [P <sub>88814</sub> ][Cl] como una función de la temperatura. Fase acuosa = 1g/L de Co(II) y 1 g/L de Cu(II), 3 M NaCl (para cobalto) y 1 M NaCl (para cobre), tiempo de contacto = 10 min, razón A/O = 2:1. ....	72
Figura 4-46. E <sub>Cu</sub> (%) y [Cu] <sub>Li, eq</sub> como una función de la concentración inicial de cobre. Líquido iónico [P <sub>88814</sub> ][Cl]. Fase acuosa = 1 M NaCl, T = 25 °C, tiempo de contacto = 10 min, razón A/O = 2:1. ....	72
Figura 4-47. E <sub>Co</sub> (%) y [Co] <sub>Li, eq</sub> como una función de la concentración inicial de cobalto. Líquido iónico [P <sub>88814</sub> ][Cl]. Fase acuosa = 3 M NaCl, T = 25 °C, tiempo de contacto = 10 min, razón A/O = 2:1. ....	73
Figura 4-48. Extracción multimetálica con el líquido iónico [P <sub>88814</sub> ][Cl] diluido a una concentración 0.2 M. Fase acuosa = 153.7 mg/L de Cu(II), 135 mg/L de Zn(II), 292.5 mg/L de Co(II), 1862.53 mg/L de Mn(II) 1 M NaCl, T = 25 °C, tiempo de contacto = 20 min. ..	74
Figura 4-49. Extracción de Co(II) y Mn(II) con el líquido iónico [P <sub>88814</sub> ][Cl] diluido a una concentración 0.8 M. Fase acuosa = 312 mg/L de Co(II), 1787 mg/L de Mn(II) y 3.5 M NaCl. T = 25 °C.....	75

Figura 4-50. Diagrama de McCabe Thiele para la extracción de Co(II) con una solución orgánica 0.8 M de [P <sub>88814</sub> ][Cl]. Fase acuosa = 312 mg/L de Co(II), 1787 mg/L de Mn(II) y 3 M NaCl. T = 25 °C.....	76
Figura 4-51. Diagrama de McCabe Thiele para la extracción de Mn(II) con una solución orgánica 0.8 M de [P <sub>88814</sub> ][Cl]. Fase acuosa = 312 mg/L de Co(II), 1787 mg/L de Mn(II) y 3 M NaCl, T = 25 °C.....	76
Figura 4-52. Diagrama de proceso para la extracción de cobalto a partir de una solución multimetálica.....	77



# Tablas

Pág.

Tabla 1.1. Estructura y propiedades de extractantes ácidos organofosfínicos con sustitución de sulfuro.....	11
Tabla 1.2. Algunos de los aniones de líquidos iónicos más comunes citados en la literatura. ....	14
Tabla 1.3. Valores del coeficiente de extracción y selectividad del Co(II) frente al Ni(II) para algunos líquidos iónicos. ....	19
Tabla 4.1. Rendimientos obtenidos en la síntesis de los líquidos iónicos. ....	41
Tabla 4.2. Parámetros de ajuste de los datos experimentales de viscosidad. ....	44
Tabla 4.3. Porcentajes de descarga para las diferentes soluciones estudiadas.....	65
Tabla 4.4. Composición metálica de la solución sintética para extracción con el líquido iónico [P <sub>888</sub> ][Cl]. ....	66
Tabla 4.5. Porcentajes de extracción para las diferentes especies metálicas con el líquido iónico [P <sub>888</sub> ][Cl]. ....	66
Tabla 4.6. Concentración metálica de la solución acuosa. ....	66
Tabla 4.7. Concentración metálica de la solución sintética. ....	73

## Símbolos y abreviaturas

A continuación se incluyen símbolos generales, subíndices y abreviaturas usados a lo largo del documento.

Símbolo	Término	Definición
D	Coeficiente de distribución	Ec. (1-5)
E (%)	Porcentaje de extracción	Ec. (3-1)
S (%)	Coeficiente de descarga	Ec. (3-2)

### Subíndices

Subíndice	Término
A	Fase acuosa
LI	Líquido iónico
st	Solución de descarga

### Abreviaturas

Abreviatura	Término
18C6	1,4,7,10,13,16-Hexaoxaciclooctadecano
A336	Cloruro de tri-C <sub>8-10</sub> -alquilmetilamonio
Alamina 308	Tri-octilamina
BOBCalixC6	calix[4]areno-bis(t-octilbenzo-corona-6)
C <sub>n</sub> mim	1-alkuil-3-metilimidazolio
Cyanex 272	Ácido bis(2,4,4-trimetilpentil)fosfínico
Cyanex 301	Ácido dialquil1ditiofosfínico
Cyanex 923	Óxidos de alquilfosfina (mezcla)
Cyphos IL 101	Cloruro de trihexil(tetradecil)fosfonio
Cyphos IL 102	Bromuro de trihexil(tetradecil)fosfonio
Cyphos IL 104	Bis-2,4,4-(trimetilpentil)fosfinato de trihexil(tetradecil)fosfonio
Cyphos IL 167	Cloruro de tributil(tetradecil)fosfonio
DC18C6	Diciclohexano-18-corona-6
Dtb18C6	di- <i>t</i> -butildiciclohexil-18-corona-6
D2EHPA	Ácido Bis(2-etilhexil)fosfórico
EDTA	Sal disódica del ácido etilendiaminotetraacético
ESCAID 110	Mezcla de hidrocarburos alifáticos
Ionquest 290	Ácido bis(2,4,4- trimetilpentil)fosfónico
LIX 63	5,8-dietil-7-hidroxidodecano-6-oxima

<b>Abreviatura</b>	<b>Término</b>
LIX 84-I	2-hidroxi-5-nonilacetofenona oxime
MHP	Producto de hidróxido mixto
MSP	Producto de sulfuro mixto
PAN	Nitrato de peroxiacetilo
PF <sub>6</sub>	Hexafluorofosfato
[P <sub>66614</sub> ][Cl]	Cloruro de trihexil(tetradecil)fosfonio
[P <sub>8888</sub> ][Br]	Bromuro de tetraoctilfosfonio
[P <sub>8885</sub> ][Cl]	Cloruro de trioctil(pentil)fosfonio
[P <sub>8888</sub> ][Cl]	Cloruro de tetraoctilfosfonio
[P <sub>88814</sub> ][Cl]	Cloruro de trioctil(tetradecil)fosfonio
[P <sub>88816</sub> ][Cl]	Cloruro de trihexil(hexadecil)fosfonio
SX	Extracción por solventes
TBP	Fosfato de tributilo
Versatic 10	Ácido 7,7-dimetiloctanoico



## Resumen

El cobalto es un metal estratégico para el desarrollo de la sociedad actual. Su recuperación generalmente está ligada a los procesos de extracción de níquel. La separación de estos dos metales representa un desafío metalúrgico importante debido a sus propiedades similares. Tradicionalmente la separación se logra mediante el uso de solventes orgánicos moleculares los cuales involucran serios riesgos para la salud humana y el medio ambiente. En este trabajo se desarrolla una alternativa para la separación de cobalto y níquel de menor riesgo. Ésta consiste en el uso de líquidos iónicos con catión trioctil(alquil)fosfonio.

Esta investigación empezó con la síntesis de algunos líquidos iónicos de fosfonio y su caracterización. Posteriormente se estudió la efectividad de los líquidos iónicos sintetizados para la extracción de cobalto, además del efecto de diferentes parámetros de proceso. Se establecieron condiciones para la separación selectiva de cobalto respecto del níquel y otras especies metálicas; y finalmente se propone un diagrama de flujo para el procesamiento de una solución multimetálica.

La síntesis de líquidos iónicos con el catión trioctil(alquil)fosfonio fue satisfactoria y su aplicación en la extracción de cobalto alcanzó recuperaciones cercanas al 100 %. La extracción de cobalto mostró ser selectiva respecto del níquel, calcio y magnesio. Mediante el uso de una fase orgánica de bajo contenido de líquido iónico, se puede separar selectivamente el cinc. Con 2 etapas teóricas se obtiene una recuperación superior al 98 % de cobalto usando una fase orgánica 0.8 M de líquido iónico. El cobalto se descarga en agua de donde finalmente se obtiene como producto.

**Palabras clave:** líquidos iónicos de fosfonio, extracción selectiva de cobalto, síntesis de líquidos iónicos, separación de cobalto y níquel, extracción por solventes.

## Abstract

Cobalt is a strategic metal for the development of today's society. The cobalt recovery is generally linked to nickel extraction processes. The separation of these two metals represents a major metallurgical challenge due to their similar properties. Traditionally, cobalt and nickel separation is achieved through the use of molecular organic solvents, which pose serious risks for human health and the environment. An alternative for the separation of cobalt and nickel of lower environmental risk is developed in this work. This alternative includes the use of ionic liquids with trioctyl(alkyl)phosphonium cation.

The present work included the synthesis of some phosphonium ionic liquids and their characterization. Subsequently, the ability to the ionic liquids synthesized for cobalt extraction was studied, as well as the effect of the parameters of the process. The conditions for the selective separation of cobalt from nickel and other metallic species were established. Finally, a conceptual process flowsheet to the processing of a multi-metallic aqueous solution was developed.

The synthesis of ionic liquids with trioctyl(alkyl)phosphonium cation was satisfactory and their application in cobalt extraction reached a recovery about of 100 %. The extraction of cobalt was selective respect to nickel, calcium and magnesium. Zinc can be selectively separated with an organic phase of low ionic liquid content. With 2 theoretical stages, a recovery greater than 98 % of cobalt in an organic phase of 0.8 M ionic liquid was obtained. Water can be used as the stripping solution.

**Keywords:** Phosphonium ionic liquids, selective cobalt extraction, ionic liquids synthesis, cobalt and nickel separation, solvent extraction.





## Introducción

La industria del procesamiento de metales hace frente a un número de temas ambientales y económicos tales como menas metálicas de baja ley e incremento en la demanda de metales estratégicos (cobre, níquel, cobalto, metales nobles, entre otros), así como a la protección del medio ambiente, reducción de uso de los recursos naturales, etc. Además la exigencia de encontrar un compromiso entre ellos tendiente a un desarrollo sostenible (Rybka and Regel-Rosocka, 2012).

Es evidente, también, cómo la sociedad se vuelve cada vez más dependiente del níquel y el cobalto. Desde el descubrimiento de la aleación de acero con níquel y cromo para producir acero inoxidable, la demanda de níquel ha llegado a superar la tasa global de crecimiento económico (Crundwell et al., 2011). Por otro lado, el cobalto es un componente clave en la fabricación de las baterías recargables, un campo que crece rápidamente como resultado del desarrollo de los teléfonos móviles y otros productos electrónicos de consumo masivo y está destinado a crecer más con el aumento del uso de vehículos eléctricos, mercado de productos electrónicos portátiles, y aplicaciones de almacenamiento en red (Vikström et al., 2013).

El cobalto es un metal utilizado en numerosas aplicaciones comerciales, industriales y militares, muchas de las cuales son estratégicas y críticas. A nivel mundial, el uso principal del cobalto está en los electrodos de baterías recargables. Las súper aleaciones, que se utilizan para fabricar piezas para motores de turbina de gas, son otro uso importante del cobalto. El cobalto también se utiliza para hacer airbags en automóviles, catalizadores para las industrias petroleras y químicas, carburos cementados (también llamados metales duros) y herramientas de diamante, aleaciones resistentes a la corrosión y al desgaste, agentes de secado para pinturas, barnices y tintas, colorantes y pigmentos, revestimientos para esmaltes de porcelana, aceros de alta velocidad, medios de grabación magnéticos, imanes y neumáticos radiales de acero (<https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/Commodity/cobalt/>).

En los procesos industriales tradicionales de obtención de cobalto y níquel se evidencia la existencia de una etapa final de purificación y concentración de soluciones acuosas ácidas. Estas soluciones se obtienen por lixiviación de minerales lateríticos de níquel o por disolución de matas de níquel, obtenidas en el procesamiento de sulfuros de níquel a alta temperatura. Estas soluciones acuosas suelen estar compuestas de diferentes especies metálicas. La separación de cobalto desde estas soluciones se acepta como un problema hidrometalúrgico importante y difícil debido también a las propiedades fisicoquímicas similares entre el cobalto y el níquel.

Teniendo en cuenta lo anterior, es importante desarrollar estrategias sostenibles para la separación selectiva de cobalto de los diferentes metales presentes en las soluciones acuosas desde un punto de vista fundamental y práctico.

En la actualidad, el proceso de obtención final de cobalto y níquel involucra una etapa de separación líquido-líquido mediante extracción por solventes del cobalto con líquidos orgánicos. Sin embargo, la volatilidad e inflamabilidad de los solventes utilizados tradicionalmente por la industria minero-metalúrgica representa un problema, especialmente para el medio ambiente y la salud humana. Una alternativa que se ha propuesto en las dos últimas décadas por un amplio número de investigadores es utilizar líquidos iónicos como agentes de extracción para la separación líquido-líquido. Los líquidos iónicos se consideran como sustitutos ambientalmente amigables para los compuestos orgánicos utilizados actualmente por la industria. Además, con el uso de líquidos iónicos se pueden evitar por completo problemas comunes que presentan los solventes orgánicos volátiles tales como trazas de solvente en el producto final o pérdida de solvente por evaporación incontrolada, entre otros (Eyupoglu et al., 2015; Onghena et al., 2015; Siriwardana, 2015; Valdés Vergara et al., 2015).

Los líquidos iónicos son una clase de sales orgánicas con bajo punto de fusión (menor a 100 °C por definición). Consisten de un catión orgánico y un anión que puede ser orgánico o inorgánico. Ofrecen propiedades físicas y químicas únicas, a menudo inesperadas. En las últimas dos décadas estos compuestos se vienen aplicando en todos los campos de la química, incluyendo extracción de iones metálicos a partir de fases acuosas (Gras et al., 2018b).

Esta investigación se desarrolló bajo la hipótesis de que los líquidos iónicos con catión trioctil(alquil)fosfonio son efectivos para realizar la separación de cobalto y níquel en medio cloruro.

El objetivo general fue desarrollar un proceso de extracción selectiva para la separación de Co(II) y Ni(II) en medio cloruro, mediante la técnica extracción por solventes basada en el uso de cloruros de trioctil(alquil)fosfonio. Un segundo objetivo fue dilucidar el mecanismo o mecanismos de transferencia de iones entre la fase acuosa y la fase extractante.

Estos líquidos iónicos no están disponibles comercialmente y nunca se han estudiado para la extracción de cobalto, por lo tanto, debieron ser sintetizados como parte de esta investigación. Los líquidos iónicos sintetizados fueron caracterizados mediante espectroscopia de resonancia magnética nuclear. También se determinó su densidad y viscosidad a diferentes temperaturas.

Se realizaron pruebas batch de extracción de Co(II) con los distintos líquidos iónicos sintetizados y se determinó el grado de extracción de Co(II) y la co extracción de otros metales, principalmente Ni(II). Adicionalmente, se determinó el proceso de transferencia de iones de cobalto desde una solución acuosa a una fase orgánica de líquido iónico. Se diseñó un proceso de separación de cobalto de níquel y otras especies metálicas en un medio acuoso de cloruro.

En este trabajo se hace un valioso aporte al conocimiento en cuanto a la síntesis de líquidos iónicos de fosfonio y su aplicación en la separación líquido-líquido de cobalto y níquel. Influencia de diferentes factores de proceso y propiedades fisicoquímicas de los líquidos iónicos, transferencia de cobalto desde una fase acuosa al líquido iónico, diseño de proceso para separación selectiva de diferentes especies metálicas y curvas de operación para cobalto y manganeso. La metodología desarrollada puede ser estudiada para su aplicación en diferentes campos de la ciencia y la ingeniería, como separaciones líquido-líquido, tratamiento de soluciones provenientes de plantas de procesamiento de menas metálicas primarias, o bien a partir de reciclaje de residuos como e-waste o baterías; y efluentes industriales, entre otras.



# 1. Estado del arte y aspectos teóricos

El cobalto, el níquel y el manganeso se utilizan en materiales de electrodos para la fabricación de baterías de litio-ion y aleaciones (Chagnes and Pospiech, 2013; U.S. Geological Survey, 2019). La demanda de estos metales puede crecer enormemente en el futuro debido al rápido crecimiento del mercado de productos electrónicos portátiles, vehículos eléctricos y aplicaciones de almacenamiento en red (Vikström et al., 2013). Por lo tanto, la recuperación de estos metales a partir de recursos primarios y secundarios es de gran interés, pero su separación por extracción con solventes no es necesariamente fácil (Omelchuk and Chagnes, 2018).

El níquel y el cobalto se extraen principalmente de dos tipos de menas primarias: lateritas y sulfuros. Ambas menas se procesan para extraer níquel y cobalto cuando las concentraciones exceden el 0.1 % de cobalto y 1.3 % níquel. Todas las menas de níquel contienen cobalto, en mayor o menor medida; así todas las soluciones de lixiviación contienen níquel y cobalto (Crundwell et al., 2011).

## 1.1 Extracción de cobalto y níquel a partir de menas lateríticas

Las menas de lateritas son una mezcla heterogénea de óxidos de hierro hidratados y silicatos de magnesio. Estos depósitos se forman por la meteorización de rocas peridotíticas. Esta meteorización da como resultado un perfil de diferentes minerales desde la superficie hasta el lecho de roca. Se identifican dos capas en este perfil conocidas usualmente como limonita y saprolita. La capa de limonita consiste de una mezcla de minerales con un alto contenido de hierro y bajo contenido de MgO. Los minerales presentes son la limonita o óxidos de hierro hidratado donde el níquel sustituye al hierro en la estructura, (Fe, Ni)OOH. La capa de saprolita tiene bajo contenido de hierro y alto contenido de MgO. Los minerales que se encuentran en esta capa son: minerales del grupo de la serpentina como crisotilo,  $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$  y nepouíta,  $Ni_3Si_2O_5(OH)_4$ ; talco,  $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$  y willemseíta,  $(Ni, Mg)_3Si_4O_{10}(OH)_2$ ; clinocloro,  $(Mg, Fe)_5Al(Si_3Al)O_{10}(OH)_8$

y nimita,  $(\text{Ni, Mg, Al})_6(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ ; y sepiolita,  $\text{Mg}_4\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y falcondita,  $(\text{Ni, Mg})_4\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Crundwell et al., 2011).

Generalmente las saprolitas se funden para obtener ferroníquel. El cobalto está presente en el ferroníquel en pequeñas cantidades pero no es de ningún valor económico para el usuario final. Las limonitas se lixivian generalmente con ácido sulfúrico a alta presión. El níquel y el cobalto se recuperan de la solución cargada por las siguientes etapas: purificación por precipitación y concentración de la solución y redisolución; separación de níquel y cobalto en solución generalmente mediante extracción por solventes; finalmente, reducción con hidrógeno o electrodeposición a partir de las soluciones puras para producir níquel y cobalto con 99.9 % de pureza.

En el procesamiento de las menas lateríticas de níquel usando lixiviación ácida, el cobalto y el níquel se extraen en soluciones acuosas junto con impurezas, tales como hierro, aluminio, cobre, zinc, manganeso, magnesio y calcio (Zhu et al., 2017).

## 1.2 Extracción de cobalto y níquel a partir de menas sulfuradas

Las menas sulfuradas que se procesan para la obtención de cobalto y níquel, típicamente contienen 0.05 % - 0.1 % cobalto y 1.5 % - 3 % níquel. Las menas sulfuradas se forman en su mayoría por la intrusión de magma fundido del manto en la corteza de la tierra y, la formación de cuerpos localizados de mineral de sulfuro ricos en metales, por solidificación secuencial y/o lixiviación hidrotermal y precipitación. El mineral de níquel más común en estas menas es la pentlandita,  $(\text{Fe,Ni})_9\text{S}_8$ . Los minerales acompañantes más comunes son pirrotita,  $\text{Fe}_8\text{S}_9$ , y calcopirita,  $\text{CuFeS}_2$ . También hay presencia de cobalto y de elementos del grupo del platino, ya sean disueltos en la pentlandita o como minerales distintos (Crundwell et al., 2011).

Las menas de sulfuros se concentran, funden y se convierten en mata rica en metal. El níquel y el cobalto se recuperan principalmente por las siguientes etapas: lixiviación de la mata usando cloro gaseoso en una solución de cloruro, oxígeno en una solución de amonio u oxígeno en una solución de ácido sulfúrico; purificación de la solución cargada; separación del níquel y el cobalto, usualmente mediante extracción por solventes y,

producción de níquel y cobalto de alta pureza por reducción con hidrógeno o electrodeposición.

### **1.3 Recuperación de cobalto y níquel a partir de reciclaje**

Además de la obtención desde fuentes primarias, cerca del 20 % del cobalto y 40 % del níquel que se consumen en la industria, se obtienen a partir del reciclaje de chatarra (Crundwell et al., 2011). La producción de estos metales a partir de residuos tiene la ventaja que reduce el agotamiento de los recursos de la tierra, utiliza menos energía que la producción de metales a partir de menas minerales, evita la generación de productos de desecho de mina y el uso de tierras valiosas para rellenos.

### **1.4 Extracción de cobalto y níquel a partir de soluciones de lixiviación**

Las principales menas de níquel y cobalto son polimetálicas y por tanto en las soluciones de lixiviación pueden estar presentes diferentes especies metálicas, por lo que su separación se acepta como un problema hidrometalúrgico importante y difícil (Eyupoglu et al., 2015). Una alternativa de separación es la extracción líquido-líquido, la cual es uno de los métodos hidrometalúrgicos de mayor importancia en el procesamiento de metales. Combina muchos años de experiencia de trabajo y presenta un gran potencial para futuras aplicaciones y nuevos retos; se considera como la mejor tecnología disponible respecto a la separación de soluciones acuosas polimetálicas debido a sus características operacionales (Regel-Rosocka and Alguacil, 2013; Rybka and Regel-Rosocka, 2012). Se han propuesto distintos reactivos orgánicos para la extracción por solventes de cobalto(II) y níquel(II) desde soluciones acuosas, tales como Versatic 10 y LIX63 (Cheng et al., 2010), Cyanex® (Ayanda et al., 2013; Darvishi et al., 2005), D2EHPA y LIX63 (Liu and Lee, 2015; Nadimi et al., 2014), Cyanex 272 - Cyphos IL 101 (Andriiko et al., 2013; Cholico-Gonzalez et al., 2015; Janiszewska et al., 2019), Primene JMT-Cyanex272 (Coll et al., 2012), mezcla de Primene® JMT-Versatic 10 (Belhadj et al., 2019), extractantes derivados de D2EHPA (Omelchuk and Chagnes, 2018), entre otros.

Los métodos actuales para el tratamiento de las soluciones de lixiviación resultan en un producto de precipitación intermedio o en un producto final (metal u óxido de alto valor

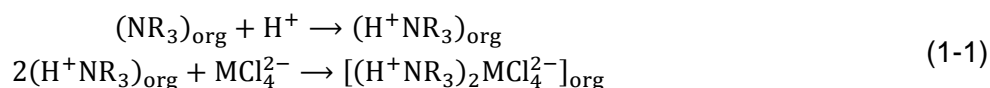
agregado) derivado de la extracción por solventes. Los productos de precipitación intermedia, conocidos como producto de hidróxido mixto y producto de sulfuro mixto, contienen cobalto, níquel y otras impurezas metálicas. No hay selectividad para cobalto y níquel en el primer caso. Para el caso del producto de sulfuro mixto hay buena selectividad, pero el proceso requiere el uso de reactivos peligrosos bajo altas presiones. El principal inconveniente de las rutas de precipitación es que el cobalto y el níquel no son separados, lo que resulta en un producto de menor valor. También son importantes la baja recuperación y altas cargas de recirculación de cobalto y níquel (Fischmann et al., 2013).

La extracción por solventes ofrece varias ventajas sobre técnicas alternativas, como los procesos de intercambio iónico. Las ventajas incluyen la capacidad de operar en un modo continuo, emplear equipos relativamente simples y pequeñas cantidades de reactivos, y lograr un alto rendimiento. El método es bastante flexible debido a que el proceso de extracción se puede adaptar mediante una elección adecuada de los parámetros del proceso, por ejemplo la naturaleza y concentración de los agentes de extracción, la composición de la fase acuosa y la fase orgánica, etc. (Wellens et al., 2012).

Sole y Cole (2002) hacen una revisión de los diferentes reactivos usados en los procesos tradicionales de separación de níquel(II) y cobalto(II) mediante extracción por solventes a partir de diferentes soluciones acuosas: Medio cloruro, medio sulfato y medio amoniacal. Se describen a continuación.

### 1.4.1 Medio cloruro

En soluciones acuosas de cloruro el níquel se purifica tomando ventaja del hecho que el cobalto(II) forma complejos aniónicos en medio cloruro ( $\text{CoCl}_4^{2-}$ ), mientras que el níquel(II) no los forma. Los complejos aniónicos se pueden extraer del licor de lixiviación usando una amina terciaria o cuaternaria como extractante. La extracción de cobalto por una amina terciaria se puede representar por la ecuación (1-1).





Donde R denota un grupo alquilo. M puede ser cualquier especie metálica que forme complejos aniónicos con el cloruro como el Co(II), Mn(II), Cu(II), Zn(II), etc.

### 1.4.2 Medio sulfato

La separación de cobalto de níquel en medio sulfato ácido se practica desde hace años, siendo además el medio sulfato el principal medio acuoso de lixiviación de lateritas de níquel a alta presión. Los reactivos que se usan comúnmente para la extracción de cobalto(II) son ácidos organofosforados y ácidos carboxílicos.

- Ácidos organofosforados

En medio sulfato el cobalto se separa del níquel mediante el uso de la familia de extractantes ácidos dialquilfosforados cuyas estructuras se representan en la Figura 1-1.

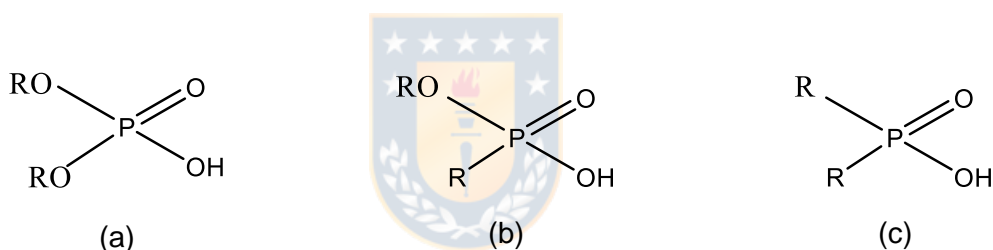
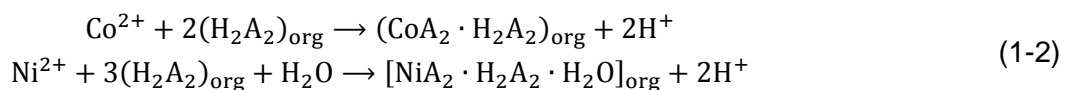


Figura 1-1. Estructura de los extractantes organofosforados utilizados para la separación de cobalto y níquel; (a) ácido dialquilfosfórico, (b) ácido dialquilfosfónico, (c) ácido dialquilfosfínico.

En reactivos comerciales, el cambio de la estructura del ácido fosfórico (D2EHPA) a los ácidos fosfónicos (PC-88A o Ionquest 801) y a los ácidos fosfínicos (Cyanex 272 y PIA-8) resulta en una mejora de los factores de separación cobalto(II)/níquel(II). Si el extractante se representa como la especie dimérica formada por enlace de hidrógeno, Figura 1-2 (adaptado de (Preston, 1982)), las reacciones de extracción para cobalto y níquel se pueden escribir de acuerdo a la ecuación (1-2).



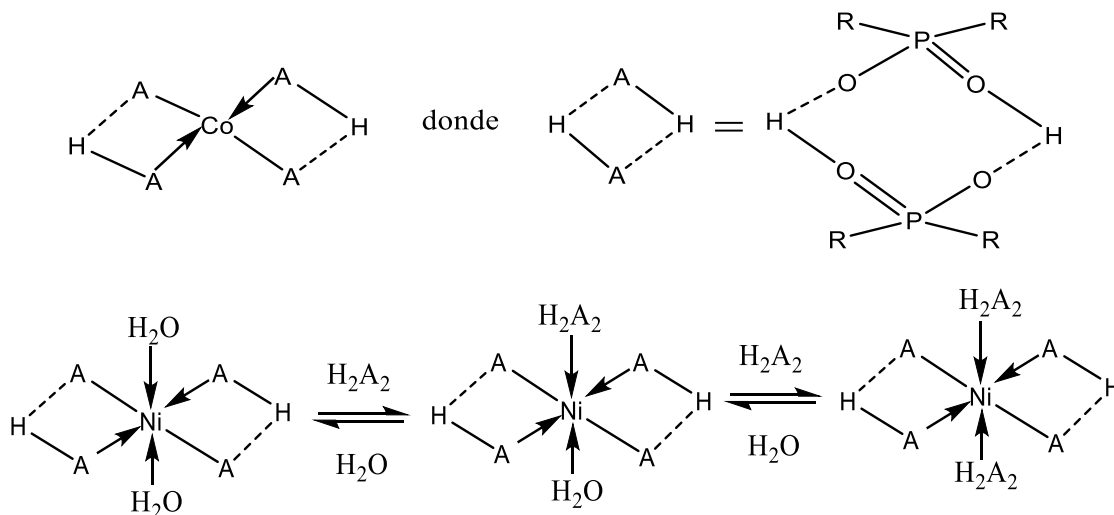


Figura 1-2. Comparación de complejos tetraédricos de cobalto y complejos octaédricos de níquel formados con un ácido dialquilfosfínico. Se muestra la estructura dimérica por enlace de hidrógeno típica de esta familia de extractantes.

La extracción es selectiva para el cobalto sobre el níquel debido a que la formación de la especie de cobalto coordinada tetraédricamente es más favorable en la fase orgánica que la especie de níquel coordinada octaédricamente, como se puede ver en la Figura 1-2. Además el complejo de cobalto es hidrófobo y así se transfiere rápidamente a la fase orgánica, mientras el complejo de níquel puede contener uno o dos moléculas de agua coordinadas en su esfera interna siendo por lo tanto más hidrófilo.

Los ácidos organofosforados con sustitución de azufre son extractantes fuertes debido al efecto aceptor de electrones de los átomos de azufre, ver Tabla 1.1. Esto hace posible la extracción de cationes metálicos base desde soluciones acuosas de lixiviación de mayor acidez.

El orden de extracción relativo de los cationes por diferentes agentes extractantes se resume a continuación:

D2EHPA: Fe(III) > Zn(II) > Ca(II) > Mn(II) > Cu(II) > Mg(II) > Co(II) >> Ni(II)

Cyanex 272: Fe(III) > Zn(II) > Cu(II) > Mn(II) > Co(II) > Mg(II) > Ca(II) > Ni(II)

Cyanex 302: Cu(II) > Fe(III) > Zn(II) > Co(II) > Mn(II) > Ni(II) >>> Mg(II) ~ Ca(II)

Cyanex 301: Cu(II) > Zn(II) > Fe(II) > Co(II) ~ Ni(II) >> Mn(II) >>> Mg(II) ~ Ca(II)

Tabla 1.1. Estructura y propiedades de extractantes ácidos organofosfínicos con sustitución de sulfuro.

Nombre comercial	Estructura	pK <sub>a</sub>
Cyanex 272	$\begin{array}{c} \text{R} \quad \text{O} \\ \quad \quad \parallel \\ \text{R} - \text{P} \\ \quad \quad \backslash \\ \quad \quad \text{OH} \end{array}$	6.37
Cyanex 302	$\begin{array}{c} \text{R} \quad \text{S} \\ \quad \quad \parallel \\ \text{R} - \text{P} \\ \quad \quad \backslash \\ \quad \quad \text{OH} \end{array}$	5.63
Cyanex 301	$\begin{array}{c} \text{R} \quad \text{S} \\ \quad \quad \parallel \\ \text{R} - \text{P} \\ \quad \quad \backslash \\ \quad \quad \text{SH} \end{array}$	2.61

R es la cadena alquilo 2, 4, 4 – trimetilpentil.

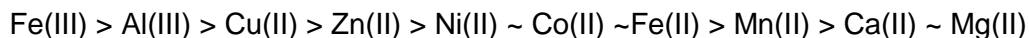
El reactivo preferido en la actualidad es el Cyanex 272. No solo es el factor de separación Co(II)/Ni(II) sustancialmente mayor para el Cyanex 272, sino que el ácido fosfínico es más estable con respecto a la degradación oxidativa del diluyente por Co(III), lo cual puede ser un problema en estos sistemas. Tiene también la ventaja de ser selectivo para cobalto sobre calcio, así se disminuye la formación de crud de yeso.

En contraste a D2EHPA y Cyanex 272, el Cyanex 301 ofrece excelente selectividad para cobalto y níquel sobre manganeso en valores bajos de pH. Además, no se extrae calcio ni magnesio bajo estas condiciones. Esto hace al Cyanex 301 potencialmente atractivo para el procesamiento de licores de lixiviación de lateritas que tienen estos elementos como mayores impurezas. El Cyanex 302 se retiró del mercado por problemas de estabilidad.

En contraste a las aminas e hidroxioximas, los ácidos organofosforados (y carboxílicos) requieren neutralización y control de pH para asegurar que las reacciones de extracción se completen. Esto se logra típicamente por la adición de una solución de amonio o hidróxido de sodio, lo cual representa costos operativos significativos.

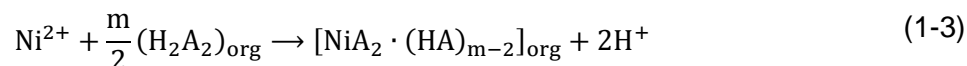
- Ácidos carboxílicos

Para los ácidos carboxílicos el orden de extracción de cationes metálicos sigue el orden de sus constantes de hidrólisis:



Las reacciones de extracción y complejos formados son similares a las de los ácidos organofosforados, aunque los ácidos carboxílicos generalmente no permanecen dimerizados cuando se complejan.

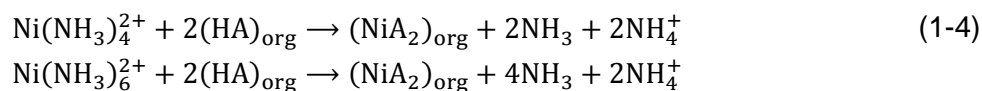
El níquel se extrae en el rango de pH de 6.0 - 7.5, dependiendo de las condiciones experimentales. La reacción de extracción se representa por la ecuación (1-3).



Donde  $m=2$  para alta carga de solvente y  $m=4$  para bajas cargas. Se puede escribir una reacción similar para el cobalto. El ácido neodecanoico (Versatic 10) es selectivo para níquel sobre el cobalto pero hay una diferencia insuficiente en la dependencia de la extracción con el pH, lo cual dificulta el uso de este tipo de reactivos para separar níquel de cobalto.

### 1.4.3 Medio amoniacal

El níquel se extrae a partir de sistemas amoniacales usando extractantes del tipo hidroxioximas que tienen una estructura similar a la mostrada en la Figura 1-3. El níquel existe en solución como el complejo de tetra, penta o hexamina, dependiendo de la concentración del amoniaco libre. Las reacciones de extracción para el níquel están dadas por la ecuación (1-4).



Donde HA representa la hidroxioxima.

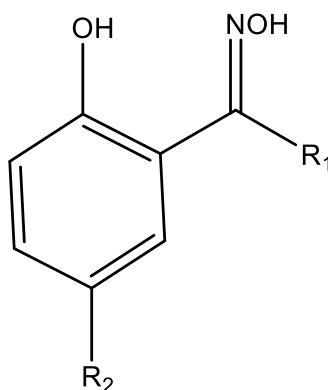


Figura 1-3. Estructura general de las hidroxioximas usadas para la extracción de níquel de soluciones de amoniaco.  $R_1 = C_2H_5$  o  $CH_3$ ,  $R_2 = C_9H_{19}$  o  $C_{12}H_{25}$ .

La extracción de níquel depende de la concentración de amoniaco libre. El complejo de Co(II) se extrae preferencialmente sobre el níquel vía reacciones de extracción similares. Una vez cargado a la fase orgánica, el Co(II) se oxida a Co(III) el cual no descarga de manera rápida. Para prevenir la extracción de cobalto en primer lugar, se oxida a Co(III) antes del circuito de SX, ya que el cobalto trivalente no se extrae bajo estas condiciones. El catión amonio también se compleja por la hidroxioxima, lo cual puede llevar a pérdidas de amoniaco en el sistema si no se controlan adecuadamente las condiciones de operación.

#### 1.4.4 Extracción con líquidos iónicos

La extracción con solventes orgánicos tiene una creciente aplicación y aceptación en operaciones hidrometalúrgicas para recuperar, separar y purificar metales como cobre, uranio y tierras raras (Wieszczycka et al., 2015). Sin embargo, los extractantes comercialmente disponibles y los solventes volátiles orgánicos utilizados como los principales componentes de los procesos basados en extracción por solventes actuales tienen efectos peligrosos y tóxicos en el ciclo de vida. Por lo tanto, existe un creciente interés en buscar diluyentes orgánicos y extractantes no tóxicos para establecer procesos de separación y extracción amigables con el medio ambiente (Eyupoglu et al., 2015).

En los últimos años, los líquidos iónicos se aceptan como una importante familia de compuestos químicos, que pueden utilizarse con el propósito tanto de diluyente orgánico

como agente de extracción en lugar de los tradicionales o comerciales. Los investigadores Huddleston et al. (1998), fueron los primeros en sugerir que los líquidos iónicos podrían ser adecuados como base para nuevos procesos de extracción líquido-líquido (Wellens et al., 2012).

Los líquidos iónicos son sales orgánicas o mezclas eutécticas de sales orgánicas e inorgánicas, que consisten casi exclusivamente de iones, con punto de fusión inferior a 100 °C. La mayoría tiene una estructura compuesta por un anión orgánico o inorgánico poliatómico, (ver Tabla 1.2), y un catión orgánico, (ver Figura 1-4). Tienen propiedades físicoquímicas únicas, como muy alto punto de inflamación, presión de vapor insignificante, alta estabilidad térmica, amplia ventana electroquímica, capacidad de ajuste de propiedades según ligeros cambios en la arquitectura química (incluyendo la polaridad, hidrofobicidad, la densidad, la actividad de solvatación, etc.) que los hacen adaptables a un número creciente de aplicaciones. Además, los líquidos iónicos pueden formar, junto con otros extractantes convencionales, mezclas sinérgicas permitiendo mejorar los procesos de extracción y se pueden recuperar sin perder la eficiencia de extracción. Estas propiedades hacen que sean también una alternativa potencial a los solventes orgánicos tradicionales, que son volátiles, tóxicos e inflamables, como cloroformo, tolueno, xileno, y otros agentes de extracción (Bodo and Migliorati, 2014; Cholico-Gonzalez et al., 2015; Eyupoglu et al., 2015; Larsson and Binnemans, 2015; Onghena et al., 2015; Regel-Rosocka and Wisniewski, 2011; Valdés Vergara et al., 2015).

Tabla 1.2. Algunos de los aniones de líquidos iónicos más comunes citados en la literatura.

Nombre	Fórmula
Haluros	$\text{Br}^-$ , $\text{Cl}^-$
Nitrato	$[\text{NO}_3]^-$
Cloroaluminatos	$[\text{AlCl}_4]^-$ , $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$
Hexafluorofosfato	$[\text{PF}_6]^-$
Tetrafluoroborato	$[\text{BF}_4]^-$
Sulfatos de alquilo	$[\text{RSO}_4]^-$ e.g. sulfato de etil: $[\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4]^-$
Alquilcarboxilatos	$[\text{RCO}_2]^-$ , e.g. acetato: $[\text{CH}_3\text{CO}_2]^-$ , también escrito como [OAc]
<i>p</i> -toluenosulfonato	$[\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3]^-$ , conocido como tosilato: $[\text{OTs}]^-$
Trifluorometilsulfonato (o tosilato)	$[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ , conocido como triflato: $[\text{OTf}]^-$

Nombre	Fórmula
Bis(trifluorometanosulfonil)imida (o bistriflimida)	$[N(SO_2CF_3)_2]^-$ , conocido como bistriflimida: $[NTf_2]^-$
Bis(perfluoroetanosulfonil)imida	$[N(SO_2C_2F_5)_2]^-$ , abreviado [beti] <sup>-</sup>
Dicianamida	$[N(CN)_2]^-$ o [DCA] <sup>-</sup>
Tris(pentafluoroetil)trifluorofosfato	$[(C_2F_5)_3PF_3]^-$ o [FAP] <sup>-</sup>
Complejos metálicos	e.g. $[Co(CO)_4]^-$ y $[SbF_6]^-$

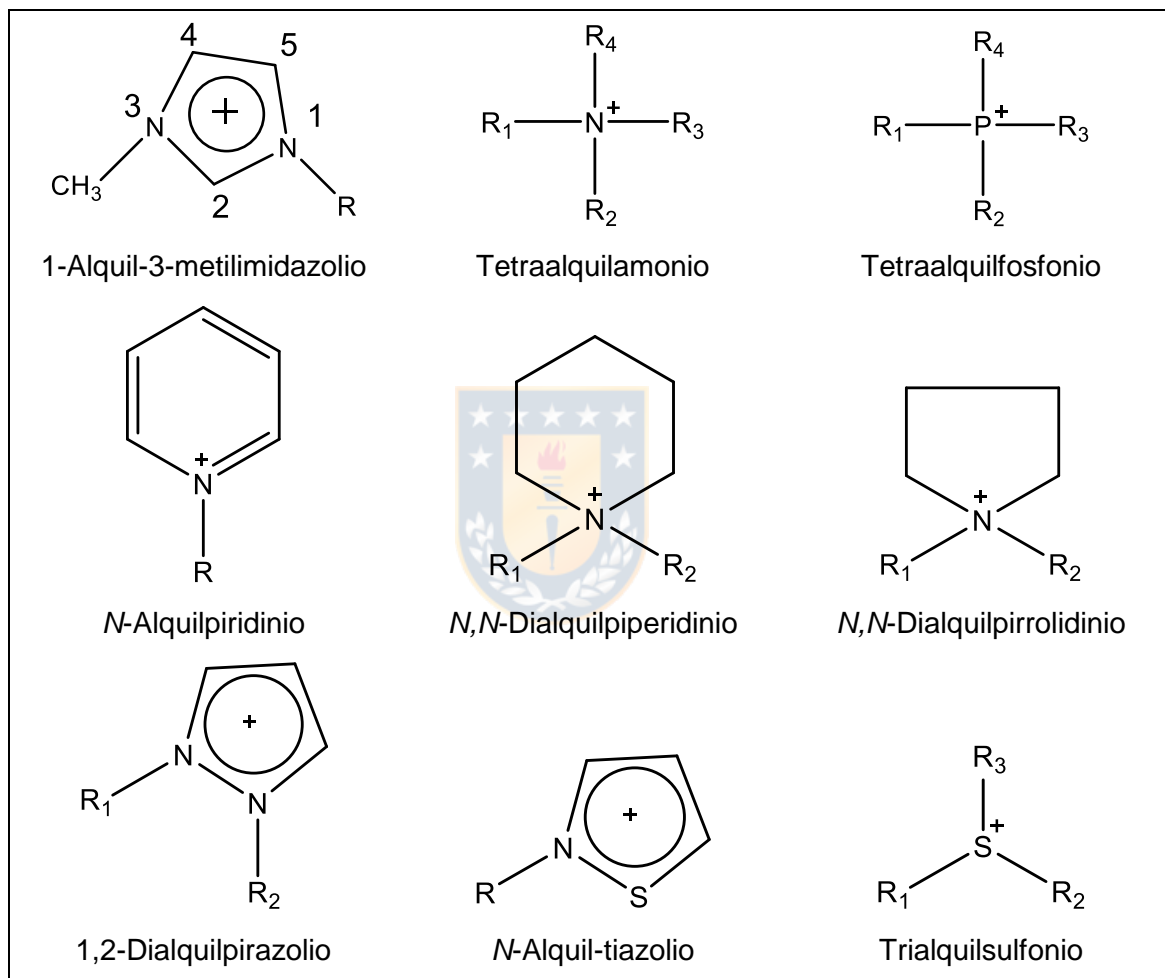


Figura 1-4. Cationes de líquidos iónicos estudiados ampliamente ( $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  y  $R_4$  son grupos alquilo).

Los líquidos iónicos proporcionan una alternativa atractiva a los solventes orgánicos tradicionales para muchas reacciones químicas. Las reacciones en líquidos iónicos proceden típicamente bajo condiciones moderadas en tasas que son comparables o más rápidas que para los solventes convencionales. Para propósitos industriales, la baja

presión de vapor de los líquidos iónicos es una característica importante. Ellos son esencialmente no volátiles, una propiedad que elimina muchos de los problemas de contención encontrados típicamente con los solventes orgánicos tradicionales. Además, muchos de los líquidos iónicos son inmiscibles con solventes orgánicos tradicionales, por tanto también ofrecen una alternativa no acuosa para sistemas de dos fases. Los líquidos iónicos hidrófobos se pueden usar también como fases polares inmiscibles con agua (Earle et al., 2003). También el mecanismo de extracción puede diferir en líquidos iónicos comparado con los solventes moleculares, de modo que se pueden desarrollar procesos de separación más eficientes (Larsson and Binnemans, 2015; Xu et al., 2015).

Los líquidos iónicos se pueden usar para extraer iones metálicos a partir de soluciones acuosas con una eficiencia relativamente alta en un periodo de tiempo corto (Kim et al., 2018). Por ejemplo, Visser et al. (2002) diseñaron una serie de líquidos iónicos de tarea específica (TSIL, por su sigla en inglés) basados en imidazol para la extracción de Hg(II) y Cd(II). También se estudió la extracción de Nd(III) con los líquidos iónicos bis(2-etilhexil)fosfato de 1-hexil-3-metilimidazolio, [C<sub>6</sub>mim][DEHP], bis(2-etilhexil)fosfato de 1-hexil-1-metilpirrolidinio, [C<sub>6</sub>mpyr][DEHP], y bis(2-etilhexil)fosfato de tetrabutilamonio, [N<sub>4444</sub>][DEHP] (Rout et al., 2013). Se desarrolló un sistema acuoso de dos fases formado por nitrato de tetra(butil)fosfonio, [P<sub>4444</sub>][NO<sub>3</sub>], para la separación selectiva de Nd(III) de Co(II) y Ni(II) (Chen et al., 2018). Se sintetizaron líquidos iónicos basados en tiosalicilato y se investigaron para la extracción de Cu(II), Zn(II), Cd(II) (Leyma et al., 2016). Se evaluó la extracción y separación de Pt(IV), Pd(II), Ru(III) y Rh(III) con líquidos iónicos basados en imidazol (Yan et al., 2018).

Los líquidos iónicos mayormente estudiados para la extracción de iones metálicos son los derivados de imidazol con diferentes extractantes, ligandos y quelantes de metales (Ayanda et al., 2013; Belova et al., 2011; Boukraa et al., 2006; Cheng, 2006; Darvishi et al., 2005; Krupa et al., 2015; Liu and Lee, 2015; Luo et al., 2006; Pospiech and Walkowiak, 2007; Reza J et al., 2007; Wieszczycka et al., 2015). Sin embargo, presentan dos grandes desventajas que no se pueden superar en la extracción metálica. Primero, son hidrolizados en medio ácido (Visser et al., 2000; Visser and Rogers, 2003). Segundo, muchos de los mecanismos de extracción consisten en intercambio catiónico (Jensen et al., 2002; Luo et al., 2004) o intercambio aniónico (Dai et al., 1999; Jensen et al., 2003) lo cual implica una liberación de cationes 1-alkil-3-metilimidazolio, [C<sub>n</sub>mim]<sup>+</sup>, y aniones



bis(trifluorometanosulfonil)imida,  $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ , a la fase acuosa (Sun et al., 2011). Estos compuestos pueden convertirse en contaminantes persistentes en aguas residuales debido a su alta estabilidad en agua (Romero et al., 2008).

Las sales de fosfonio constituyen una subclase importante de líquidos iónicos conocida por tener propiedades relevantes, algunas veces superiores en comparación con los líquidos iónicos basados en nitrógeno altamente estudiados (Barsanti et al., 2014). Recientemente se publicaron algunos estudios detallados sobre síntesis, propiedades físicoquímicas y térmicas de los cloruros de tetraalquilfosfonio (Adamová et al., 2012, 2011). Los líquidos iónicos de fosfonio, comparados a las sales de 1,3-dialquilimidazolio, ofrecen ventajas importantes en aplicaciones prácticas tales como su bajo costo de preparación y bajo potencial para interactuar con varios solutos (Peñalber-Johnstone et al., 2018). Se reporta la extracción de diferentes especies metálicas con estos líquidos iónicos. Extracción, separación y recuperación de Mo(VI) con Cyphos IL 102 (Singh et al., 2018); extracción de Pd(II) con Cyphos IL 101 y Cyphos IL 104 (Cieszynska and Wisniewski, 2011, 2010; Cieszynska and Wiśniewski, 2012); separación de Fe(III) de Ni(II) con Cyphos IL 101 (Kogelnig et al., 2010); extracción de U(VI) con Cyphos IL 101 (Quinn et al., 2013); extracción de Eu(III) y otros elementos de tierras raras con *N,N,N',N'*-tetra(2-etil-hexil)malonato de trihexil(tetradecil)fosfonio,  $[\text{P}_{66614}][\text{MA}]$ , diluido en nitrato de trihexil(tetradecil)fosfonio,  $[\text{P}_{66614}][\text{NO}_3]$  (Rout and Binnemans, 2014); extracción de Rh(III) y Ru(III) con Cyphos IL 101 y Cyphos IL 104 (Rzelewska et al., 2018) y extracción de Pt(IV), Pd(II) y Rh(III) con cloruro de triocil(dodecil)fosfonio,  $[\text{P}_{88812}][\text{Cl}]$  (Firmansyah et al., 2018).

Existen varias propuestas de extracción de Co(II) usando líquidos iónicos. Por ejemplo extracción de Co(II) a partir de soluciones de cloruro con Cyphos IL 101 (Onghena et al., 2017; Rybka and Regel-Rosocka, 2012; Wellens et al., 2012; Zhu et al., 2017), Cyphos IL 104 (Rybka and Regel-Rosocka, 2012), Cyphos IL 102, Cyphos IL 167, Aliquat 336 y bromuro de tetra(octil)fosfonio,  $[\text{P}_{888}][\text{Br}]$ , (Wellens et al., 2012), dicianamida de trihexil(tetradecil)fosfonio,  $[\text{P}_{66614}][\text{DCA}]$ , (Gras et al., 2018a), nitrato de tricaprilmetilamonio y tiocianato de tricaprilmetilamonio (Larsson and Binnemans, 2015), oleato de tetra(octil)fosfonio,  $[\text{P}_{888}][\text{Oleate}]$ , en solución acuosa de Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) y Zn(II) (Parmentier et al., 2015); extracción de Co(II) a partir de una solución de tiocianato con sales de bromuro de imidazolio (Eyupoglu et al., 2015); extracción de Co(II) con mezclas

con solventes orgánicos usando Cyanex 272 + Cyphos IL 101 (Cholico-Gonzalez et al., 2015), nitrato de tricaprilmetilamonio [A336][NO<sub>3</sub>] + Cyanex 923 (Larsson and Binnemans, 2015). Estos trabajos muestran básicamente la efectividad de los líquidos iónicos en extracción metálica y estudian la dependencia de variables como concentración del líquido iónico, pH y concentración de ácido en la solución acuosa.

La extracción de una especie metálica desde la solución acuosa a la fase determinada por el líquido iónico se evalúa mediante el coeficiente de distribución D, definido en la ecuación (1-5). El coeficiente de distribución da la relación entre la concentración del metal en la fase extractante y la concentración el metal en la fase acuosa. Entre más alto sea el valor de D, mejor será la extracción.

$$D = \frac{[M]_{LI}}{[M]_A} \quad (1-5)$$

Donde  $[M]_{LI}$  y  $[M]_A$  se refieren a la concentración del metal en la fase líquido iónico y concentración del metal en la fase acuosa, respectivamente. La selectividad de extracción de un ion metálico  $M_1$  respecto de otro ion metálico  $M_2$ , se mide con el factor de separación  $\beta$ , el cual se calcula como la relación entre los coeficientes de distribución para ambos metales según la ecuación (1-6).

$$\beta = \frac{D_{M_1}}{D_{M_2}} \quad (1-6)$$

En la Tabla 1.3 se presentan valores de D para diferentes sistemas de extracción basados en líquidos iónicos y se reportan también factores de separación del Co(II) frente al Ni(II). Como se puede ver, los líquidos iónicos presentan selectividad en la extracción de cobalto sobre níquel a partir de diferentes soluciones de lixiviación. También se ven claramente grandes diferencias en lo reportado por Wellens et al. (2012) y Rybka and Regel-Rosocka (2012) en cuanto al factor de separación para la extracción selectiva de Co(II) respecto del N(II) con el líquido iónico Cyphos IL 101. No existe una mejora notable cuando este último se mezcla con el compuesto molecular Cyanex 272 (Cholico-Gonzalez et al., 2015) en comparación a lo reportado por Wellens et al. (2012).

Tabla 1.3. Valores del coeficiente de extracción y selectividad del Co(II) frente al Ni(II) para algunos líquidos iónicos.

Reactivo	$D_{Co(II)}$	$\beta_{Co(II)/Ni(II)}$	Referencia
Cyphos IL 101	0.15	3.00	(Rybka and Regel-Rosocka, 2012)
Cyphos IL 104	20.40	70.40	
Cyphos IL 101	460	52000	(Wellens et al., 2012)
Aliquat 336	80	2500	
Cyphos IL 102	450	58000	(Cholico-Gonzalez et al., 2015)
Cyphos IL 167	27	420	
Bromuro de tetra(octil)fosfonio	450	98000	(Eyupoglu et al., 2015)
Cyanex 272 + Cyphos IL 101	0.387	32.52	
Sales de bromuro de imidazolio	98.8	6700	(Larsson and Binnemans, 2015)
Nitrato de tricaprilmetilamonio, [A336][NO <sub>3</sub> ]	17	1700	
Nitrato de tricaprilmetilamonio + Cyanex 923	36	3600	

## 1.5 Síntesis de líquidos iónicos de fosfonio

Bradaric et al. (2003) propusieron que los haluros de tetra(alquil)fosfonio,  $(R'PR_3)^+X^-$ , pueden ser líquidos a temperatura ambiente, y por tanto ser clasificados como líquidos iónicos. La síntesis de estos líquidos iónicos consiste de una adición nucleofílica de orden 2, ( $S_N2$ ), de una fosfina terciaria,  $PR_3$ , a un halogenuro de alquilo,  $R'X$ , según la reacción representada por la ecuación (1-7).



Tomando como halogenuro de alquilo el grupo de cloroalcanos y como fosfina terciara la trioctilfosfina, el proceso de síntesis produciría cloruros de trioctil(alquil)fosfonio tal como se bosqueja en la reacción de la Figura 1-5. La base neutra, fosfina terciaria, actúa como un nucleófilo y el átomo de carbono enlazado al cloro en el cloroalcano actúa como electrófilo. El enlace carbono-cloro en el cloroalcano es polar y se rompe con el ataque del nucleófilo. El átomo de fósforo desplaza al cloro y se enlaza con el carbono quedando con una densidad de carga positiva. El átomo de cloro sale con el par de electrones que lo unían al carbono formando el ion cloruro.

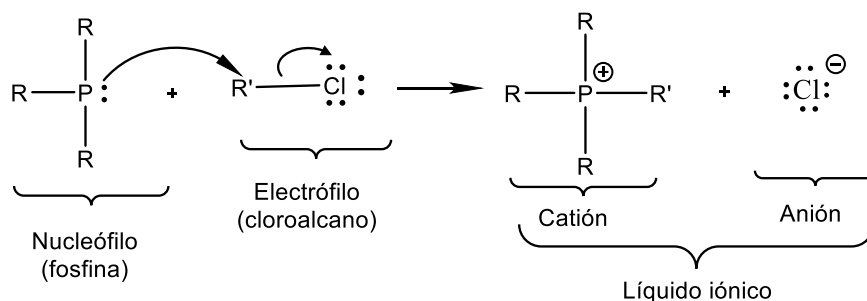


Figura 1-5. Reacción de síntesis. R = CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>, R' : grupo alquilo proporcionado por el cloroalcano.

Esta sustitución nucleofílica de un paso se da mediante el mecanismo S<sub>N</sub>2 (sustitución nucleofílica bimolecular). El estado de transición del paso limitante de la reacción involucra una colisión de dos moléculas. La reacción ocurre con la ruptura y formación simultánea de enlaces. Conforme empieza a formarse el enlace fósforo-carbono inicia el rompimiento del enlace carbono-cloro. La estructura intermedia que se forma corresponde a un estado de transición (Figura 1-6), en el punto máximo de energía.

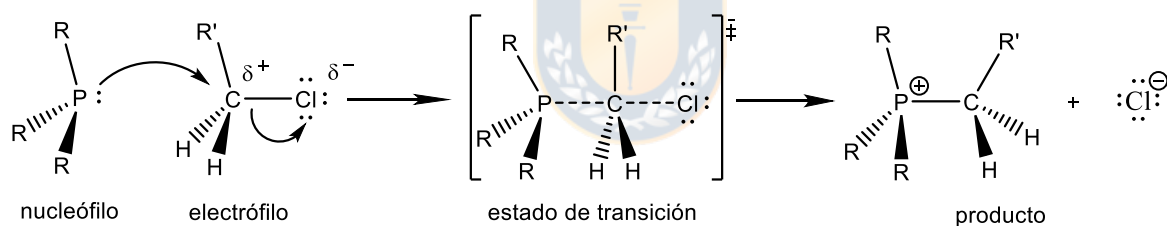


Figura 1-6. Esquema de la reacción de sustitución nucleofílica entre la trioctilfosfina y el cloroalcano.

El diagrama de energía de la reacción, Figura 1-7, solo presenta un estado de transición sin intermediarios entre los reactivos y el producto. El estado de transición tiene mucho más energía debido a que involucra a un átomo de carbono pentacoordinado con dos enlaces parciales. Los reactivos aparecen con un poco más de energía que el producto porque este tipo de reacciones son exotérmicas (Wade, 2010, pp. 229–235).

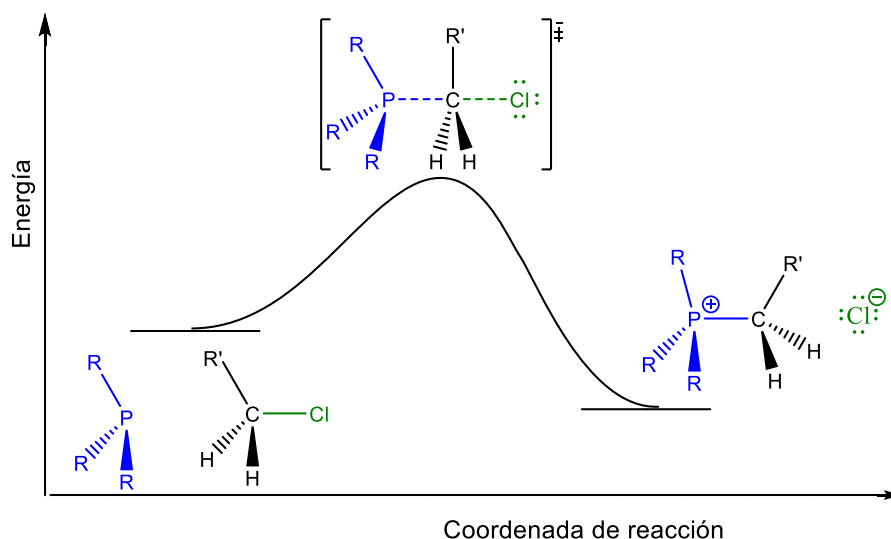


Figura 1-7. Diagrama de energía de reacción para la reacción  $S_N2$  del cloroalcano con la fosfina terciaria.

Los líquidos iónicos que se obtienen de esta manera se denominan cloruro de trioctil(alquil)fosfonio y su estructura general se bosqueja en la Figura 1-9. En esta investigación se denotan como  $[P_{888n}][Cl]$  donde  $n$  es la longitud de cadena del grupo alquilo sustituido. La longitud de cadena se define como el número de átomos de carbono del alcano (ver Figura 1-8).

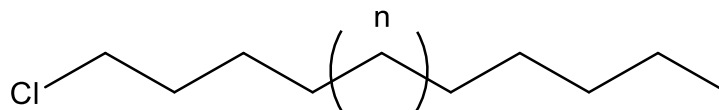


Figura 1-8. Estructura del cloroalcano con  $n$  átomos de carbono.

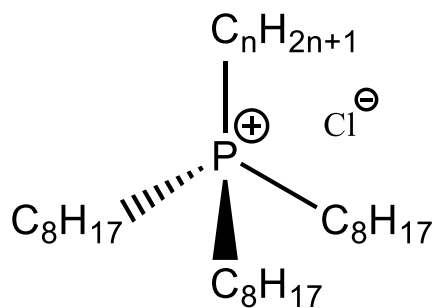


Figura 1-9. Estructura de los líquidos iónicos cloruro de trioctil(alquil)fosfonio.

Con esta revisión de la literatura relevante al uso de líquidos iónicos en extracción de especies metálicas quedan algunas preguntas de investigación, entre las cuales se tiene:

- ¿Son efectivos los líquidos iónicos basados en el catión trioctil(alquil)fosfonio para separación líquido – líquido de cobalto y níquel?
- ¿Cómo influye la estructura y las propiedades fisicoquímicas de los líquidos iónicos cloruro de trioctil(alquil)fosfonio en la extracción de cobalto y níquel?
- ¿Cómo se da la transferencia de las especies metálicas en solución acuosa a los cloruros de trioctil(alquil)fosfonio?
- ¿Se puede establecer un proceso de separación selectiva de cobalto y níquel a partir de una solución acuosa con variado contenido metálico usando cloruros de trioctil(alquil)fosfonio?

Teniendo en cuenta estas preguntas, inicialmente, se enfrentó el desarrollo de este trabajo de investigación.



## 2. Hipótesis y objetivos

Este trabajo de investigación se desarrolló teniendo en cuenta la siguiente hipótesis de trabajo. Se presentan también los objetivos propuestos a alcanzar para demostrar la hipótesis.

### 2.1 Hipótesis

Esta investigación se desarrolló bajo la hipótesis de que los líquidos iónicos con catión trioctil(alquil)fosfonio son efectivos para realizar la separación de cobalto y níquel en medio cloruro.

### 2.2 Objetivo general

Desarrollar un proceso de extracción selectiva para la separación de Co(II) y Ni(II) en medio cloruro, mediante la técnica extracción por solventes basada en el uso de cloruros de trioctil(alquil)fosfonio. Un segundo objetivo fue dilucidar el mecanismo o mecanismos de transferencia de iones entre la fase acuosa y la fase extractante.

### 2.3 Objetivos específicos

- i. Sintetizar diferentes cloruros de trioctil(alquil)fosfonio y determinar el que presente mayor selectividad para la extracción de Co(II) y Ni(II) a partir de soluciones acuosas en medio cloruro.
- ii. Determinar el efecto del tipo de líquido iónico y la influencia de variables de proceso como concentración de reactivos, temperatura, tiempo de contacto, entre otras, sobre la extracción y selectividad de Co(II) y Ni(II).
- iii. Establecer condiciones adecuadas para la extracción y descarga de Co(II) con el líquido iónico que presente mejor capacidad de extracción y selectividad.





## 3. Desarrollo experimental

A continuación se describe la metodología desarrollada para alcanzar los objetivos propuestos y probar la hipótesis de investigación. Se describen, además, los diferentes reactivos, equipos y técnicas de caracterización utilizados.

### 3.1 Proceso metodológico

El desarrollo metodológico consistió en:

- ✓ Revisión bibliográfica durante el desarrollo de la investigación de manera tal que se tuviera un soporte de la misma.
- ✓ Preparación de soluciones sintéticas en medio acuoso con diferentes concentraciones y contenidos metálicos.
- ✓ Preparación de diferentes sistemas extractantes basados en líquidos iónicos. Para ello se sintetizaron líquidos iónicos que no están disponibles comercialmente. También se usó un líquido iónico disponible comercialmente.
- ✓ Realización de pruebas de caracterización de los líquidos iónicos y de soluciones acuosas mediante técnicas espectroscópicas.
- ✓ Realización de experimentos de extracción metálica con líquidos iónicos, cálculo de coeficientes de distribución y porcentajes de extracción. Evaluación de diferentes parámetros de proceso y análisis de pendiente para establecer la estequiometría de la reacción de extracción.
- ✓ Cálculo de isotermas de extracción y diagramas de McCabe Thiele.

### 3.2 Reactivos

Los procesos de extracción se realizaron a partir de soluciones acuosas sintéticas con diferentes contenidos metálicos. Para la preparación de dichas soluciones se usaron las siguientes sales (compradas a Sigma-Aldrich y Merck):

- $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 98 %
- $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 97 %
- $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 98 %
- $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 99 %
- $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 99 %
- $\text{ZnCl}_2$ , 98 %
- $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 99 %
- $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 99 %
- $\text{NaCl}$

En la extracción metálica se usaron líquidos iónicos basados en fosfonio. Éstos se sintetizaron con una fosfina terciaria y diferentes cloroalcanos, descritos a continuación:

- Trioctilfosfina, 97 % (Aldrich)
- 1-Cloropentano, 98 % (Aldrich)
- 1-Clorooctano, 99 % (Aldrich)
- 1-Clorotetradecano, 98 % (Aldrich)
- 1-Clorohexadecano, 95 % (Aldrich)



Para el lavado de purificación de los líquidos iónicos, producto de la síntesis, se usó n-hexano (Merck). Finalmente se realizó un análisis RMN, para lo cual se usó como diluyente acetona-D<sub>6</sub> grado de deuteración min. 99.9 % para espectroscopía RMN MagniSolv™ (Merck).

El líquido iónico cloruro de trihexil(tetradecil)fosfonio,  $[\text{P}_{66614}][\text{Cl}]$ , se compró a Sigma-Aldrich.

En algunas pruebas de extracción metálica, en las cuales se requería variar la concentración del líquido iónico, se utilizaron tolueno de Merck, ESCAID 110 de Oxiquim S.A. y tridecanol de BASF como diluyentes.

### 3.3 Proceso de síntesis de los líquidos iónicos

La selección del ion cloruro como anión del líquido iónico pretendía favorecer un intercambio aniónico con el complejo tetracloruro de cobalto, de acuerdo a lo evidenciado en la revisión de la literatura para la extracción de Co(II) en medio acuoso de cloruro con líquidos iónicos de fosfonio. Por esta razón, se sintetizaron diferentes líquidos iónicos con la fosfina terciaria trioctilfosfina; como halogenuro de alquilo se escogieron los cloroalcanos primarios con longitud de cadena  $n = 5, 8, 14$  y  $16$ .

El proceso de síntesis se realizó en un matraz de dos bocas de 250 mL de capacidad sumergido en un baño de silicona líquida con control de temperatura y agitación magnética, como se muestra en la Figura 3-1. Inicialmente se realizó vacío al sistema y se creó una atmósfera de nitrógeno, luego se agregó el cloroalcano al matraz y se llevó a una temperatura de 70 °C. Inmediatamente después se adicionó la fosfina por goteo usando un embudo de adición isobárico y se llevó la temperatura del sistema a 145 °C. La atmósfera de nitrógeno se mantuvo con el propósito de evitar que la fosfina tuviera contacto con el aire, pues es fácilmente oxidable. La adición de los reactivos se realizó con jeringas plásticas inyectando la aguja a través del corcho que tapona al embudo de adición isobárico.

La reacción se dejó por un tiempo de 18 h. El proceso se realizó manteniendo constante un pequeño flujo de nitrógeno y con el reactor conectado a un sistema de refrigeración (condensador Allihn) para evitar pérdidas de cloroalcano por evaporación. La síntesis para cada cloroalcano se realizó con 12 mL de fosfina y la correspondiente cantidad estequiométrica de cloroalcano con un exceso del 20 %.

Se hizo una etapa de purificación para remover el exceso de cloroalcano del producto de síntesis. En un embudo de decantación se puso en contacto una parte de agua desionizada con una parte del producto de síntesis diluido en n-hexano y se agitó vigorosamente. Después de separadas las fases se repitió el proceso tres veces. Posteriormente se eliminó el n-hexano en un rotaevaporador y se secó el producto al vacío durante 48 h.

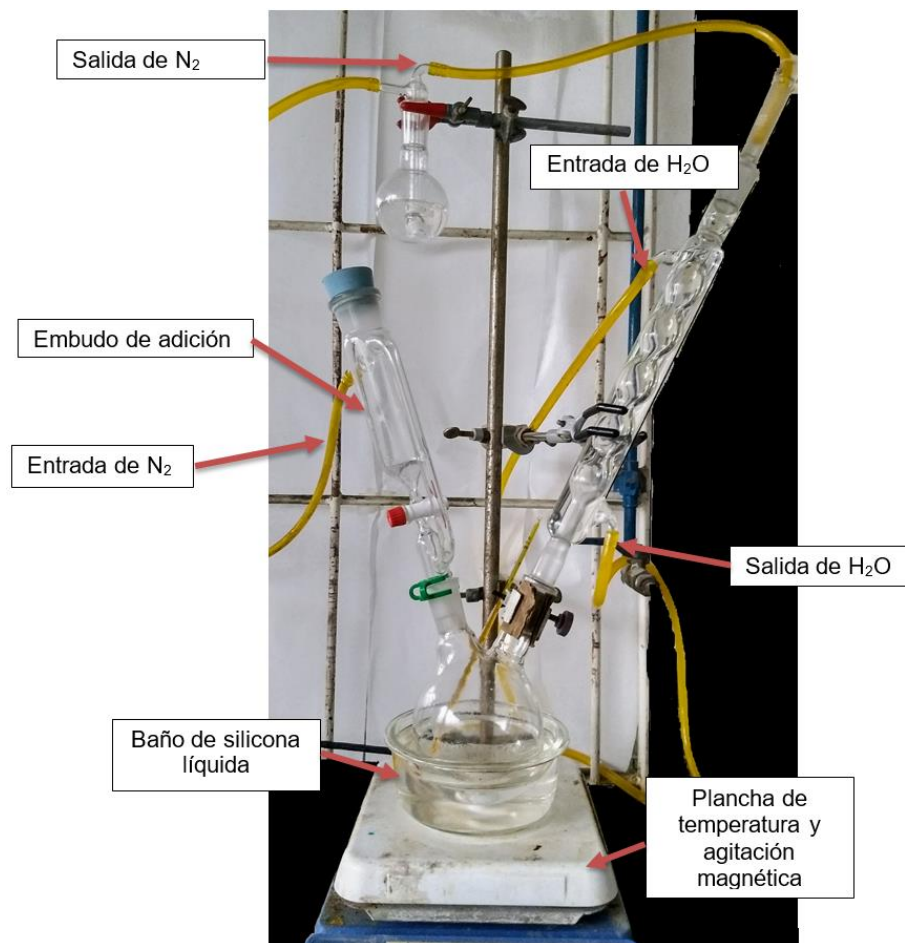


Figura 3-1: Montaje experimental para la síntesis de los líquidos iónicos.

### 3.4 Experimentos de extracción y descarga

Para realizar los experimentos de extracción de metales desde la fase acuosa con los distintos líquidos iónicos se fabricó un reactor el cual consistió de un frasco de vidrio de 50 mL de doble pared, Figura 3-2. El reactor se conectó a un flujo de agua proveniente de un baño termostático PolyScience. El flujo de agua permitió mantener una temperatura constante durante el contacto de ambas fases. El tiempo de contacto de las fases fue de 20 min. El reactor se ubicó sobre una plancha con agitación magnética; siempre se trabajó a 1200 rpm. Después de la extracción metálica mediante el contacto de la fase acuosa con la fase líquido iónico, se realizó la separación de ambas fases en embudos de decantación, Figura 3-3.



Figura 3-2. Reactor en el cual se realizaron los experimentos de extracción.



Figura 3-3. Separación de fases en embudo de decantación.

El porcentaje de extracción,  $E$  (%), se calculó según la ecuación (3-1).

$$E(\%) = \frac{[M^{z+}]_{A,0} - [M^{z+}]_A}{[M^{z+}]_{A,0}} \times 100 \quad (3-1)$$

Donde  $[M^{z+}]_{A,0}$  es la concentración inicial de la especie metálica en la fase acuosa y  $[M^{z+}]_A$  es la concentración de la especie metálica en la fase acuosa después de la extracción.

La descarga de los líquidos iónicos después de la extracción se realizó poniendo en contacto el líquido iónico cargado con la solución de descarga en el mismo reactor utilizado para la extracción. El proceso se realizó a 25 °C durante 20 min. El porcentaje de descarga  $S$  (%), se calculó según la ecuación (3-2).

$$S(\%) = \frac{[M^{z+}]_{st}V_{st}}{[M^{z+}]_{st}V_{st} + [M^{z+}]_{LI}V_{LI}} \times 100 \quad (3-2)$$

Donde el subíndice st denota la fase de descarga y LI la fase líquido iónico.

Las isotermas de extracción se construyeron realizando la extracción metálica a diferentes razones A/O. También se estudió la capacidad de carga del líquido iónico poniéndolo en contacto con soluciones acuosas de diferente concentración metálica.

### **3.5 Mediciones**

Se realizaron diferentes mediciones para análisis y caracterización de soluciones acuosas y de los líquidos iónicos utilizados en la extracción. A continuación se describe cada uno de los análisis realizados y los diferentes equipos utilizados.

#### **3.5.1 Espectrofotometría UV/vis**

Para determinar los complejos de cobalto presentes en la fase acuosa y la fase líquido iónico, se utilizó un espectrofotómetro UV/vis OPTIZEN POP, usando cubetas (Deltalab™) de poliestireno óptico con una trayectoria óptica (métrica) de 10 mm, con una capacidad de 1.5 mL. Los espectros de absorción UV/vis se obtuvieron en un rango de 350 nm a 750 nm. Como blanco se utilizó el agua ultra pura con la que se prepararon las soluciones; y en el caso de los líquidos iónicos cargados, se usaron los líquidos iónicos puros.

#### **3.5.2 Espectroscopía de absorción atómica**

Para determinar la concentración de diferentes especies metálicas en las soluciones acuosas se utilizó un espectrómetro Agilent 200 series AA. Para esto se tomaron alícuotas de 1.6 mL a 2.0 mL y se diluyeron en 25.0 mL de agua desionizada. Se midió la concentración metálica en la solución acuosa antes y después del contacto con los líquidos iónicos. La concentración metálica en el líquido iónico se calculó con el balance de masa.

#### **3.5.3 Análisis volumétrico**

En algunos casos se hizo el análisis de Co(II) y Ni(II) en solución mediante titulación volumétrica utilizando EDTA. Para esto se tomaron alícuotas de 1.6 mL de solución acuosa y se diluyeron a 10 mL usando agua desionizada. De estos 10 mL se tomaron dos alícuotas de 4 mL y se titularon con el EDTA.

Una alícuota de 4 mL se llevó a un vaso de precipitado y se mantuvo bajo agitación magnética y con medición continua de pH usando un pH-Electrodo SenTix conectado al equipo de medición inoLab® pH 7310. Se agregaron gotas de una solución de amoníaco 1 M hasta obtener un valor de pH alrededor de 8. Se agregaron gotas de solución de purpurato de amonio (murexida) como indicador, hasta obtener una coloración anaranjada. Luego se agregaron gotas de la solución de amoníaco hasta obtener un color amarillo en la solución; esto se logró a un pH alrededor de 8.6. Se tituló con solución de EDTA 0.01 M utilizando una microbureta digital Titrette® (BRAND). El punto final se obtuvo cuando la solución cambió a un color violeta intenso. Este proceso fue estandarizado previamente haciendo uso de una solución estándar de 1000 mg/L de cobalto.

Para la determinación de los iones metálicos en solución se usaron las siguientes equivalencias:

1 mL de solución de EDTA 0.01 mol/L = 0.5893 mg de Co(II)

1 mL de solución de EDTA 0.1 mol/L = 5.871 mg de Ni(II)

### 3.5.4 Medida de cloruro en solución

La concentración de cloruro en la fase acuosa, antes y después de la extracción de Co(II), se midió mediante titulación usando soluciones 0.1 M de AgNO<sub>3</sub> y 2.5 M de K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>. Se utilizó una microbureta digital Titrette® (BRAND).

### 3.5.5 Medidas de viscosidad

La viscosidad de los líquidos iónicos se midió con un viscosímetro ViscoSystem® AVS 370, usando capilares Cannon-Fenske Routine N° 200, 350, 400 y 450, según el rango de viscosidad. El equipo fue controlado por el software WinVisco 370, y las medidas de viscosidad se realizaron en el modo presión. Los parámetros ingresados al software fueron: tiempo de precalentamiento de 15 min, 5 medidas y desviación relativa máxima del 1 %.

### 3.5.6 Medidas de densidad

La densidad de los líquidos iónicos sintetizados se midió con un densímetro DA-100M Mettler Toledo según manual de operación suministrado por el fabricante.

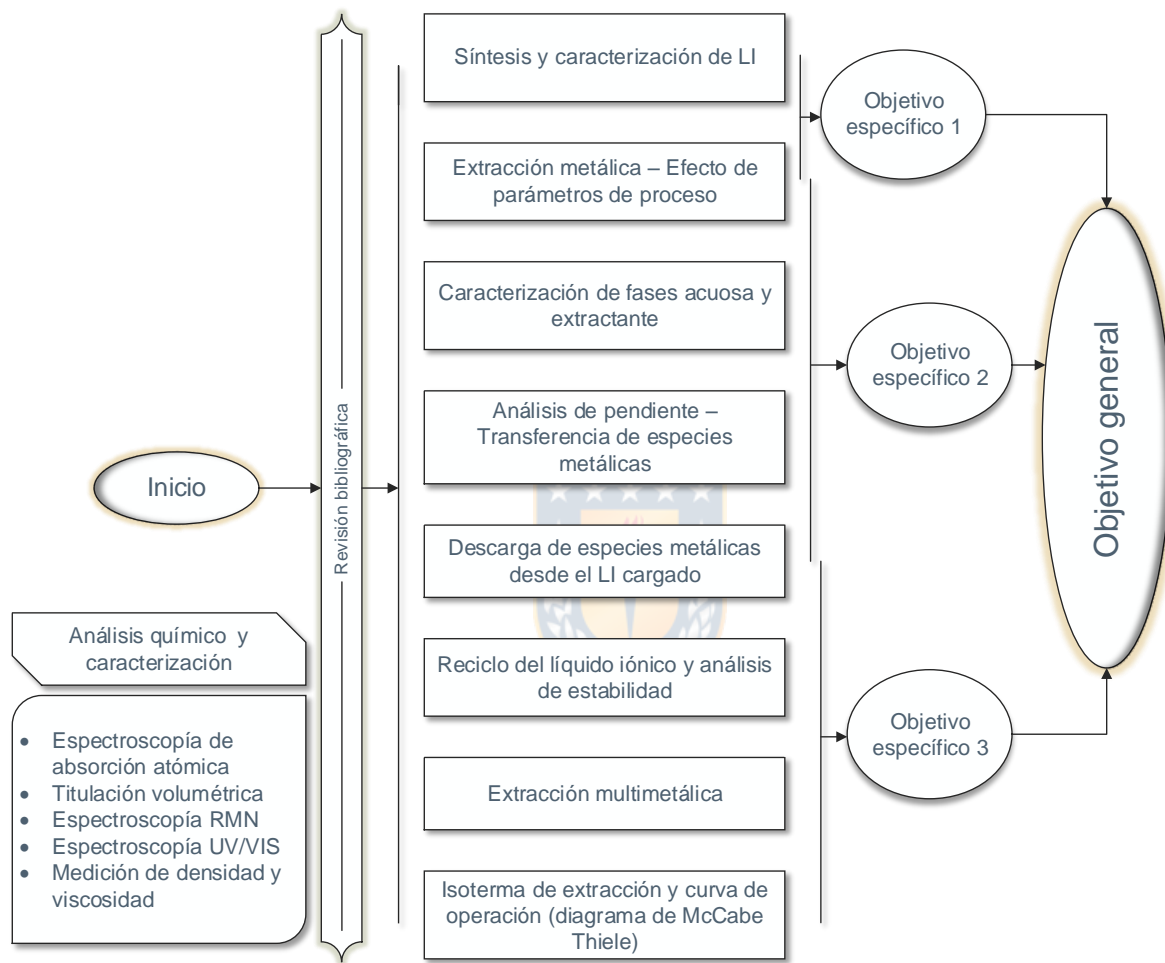


Figura 3-4. Esquema del proceso metodológico desarrollado para alcanzar los objetivos de la investigación.



## 4. Resultados experimentales y discusión

### 4.1 Preparación y caracterización de soluciones acuosas

Puesto que se buscaba en esta investigación evaluar la separación de cobalto y níquel por medio de la extracción selectiva de Co(II) a partir de soluciones acuosas en medio cloruro, se prepararon diferentes soluciones a partir de sales de cloruro, ácido clorhídrico y cloruro de sodio. Las soluciones se prepararon en agua Milli-Q (Milli-Q® Direct) y a diferentes concentraciones de cloruro. Las soluciones de Co(II) se caracterizaron mediante espectrometría UV/vis con el fin de establecer, de una manera cualitativa, la forma en la cual se encuentra el cobalto en el medio cloruro.

Para soluciones de 1 g/L de Co(II) y diferentes concentraciones de NaCl se obtuvieron los espectros de absorción mostrados en la Figura 4-1.

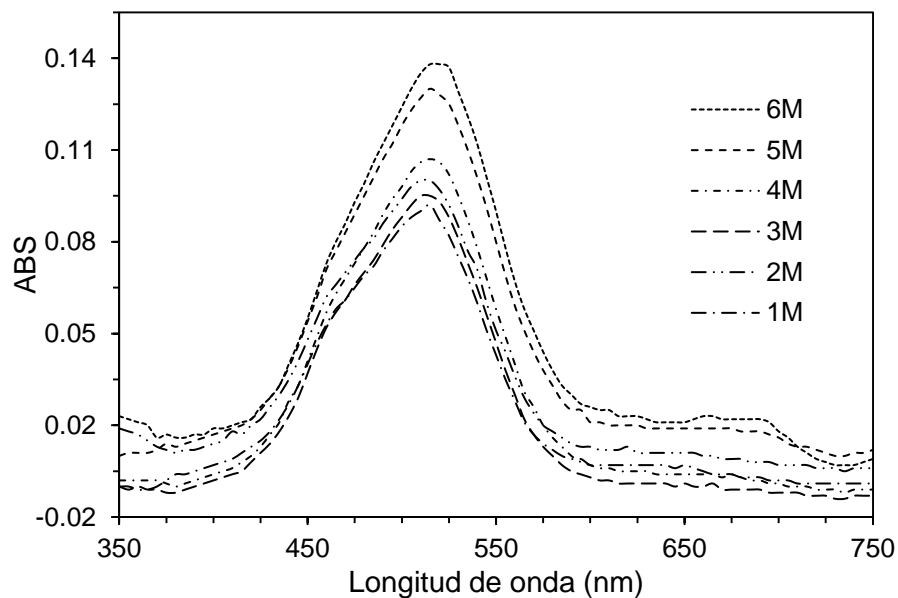


Figura 4-1. Espectros de absorción UV/vis para las soluciones de 1 g/L de Co(II) y diferentes concentraciones de NaCl.

Los espectros de absorción muestran un máximo alrededor de 520 nm, el cual corresponde al ion de Co(II) hexahidratado,  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ . Este ion tiene una estructura octaédrica, como se bosqueja en la Figura 4-2, y las soluciones son todas de color rosa.

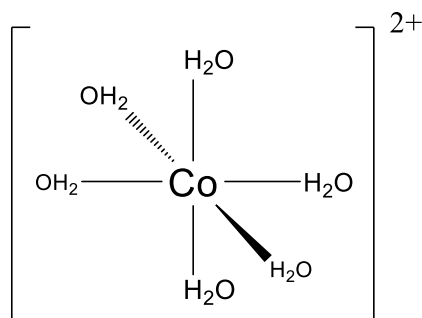


Figura 4-2. Estructura octaédrica del Co(II) hexahidratado.

Según la información bibliográfica, a medida que se aumenta la concentración de cloruro en la solución, empieza la formación de complejos de Co(II) con el ligando  $\text{Cl}^-$ . A concentraciones altas de cloruro la especie predominante es el complejo tetracloruro de cobalto,  $\text{CoCl}_4^{2-}$  (Sadyrbaeva, 2015; Uchikoshi and Shinoda, 2019), el cual presenta una estructura tetraédrica (Figura 4-3). Esto se puede evidenciar el gráfico de especiación de la Figura 4-4 adaptado de Uchikoshi and Shinoda (2019), donde se aprecia que el complejo  $\text{CoCl}_4^{2-}$  empieza a aparecer a una concentración 6 M de HCl. En este caso la solución empieza a presentar una coloración azul, dependiendo de la concentración del mismo.

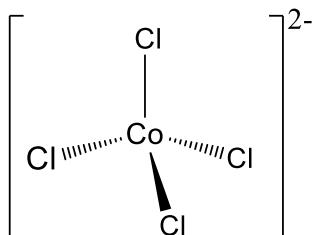


Figura 4-3. Estructura tetraédrica del complejo tetracloruro de cobalto.

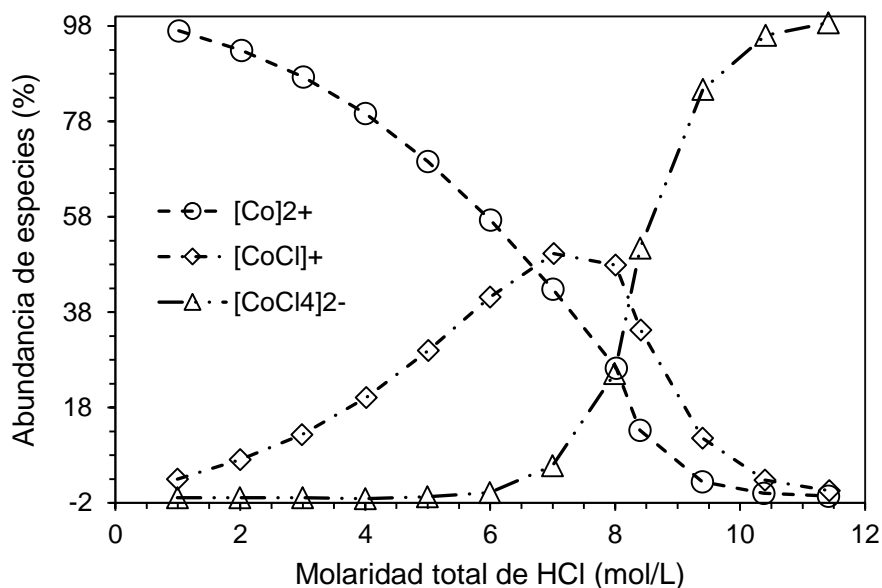


Figura 4-4. Fracciones molares de complejos cloro-cobalto en solución acuosa de HCl.

Fuente: Adaptado de Uchikoshi and Shinoda, 2019.

Este complejo presenta una banda de absorción entre 600 nm y 730 nm (Skibsted et al., 1978; Uchikoshi and Shinoda, 2019), como se puede apreciar en los espectros de absorción obtenidos para diferentes concentraciones de ácido clorhídrico presentados en la Figura 4-5.

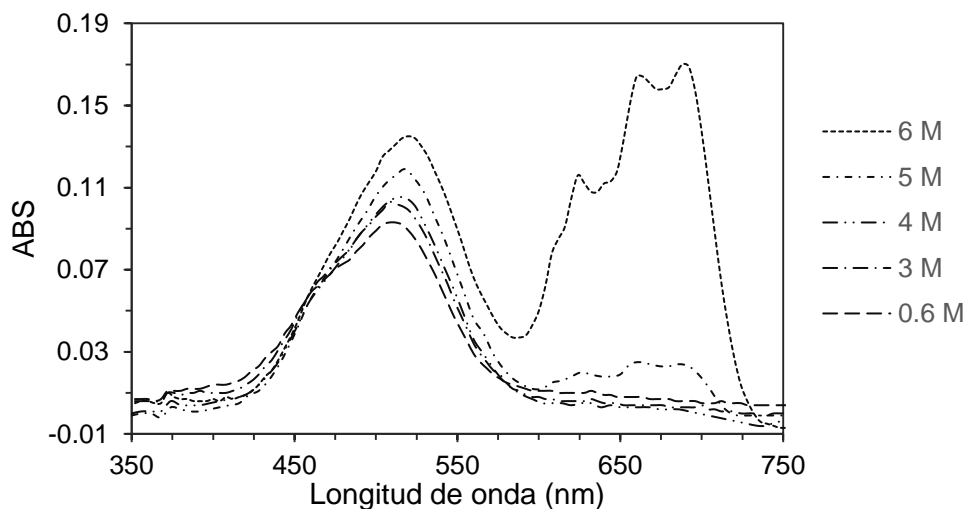


Figura 4-5. Espectro de absorción UV/vis para soluciones de 1 g/L de Co(II) a diferentes concentraciones de HCl.

En la Figura 4-6 se comparan los espectros de absorción para soluciones 5 M y 6 M tanto de NaCl como de HCl, a una concentración de 1 g/L de Co(II). Es evidente como el complejo tetracloruro de cobalto tiene una mayor concentración en medio acuoso de HCl. Para la solución 6 M de NaCl su presencia es muy baja, lo cual indica que el Co(II) se encuentra principalmente en la forma hidratada. La razón por la cual se presenta mayormente la formación de complejos en medio acuoso de HCl puede deberse a que el ion  $H_3O^+$  aportado por el HCl favorece el rompimiento de los enlaces de hidratación del Co(II) y por tanto la formación de clorocomplejos (Swaddle and Fabes, 1980).

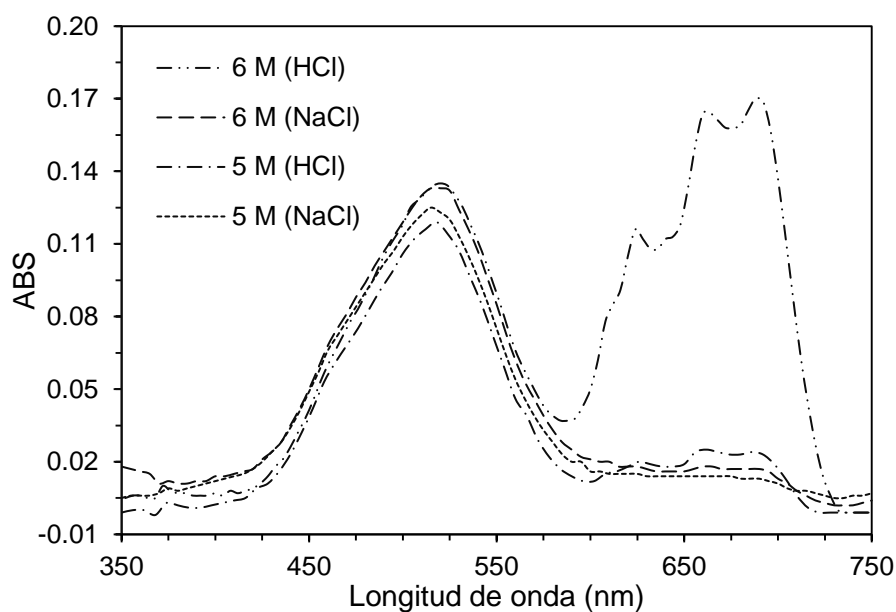


Figura 4-6. Espectros de absorción UV/vis para soluciones de 1 g/L de Co(II) en medio acuoso de NaCl y HCl.

La deshidratación de los iones de Co(II) y la formación de complejos con cloruro se da según la reacción (4-1) (Skibsted et al., 1978). Visualmente se comprueba este proceso mediante el cambio de color presentado por las soluciones, el cual pasa de un rosa claro a un azul intenso a medida que aumenta la concentración de cloruro, Figura 4-7.

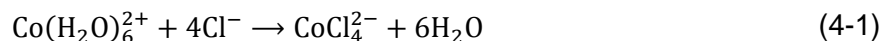




Figura 4-7. Soluciones acuosas de 1 g/L de Co(II) a diferentes concentraciones de ácido clorhídrico.

El complejo  $\text{CoCl}_4^{2-}$  presenta un estructura tetraédrica la cual no es común para el Ni(II) en este sistema acuoso. Esta es una propiedad diferencial que se aprovechó en esta investigación para separar el Co(II) del Ni(II) mediante un proceso de extracción con diferentes líquidos iónicos. Esta extracción se da mediante un mecanismo de intercambio aniónico, como se demostrará más adelante.

## 4.2 Caracterización de líquidos iónicos

Después de la purificación del producto de síntesis se realizó una caracterización por espectroscopía RMN  $^{31}\text{P}$ ,  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  para establecer la estructura de los líquidos iónicos. Los espectros RMN  $^{31}\text{P}$  presentan un singulete en +32.55 ppm, +32.61 ppm y en +32.64 ppm para los líquidos iónicos  $[\text{P}_{888}][\text{Cl}]$ ,  $[\text{P}_{88814}][\text{Cl}]$  y  $[\text{P}_{88816}][\text{Cl}]$  respectivamente (Figura 4-8, Figura 4-9 y Figura 4-10). En la Figura 4-11 se muestra el espectro RMN  $^{31}\text{P}$  obtenido para la trioctilfosfina (Sigma-Aldrich 97 %) utilizada en el proceso de síntesis. El espectro presenta un singulete cerca de -32.32 ppm y otro en +42.30 ppm, el primero corresponde a la trioctilfosfina y el segundo al óxido de trioctilfosfina. Comparando con los espectros RMN obtenidos para los diferentes líquidos iónicos sintetizados, se concluye que la reacción de síntesis ocurrió completamente para la fosfina y no hay restos apreciables de

su óxido en el producto de la síntesis. Las señales de baja intensidad corresponden principalmente a las impurezas de la fosfina (Adamová et al., 2011).

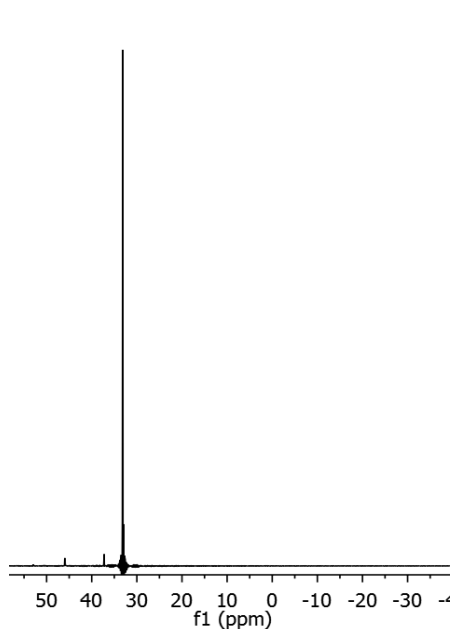


Figura 4-8. Espectro de RMN  $^{31}\text{P}$  para el líquido iónico  $[\text{P}_{888}][\text{Cl}]$  sintetizado.

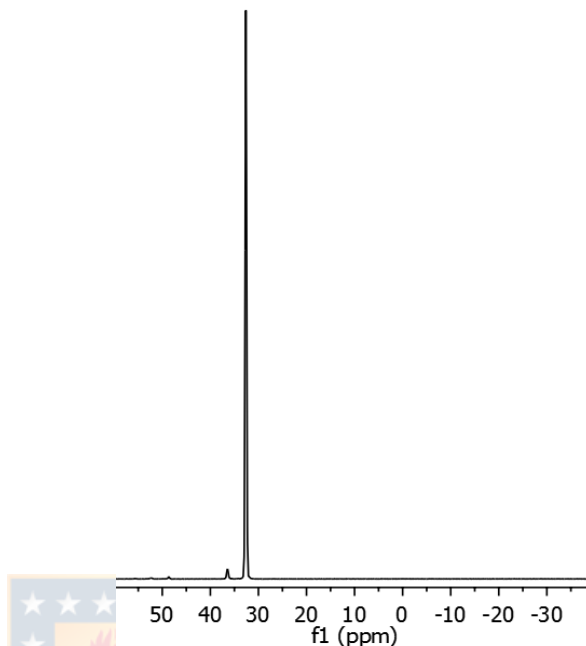


Figura 4-9. Espectro de RMN  $^{31}\text{P}$  para el líquido iónico  $[\text{P}_{8814}][\text{Cl}]$  sintetizado.

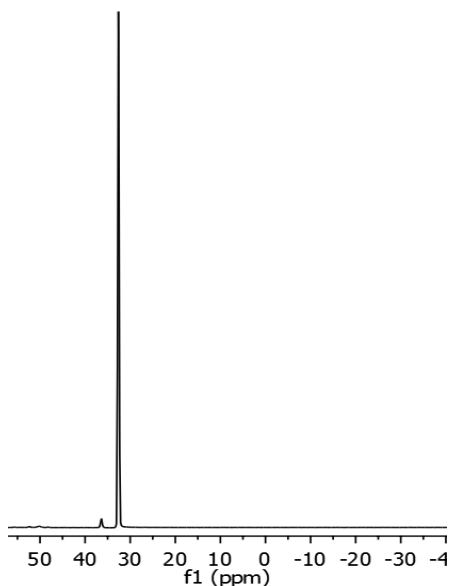


Figura 4-10. Espectro de RMN  $^{31}\text{P}$  para el líquido iónico  $[\text{P}_{8816}][\text{Cl}]$  sintetizado.

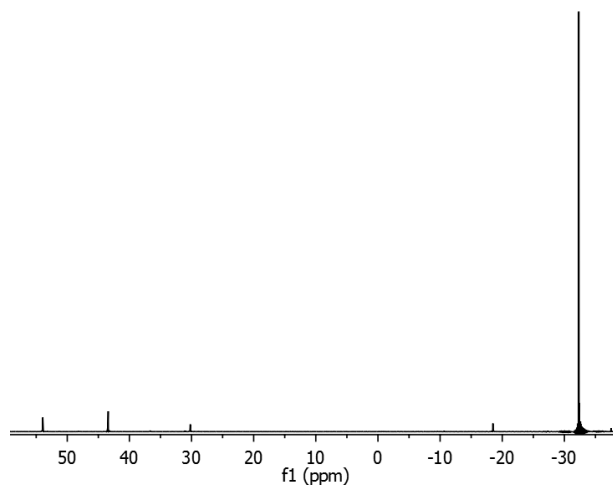


Figura 4-11. Espectro de RMN  $^{31}\text{P}$  para la trioctilfosfina comercial (97 % Aldrich).

En la Figura 4-12 se presenta la estructura del catión trioctil(alquil)fosfonio y la nomenclatura utilizada para el análisis de espectros RMN  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ .

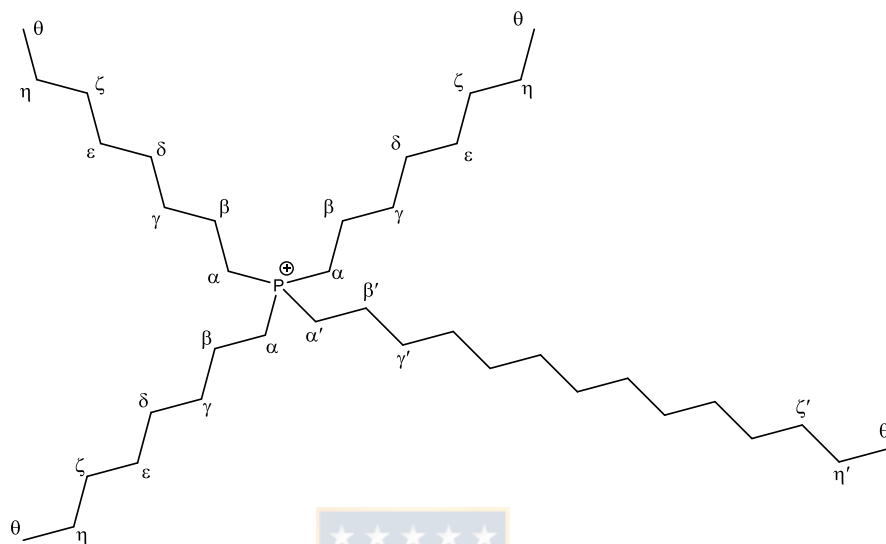


Figura 4-12. Convención de nomenclatura para describir el espectro RMN  $^1\text{H}$  de los líquidos iónicos  $[\text{P}_{888\text{n}}][\text{Cl}]$ . El alquilo de sustitución sobre el fósforo se etiqueta como una cadena secundaria con los caracteres primados.

El espectro RMN  $^1\text{H}$  obtenido para el líquido iónico sintetizado  $[\text{P}_{888\text{b}}][\text{Cl}]$  se muestra en la Figura 4-13. Este espectro presenta los multipletes correspondientes a las posiciones señaladas en la convención establecida en la Figura 4-12. Se observa el multiplete asociado al grupo metilo final de cada cadena de alquilo, el cual presenta doce protones en total. Para los tres grupos metilenos cercanos al átomo de fósforo se observan multipletes correspondientes a ocho protones por cada posición; el resto de metilenos se observan superpuestos. La carga catiónica tiene una fuerte influencia sobre la densidad electrónica alrededor de los átomos de hidrógeno cercanos al centro catiónico (átomo de fósforo), por lo tanto sus desplazamientos se observan en altos campos magnéticos (Adamová et al., 2011). Los espectros RMN  $^1\text{H}$  para los líquidos iónicos  $[\text{P}_{88814}][\text{Cl}]$  y  $[\text{P}_{88816}][\text{Cl}]$  se muestran, respectivamente, en la Figura 4-14 y Figura 4-15.

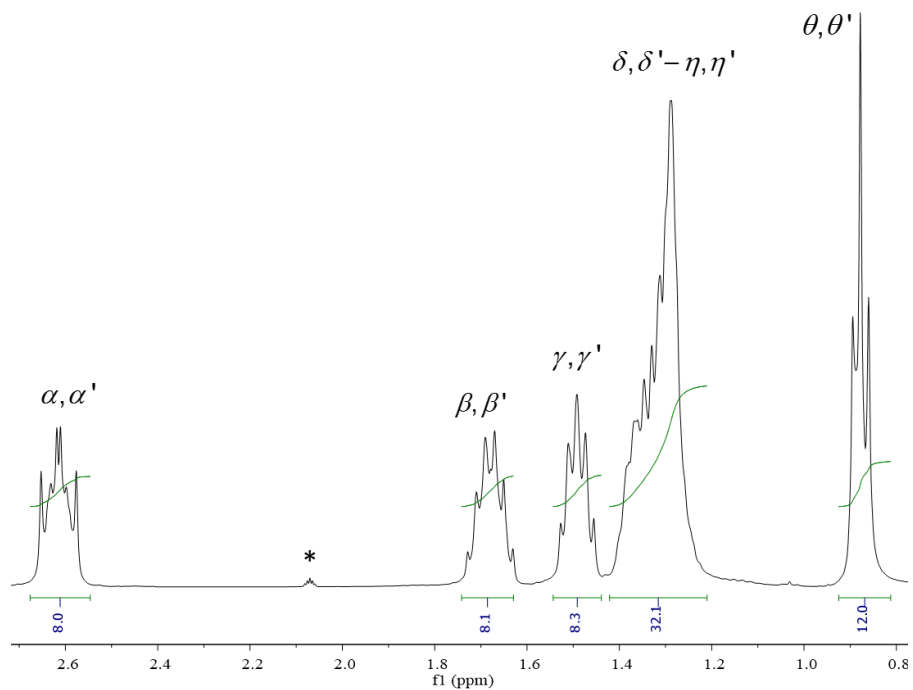


Figura 4-13. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  para el líquido iónico  $[\text{P}_{888}][\text{Cl}]$  sintetizado. (\* corresponde al solvente).

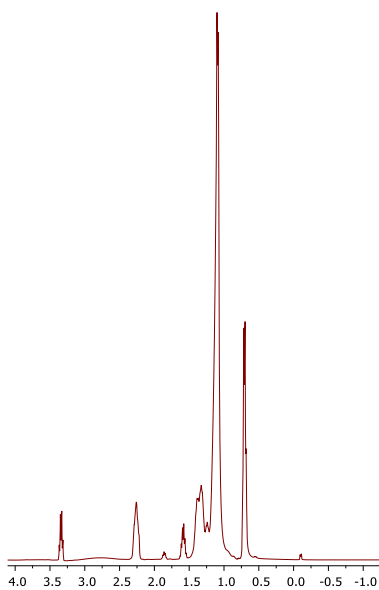


Figura 4-14. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  para el líquido iónico  $[\text{P}_{8814}][\text{Cl}]$  sintetizado.

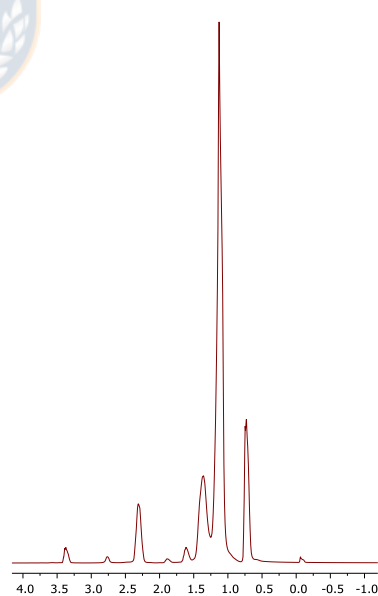


Figura 4-15. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  para el líquido iónico  $[\text{P}_{8816}][\text{Cl}]$  sintetizado.

En la Figura 4-16 se muestra el espectro RMN  $^{13}\text{C}$  para el líquido iónico  $[\text{P}_{888}][\text{Cl}]$ . Se concluye a partir de estos espectros que la estructura es la esperada para los líquidos



iónicos de catión trioctil(alquil)fosfonio y están en acuerdo con lo reportado en la literatura (Adamová et al., 2011; Bradaric et al., 2003).

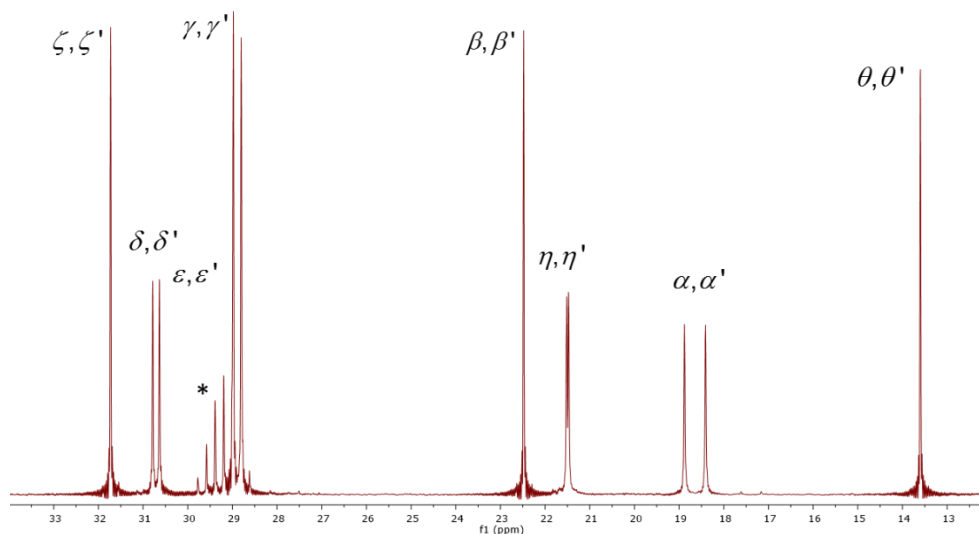


Figura 4-16. Espectro RMN  $^{13}\text{C}$  del líquido iónico  $[\text{P}_{888}][\text{Cl}]$ , donde las señales se asignaron de acuerdo a la convención adoptada. (El solvente corresponde al \*).

En la Tabla 4.1 se resumen los rendimientos obtenidos en la síntesis para los diferentes líquidos iónicos. Estos rendimientos se calcularon como la razón entre la masa del producto obtenido (después del proceso de purificación) y el valor teórico (masa esperada). Para el producto obtenido no se tuvo en cuenta las impurezas que pudiesen tener los líquidos iónicos sintetizados. También se debe tener en cuenta que pudo haber pérdidas de producto en el proceso de purificación al realizar el lavado. Sin embargo, se concluye que los rendimientos son muy buenos al ser cercanos al 100 %.

Tabla 4.1. Rendimientos obtenidos en la síntesis de los líquidos iónicos.

Líquido iónico	Rendimiento (%)
$[\text{P}_{885}][\text{Cl}]$	98.2
$[\text{P}_{888}][\text{Cl}]$	94.8
$[\text{P}_{88814}][\text{Cl}]$	99.7
$[\text{P}_{88816}][\text{Cl}]$	99.7

### 4.2.1 Densidad de los líquidos iónicos

En la Figura 4-17 se muestra la densidad de los líquidos iónicos sintetizados como una función de la temperatura. La densidad disminuye con el aumento de la temperatura y siempre tiene un valor menor a  $0.91 \text{ g/cm}^3$  para los diferentes líquidos iónicos. De lo anterior se concluye que los líquidos iónicos son menos densos que las soluciones acuosas y por tanto en el proceso de extracción la fase líquido iónico estará por encima de la fase acuosa; esto puede facilitar la separación de las fases después de la extracción. (El líquido iónico  $[\text{P}_{885}][\text{Cl}]$  no fue incluido en el análisis porque fue poco efectivo en la extracción de  $\text{Co(II)}$ , como se verá más adelante).

La densidad de los líquidos iónicos sintetizados parece seguir la tendencia de las densidades de los diferentes cloroalcanos precursores. La densidad disminuye a medida que aumenta la longitud de la cadena. Pero es mayor para  $n = 16$  en comparación con  $n = 14$ . En este caso, la densidad del 16-clorotetradecano a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  es de  $0.865 \text{ g/mL}$ , mayor que  $0.859 \text{ g/mL}$  correspondiente al 14-clorotetradecano, según datos técnicos del proveedor.

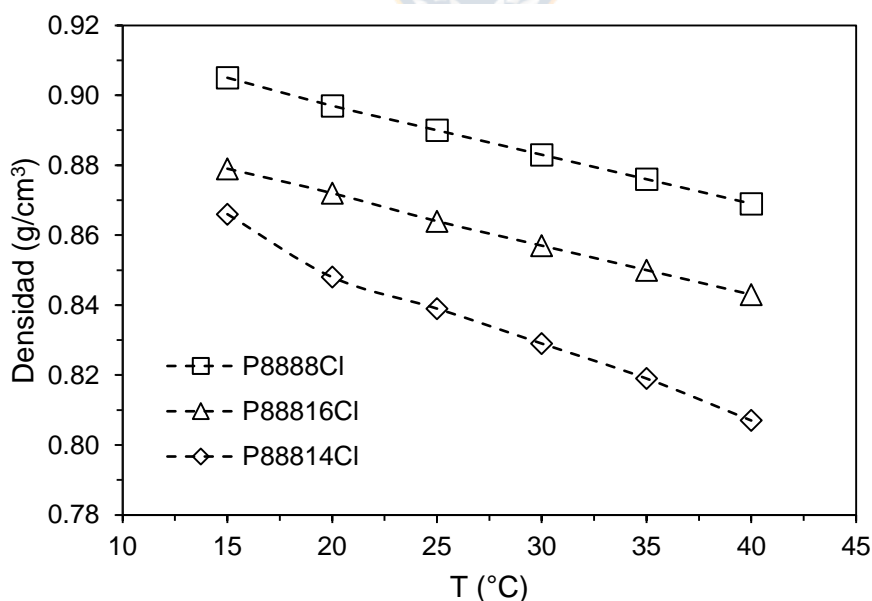


Figura 4-17. Densidad de los líquidos iónicos sintetizados como una función de la temperatura.

## 4.2.2 Viscosidad de los líquidos iónicos

En la Figura 4-18 se grafican las viscosidades de los líquidos iónicos sintetizados como una función de la temperatura. La viscosidad decrece exponencialmente con la temperatura y es mucho menor para el líquido iónico  $[P_{88814}][Cl]$  comparado con los otros dos. Por ejemplo a 25 °C la viscosidad del líquido iónico  $[P_{88814}][Cl]$  tiene un valor de 49.79  $mm^2/s$  mientras que para los líquidos iónicos  $[P_{88816}][Cl]$  y  $[P_{8888}][Cl]$  tiene valores de 587.97  $mm^2/s$  y 284.35  $mm^2/s$  respectivamente. Esta gran diferencia en el valor de la viscosidad a 25 °C convierte al líquido iónico  $[P_{88814}][Cl]$  en la mejor opción para el proceso de extracción de iones metálicos por consideraciones de transporte de masa, ya que la viscosidad puede afectar la tasa de difusión de los iones metálicos. En la Tabla 4.2 se muestran los parámetros de ajuste exponencial de los datos experimentales de viscosidad.

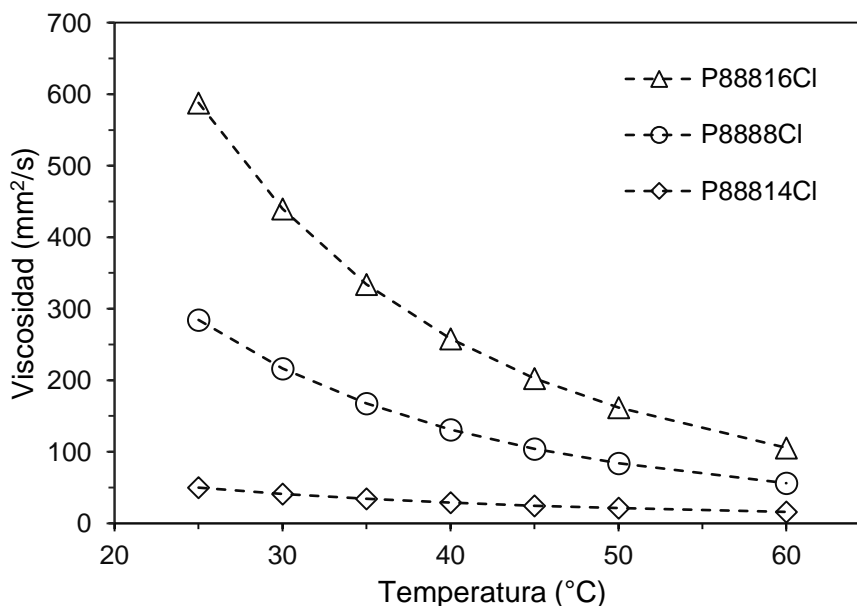


Figura 4-18. Viscosidad de los líquidos iónicos sintetizados como una función de la temperatura.

También se midió la viscosidad del líquido iónico  $[P_{66614}][Cl]$  disponible comercialmente de la misma manera que se hizo para los líquidos iónicos sintetizados. En la Figura 4-19 se puede apreciar que la viscosidad del líquido iónico  $[P_{66614}][Cl]$  (tal como fue recibido) también disminuye exponencialmente con el aumento de temperatura y los valores son muy grandes comparados con los líquidos iónicos sintetizados. Por ejemplo a 25 °C la

viscosidad del líquido iónico  $[P_{66614}][Cl]$  es de  $2188.66 \text{ mm}^2/\text{s}$ , aproximadamente 44 veces más grande que la viscosidad del líquido iónico  $[P_{88814}][Cl]$  a esa temperatura.

Tabla 4.2. Parámetros de ajuste de los datos experimentales de viscosidad.

LI	$y = y_0 + Ae^{R_0x}$			
	$y_0$	$A$	$R_0$	$R^2 \text{ adj}$
$[P_{8888}][Cl]$	$24.04 \pm 1.71$	$1142.14 \pm 19.81$	$-0.059 \pm 0.000$	0.9999
$[P_{88814}][Cl]$	$7.01 \pm 0.55$	$130.32 \pm 2.28$	$-0.045 \pm 0.001$	0.9998
$[P_{88816}][Cl]$	$47.52 \pm 3.95$	$2591.32 \pm 56.66$	$-0.063 \pm 0.001$	0.9998
$[P_{66614}][Cl]$	$127.87 \pm 19.97$	$13713.90 \pm 584.56$	$-0.076 \pm 0.002$	0.9998
$[P_{66614}][Cl]$ sat.	$15.26 \pm 1.21$	$574.99 \pm 11.95$	$-0.057 \pm 0.001$	0.9998

Se puso en contacto 10 mL del líquido iónico  $[P_{66614}][Cl]$  con 30 mL de agua desionizada mediante agitación magnética (450 rpm) durante 30 min a temperatura ambiente. Después de separar las fases, se midió la viscosidad del líquido iónico  $[P_{66614}][Cl]$  saturado con agua. En la Figura 4-19 se puede apreciar que la viscosidad del  $[P_{66614}][Cl]$  después del contacto con agua disminuye considerablemente y es ligeramente mayor a la viscosidad del líquido iónico  $[P_{88814}][Cl]$ . Esto sugiere que los líquidos iónicos de fosfonio absorben pequeñas cantidades de agua como ha sido reportado en la literatura (Firmansyah et al., 2018).

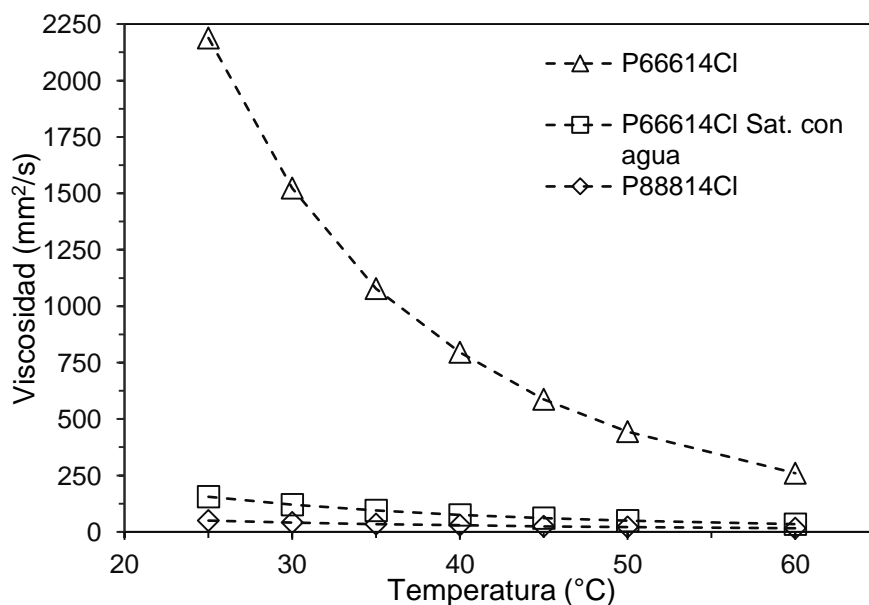


Figura 4-19. Viscosidad para el líquido iónico  $[P_{66614}][Cl]$  puro y saturado con agua comparado con el líquido iónico  $[P_{88814}][Cl]$ .

Por ejemplo, para el líquido iónico  $[P_{66614}][Cl]$  puro la literatura reporta un contenido de agua de 6.26 % (P/P) (Firmansyah et al., 2018) y cuando está saturado con agua 12.8 % (P/P) (Matsumoto et al., 2011) o 13.8 % (P/P) (Onghena et al., 2017); estos valores a 25 °C. Se aprecia que, al saturar de agua el líquido iónico, el contenido de agua se duplica y como se muestra en la Figura 4-19 la viscosidad, a 25 °C, pasa de 2188.66  $mm^2/s$  a 155.29  $mm^2/s$ , es decir, se reduce 14 veces.

### 4.3 Extracción de cobalto

#### 4.3.1 Efecto del tiempo de contacto

Se realizaron pruebas de extracción de Co(II) con el líquido iónico  $[P_{88816}][Cl]$  a diferentes tiempos de contacto de las fases en el reactor de 50 ml y con agitación magnética a 1200 rpm. En cada experimento se puso en contacto 1 mL del líquido iónico con 2 mL de una solución acuosa 4 M de HCl y 2 g/L de Co(II). La extracción se realizó a 25 °C. En la Figura 4-20 se aprecia, que después de 10 min de contacto, la extracción de Co(II) permanece prácticamente constante alcanzando el equilibrio. A 2 min de contacto se alcanza una extracción del 92.7 %. La máxima extracción fue del 96.2 %. El proceso muestra una cinética rápida al momento del contacto de las fases, pero es lento para alcanzar el equilibrio.

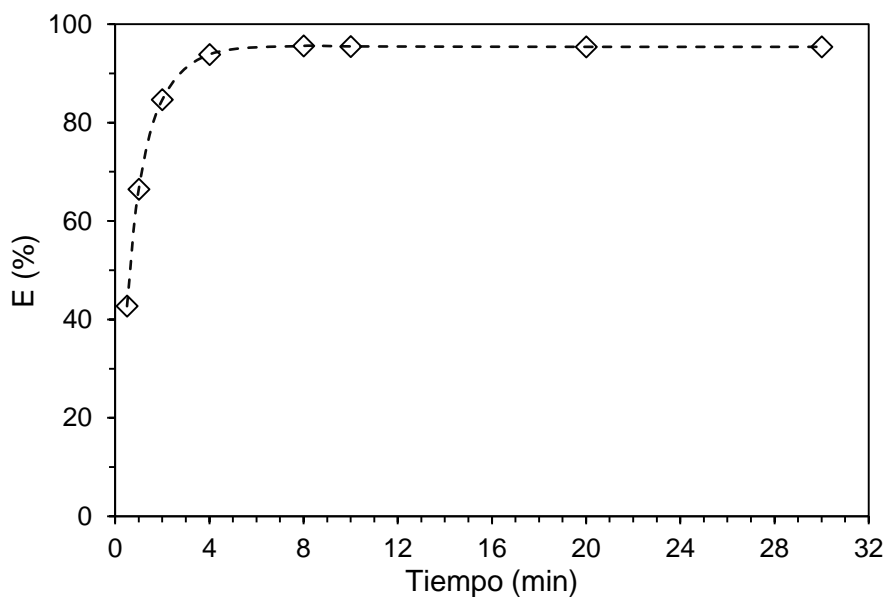
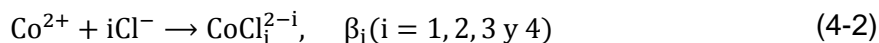


Figura 4-20. Porcentaje de extracción de Co(II) como una función del tiempo de contacto de las fases. Líquido iónico = [P<sub>88816</sub>][Cl]. Fase acuosa = 2 g/L de Co(II) y 4 M de HCl. T = 25 °C, razón A/O = 2:1.

### 4.3.2 Efecto de la concentración de cloruro en la extracción de cobalto

Para evaluar la eficacia de los líquidos iónicos sintetizados, se hicieron pruebas de extracción de Co(II) desde soluciones acuosas con concentraciones variables de cloruro. Se procedió de esta manera debido a que, según los antecedentes de la literatura, el Co(II) forma una serie de complejos con el ion cloruro de acuerdo a la ecuación de reacción (4-2) (Bjerrum et al., 1975; Lee and Oh, 2005; Sato et al., 1982).



Donde  $\beta_i$  es la constante de formación total. Según Sato et al. (1984),  $\beta_1 = 0.2 \text{ M}^{-1}$ ,  $\beta_2 = 0.51 \text{ M}^{-2}$ ,  $\beta_3 = 0.026 \text{ M}^{-3}$  y  $\beta_4 = 0.021 \text{ M}^{-4}$  para Co(II) a 25 °C.

Por otro lado, el Ni(II) tiene menor tendencia a formar complejos con cloruro. Se esperaba, además, que ocurriera la extracción de complejos aniónicos de cobalto mediante un intercambio con el ion cloruro presente en la composición del líquido iónico.

En las pruebas de extracción se puso en contacto 1 mL de líquido iónico con 2 mL de solución acuosa durante 20 min a 25 °C. La solución acuosa se preparó con una concentración de Co(II) de 1 g/L a partir de su sal de cloruro en agua desionizada. La concentración de cloruro en la solución se logró mediante la adición de HCl.

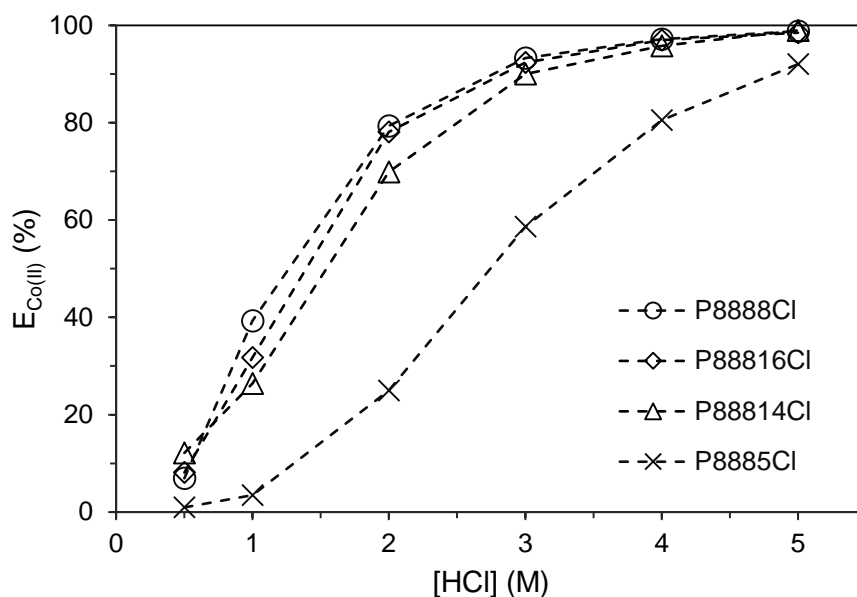


Figura 4-21. Porcentaje de extracción de Co(II) como una función de la concentración inicial de HCl en la solución acuosa. Fase acuosa = 1 g/L de Co(II). Tiempo de contacto = 20 min,  $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ , razón A/O = 2:1.

En la Figura 4-21 se muestra el porcentaje de extracción de Co(II) con los diferentes líquidos iónicos sintetizados como una función de la concentración inicial de HCl en la solución acuosa. De los resultados en esta figura queda claro que la extracción de Co(II) depende fuertemente de la concentración de cloruro en la solución y es parecida para los líquidos iónicos  $[\text{P}_{8888}][\text{Cl}]$ ,  $[\text{P}_{88814}][\text{Cl}]$  y  $[\text{P}_{88816}][\text{Cl}]$ . Para estos tres compuestos se obtuvieron extracciones superiores al 90 % para soluciones 3 M de HCl, y cercanas al 100 % para una concentración 5 M de HCl. Para el líquido iónico  $[\text{P}_{8885}][\text{Cl}]$  se obtuvo una baja extracción a concentraciones por debajo de 4 M de cloruro comparado con los otros líquidos iónicos, lo cual muestra que no es una buena alternativa para el proceso de extracción.

### 4.3.3 Efecto de la concentración de líquido iónico

El espectro UV/vis, del líquido iónico  $[\text{P}_{88814}][\text{Cl}]$  cargado con Co, que se muestra en la Figura 4-22, presenta la misma banda de absorción para el complejo tetracloruro de cobalto,  $\text{CoCl}_4^{2-}$ . Adicionalmente el líquido iónico cargado presenta una coloración azul debida a la presencia del mismo complejo (Figura 4-23). Esto sugiere que la especie

órgano-metálica en la fase líquido iónico es principalmente  $(P_{888n})_2CoCl_4$ . Si la especie extraída desde la fase acuosa es  $CoCl_4^{2-}$  el líquido iónico debe traspasar 2 iones cloruro a la solución acuosa. Este mecanismo de intercambio aniónico se representa por la ecuación (4-3a), donde la barra superior indica especies en la fase orgánica.

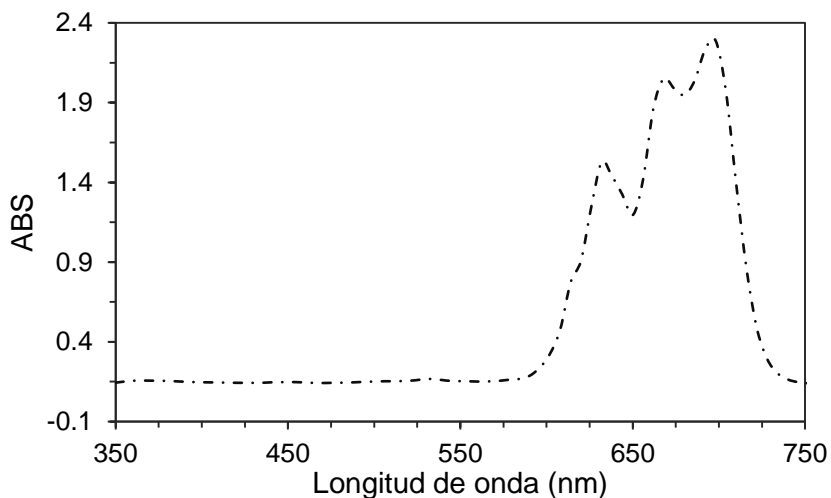
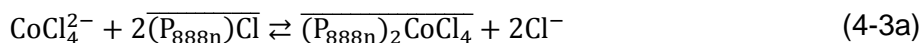


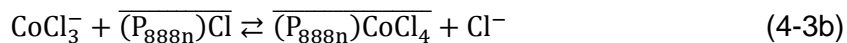
Figura 4-22. Espectro UV/vis para el líquido iónico  $[P_{8814}][Cl]$  cargado después de la extracción de  $Co(II)$  a partir de una solución 0.6 M de HCl y 1 g/L de  $Co(II)$ .



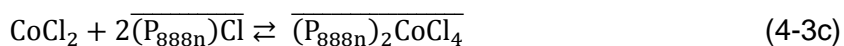
Figura 4-23. Líquido iónico  $[P_{8814}][Cl]$  cargado.



El líquido iónico puede extraer, en menor medida, otros complejos, como el anión  $\text{CoCl}_3^-$  o incluso el complejo neutro. La reacción de extracción para  $\text{CoCl}_3^-$  estaría dada por la reacción de la ecuación (4-3b).



Para el complejo neutro  $\text{CoCl}_2$  la extracción sería por la reacción de adición dada en la ecuación (4-3c).



De acuerdo a las constantes de formación, mostradas anteriormente, la especie predominante es el complejo neutro. A medida que se aumenta la concentración de cloruro en la solución empiezan a predominar los complejos aniónicos. Las reacciones sugeridas (4-3b) y (4-3c) podrían ocurrir en paralelo a reacción (4-3a). Como se ve del espectro de absorción mostrado en la Figura 4-22, el cual se obtuvo para el líquido iónico cargado a partir de una solución 0.6 M de HCl, la especie que predomina es el tetracloruro de cobalto. Es decir, aunque la concentración de cloruro es muy baja en la solución acuosa, lo que indicaría la presencia mayormente del complejo neutro de cobalto, hay presencia del complejo aniónico en el líquido iónico cargado. Se propone la formación del complejo aniónico de cobalto en el líquido iónico cargado con el ion cloruro que hace parte de la composición del mismo.

Para la reacción de la ecuación (4-3a) se establece la constante de equilibrio dada por la ecuación (4-4). Esta relación da un valor aproximado para la constante de equilibrio puesto que se desprecian los efectos de no idealidad.

$$K_{\text{ex}} \approx \frac{\overline{[(\text{P}_{888\text{n}})_2\text{CoCl}_4]}[\text{Cl}^-]^2}{[\text{CoCl}_4^{2-}][\overline{(\text{P}_{888\text{n}})\text{Cl}}]^2} \quad (4-4)$$

La concentración de  $\text{CoCl}_4^{2-}$  en la solución acuosa se calcula del balance de masa para las concentraciones totales de cobalto y cloruro, ecuaciones (4-5) y (4-6).

$$[\text{Co(II)}]_{\text{tot}} = [\text{Co}^{2+}] + \sum_{i=1}^4 [\text{CoCl}_i^{2-i}] = [\text{Co}^{2+}] + \sum_{i=1}^4 \beta_i [\text{Co}^{2+}] [\text{Cl}^-]^i \quad (4-5)$$

$$[\text{Cl}^-]_{\text{tot}} = [\text{Cl}^-] + \sum_{i=1}^4 i [\text{CoCl}_i^{2-i}] = [\text{Cl}^-] + \sum_{i=1}^4 i \beta_i [\text{Co}^{2+}] [\text{Cl}^-]^i \quad (4-6)$$

Teniendo en cuenta que el coeficiente de distribución está dado por  $D = \frac{[\text{Co(II)}]_{\text{LI}}}{[\text{Co(II)}]_{\text{A}}} \approx \frac{[(\text{P}_{888\text{n}})_2\text{CoCl}_4]}{[\text{CoCl}_4^{2-}]}$ , reemplazando en la ecuación (4-4) y tomando logaritmo en ambos lados, se obtiene la ecuación (4-7).

$$\log D = \log K_{\text{ex}} + 2 \log [(\text{P}_{888\text{n}})\text{Cl}] - 2 \log [\text{Cl}^-] \quad (4-7)$$

Mediante el análisis de pendiente se comprobó la ecuación (4-7). Para esto se realizaron experimentos de extracción en los cuales se mantuvo constante la concentración inicial de cloruro en la fase acuosa y se varió la concentración de líquido iónico en la fase extractante. En este ejercicio la concentración del líquido iónico permanece constante debido a su baja solubilidad en agua, según se estableció en la revisión de la literatura. El gráfico de  $\log D$  vs  $\log [(\text{P}_{888\text{n}})\text{Cl}]$  debe ser una línea recta con un valor de la pendiente aproximado a 2 para que se cumpla la ecuación (4-3a).

Para realizar el análisis de pendiente se procedió de la siguiente manera: Se diluyeron los líquidos iónicos  $[\text{P}_{88814}][\text{Cl}]$  y  $[\text{P}_{88816}][\text{Cl}]$  en tolueno para obtener diferentes concentraciones de los mismos. Para cada concentración obtenida se puso en contacto 1 mL de la solución orgánica con 2 mL de solución acuosa con una concentración de 1 g/L de Co(II) y 4 M de NaCl, durante 20 min y a 25 °C.

De las Figura 4-24 y Figura 4-25 se obtienen valores de 1.87 y 1.562 para las pendientes del gráfico de  $\log D$  vs  $\log [(\text{P}_{888\text{n}})\text{Cl}]$  correspondientes a la extracción de Co(II) con los líquidos iónicos  $[\text{P}_{88814}][\text{Cl}]$  y  $[\text{P}_{88816}][\text{Cl}]$  respectivamente. Estos valores se aproximan a 2 confirmando que la extracción de Co(II) se da mediante la reacción de la ecuación (4-3a). Es decir, la extracción de Co(II) con el líquido iónico cloruro de triocil(alquil)fosfonio se da

mediante un mecanismo intercambio aniónico, donde 2 iones cloruro se transfieren desde la fase líquido iónico mientras el complejo tetracloruro de cobalto solubiliza en dicha fase

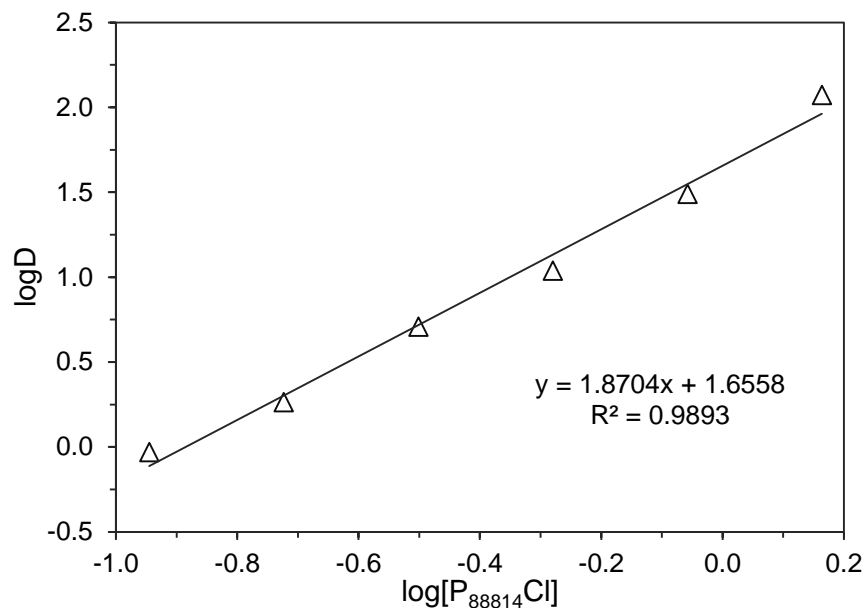


Figura 4-24. Extracción de Co(II) con [P<sub>8814</sub>][Cl] diluido en tolueno. Fase acuosa = 1 g/L de Co(II) y 4 M de NaCl. Tiempo de contacto = 20 min, T = 25 °C, razón A/O = 2:1.

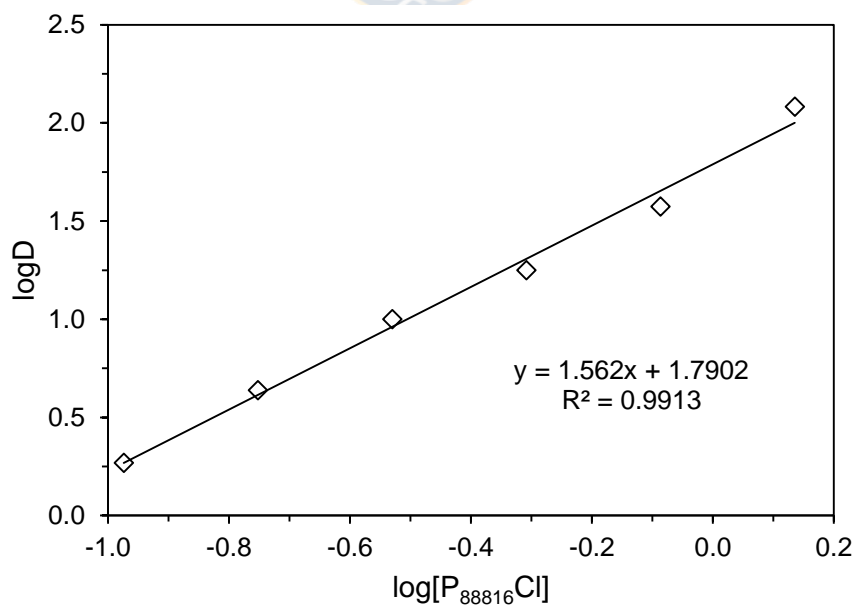


Figura 4-25. Extracción de Co(II) con [P<sub>8816</sub>][Cl] diluido en tolueno. Fase acuosa = 1 g/L de Co(II) y 4 M de NaCl. Tiempo de contacto = 20 min, T = 25 °C, razón A/O = 2:1.

Se repitieron los experimentos de extracción de Co(II) para las diferentes concentraciones de líquido iónico, diluido esta vez en ESCAID 110 (mezcla de hidrocarburos alifáticos), en las mismas condiciones de tiempo y temperatura. En este caso la solución acuosa fue preparada con HCl como fuente de cloruro. De las Figura 4-26 y Figura 4-27 se observa que la pendiente tiene un valor de 1.006 cuando la extracción se realiza con el líquido iónico [P<sub>88814</sub>][Cl], y un valor de 1.072 para el caso de la extracción con el líquido iónico [P<sub>88816</sub>][Cl]. Estos valores de la pendiente son aproximadamente iguales a 1 por lo cual la reacción de la ecuación (4-3a) no corresponde al proceso de extracción. En los estudios de extracción de Co(II) con el líquido iónico [P<sub>66614</sub>][Cl], con estructura similar a los líquidos iónicos estudiados aquí, se sugiere la extracción de HCl según la ecuación de reacción (4-8) (Quinn et al., 2013).

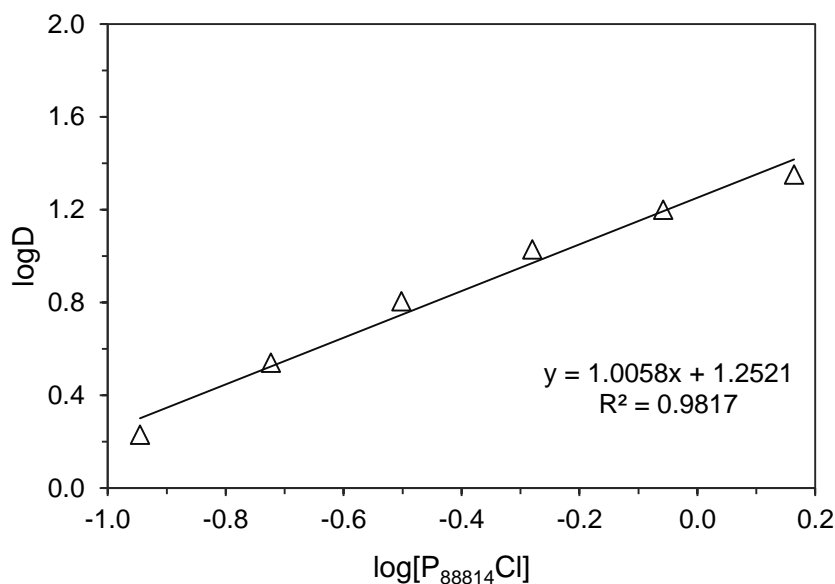
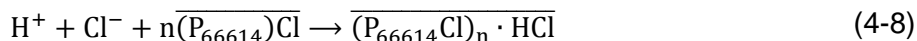


Figura 4-26. Extracción de Co(II) con [P<sub>88814</sub>][Cl] diluido en ESCAID 110. Fase acuosa = 1 g/L de Co(II) y 4 M de HCl. Tiempo de contacto = 20 min, T = 25 °C, razón A/O = 2:1.

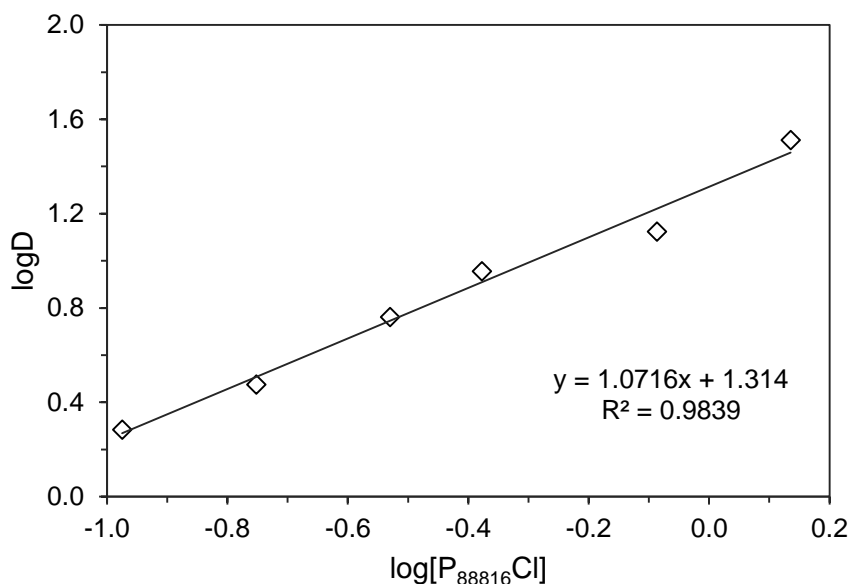
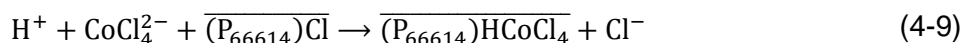
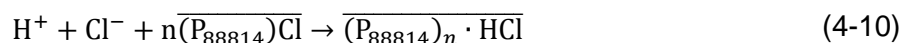


Figura 4-27. Extracción de Co(II) con [P<sub>8816</sub>][Cl] diluido en ESCAID 110. Fase acuosa = 1 g/L de Co(II) y 4 M de HCl. Tiempo de contacto = 20 min, T = 25 °C, razón A/O = 2:1.

Teniendo en cuenta lo anterior, el mecanismo de extracción podría ser similar al propuesto por Rybka y Regel-Rosocka (2012) para la extracción de Co(II) a partir de una solución acuosa en medio cloruro con el líquido iónico [P<sub>6614</sub>][Cl], dado por la ecuación de reacción (4-9).



Para confirmar la coextracción de HCl, se midió la concentración de cloruro antes y después de la extracción con el líquido iónico [P<sub>8814</sub>][Cl]. Para la extracción de Co(II) de una solución acuosa de 193.99 g/L de cloruro (como NaCl), se obtuvo una concentración final de cloruro de 189.02 g/L y una extracción de Co(II) del 98.27 %. Para la extracción de Co(II) de una solución acuosa de 192.16 g/L de cloruro (como HCl) se obtuvo una concentración final de cloruro de 174.77 g/L y una extracción de Co(II) del 97.76 %. Se observa una gran reducción en la concentración de cloruro y una extracción de Co (II) ligeramente más pequeña cuando la extracción se realiza desde un medio de HCl, confirmando la coextracción de HCl. La coextracción de HCl se propone mediante la reacción de adición dada por la ecuación (4-10)



En la extracción de Co(II) con el líquido iónico  $[P_{88816}][Cl]$  se observó la formación de una tercera fase, lo cual sugiere que el complejo formado  $(P_{888n})_2CoCl_4$  no es completamente miscible en el ESCAID 110 utilizado como diluyente. Para comprobar que esto no afectara el análisis de pendiente se realizaron experimentos similares diluyendo el líquido iónico  $[P_{88816}][Cl]$  en tolueno. Los resultados se presentan en la Figura 4-28 donde se observa un valor de la pendiente de 1.1163 cercano a 1, similar a lo obtenido cuando se usó ESCAID 110 como diluyente, por lo cual se concluye que el diluyente utilizado no afecta el análisis de pendiente.

A modo de comparación entre la extracción de Co(II) desde un medio NaCl y desde un medio HCl se tiene que a concentraciones bajas del líquido iónico  $[P_{88814}][Cl]$  la extracción es mejor a partir de un medio HCl, pero a medida que se aumenta la concentración del líquido iónico, la extracción es mejor a partir de un medio NaCl, como se muestra en la Figura 4-29. Esto se debería a que la presencia del ion  $H_3O^+$  en el medio HCl favorece la deshidratación del cobalto y formación de cloro complejos. Además, la coextracción de HCl disminuye la disponibilidad de líquido iónico para extraer Co(II).

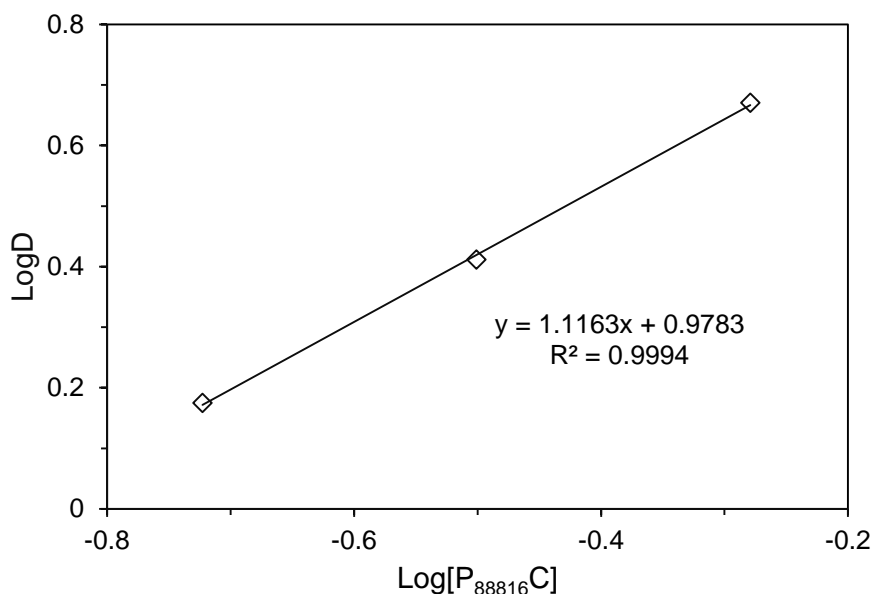


Figura 4-28. Extracción de Co(II) con  $[P_{88816}][Cl]$  diluido en tolueno. Fase acuosa = 1 g/L de Co(II) y 4 M de HCl. Tiempo de contacto = 20 min,  $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ , razón A/O = 2:1.

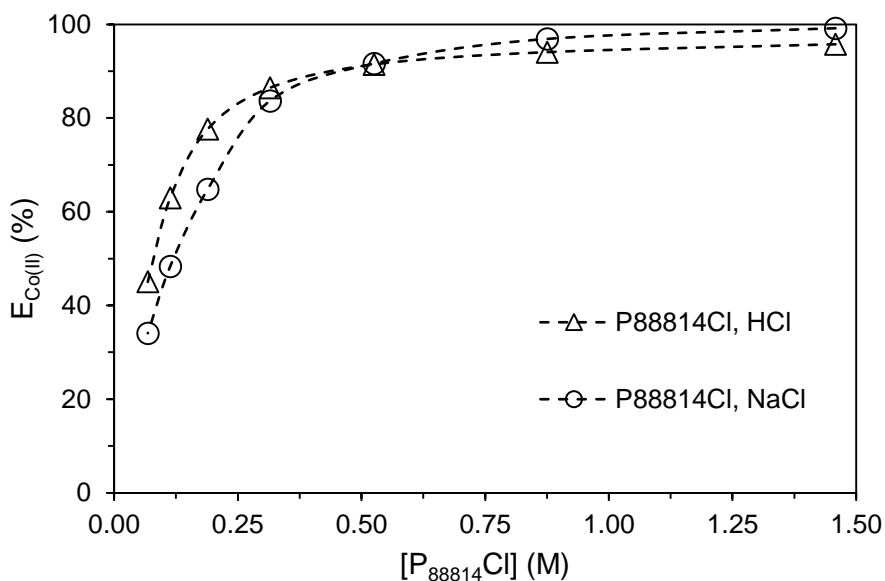


Figura 4-29. Extracción de Co(II) a partir de una solución acuosa en medio NaCl y HCl como una función de la concentración del líquido iónico  $[P_{88814}][Cl]$ . Fase acuosa = 1 g/L de Co(II) y 4 M de NaCl (y otra de 4 M de HCl). Tiempo de contacto = 20 min,  $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ , razón A/O = 2:1.

#### 4.3.4 Mecanismo de extracción de Co(II)

De acuerdo a los resultados y análisis anteriores, el Co(II) cargado en la fase orgánica está presente como el complejo tetracloruro de cobalto, en la extracción con líquidos iónicos con catión trioctil(alquil)fosfonio. Como se vio en la caracterización de las soluciones acuosas mediante espectrofotometría UV/vis, el complejo tetracloruro de cobalto solo aparece en las soluciones a concentraciones altas de cloruro y es de mayor predominancia cuando la fuente de cloruro es el HCl. Sin embargo, hay extracción de Co(II) para bajas concentraciones de cloruro en la solución acuosa, Figura 4-21. Para que la extracción de Co(II) a bajas concentraciones de cloruro sea posible se propone lo siguiente: en la región de la interfase hay un aumento significativo en la concentración de cloruro debido al aporte del mismo por parte del líquido iónico. Este aumento en la concentración de cloruro favorece la formación del complejo  $\text{CoCl}_4^{2-}$  el cual se transfiere a la fase líquido iónico.

También es cierto que la reacción de extracción (4-3a) (y también 4-3b), libera iones cloruro a la solución acuosa, que deberían difundir desde la interfase hacia el seno de la solución

acuosa, por lo tanto, es plausible que cerca de la interfase pudieran reaccionar con los complejos que tienen menos cloruro para formar  $\text{CoCl}_4^{2-}$  y ser extraídos inmediatamente. Sin embargo, tampoco puede descartarse que alguno(s) de los cloruros del líquido iónico no abandone la fase orgánica y se incorporen al complejo de Co(II). Esto también debería ocurrir cerca de la interfase de reacción, pero del lado del orgánico en lugar del lado del acuoso y el complejo difundiría desde la interfase al seno de la fase orgánica. Son necesarios estudios más detallados para determinar cuál es el mecanismo paso a paso. Sin embargo, sin importar cuál de las dos opciones ocurra el efecto final es el mismo.

En la Figura 4-30 se muestra el espectro de absorción para líquido iónico  $[\text{P}_{88814}][\text{Cl}]$  cargado a partir de diferentes soluciones acuosas: 0.25 M de NaCl, 0.25 M de HCl y 0.25 M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Todas con una concentración de 0.5 g/L de Co(II). Se puede observar que todos los espectros corresponden al tetracloruro de cobalto. En el caso de la solución 0.25 M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  no hay cloruro presente en la solución acuosa inicial, sin embargo hay extracción de Co(II); esto confirma el hecho de que el cloruro aportado por el líquido iónico permite la formación del tetracloruro de cobalto en la interfase y su posterior transferencia a la fase líquido iónico.

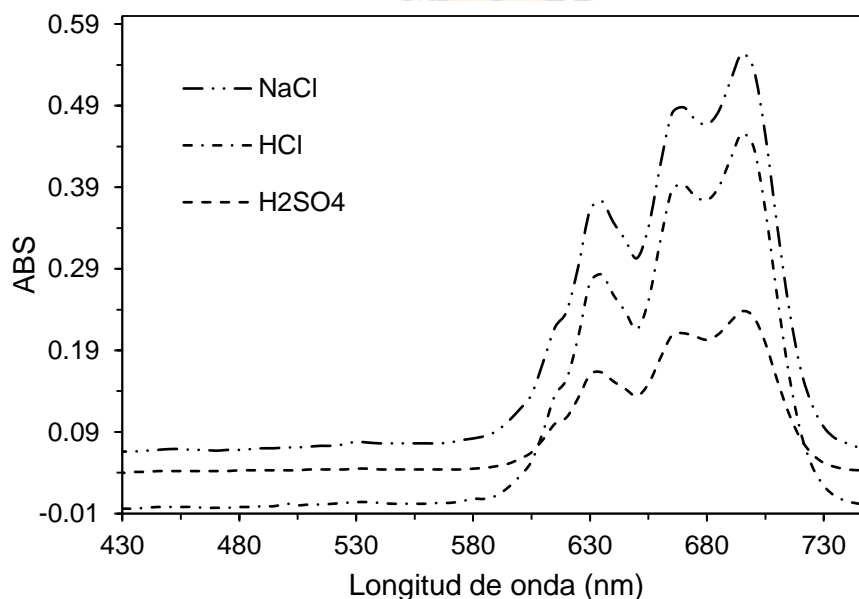
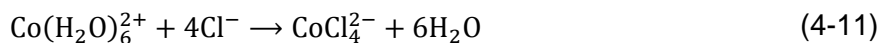


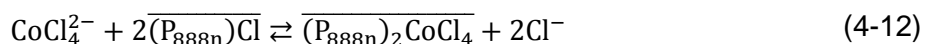
Figura 4-30. Espectro de absorción UV/vis para el líquido iónico  $[\text{P}_{88814}][\text{Cl}]$  cargado después del contacto con diferentes medios acuosos (0.25 M de NaCl, 0.25 M de HCl y 0.25 M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) y 0.5 g/L de Co(II).



Así entonces, el proceso de extracción de Co(II) comienza en la interfase con la reacción de complejación entre el Co(II) y el anión  $\text{Cl}^-$  (ya sea el aportado por el líquido iónico o el disponible en la solución acuosa), según la reacción de la ecuación (4-11).



Posteriormente el complejo  $\text{CoCl}_4^{2-}$  se solubiliza en la fase orgánica coordinando con el catión  $[\text{P}_{88814}]^+$  del líquido iónico, según la reacción global dada por la ecuación (4-12).



En la Figura 4-31 se muestra una representación del proceso de extracción de Co(II) con el líquido iónico  $[\text{P}_{88814}][\text{Cl}]$ . En este bosquejo se representa la formación de complejos de Co(II) y su transferencia a la fase líquido iónico.

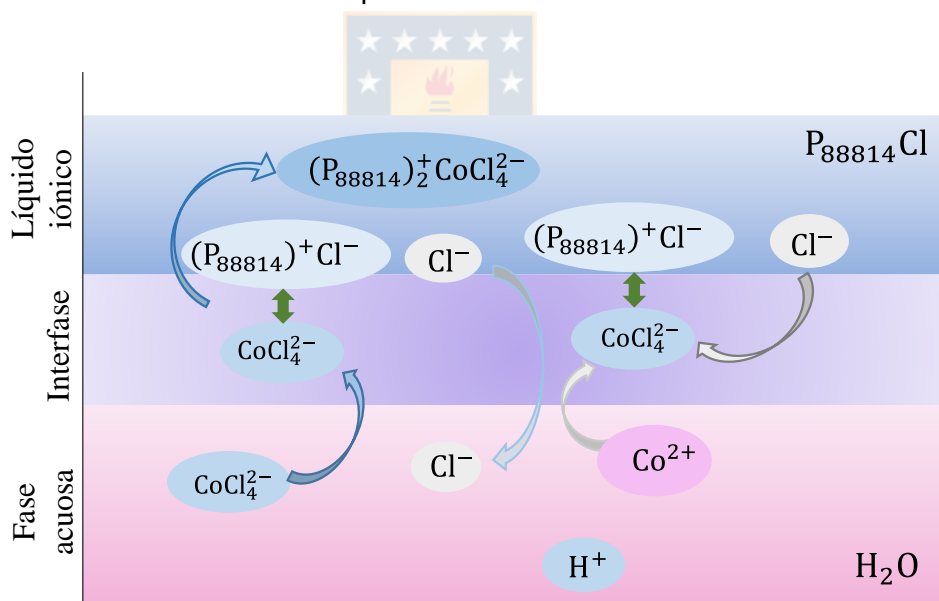


Figura 4-31. Bosquejo del mecanismo global de extracción de Co(II) con el líquido iónico  $[\text{P}_{88814}][\text{Cl}]$ .

### 4.3.5 Reciclo del líquido iónico

Se estudió el reciclo del líquido iónico  $[\text{P}_{88814}][\text{Cl}]$  mediante cargas y descargas sucesivas. Para esto se preparó una solución acuosa 3 M de NaCl, 1 g/L de Co(II). La extracción de

Co(II) se realizó con el líquido iónico  $[P_{88814}][Cl]$  a 25 °C durante 20 min y una agitación de 1200 rpm.

Se puso en contacto dos partes de solución acuosa por una de líquido iónico durante 20 min. Después de la separación de fases, el líquido iónico cargado se puso en contacto con agua destilada a una razón de 1:4 durante 40 minutos. Después de la descarga y separación de fases, se realizó nuevamente la extracción de Co(II) poniendo en contacto el líquido iónico reciclado con solución fresca. Se repitió el proceso cinco veces. Los resultados se muestran en la Figura 4-32. Se concluye que el líquido iónico  $[P_{88814}][Cl]$  mantiene su capacidad de carga después de cinco etapas sucesivas de extracción y descarga. En todas las etapas la extracción de Co(II) estuvo alrededor de un 95 %.

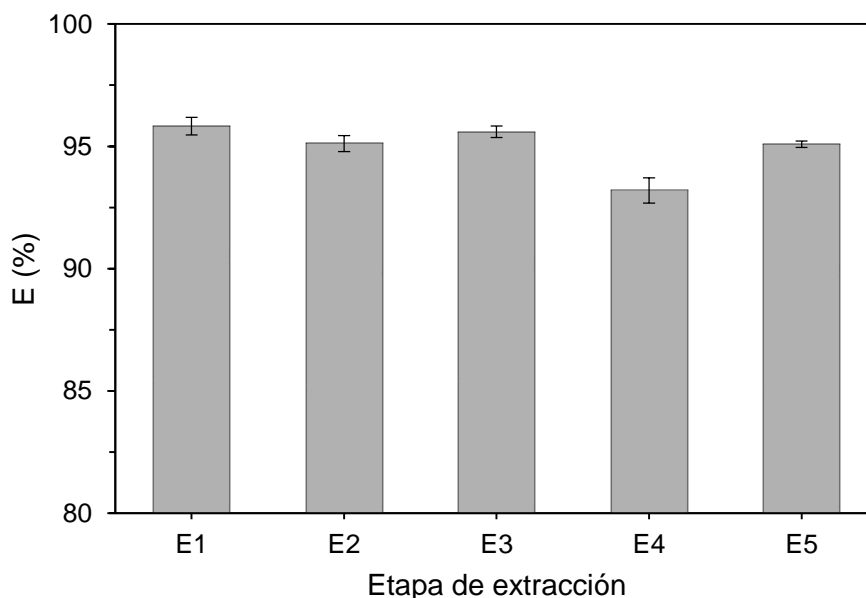


Figura 4-32. Porcentaje de extracción de Co(II) en varias etapas de extracción con el líquido iónico  $[P_{88814}][Cl]$ . Fase acuosa = 1 g/L de Co(II) y 3 M de NaCl. Tiempo de contacto = 20 min, T = 25 °C, razón A/O = 2:1.

Se realizó una caracterización RMN  $^1H$  del líquido iónico  $[P_{88814}][Cl]$  puro y después de 5 extracciones. Los espectros obtenidos se muestran en la Figura 4-33 y Figura 4-34 respectivamente. No hay cambios apreciables en la estructura del líquido iónico  $[P_{88814}][Cl]$ . Esto quiere decir que el líquido iónico  $[P_{88814}][Cl]$  puede ser usado al menos cinco veces consecutivas sin pérdida en su capacidad de carga y degradación de su estructura.

Se realizó un análisis termogravimétrico al líquido iónico  $[P_{88814}][Cl]$  puro y después de una extracción de  $Co(II)$ . Las medidas de las temperaturas de descomposición se realizaron con el equipo NETZSCH TG 209F1 Iris. En la Figura 4-35 y Figura 4-36 se muestran los resultados obtenidos. La Figura 4-35 presenta dos curvas de pérdida de masa. La primera empieza cerca de  $100\text{ }^{\circ}C$ , la cual se puede atribuir a la pérdida de moléculas de agua ya que estos líquidos iónicos tienden a ser higroscópicos (Adamová et al., 2011; Firmansyah et al., 2018). La segunda pérdida de masa empieza cerca de los  $300\text{ }^{\circ}C$ , obteniéndose un DTG de  $381\text{ }^{\circ}C$ .

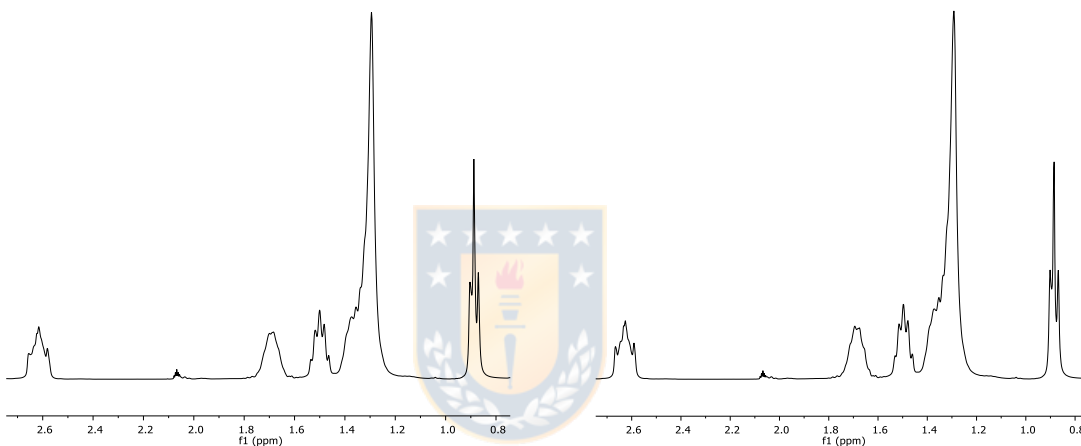
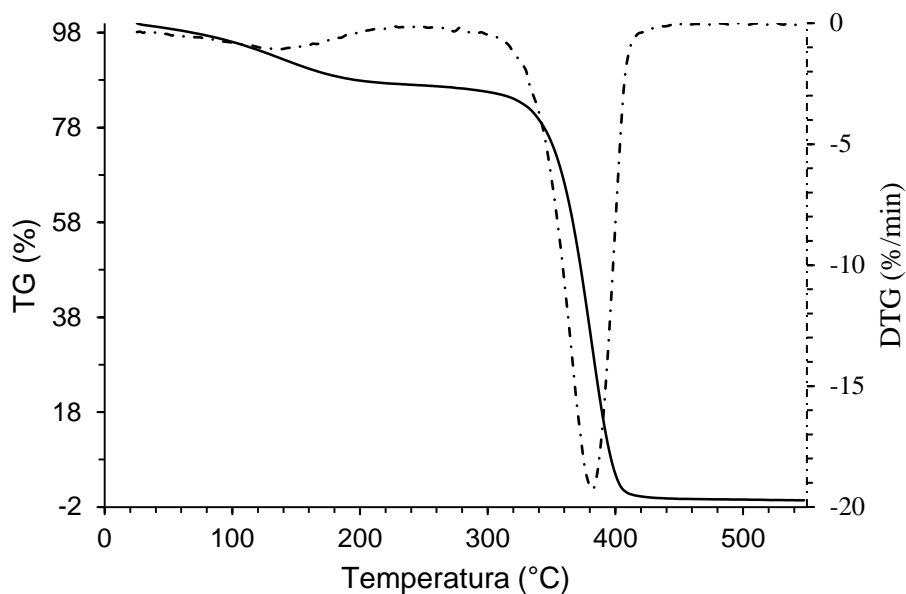
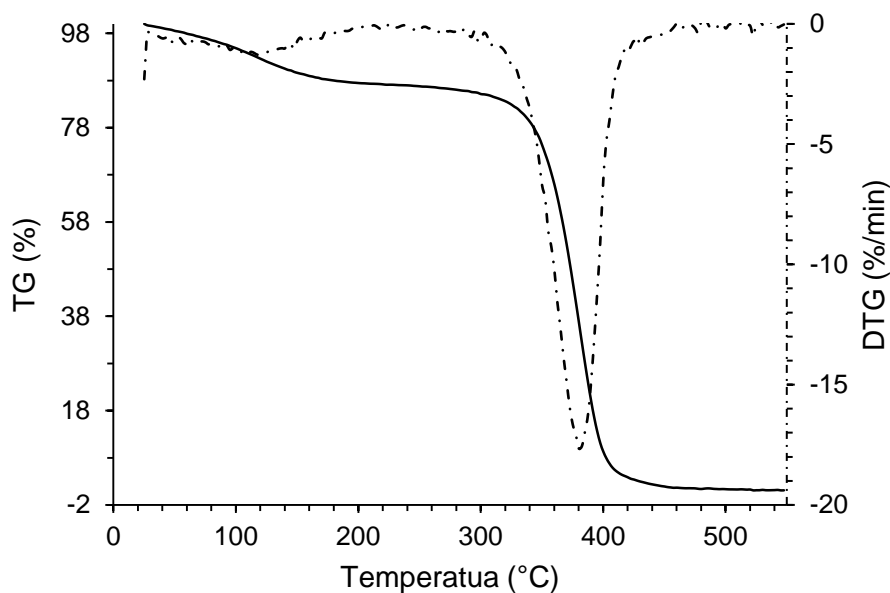


Figura 4-33. Espectro de RMN  $^1H$  para el líquido iónico  $[P_{88814}][Cl]$  puro.

Figura 4-34. Espectro de RMN  $^1H$  para el líquido iónico  $[P_{88814}][Cl]$  después de 5 extracciones sucesivas.

Figura 4-35. TGA del líquido iónico  $[P_{88814}][Cl]$  puro.

La Figura 4-36 muestra que los resultados obtenidos para el líquido iónico  $[P_{88814}][Cl]$  cargado son muy parecidos a los obtenidos para el líquido iónico puro. Esto indica que ambos son estables a altas temperaturas, donde la degradación empieza a una temperatura cercana a 300 °C.

Figura 4-36. TGA del líquido iónico  $[P_{88814}][Cl]$  cargado.

#### 4.4 Extracción de diferentes especies metálicas

Se estudió la extracción de Co(II), Ni(II) y Mn(II) a 25 °C variando la concentración inicial de  $\text{Cl}^-$  (a partir de HCl) en la solución acuosa. Se puso en contacto 1 mL de líquido iónico [P<sub>88816</sub>][Cl] con 2 mL de la fase acuosa con una concentración de 1 g/L de Co(II), 1 g/L de Ni(II) y 1 g/L de Mn(II), durante 20 min.

De los resultados, que se muestran en la Figura 4-37, se concluye que la extracción de Co(II) es similar a la obtenida cuando se realizaron experimentos de extracción con una solución que sólo contenía Co(II), es decir que bajo las condiciones estudiadas no se nota un efecto negativo sobre la extracción de Co(II) por la presencia de los otros iones metálicos. Para todas las concentraciones de cloruro la extracción de Ni(II) es despreciable. En el caso de la extracción de Mn(II), se tiene el mismo comportamiento que para el Co(II), donde la extracción aumenta con el incremento en la concentración de cloruro, pero es menor comparada con la extracción de Co(II). Esto demuestra que hay buena selectividad en la extracción de Co(II) respecto del Ni(II) y no del Mn(II).

A bajas temperaturas predominan los complejos  $\text{MnCl}^+$  y  $\text{MnCl}_2$ , mientras que a altas temperaturas predominan los complejos  $\text{MnCl}_3^-$  y  $\text{MnCl}_4^{2-}$  (Suleimenov and Seward, 2000; Tian et al., 2014). Por lo tanto la extracción de Mn(II) mediante un intercambio aniónico es pobre y se ve favorecida por el intercambio de cloruro en la interfase entre el líquido iónico y la solución acuosa, de manera similar a lo planteado para el cobalto.

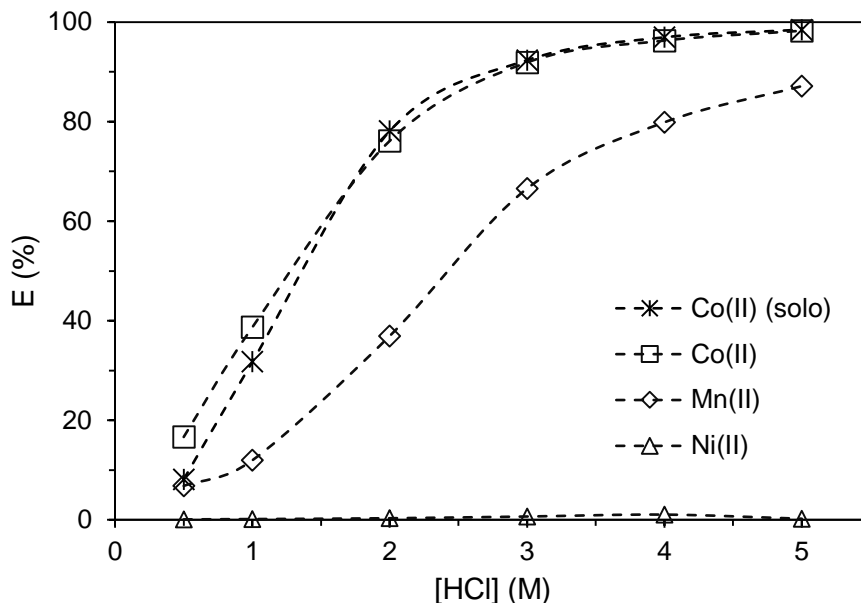


Figura 4-37. Extracción de Co(II), Ni(II) y Mn(II) con el líquido iónico  $[P_{8816}][Cl]$ . Fase acuosa = 1 g/L de Co(II), 1 g/L de Ni(II) y 1 g/L de Mn(II). Tiempo de contacto = 20 min,  $T = 25\text{ }^{\circ}C$ , razón A/O = 2:1.

#### 4.4.1 Efecto de la temperatura

Se estudió el efecto de la temperatura en la extracción de Co(II), Ni(II) y Mn(II). Las pruebas de extracción se hicieron con los líquidos iónicos  $[P_{8814}][Cl]$  y  $[P_{8816}][Cl]$ . Se puso en contacto 1 mL de líquido iónico con 2 mL de solución acuosa a 3 M de HCl y 1 g/L de Co(II), 1 g/L de Ni(II) y 1 g/L de Mn(II); durante 20 min a diferentes temperaturas. La extracción de Ni(II) fue despreciable en todos los casos estudiados. Los porcentajes de extracción de Co(II) y Mn(II) se presentan en la Figura 4-38.

De la Figura 4-38 se concluye que la extracción de Co(II) siempre es superior a la de Mn(II) como se encontró en los resultados anteriores. Además es un poco mayor con el líquido iónico  $[P_{8816}][Cl]$  y aumenta ligeramente con el incremento de la temperatura. En el caso del Mn(II), la extracción difiere bastante de un líquido iónico a otro, siendo mayor con el líquido iónico  $[P_{8816}][Cl]$ . La extracción de Mn(II) depende fuertemente de la temperatura para ambos líquidos iónicos. La mayor selectividad en la extracción de Co(II) respecto al Mn(II) se presenta a  $25\text{ }^{\circ}C$  con el líquido iónico  $[P_{8814}][Cl]$ .

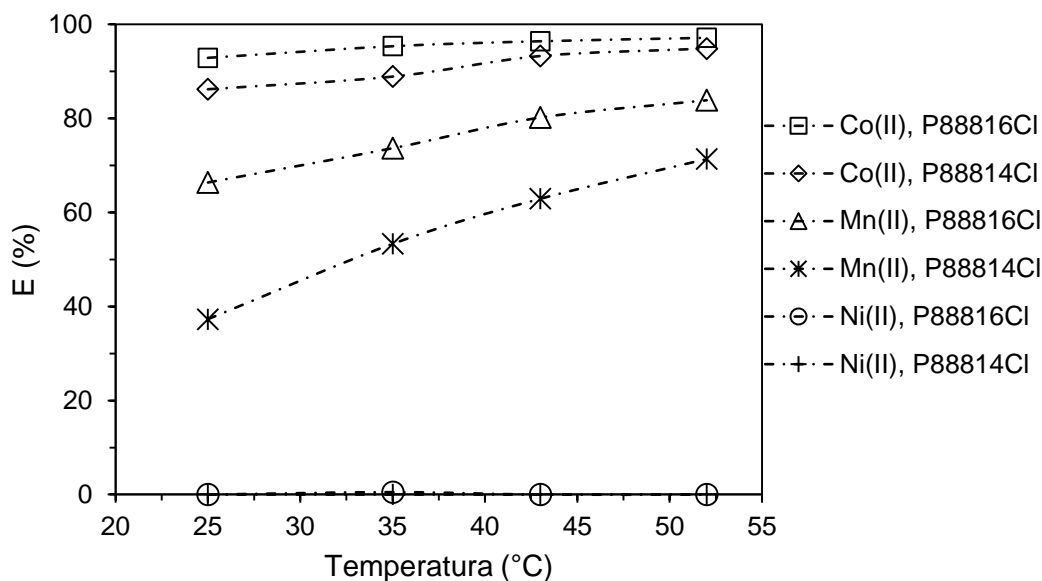


Figura 4-38. Porcentaje de extracción de Co(II) y Mn(II) con los líquidos iónicos  $[P_{88814}][Cl]$  y  $[P_{88816}][Cl]$  como una función de la temperatura. Fase acuosa = 1 g/L de Co(II), 1 g/L de Ni(II), 1 g/L de Mn(II) y 3 M de HCl. Tiempo de contacto = 20 min y razón A/O = 2:1.

El aumento en la extracción de los iones metálicos con el incremento de la temperatura para los líquidos iónicos  $[P_{888n}][Cl]$  sugiere que el proceso de extracción es endotérmico. Esto en parte se debe a la necesidad de romper los enlaces de hidratación,  $M^{z+} - H_2O$ , de los iones metálicos. Lo cual implica que es poco favorable la formación de complejos metálicos aniónicos con el ion cloruro en la fase acuosa a temperatura ambiente, como se pudo evidenciar para el cobalto en la caracterización de soluciones. De hecho, a altas temperaturas (y presiones) el complejo aniónico  $CoCl_4^{2-}$  es bastante predominante (Liu et al., 2011), y en este caso su extracción podría ser más eficiente, pero con la desventaja adicional de ser un proceso costoso. Estas conclusiones respaldan la propuesta de que la formación de  $CoCl_4^{2-}$  ocurre principalmente en la interfase líquido iónico//solución acuosa, con una posterior transferencia al líquido iónico.

La capacidad de extracción de los líquidos iónicos de fosfonio también podría verse afectada por el contenido de agua alcanzado al ser contactados con la solución acuosa. Para tener un punto de comparación se decidió evaluar la extracción de Co(II) con el líquido iónico comercial  $[P_{66614}][Cl]$  puro y saturado con agua, según se reportó anteriormente para

la medida de viscosidad. Se puso en contacto 1 mL de líquido iónico con 2 mL de una solución acuosa con una concentración de 1 g/L de Co(II) y 3 M de HCl, durante 20 minutos. Se evaluaron diferentes temperaturas.

Cabe recordar que la viscosidad del líquido iónico saturado con agua disminuyó considerablemente. Sin embargo la capacidad de extracción de Co(II) del líquido iónico puro comparada con el líquido iónico saturado con agua casi no cambió, como se muestra en la Figura 4-39. La extracción de Co(II) con el líquido iónico  $[P_{66614}][Cl]$  también aumenta con un incremento en la temperatura del sistema. Esto sugiere que el proceso de extracción es endotérmico, de igual manera que se encontró para los líquidos iónicos  $[P_{888n}][Cl]$ .

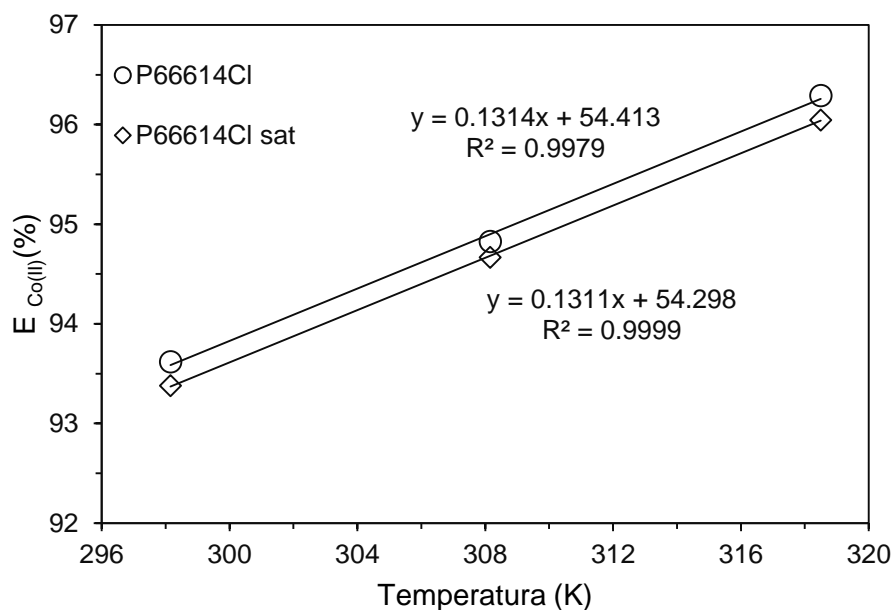


Figura 4-39. Extracción de Co(II) con el líquido iónico  $[P_{66614}][Cl]$  puro y saturado con agua como una función de la temperatura. Fase acuosa = 1 g/L de Co(II) y 3 M de HCl.

Tiempo de contacto = 20 min,  $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ , razón A/O = 2:1.

#### 4.4.2 Descarga de los iones metálicos

Para el estudio de descarga de los iones metálicos desde el líquido iónico se utilizó una fase orgánica cargada previamente con Co(II) y Mn(II) por extracción a partir de una solución con concentración 3 M de HCl, 1 g/L de Co(II) y 1 g/L de Mn(II). La carga se realizó



a 25 °C durante 30 min. La descarga se efectuó poniendo en contacto 1 mL de líquido iónico cargado con 2 mL de solución de descarga (H<sub>2</sub>O, HCl, y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) a temperatura ambiente y 20 min de contacto. Los resultados se muestran en la Tabla 4.3.

Como se puede ver de la Tabla 4.3, el porcentaje de descarga de Co(II) con agua es cercano al 100 % desde el líquido iónico [P<sub>88814</sub>][Cl]; mientras que con el líquido iónico [P<sub>88816</sub>][Cl] apenas es del 54 %. Con las otras soluciones, el comportamiento de descarga de ambos líquidos iónicos es parecido, siendo superior al 90 % con el líquido iónico [P<sub>88814</sub>][Cl], mientras que con el líquido iónico [P<sub>88816</sub>][Cl] es alrededor del 60 %. Respecto al Mn(II), se tiene un porcentaje de descarga cercano al 100 % para todas las soluciones, con el líquido iónico [P<sub>88814</sub>][Cl]. En el caso del líquido iónico [P<sub>88816</sub>][Cl] el porcentaje de descarga es mayor en ácido clorhídrico con un coeficiente de descarga de alrededor del 80 %. La mejor opción para la descarga completa de Co(II) y Mn(II) es agua a partir del líquido iónico [P<sub>88814</sub>][Cl].

Tabla 4.3. Porcentajes de descarga para las diferentes soluciones estudiadas.

Solución de descarga	S (%) ([P <sub>88814</sub> ][Cl])		S (%) ([P <sub>88816</sub> ][Cl])	
	Co(II)	Mn(II)	Co(II)	Mn(II)
H <sub>2</sub> O	100.00	100	54.28	72.94
HCl (0.1 M)	99.40	100	60.93	81.46
HCl (0.2 M)	97.76	100	64.99	78.88
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0.2 M)	93.65	100	62.78	62.74

#### 4.4.3 Extracción multimetálica

Con el líquido iónico [P<sub>888</sub>][Cl] se estudió la extracción a partir de una solución acuosa con la concentración metálica dada en la Tabla 4.4 (esta concentración es similar a la encontrada en un proceso de lixiviación de lateritas de níquel según Cheng et al. (2010)) y 2.8 M HCl, 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, razón A/O = 2:1 durante 20 min a 25 °C. Los resultados, resumidos en la Tabla 4.5, muestran que la extracción de Co(II) fue de 96.4 % y la extracción de Ni(II), Mg(II) y Ca(II) es despreciable. Estos iones metálicos no forman complejos aniónicos con el cloruro, por lo tanto no es posible un intercambio aniónico como se mostró para el cobalto. Por otro lado, la extracción de Zn(II) fue cercana al 100 % y la de Mn(II) 75 % . Se

puede esperar que este comportamiento sea similar para los diferentes líquidos iónicos cloruro de trioctil(alquil)fosfonio de estructura similar.

Tabla 4.4. Composición metálica de la solución sintética para extracción con el líquido iónico  $[P_{888}][Cl]$ .

	Co(II)	Ni(II)	Mn(II)	Mg(II)	Zn(II)	Ca(II)
Concentración (mg/L)	219	4440	1341	18870	165	413

Tabla 4.5. Porcentajes de extracción para las diferentes especies metálicas con el líquido iónico  $[P_{888}][Cl]$ .

	Zn(II)	Co(II)	Mn(II)	Ni(II)	Mg(II)	Ca(II)
E (%)	99.9	96.4	75.0		~ 0.0	

Dado que la extracción de Zn(II) fue cercana al 100 % y además su concentración en la solución sintética propuesta era baja, se evaluó la extracción a razones A/O altas. Para esto se preparó una solución acuosa 3 M de NaCl con la concentración metálica descrita en la Tabla 4.6. Se decidió usar NaCl en lugar de HCl porque en ese medio se obtuvo mejor porcentaje de extracción de Co(II) y además por temas económicos y de manejo que pueden ser más favorables al momento de desarrollar un proceso industrial.

Tabla 4.6. Concentración metálica de la solución acuosa.

Especie	Co(II)	Mn(II)	Zn(II)
Concentración (mg/L)	292	1481	109

La fase orgánica se preparó diluyendo el líquido iónico  $[P_{88814}][Cl]$  en ESCAID 110. Se obtuvo una fase orgánica 0.1 M de  $[P_{88814}][Cl]$ . Los experimentos de extracción se realizaron a 25 °C durante 20 min.

Los resultados se presentan en la Figura 4-40. Se concluye que la fase orgánica a 0.1 M de  $[P_{88814}][Cl]$  es selectiva para la extracción de Zn(II) respecto del Co(II) y el Mn(II) en todas las razones A/O estudiadas, siendo despreciable la extracción de Co(II) y Mn(II). A una razón A/O de 2/1 se logró una extracción de Zn(II) superior al 99 %; y a una razón de 5/1 se alcanza una extracción de Zn(II) superior al 97 %. De esta manera es posible extraer

casi completamente el Zn(II) usando una solución orgánica 0.1 M de  $[P_{88814}][Cl]$ , lo cual se traduce en poco consumo de líquido iónico.

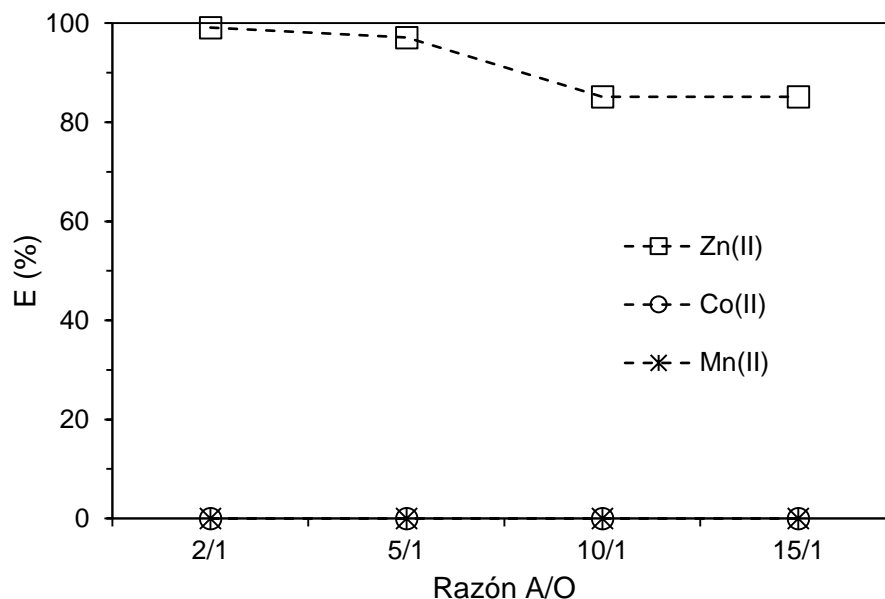


Figura 4-40. Porcentaje de extracción de Co(II), Mn(II) y Zn(II) con el líquido iónico  $[P_{88814}][Cl]$  diluido a 0.1 M, a diferentes razones A/O. Fase acuosa = 292 mg/L de Co(II), 1481 mg/L de Mn(II), 109 mg/L de Zn(II) y 3 M de NaCl. Tiempo de contacto = 20 min, T = 25 °C.

Para evaluar la extracción de Co(II) y Mn(II) se preparó una solución acuosa 3 M de NaCl sin presencia de Zn(II). Se estudió la extracción con una solución orgánica 0.8 M de  $[P_{88814}][Cl]$  a diferentes razones A/O. El contacto de las soluciones se realizó a 25 °C durante 20 min. Los resultados se presentan en la Figura 4-41.

De la Figura 4-41 se concluye que la extracción de Co(II) y Mn(II) decrece con el aumento en la razón A/O, lo cual se debe a la disminución en la concentración de extractante. Con el incremento en la razón A/O, el porcentaje de extracción de Mn(II) disminuye en forma más drástica que el porcentaje de extracción de Co(II). Esto indica que la extracción de Co(II) suprime la extracción de Mn(II) debido a la disponibilidad limitada del líquido iónico  $[P_{88814}][Cl]$ .

También se concluye de la Figura 4-41 que es necesaria una razón A/O menor a 1/4 para alcanzar una extracción de Co(II) cercana al 100 %. Esto hace que el proceso de extracción de Co(II) requiera altas cantidades de líquido iónico bajo las condiciones estudiadas.

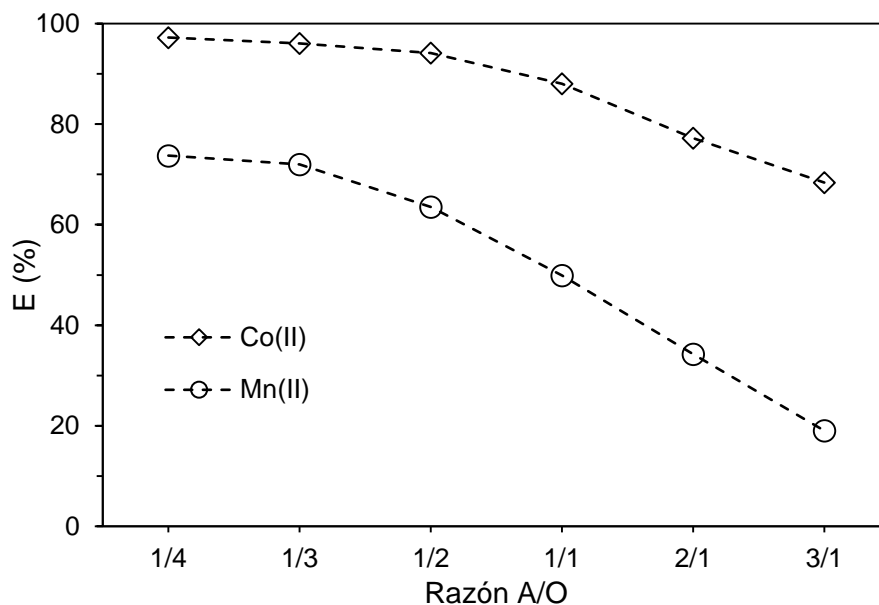


Figura 4-41. Porcentaje de extracción de Co(II) y Mn(II) con una solución orgánica 0.8 M de  $[P_{88814}][Cl]$  a diferentes razones A/O. Fase acuosa = 292 mg/L de Co(II), 1481 mg/L de Mn(II) y 3 M de NaCl. Tiempo de contacto = 20 min,  $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

A partir de los datos de la Figura 4-41 se construyó el diagrama de McCabe Thiele de la Figura 4-42, para determinar las etapas teóricas requeridas para la recuperación de Co(II) a partir de la solución con un contenido de 292 mg/L de Co(II), 1481 mg/L de Mn(II) y 3 M NaCl. Se requieren 4 etapas para recuperar el Co(II) usando una razón A/O de 3:1 dejando un refino  $< 7.5\text{ mg/L}$  con una recuperación total de 97.4 %. Para mejorar la recuperación es necesario realizar una etapa más de extracción, o aumentar la concentración de NaCl en la solución acuosa, o aumentar la temperatura de proceso.

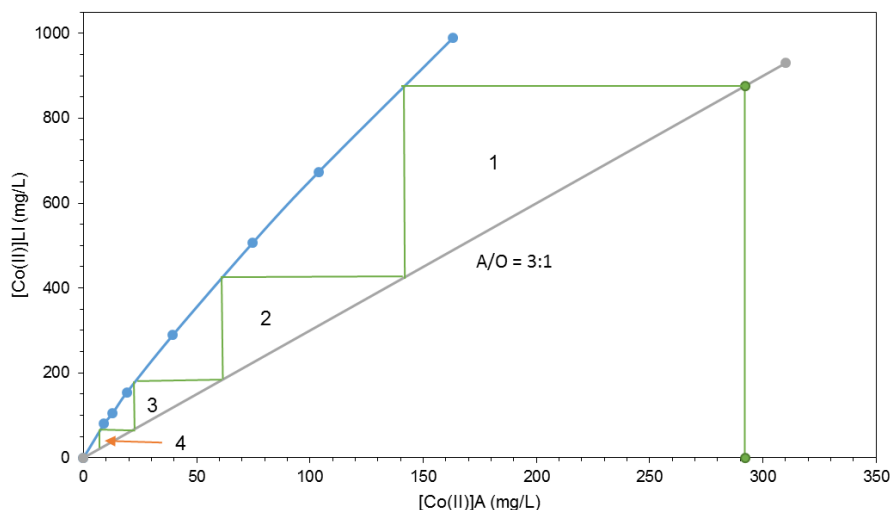


Figura 4-42. Diagrama de McCabe Thiele para la extracción de Co(II) con una solución orgánica 0.8 M de  $[P_{88814}][Cl]$ . Fase acuosa = 292 mg/L de Co(II), 1481 mg/L de Mn(II) y 3 M de NaCl. Tiempo de contacto = 20 min,  $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

#### 4.4.4 Extracción de cobre

Se decidió evaluar el efecto de la presencia de cobre en la solución acuosa. Primero se estudió la extracción de cobre con el líquido iónico  $[P_{88816}][Cl]$ . Se estudiaron diferentes concentraciones de NaCl (0.5, 1, 2 y 3 M) en la solución acuosa y 1 g/L de cobre ( $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ ). La extracción se realizó en el mismo reactor de vidrio, a  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  y 1200 rpm. Se pusieron en contacto 2 mL de solución acuosa con 1 mL de líquido iónico durante 10 min. En todos los casos se observó rápidamente (menos de 20 s) una coloración verde olivo intenso en la mezcla, lo cual indica una posible formación de complejos Cu-Cl en la interfase con el cloro aportado por el líquido iónico.

En la Figura 4-43 se muestra el porcentaje de extracción de cobre como una función de la concentración de cloruro en la solución acuosa. Se observa que para una concentración 2 M de NaCl en la solución acuosa se alcanza el 100 % de extracción de Cu(II). Mientras que a 1 M se tiene un 95 % de extracción. Comparado con la extracción de Co(II) el líquido iónico es más eficiente para la extracción de Cu(II), ya que a 1 M de cloruro solo se alcanza un 31 % de extracción de Co(II) y a 2 M de cloruro un 78 % de extracción.

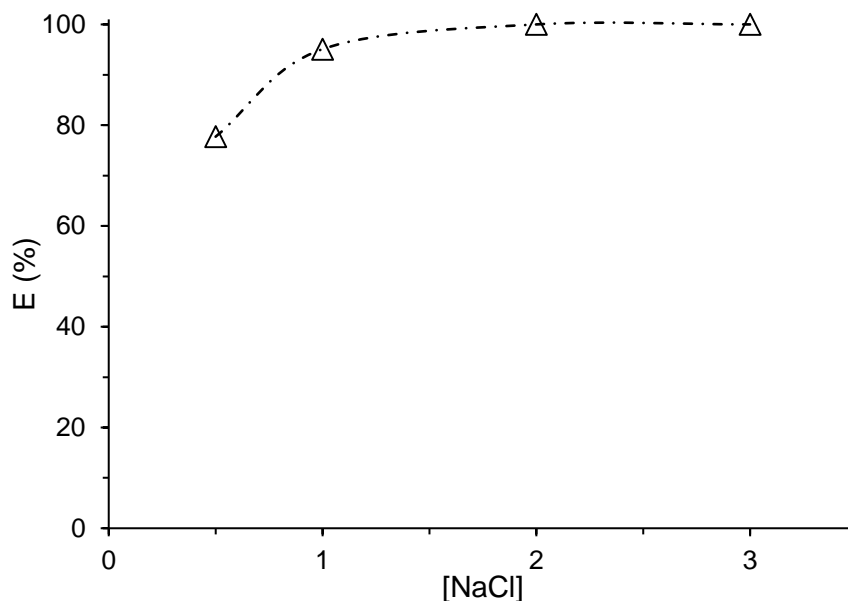


Figura 4-43. Porcentaje de extracción de cobre vs concentración de cloruro. Líquido iónico  $[P_{88816}][Cl]$ . Fase acuosa = 1 g/L de Cu(II). Tiempo de contacto = 10 min,  $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$  y razón A/O = 2:1.

Se comparó la extracción de Cu(II) y Co(II) como una función del tiempo para el líquido iónico  $[P_{88816}][Cl]$ . Las condiciones fueron: para el cobalto, 4 M HCl, 2 g/L de Co(II),  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  y A/O : 2/1; para el cobre, 1 M NaCl, 1 g/L de Cu(II),  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  y A/O : 2/1. Se eligió una baja concentración de cloruro para el cobre comparado con el caso del cobalto porque de la Figura 4-43 se concluyó que a baja concentración de cloruro se logra una extracción de Cu(II) cercana al 100 %. En la Figura 4-44 se muestran los resultados.

Se puede concluir que la extracción de cobalto tiene una cinética inicial más rápida comparada con la extracción de cobre, y al parecer la extracción de Co(II) alcanza el equilibrio más rápido. Aunque el porcentaje de extracción de Co(II) es mayor comparado con el Cu(II) se debe tener en cuenta que la solución de Co(II) tenía una concentración 4 M de HCl, mucho mayor comparada con 1 M de NaCl para el caso de la solución de cobre. Nuevamente se concluye que es más eficiente la extracción de cobre comparada con la extracción de cobalto.

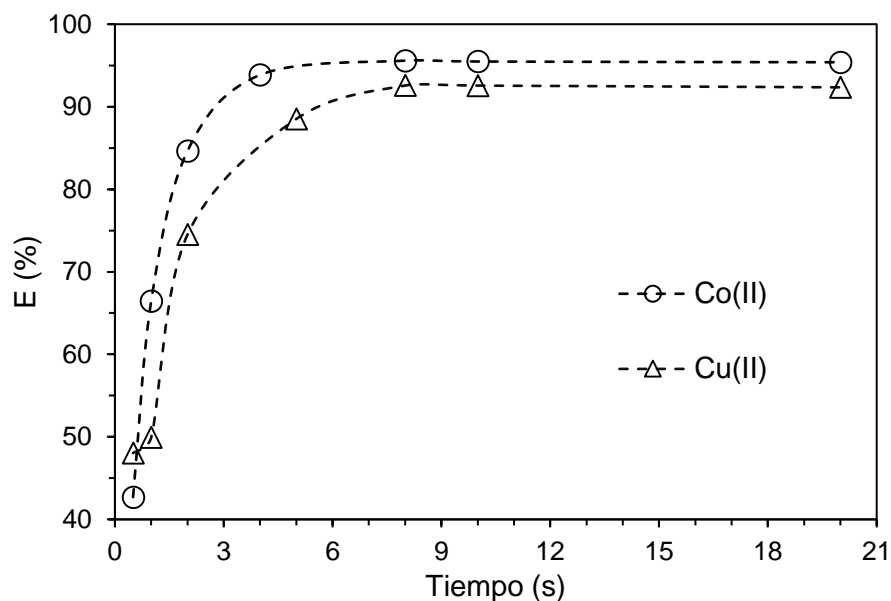


Figura 4-44. Extracción de cobre y cobalto con el líquido iónico  $[P_{88816}][Cl]$  como una función del tiempo. Para el cobre, 1 M NaCl, 1 g/L de Cu(II); para el cobalto, 4 M HCl, 2 g/L de Co(II).  $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$  y razón A/O = 2:1.

En la Figura 4-45 se muestra el porcentaje de extracción de Co(II) (a partir de una solución 3 M de NaCl y 1 g/L de Co(II)) y Cu(II) (a partir de una solución 1 M de NaCl y 1 g/L de Cu(II)) con el líquido iónico  $[P_{88814}][Cl]$  como una función de la temperatura. Para ambos casos la extracción aumenta con el incremento de la temperatura. La tendencia es similar para ambos iones metálicos. Sin embargo esta tendencia no es muy significativa; por ejemplo para el cobre se pasa de un 95 % a un 96.6 % de extracción, una diferencia porcentual de 1.5, al aumentar la temperatura desde  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Se puso en contacto el líquido iónico  $[P_{88814}][Cl]$  con soluciones de diferentes concentraciones de cobre y cobalto. De la Figura 4-46 se concluye que la concentración de cobre en el líquido iónico disminuye a medida que aumenta la concentración de Cu(II) en la solución acuosa. Mientras que para el Co(II), Figura 4-47, la concentración en el líquido iónico aumenta a medida que aumenta la concentración de Co(II) en la solución acuosa; sin embargo, empieza a disminuir cuando la concentración de Co(II) en el acuoso es superior a 2 g/L. Se puede concluir también se logra una mayor concentración de cobalto en el líquido iónico en comparación con el cobre (18.4 g/L vs 13.9 g/L, cuando las concentraciones en la solución acuosa son de 10 g/L para cada elemento).

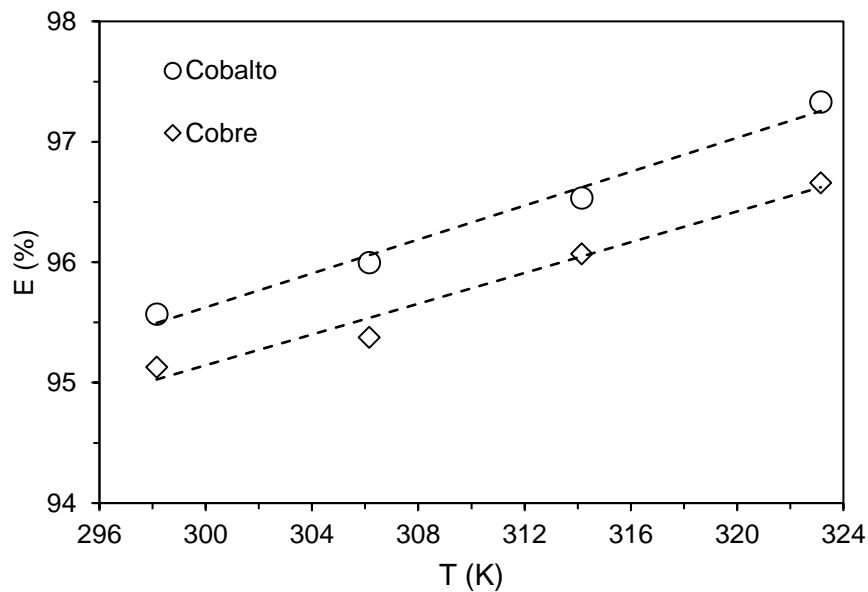


Figura 4-45. Extracción de Co(II) y Cu(II) con el líquido iónico  $[P_{88814}][Cl]$  como una función de la temperatura. Fase acuosa = 1g/L de Co(II) y 1 g/L de Cu(II), 3 M NaCl (para cobalto) y 1 M NaCl (para cobre), tiempo de contacto = 10 min, razón A/O = 2:1.

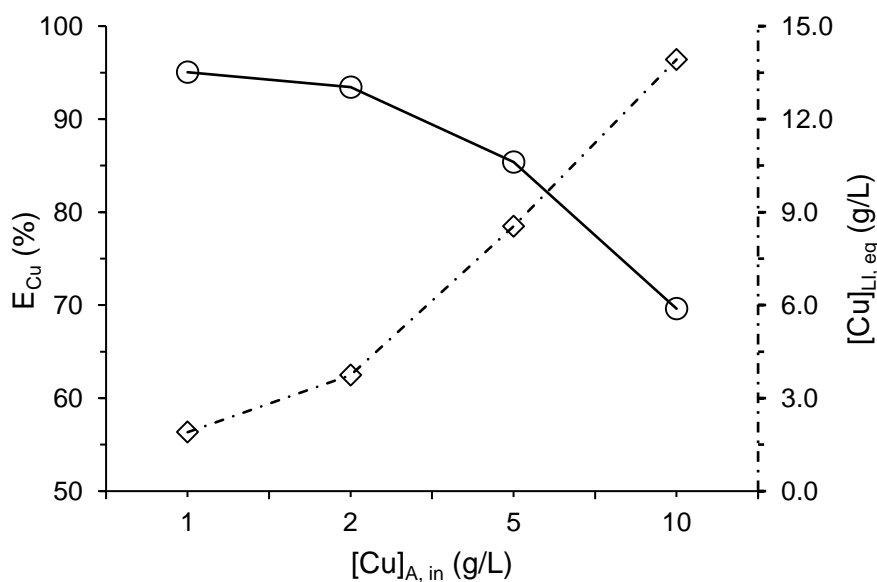


Figura 4-46.  $E_{Cu}$  (%) y  $[Cu]_{Ll,eq}$  como una función de la concentración inicial de cobre. Líquido iónico  $[P_{88814}][Cl]$ . Fase acuosa = 1 M NaCl,  $T = 25$  °C, tiempo de contacto = 10 min, razón A/O = 2:1.



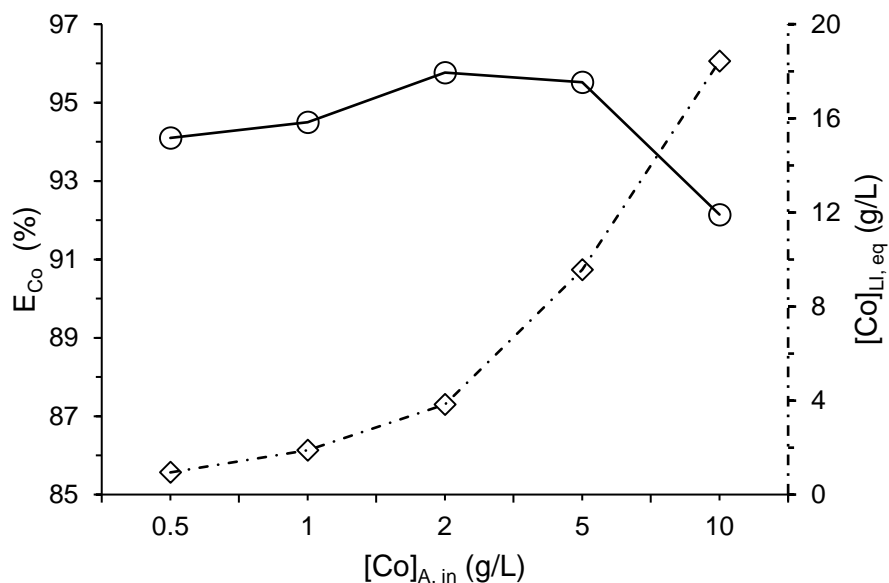


Figura 4-47.  $E_{Co}$  (%) y  $[Co]_{L,eq}$  como una función de la concentración inicial de cobalto. Líquido iónico  $[P_{88814}][Cl]$ . Fase acuosa = 3 M NaCl,  $T = 25\text{ }^{\circ}C$ , tiempo de contacto = 10 min, razón A/O = 2:1.

## 4.5 Diseño de proceso

En esta sección se desarrolla un proceso de extracción selectiva de Co(II) y Mn(II) a partir de una solución sintética. Se estudió la extracción metálica de una solución 3.1 M NaCl y con la concentración metálica dada en la Tabla 4.7. Se usó el líquido iónico  $[P_{88814}][Cl]$  diluido a una concentración 0.2 M en ESCAID 110 y se estudiaron diferentes razones A/O. El contacto de las fases se realizó durante 10 min a  $25\text{ }^{\circ}C$ .

Tabla 4.7. Concentración metálica de la solución sintética.

	Cu(II)	Zn(II)	Co(II)	Mn(II)
mg/L	153.7	135	292.5	1862.5

De los resultados mostrados en la Figura 4-48, se puede concluir que la extracción de Zn(II) es cercana al 100 % para todas las razones A/O estudiadas. Además hay una coextracción de Cu(II), la cual disminuye a medida que aumenta la razón A/O; la extracción de Zn(II), además de la menor disponibilidad de extractante disminuye el porcentaje de extracción de Cu(II). El proceso es selectivo para el Zn(II) respecto del Co(II) y el Mn(II) a una razón A/O de 12/1.

A pesar de que los estudios previos mostraron una alta extracción de cobre a bajas concentraciones de NaCl, en estos experimentos no fue posible lograr una extracción superior al 50 % usando una concentración 3.1 M de NaCl. Es necesario para su extracción disminuir la razón A/O, con lo cual habría coextracción de Co(II) y Mn(II), o aumentar la concentración del líquido iónico en la solución orgánica, lo que disminuiría la eficiencia del proceso.

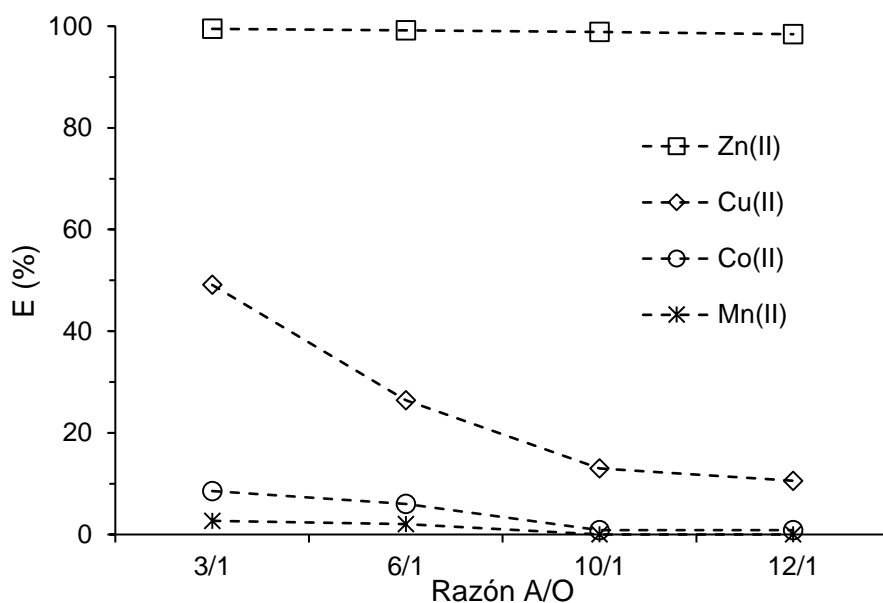


Figura 4-48. Extracción multimetálica con el líquido iónico  $[P_{88814}][Cl]$  diluido a una concentración 0.2 M. Fase acuosa = 153.7 mg/L de Cu(II), 135 mg/L de Zn(II), 292.5 mg/L de Co(II), 1862.53 mg/L de Mn(II) 1 M NaCl,  $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ , tiempo de contacto = 20 min.

En la Figura 4-49 se muestran los resultados de extracción con el líquido iónico  $[P_{88814}][Cl]$  de una solución con 312 mg/L de Co(II) y 1787 mg/L de Mn(II) sin Zn(II) ni Cu(II). Este proceso se repitió aumentando el contenido de NaCl a 3.5 M para mejorar la extracción. La tendencia en la extracción de ambas especies metálicas es la misma a la encontrada anteriormente (Figura 4-41), pero los porcentajes de extracción son más altos como consecuencia del aumento de la concentración de NaCl.

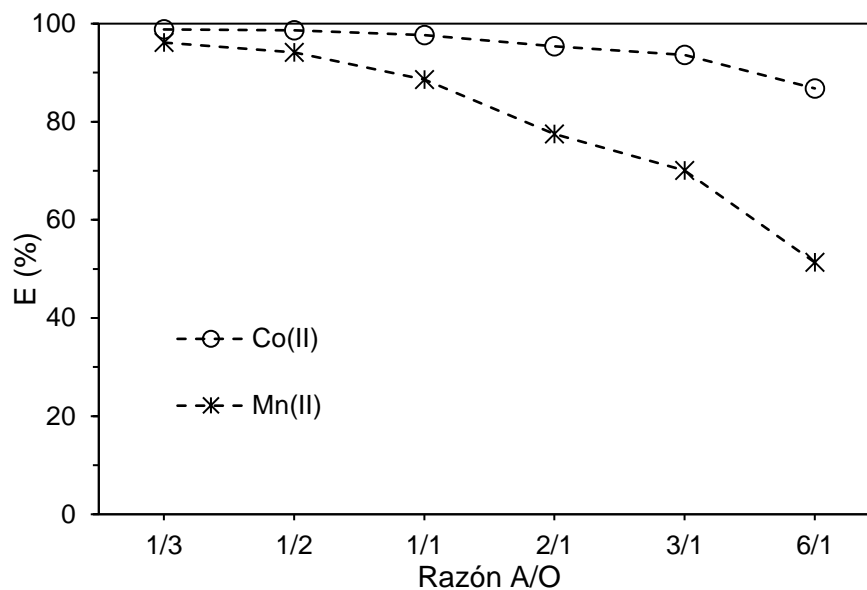


Figura 4-49. Extracción de Co(II) y Mn(II) con el líquido iónico  $[P_{88814}][Cl]$  diluido a una concentración 0.8 M. Fase acuosa = 312 mg/L de Co(II), 1787 mg/L de Mn(II) y 3.5 M NaCl. T = 25 °C.

Se construyó el diagrama de McCabe-Thiele de la Figura 4-50, para determinar las etapas teóricas requeridas para la recuperación de Co(II) a partir de la solución con un contenido de 312 mg/L de Co(II), 1787 mg/L de Mn(II) y 3.5 M NaCl. Se requieren 2 etapas para recuperar el Co(II) usando una razón A/O de 5:1 dejando un refino < 5 mg/L con una recuperación total del 98 %.

Se construyó el diagrama de McCabe-Thiele de la Figura 4-51, para determinar las etapas teóricas requeridas para la recuperación de Mn(II) a partir de la solución con un contenido de 312 mg/L de Co(II), 1787 mg/L de Mn(II) y 3.5 M NaCl. Se requieren 4 etapas para recuperar el Mn(II) usando una razón A/O de 3:1 dejando un refino < 50 mg/L con una recuperación total del 97 %.

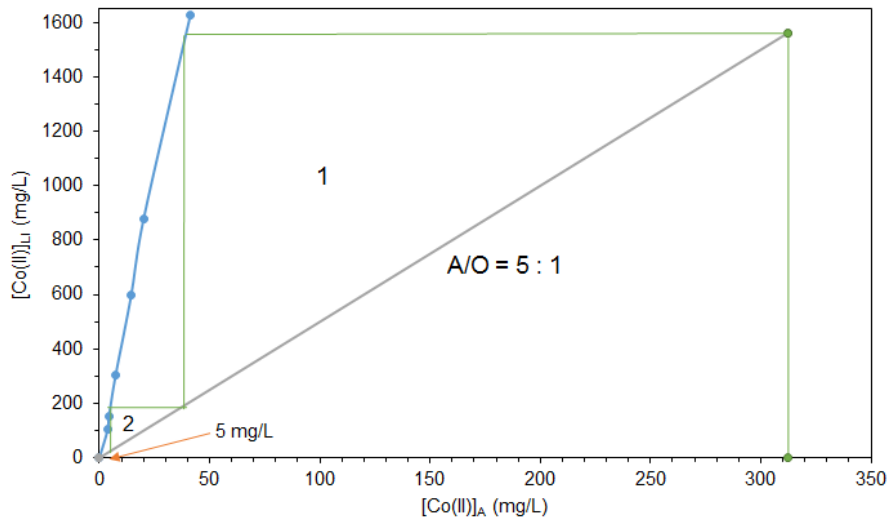


Figura 4-50. Diagrama de McCabe Thiele para la extracción de Co(II) con una solución orgánica 0.8 M de  $[P_{88814}][Cl]$ . Fase acuosa = 312 mg/L de Co(II), 1787 mg/L de Mn(II) y 3 M NaCl. T = 25 °C.

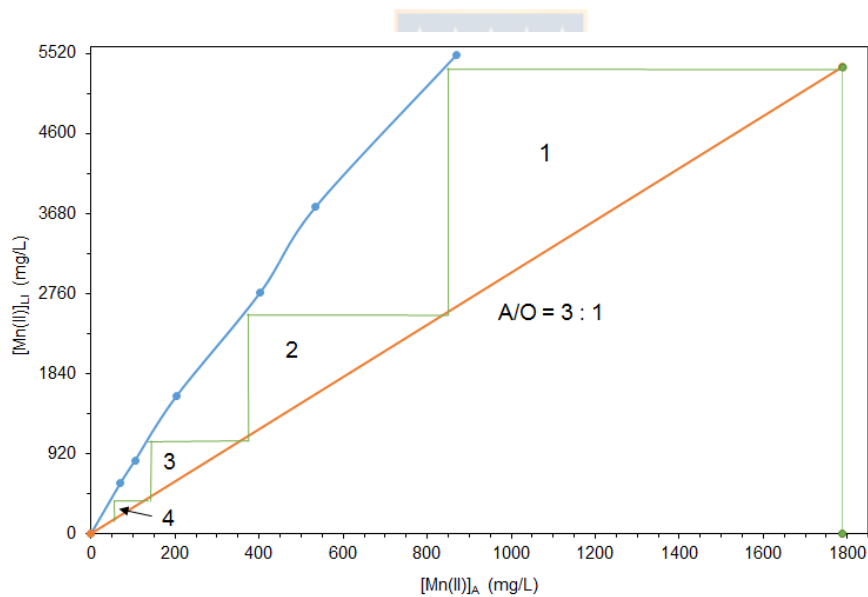


Figura 4-51. Diagrama de McCabe Thiele para la extracción de Mn(II) con una solución orgánica 0.8 M de  $[P_{88814}][Cl]$ . Fase acuosa = 312 mg/L de Co(II), 1787 mg/L de Mn(II) y 3 M NaCl, T = 25 °C.

De acuerdo a los resultados anteriores se puede extraer selectivamente el Co(II) (Figura 4-52) a partir de una solución acuosa con contenido de Co(II), Ca(II), Mg(II), Mn(II), Ni(II) y Zn(II) en varias etapas. En una primera etapa de extracción se separa el Zn(II) usando una

solución orgánica con bajo contenido de  $[P_{88814}][Cl]$  (0.2 M) y a una razón A/O = 12/1. En la segunda etapa se realiza una extracción de Co(II) y Mn(II) usando una solución orgánica con alto contenido de  $[P_{88814}][Cl]$  (0.8 M). En esta etapa se obtiene una solución a partir de la cual se recupera el níquel dejando un refinado que se envía al reciclaje. El Co(II) y el Mn(II) se pueden descargar en agua sin necesidad del uso de ácidos. Finalmente la separación de Co(II) y Mn(II) se puede realizar con un extractante tradicional que sea selectivo para el Co(II) sobre el Mn(II) como el Cyanex 301 a bajo pH.

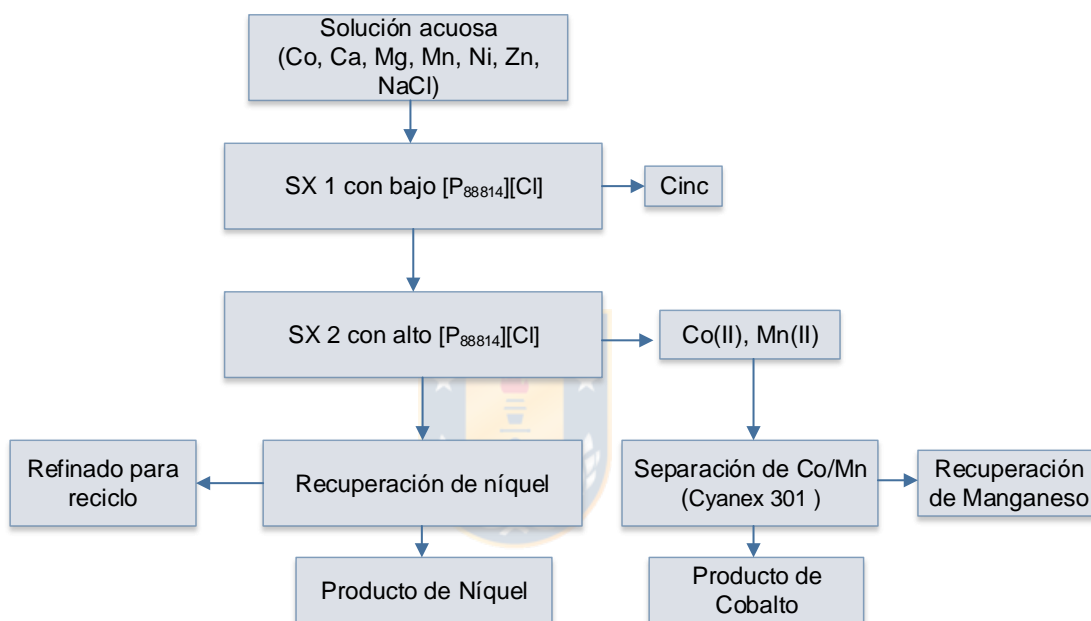


Figura 4-52. Diagrama de proceso para la extracción de cobalto a partir de una solución multimetálica.

## 4.6 Conclusiones

Los principales resultados de este capítulo mostraron que el proceso de síntesis seguido fue efectivo. Por primera vez se usaron los cloruros de trioctil(alquil)fosfonio para la separación selectiva de cobalto y níquel. Se propuso un proceso para la extracción de varias especies metálicas a partir de una solución acuosa en medio cloruro, el cual puede ser adaptado a procesos industriales de procesamiento de minerales que contengan principalmente cobalto. Se encontró que la manera como se transfiere el cobalto al líquido iónico es mediante la formación del complejo aniónico tetracloruro de cobalto. Esta transferencia de masa de la fase acuosa al cloruro de trioctil(alquil)fosfonio es altamente dependiente de la concentración de cloruro en la solución. Para los líquidos iónicos sintetizados se encontró que su viscosidad disminuye exponencialmente con el aumento

de la temperatura; y para el líquido iónico comercial, cloruro de trihexil(tetradecil)fosfonio, la viscosidad disminuye grandemente cuando éste se satura de agua. Esta saturación de agua no disminuye la efectividad para la extracción de cobalto.

Se encontró, además, que el cloruro de trioctil(tetradecil)fosfonio se puede usar al menos en cinco ciclos consecutivos de carga y descarga sin perder su estructura y efectividad en la extracción de cobalto. También se encontró que es estable hasta una temperatura de 300 °C.



## 5. Conclusiones y recomendaciones

### 5.1 Conclusiones

Fue posible sintetizar diferentes líquidos iónicos con catión trioctil(alquil)fosfonio y anión cloruro. Éstos resultaron ser efectivos en la extracción de cobalto a partir de soluciones acuosas en medio cloruro. La extracción de cobalto fue selectiva sobre el níquel bajo las condiciones experimentales estudiadas.

La viscosidad de los líquidos iónicos sintetizados es muy baja comparada con el líquido iónico comercial cloruro de trihexil(tetradecil)fosfonio. Esta disminución en la viscosidad se considera que se debe al contenido de agua con el cual quedan los líquidos iónicos después del proceso de purificación. Además se midió la densidad de los líquidos iónicos a diferentes temperaturas, dando valores por debajo de  $0.91 \text{ g/cm}^3$ .

La extracción de cobalto depende fuertemente de la concentración de cloruro en la solución acuosa para todos los líquidos iónicos estudiados. El líquido iónico cloruro de trioctil(tetradecil)fosfonio mostró ser una buena alternativa para el desarrollo de un proceso de extracción selectiva de cobalto debido a su efectividad en la extracción y a su baja viscosidad.

El cobalto forma el complejo aniónico tetracloruro de cobalto en la interfase entre la fase acuosa y el líquido iónico. Este complejo se coordina con el catión del líquido iónico y se solubiliza a la fase extractante en un proceso endotérmico. Por otro lado, la extracción de cobalto es más recomendable cuando la fuente de cloruro en la solución acuosa es cloruro de sodio, ya que en medio de ácido clorhídrico se tiene una coextracción del mismo. Esta coextracción desfavorece el proceso de extracción al limitar la cantidad de extractante disponible y además reduce el porcentaje de descarga de cobalto desde la fase líquido iónico cargado. Esta descarga es cercana al 100 % cuando se realiza el proceso en agua sin adición de ácidos.

Se desarrolló un proceso de extracción selectiva de cobalto y manganeso a partir de una solución sintética con un variado contenido de especies metálicas. Se propuso un diagrama de flujo del proceso. La extracción de cobalto es selectiva para el cobalto respecto del níquel, calcio y magnesio, ya que estos últimos no forman complejos aniónicos con el cloruro en las condiciones estudiadas. Por otro lado, la separación de cinc desde la solución se logró con el líquido iónico diluido a una concentración 0.2 M y una razón A/O de 12:1. No fue posible una completa extracción de cobre porque la extracción de cinc limita la disponibilidad de extractante. Se sugiere aumentar la concentración de líquido iónico en la fase orgánica.

Se encontró que el líquido iónico cloruro de trioctil(tetradecil)fosfonio es más eficiente para la extracción de cobre comparado con el cobalto puesto que requiere una concentración de cloruro en solución mucho más baja. Además, para las condiciones de las pruebas experimentales, el tiempo de equilibrio del proceso es alrededor de 10 min para la extracción tanto de cobalto como de cobre. Por otro lado, el líquido iónico alcanza una mayor concentración de cobalto en comparación con el cobre.

Se construyeron diagramas de McCabe-Thiele para la extracción metálica a partir de una solución de 312 mg/L de cobalto y 1787 mg/L de manganeso. Teóricamente, se requieren 2 etapas para una recuperación del 98 % de cobalto, usando una razón A/O de 5:1 dejando un refinado con una concentración < 5 mg/L. Para el manganeso se requieren 4 etapas a una razón A/O de 3:1 dejando un refinado con una concentración < 50 mg/L y una recuperación total del 97 %.

El líquido iónico puede ser utilizado en al menos cinco etapas sucesivas de carga y descarga sin perder su efectividad y estructura química. Además, mediante análisis TGA se encontró que tanto el líquido iónico puro, como el líquido iónico cargado son estables a altas temperaturas, donde la degradación empieza a una temperatura cercana a 300 °C.

El proceso de extracción y descarga de cobalto desarrollado tiene las ventajas de no requerir el uso de ácidos agresivos como el ácido clorhídrico, lo que se traduce en menores costos de operación y fácil manejo.



## 5.2 Recomendaciones

Es recomendable realizar un estudio más exhaustivo del proceso de síntesis para determinar los tiempos en los cuales se completa la reacción de síntesis para cada longitud de cadena de cloroalcano utilizado, según las condiciones de proceso.

Son necesarios estudios adicionales tendientes al mejoramiento del proceso de extracción que posibiliten una mayor capacidad de carga de la fase orgánica reduciendo la cantidad de cloruro de sodio agregado a la solución acuosa.

También es necesario buscar cómo mejorar la selectividad en la extracción y descarga de cobalto respecto del cobre y el manganeso. También se sugiere el estudio de la descarga de cinc y cobre para lograr su recuperación.

También se recomienda un estudio cinético del proceso de extracción para el escalamiento del proceso.

Este estudio deja abierta la posibilidad de la aplicación de los líquidos iónicos de fosfonio para la extracción de cobre a partir de soluciones de lixiviación. También la extracción de especies metálicas que puedan formar complejos aniónicos con el ion cloruro. Por tanto se abre una línea de investigación en el Departamento de Ingeniería Metalúrgica para el procesamiento de diferentes soluciones acuosas, ya sean provenientes de plantas de procesamiento de menas metálicas primarias, o bien a partir de reciclaje de residuos como e-waste o baterías; y para el tratamiento de efluentes industriales.



# Bibliografía

- Adamová, G., Gardas, R.L., Nieuwenhuyzen, M., Puga, A. V., Rebelo, L.P.N., Robertson, A.J., Seddon, K.R., 2012. Alkyltributylphosphonium chloride ionic liquids: synthesis, physicochemical properties and crystal structure. *Dalt. Trans.* 41, 8316. <https://doi.org/10.1039/c1dt10466g>
- Adamová, G., Gardas, R.L., Rebelo, L.P.N., Robertson, A.J., Seddon, K.R., 2011. Alkyltrioctylphosphonium chloride ionic liquids: synthesis and physicochemical properties. *Dalt. Trans.* 40, 12750. <https://doi.org/10.1039/c1dt10332f>
- Andriiko, A. a., Andriyko, Y.O., Nauer, G.E., 2013. Many-electron Electrochemical Processes. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-35770-1>
- Ayanda, O.S., Adekola, F.A., Baba, A.A., Ximba, B.J., Fatoki, O.S., 2013. Application of Cyanex extractant in Cobalt/Nickel separation process by solvent extraction. *Int. J. Phys. Sci.* 8, 89–97. <https://doi.org/10.5897/IJPS12.135>
- Barsanti, A.C., Chiappe, C., Ghilardi, T., Pomelli, C.S., 2014. Functionalized phosphonium based ionic liquids: properties and application in metal extraction. *RSC Adv.* 4, 38848–38854. <https://doi.org/10.1039/C4RA04723K>
- Belhadj, N., Benabdallah, T., Coll, M.T., Fortuny, A., Hadj Youcef, M., Sastre, A.M., 2019. Counter-current separation of cobalt(II)–nickel(II) from aqueous sulphate media with a mixture of Primene JMT-Versatic 10 diluted in kerosene. *Sep. Sci. Technol.* 0, 1–10. <https://doi.org/10.1080/01496395.2019.1577271>
- Belova, V. V., Voshkin, A.A., Khol'kin, A.I., 2011. Liquid-liquid distribution of metals in systems with trioctylmethylammonium dinonyl naphthalenesulfonate. *Theor. Found. Chem. Eng.* 45, 764–768. <https://doi.org/10.1134/S0040579511050022>
- Bjerrum, J., Halonin, A.S., Skibsted, L.H., Andresen, A.F., Southern, J.T., Edlund, K., Eliassen, M., Herskind, C., Laursen, T., Pedersen, P.M., 1975. Studies on Cobalt(II) Halide Complex Formation. I. A Spectrophotometric Study of the Chloro Cobalt(II) Complexes in Strong Aqueous Chloride Solutions. *Acta Chem. Scand.* 29a, 326–332. <https://doi.org/10.3891/acta.chem.scand.29a-0326>
- Bodo, E., Migliorati, V., 2014. Theoretical Description of Ionic Liquids, in: Caminiti, R., Gontrani, L. (Eds.), *The Structure of Ionic Liquids*. Springer International Publishing,

Cham, pp. 127–148.

- Boukraa, Y., Barkat, D., Benabdellah, T., Tayeb, A., Kameche, M., 2006. Liquid–liquid extraction of Cu(II), Co(II) and Ni(II) with salicylidèneaniline from sulphate media. *Phys. Chem. Liq.* 44, 693–700. <https://doi.org/10.1080/00319100600828960>
- Bradaric, C.J., Downard, A., Kennedy, C., Robertson, A.J., Zhou, Y., 2003. Industrial preparation of phosphonium ionic liquids. *Green Chem.* 5, 143–152. <https://doi.org/10.1039/b209734f>
- Chagnes, A., Pospiech, B., 2013. A brief review on hydrometallurgical technologies for recycling spent lithium-ion batteries. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 88, 1191–1199. <https://doi.org/10.1002/jctb.4053>
- Chen, Y., Wang, H., Pei, Y., Wang, J., 2018. A green separation strategy for neodymium (III) from cobalt (II) and nickel (II) using an ionic liquid-based aqueous two-phase system. *Talanta* 182, 450–455. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.02.018>
- Cheng, C.Y., 2006. Solvent extraction of nickel and cobalt with synergistic systems consisting of carboxylic acid and aliphatic hydroxyoxime. *Hydrometallurgy* 84, 109–117. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2006.05.002>
- Cheng, C.Y., Boddy, G., Zhang, W., Godfrey, M., Robinson, D.J., Pranolo, Y., Zhu, Z., Wang, W., 2010. Recovery of nickel and cobalt from laterite leach solutions using direct solvent extraction: Part 1 — selection of a synergistic SX system. *Hydrometallurgy* 104, 45–52. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2010.04.009>
- Cholico-Gonzalez, D., Chagnes, A., Cote, G., Avila-Rodriguez, M., 2015. Separation of Co(II) and Ni(II) from aqueous solutions by bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinic acid (Cyanex 272) using trihexyl(tetradecyl)phosphonium chloride (Cyphos IL 101) as solvent. *J. Mol. Liq.* 209, 203–208. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.05.048>
- Cieszynska, A., Wisniewski, M., 2011. Selective extraction of palladium(II) from hydrochloric acid solutions with phosphonium extractants. *Sep. Purif. Technol.* 80, 385–389. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.05.025>
- Cieszynska, A., Wisniewski, M., 2010. Extraction of palladium(II) from chloride solutions with Cyphos®IL 101/toluene mixtures as novel extractant. *Sep. Purif. Technol.* 73, 202–207. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2010.04.001>
- Cieszynska, A., Wiśniewski, M., 2012. Extractive recovery of palladium(II) from hydrochloric acid solutions with Cyphos®IL 104. *Hydrometallurgy* 113–114, 79–85. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2011.12.006>

- Coll, M.T., Fortuny, A., Kedari, C.S., Sastre, A.M., 2012. Studies on the extraction of Co(II) and Ni(II) from aqueous chloride solutions using Primene JMT-Cyanex272 ionic liquid extractant. *Hydrometallurgy* 125–126, 24–28. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2012.05.003>
- Crundwell, F.K., Moats, M.S., Ramachandran, V., Robinson, T.G., Davenport, W.G., 2011. Overview, in: *Extractive Metallurgy of Nickel, Cobalt and Platinum Group Metals*. Elsevier, Amsterdam, Netherlands, pp. 1–18. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-096809-4.10001-2>
- Dai, S., Ju, Y.H., Barnes, C.E., 1999. Solvent extraction of strontium nitrate by a crown ether using room-temperature ionic liquids. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1201–1202. <https://doi.org/10.1039/a809672d>
- Darvishi, D., Haghshenas, D.F., Alamdari, E.K., Sadrnezhad, S.K., Halali, M., 2005. Synergistic effect of Cyanex 272 and Cyanex 302 on separation of cobalt and nickel by D2EHPA. *Hydrometallurgy* 77, 227–238. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2005.02.002>
- Earle, M.J., Hardacre, C., Ramani, A., Roberston, A.J., Seddon, K.R., 2003. Composition comprising phosphonium salts and their use. WO2003020843 A1.
- Eyupoglu, V., Polat, E., Kunduracioglu, A., Turgut, H.I., 2015. A Novel Viewpoint of Imidazolium Salts for Selective Extraction of Cobalt in the Presence of Nickel from Acidic Thiocyanate Solutions by Ionic-Liquid-Based Solvent-Extraction Technique. *J. Dispers. Sci. Technol.* 36, 1704–1720. <https://doi.org/10.1080/01932691.2015.1004185>
- Firmansyah, M.L., Kubota, F., Goto, M., 2018. Solvent extraction of Pt(IV), Pd(II), and Rh(III) with the ionic liquid trioctyl(dodecyl) phosphonium chloride. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 93, 1714–1721. <https://doi.org/10.1002/jctb.5544>
- Fischmann, A., Wiggett, S., Bednarski, T., Cocalia, V., Bourget, C., 2013. Hydrometallurgical nickel laterite processing: A review of Current SX flowsheets and Industrial Trends, in: *Ni-Co 2013 (TMS)*. pp. 391–403.
- Gras, M., Papaiconomou, N., Chainet, E., Billard, I., 2018a. Dicyanamide Ions as Complexing Agents of Co(II): From Weak Ligands in Water to Strong Ones in an Ionic Liquid. *Solvent Extr. Ion Exch.* 36, 583–601. <https://doi.org/10.1080/07366299.2018.1545341>

- Gras, M., Papaiconomou, N., Schaeffer, N., Chainet, E., Tedjar, F., Coutinho, J.A.P., Billard, I., 2018b. Novel ionic liquid based acidic aqueous biphasic systems for simultaneous leaching and extraction of metallic ions. *Angew. Chemie* 130, 1579–1582. <https://doi.org/10.1002/ange.201711068>
- Huddleston, J.G., Willauer, H.D., Swatloski, R.P., Visser, A.E., Rogers, R.D., 1998. Room temperature ionic liquids as novel media for 'clean' liquid–liquid extraction. *Chem. Commun.* 1765–1766. <https://doi.org/10.1039/A803999B>
- Janiszewska, M., Markiewicz, A., Regel-Rosocka, M., 2019. Hydrometallurgical separation of Co(II) from Ni(II) from model and real waste solutions. *J. Clean. Prod.* 228, 746–754. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.04.285>
- Jensen, M.P., Dzielawa, J.A., Rickert, P., Dietz, M.L., 2002. EXAFS Investigations of the mechanism of facilitated ion transfer into a room-temperature ionic liquid. *J. Am. Chem. Soc.* 124, 10664–10665. <https://doi.org/10.1021/ja027476y>
- Jensen, M.P., Neufeind, J., Beitz, J. V., Skanthakumar, S., Soderholm, L., 2003. Mechanisms of metal ion transfer into room-temperature ionic liquids: the role of anion exchange. *J. Am. Chem. Soc.* 125, 15466–15473. <https://doi.org/10.1021/ja037577b>
- Kim, B.-K., Lee, E.J., Kang, Y., Lee, J.-J., 2018. Application of ionic liquids for metal dissolution and extraction. *J. Ind. Eng. Chem.* 61, 388–397. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.12.038>
- Kogelnig, D., Stojanovic, A., Jirsa, F., Körner, W., Krachler, R., Keppler, B.K., 2010. Transport and separation of iron(III) from nickel(II) with the ionic liquid trihexyl(tetradecyl)phosphonium chloride. *Sep. Purif. Technol.* 72, 56–60. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2009.12.028>
- Krupa, M., Wieszczycka, K., Wojciechowska, A., Olszanowski, A., 2015. Selective Removal of Cobalt from Nickel Sulphate Solutions Using Oxime of 1-(2-Pyridyl)tridecan-1-one. *Sep. Sci. Technol.* 50, 654–660. <https://doi.org/10.1080/01496395.2014.957312>
- Larsson, K., Binnemans, K., 2015. Metal recovery from nickel metal hydride batteries using Cyanex 923 in tricaprylylmethylammonium nitrate from chloride aqueous media. *J. Sustain. Metall.* 1, 161–167. <https://doi.org/10.1007/s40831-015-0017-5>
- Lee, M.-S., Oh, Y.-J., 2005. Chemical Equilibria in a Mixed Solution of Nickel and Cobalt Chloride. *Mater. Trans.* 46, 59–63. <https://doi.org/10.2320/matertrans.46.59>
- Leyma, R., Platzer, S., Jirsa, F., Kandioller, W., Krachler, R., Keppler, B.K., 2016. Novel thiosalicylate-based ionic liquids for heavy metal extractions. *J. Hazard. Mater.* 314,

- 164–171. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.04.038>
- Liu, W., Borg, S.J., Testemale, D., Etschmann, B., Hazemann, J.-L., Brugger, J., 2011. Speciation and thermodynamic properties for cobalt chloride complexes in hydrothermal fluids at 35–440 °C and 600 bar: An in-situ XAS study. *Geochim. Cosmochim. Acta* 75, 1227–1248. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.12.002>
- Liu, Y., Lee, M., 2015. Separation of Co and Ni from a chloride leach solutions of laterite ore by solvent extraction with extractant mixtures. *J. Ind. Eng. Chem.* 28, 322–327. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.03.010>
- Luo, H., Dai, S., Bonnesen, P. V., Buchanan, A.C., Holbrey, J.D., Bridges, N.J., Rogers, R.D., 2004. Extraction of Cesium Ions from Aqueous Solutions Using Calix[4]arene-bis(tert-octylbenzo-crown-6) in Ionic Liquids. *Anal. Chem.* 76, 3078–3083. <https://doi.org/10.1021/ac049949k>
- Luo, H., Dai, S., Bonnesen, P. V., Haverlock, T.J., Moyer, B.A., Buchanan, A.C., 2006. A striking effect of ionic-liquid anions in the extraction of Sr<sup>2+</sup> and Cs<sup>+</sup> by dicyclohexano-18-Crown-6. *Solvent Extr. Ion Exch.* 24, 19–31. <https://doi.org/10.1080/07366290500388624>
- Nadimi, H., Amirjani, A., Fatmehsari, D.H., Firoozi, S., Azadmehr, A., 2014. Effect of tartrate ion on extraction behavior of Ni and Co via D2EHPA in sulfate media. *Miner. Eng.* 69, 177–184. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2014.08.008>
- Omelchuk, K., Chagnes, A., 2018. New cationic exchangers for the recovery of cobalt(II), nickel(II) and manganese(II) from acidic chloride solutions: Modelling of extraction curves. *Hydrometallurgy* 180, 96–103. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2018.07.003>
- Onghena, B., Opsomer, T., Binnemans, K., 2015. Separation of cobalt and nickel using a thermomorphic ionic-liquid-based aqueous biphasic system. *Chem. Commun.* 51, 15932–15935. <https://doi.org/10.1039/C5CC06595J>
- Onghena, B., Valgaeren, S., Vander Hoogerstraete, T., Binnemans, K., 2017. Cobalt(ii)/nickel(ii) separation from sulfate media by solvent extraction with an undiluted quaternary phosphonium ionic liquid. *RSC Adv.* 7, 35992–35999. <https://doi.org/10.1039/C7RA04753C>
- Parmentier, D., Vander Hoogerstraete, T., Metz, S.J., Binnemans, K., Kroon, M.C., 2015. Selective Extraction of Metals from Chloride Solutions with the Tetraoctylphosphonium

- Oleate Ionic Liquid. *Ind. Eng. Chem. Res.* 54, 5149–5158. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b00534>
- Peñalber-Johnstone, C., Adamová, G., Plechkova, N. V., Bahrami, M., Ghaed-Sharaf, T., Ghatee, M.H., Seddon, K.R., Baldelli, S., 2018. Sum frequency generation spectroscopy of tetraalkylphosphonium ionic liquids at the air–liquid interface. *J. Chem. Phys.* 148, 193841. <https://doi.org/10.1063/1.5009674>
- Pospiech, B., Walkowiak, W., 2007. Separation of copper(II), cobalt(II) and nickel(II) from chloride solutions by polymer inclusion membranes. *Sep. Purif. Technol.* 57, 461–465. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2006.07.005>
- Preston, J.S., 1982. Solvent extraction of cobalt and nickel by organophosphorus acids I. Comparison of phosphoric, phosphonic and phosphonic acid systems. *Hydrometallurgy* 9, 115–133. [https://doi.org/10.1016/0304-386X\(82\)90012-3](https://doi.org/10.1016/0304-386X(82)90012-3)
- Quinn, J.E., Ogden, M.D., Soldenhoff, K., 2013. Solvent Extraction of Uranium (VI) from Chloride Solutions using Cyphos IL-101. *Solvent Extr. Ion Exch.* 31, 538–549. <https://doi.org/10.1080/07366299.2013.775891>
- Regel-Rosocka, M., Alguacil, F.J., 2013. Recent trends in metals extraction. *Rev. Metal.* 49, 292–315. <https://doi.org/10.3989/revmetalm.1344>
- Regel-Rosocka, M., Wisniewski, M., 2011. Ionic Liquids in separation of metal ions from aqueous solutions, in: Handy, S. (Ed.), *Applications of Ionic Liquids in Science and Technology*. InTech Open Access Publisher.
- Reza J, M., Assadi, Y., Shemirani, F., 2007. Homogeneous Liquid–Liquid Extraction and Determination of Cobalt, Copper, and Nickel in Water Samples by Flame Atomic Absorption Spectrometry. *Sep. Sci. Technol.* 42, 3503–3515. <https://doi.org/10.1080/01496390701508784>
- Romero, A., Santos, A., Tojo, J., Rodríguez, A., 2008. Toxicity and biodegradability of imidazolium ionic liquids. *J. Hazard. Mater.* 151, 268–273. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.10.079>
- Rout, A., Binnemans, K., 2014. Liquid–liquid extraction of europium(iii) and other trivalent rare-earth ions using a non-fluorinated functionalized ionic liquid. *Dalt. Trans.* 43, 1862–1872. <https://doi.org/10.1039/C3DT52285G>
- Rout, A., Kotlarska, J., Dehaen, W., Binnemans, K., 2013. Liquid–liquid extraction of neodymium(iii) by dialkylphosphate ionic liquids from acidic medium: the importance of the ionic liquid cation. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15, 16533.



- <https://doi.org/10.1039/c3cp52218k>
- Rybka, P., Regel-Rosocka, M., 2012. Nickel(II) and Cobalt(II) Extraction from Chloride Solutions with Quaternary Phosphonium Salts. *Sep. Sci. Technol.* 47, 1296–1302. <https://doi.org/10.1080/01496395.2012.672532>
- Rzelewska, M., Wiśniewski, M., Regel-Rosocka, M., 2018. Effect of composition and ageing of chloride solutions on extraction of Rh(III) and Ru(III) with phosphonium ionic liquids Cyphos IL 101 and IL 104. *Sep. Sci. Technol.* 53, 1249–1260. <https://doi.org/10.1080/01496395.2017.1295996>
- Sadyrbaeva, T.Z., 2015. Separation of cobalt(II) from nickel(II) by a hybrid liquid membrane–electrodialysis process using anion exchange carriers. *Desalination* 365, 167–175. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2015.02.036>
- Sato, T., Adachi, K., Kato, T., Nakamura, T., 1982. The Extraction of Divalent Manganese, Cobalt, Copper, Zinc, and Cadmium from Hydrochloric Acid Solutions by Tri- n - octylamine. *Sep. Sci. Technol.* 17, 1565–1576. <https://doi.org/10.1080/01496398209438473>
- Sato, T., Shimomura, T., Murakami, S., Maeda, T., Nakamura, T., 1984. Liquid-liquid extraction of divalent manganese, cobalt, copper, zinc and cadmium from aqueous chloride solutions by tricaprylmethylammonium chloride. *Hydrometallurgy* 12, 245–254. [https://doi.org/10.1016/0304-386X\(84\)90037-9](https://doi.org/10.1016/0304-386X(84)90037-9)
- Singh, R., Mahandra, H., Gupta, B., 2018. Optimization of a solvent extraction route for the recovery of Mo from petroleum refinery spent catalyst using Cyphos IL 102. *Solvent Extr. Ion Exch.* 36, 401–419. <https://doi.org/10.1080/07366299.2018.1507797>
- Siriwardana, A.I., 2015. Industrial applications of ionic liquids, in: Torriero, A.A.J. (Ed.), *Electrochemistry in Ionic Liquids*. Springer International Publishing, Cham, pp. 563–603.
- Skibsted, L.H., Bjerrum, J., Andresen, A.F., Andersson, Y., Rundqvist, S., Fernholt, L., Gundersen, G., Nielsen, C.J., Cyvin, B.N., Cyvin, S.J., 1978. Studies on Cobalt(II) Halide Complex Formation. II. Cobalt(II) Chloride Complexes in 10 M Perchloric Acid Solution. *Acta Chem. Scand.* 32a, 429–434. <https://doi.org/10.3891/acta.chem.scand.32a-0429>
- Sole, K.C., Cole, P.M., 2002. Purification of nickel by solvent extraction, in: Marcus, Y., SenGupta, A.K. (Eds.), *Ion Exchange and Solvent Extraction*. Marcel Dekker, Inc.,

New York, pp. 143–195.

- Suleimenov, O., Seward, T., 2000. Spectrophotometric measurements of metal complex formation at high temperatures: the stability of Mn(II) chloride species. *Chem. Geol.* 167, 177–192. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(00\)00193-5](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(00)00193-5)
- Sun, X., Ji, Y., Guo, L., Chen, J., Li, D., 2011. A novel ammonium ionic liquid based extraction strategy for separating scandium from yttrium and lanthanides. *Sep. Purif. Technol.* 81, 25–30. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.06.034>
- Swaddle, T.W., Fabes, L., 1980. Octahedral–tetrahedral equilibria in aqueous cobalt(II) solutions at high temperatures. *Can. J. Chem.* 58, 1418–1426. <https://doi.org/10.1139/v80-223>
- Tian, Y., Etschmann, B., Mei, Y., Grundler, P. V., Testemale, D., Hazemann, J.-L., Elliott, P., Ngothai, Y., Brugger, J., 2014. Speciation and thermodynamic properties of manganese(II) chloride complexes in hydrothermal fluids: In situ XAS study. *Geochim. Cosmochim. Acta* 129, 77–95. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.12.003>
- U.S. Geological Survey, 2019. Mineral Commodity Summaries. <https://doi.org/10.3133/70202434>
- Uchikoshi, M., Shinoda, K., 2019. Determination of structures of cobalt(II)-chloro complexes in hydrochloric acid solutions by X-ray absorption spectroscopy at 298 K. *Struct. Chem.* 30, 945–954. <https://doi.org/10.1007/s11224-018-1245-7>
- Valdés Vergara, M.A., Lijanová, I. V., Likhanova, N. V., Olivares Xometl, O., Jaramillo Viguera, D., Morales Ramirez, A.J., 2015. Recycling and recovery of ammonium-based ionic liquids after extraction of metal cations from aqueous solutions. *Sep. Purif. Technol.* 155, 110–117. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.05.031>
- Vikström, H., Davidsson, S., Höök, M., 2013. Lithium availability and future production outlooks. *Appl. Energy* 110, 252–266. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.04.005>
- Visser, A.E., Rogers, R.D., 2003. Room-temperature ionic liquids: new solvents for f - element separations and associated solution chemistry. *J. Solid State Chem.* 171, 109–113. [https://doi.org/10.1016/S0022-4596\(02\)00193-7](https://doi.org/10.1016/S0022-4596(02)00193-7)
- Visser, A.E., Swatloski, R.P., Reichert, W.M., Griffin, S.T., Rogers, R.D., 2000. Traditional Extractants in Nontraditional Solvents: Groups 1 and 2 Extraction by Crown Ethers in Room-Temperature Ionic Liquids. *Ind. Eng. Chem. Res.* 39, 3596–3604. <https://doi.org/10.1021/ie000426m>
- Visser, A.E., Swatloski, R.P., Reichert, W.M., Mayton, R., Sheff, S., Wierzbicki, A., Davis,

- J.H., Rogers, R.D., 2002. Task-Specific Ionic Liquids Incorporating Novel Cations for the Coordination and Extraction of Hg<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup>: Synthesis, Characterization, and Extraction Studies. *Environ. Sci. Technol.* 36, 2523–2529. <https://doi.org/10.1021/es0158004>
- Wade, L.G.J., 2010. Organic chemistry, 7th ed. ed. Pearson Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ.
- Wellens, S., Thijs, B., Binnemans, K., 2012. An environmentally friendlier approach to hydrometallurgy: highly selective separation of cobalt from nickel by solvent extraction with undiluted phosphonium ionic liquids. *Green Chem.* 14, 1657. <https://doi.org/10.1039/c2gc35246j>
- Wieszczycka, K., Wojciechowska, A., Krupa, M., 2015. Equilibrium and mechanism of cobalt(II) extraction from chloride solution by hydrophobic 2-pyridineketoxime. *Sep. Purif. Technol.* 142, 129–136. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2014.12.034>
- Xu, W., Wang, L., Huang, J., Ren, G., Xu, D., Tong, H., 2015. Design and Synthesis of Piperazine-Based Task-Specific Ionic Liquids for Liquid–Liquid Extraction of Cu, Ni, and Co from Water. *Aust. J. Chem.* 68, 825. <https://doi.org/10.1071/CH14351>
- Yan, Y., Wang, Q., Xiang, Z., Yang, Y., 2018. Separation of Pt(IV), Pd(II), Ru(III), and Rh(III) from chloride medium using liquid–liquid extraction with mixed imidazolium-based ionic liquids. *Sep. Sci. Technol.* 53, 2064–2073. <https://doi.org/10.1080/01496395.2018.1440304>
- Zhu, Z., Yoko, P., Cheng, C.Y., 2017. Recovery of cobalt and manganese from nickel laterite leach solutions containing chloride by solvent extraction using Cyphos IL 101. *Hydrometallurgy* 169, 213–218. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.02.002>