



UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

Extracción selectiva de cobalto y níquel a partir de soluciones de lixiviación mediante la técnica de extracción por solventes basada en líquidos iónicos

Dairo Ernesto Chaverra Arias

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Minas, Departamento de Materiales y Minerales
Medellín, Colombia
2019

Extracción selectiva de cobalto y níquel a partir de soluciones de lixiviación mediante la técnica de extracción por solventes basada en líquidos iónicos

Dairo Ernesto Chaverra Arias

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:
Doctor en ingeniería – Ciencia y tecnología de materiales

Director:

Ph.D., Oscar Jaime Restrepo Baena

Línea de investigación:

Metalurgia extractiva

Grupo de investigación:

Instituto de minerales CIMEX

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Minas, Departamento de Materiales y Minerales

Medellín, Colombia

2019

Quiero agradecer al Departamento de Ingeniería Metalúrgica de la Universidad de Concepción, Chile por brindarme la oportunidad de realizar trabajos experimentales en sus instalaciones. De igual manera al instituto de minerales CIMEX.

Al profesor Oscar Jaime Restrepo Baena por su apoyo y asesoría permanente.

A los compañeros del posgrado y del grupo del cemento por sus consejos y apoyo.

A mis padres

Resumen

El cobalto es un metal que se utiliza en numerosas aplicaciones comerciales, industriales y militares, muchas de las cuales son estratégicas y críticas. Generalmente el cobalto se obtiene como un subproducto de la metalurgia del níquel y su separación representa un problema hidrometalúrgico desafiante. En este trabajo se presenta la síntesis y aplicación de líquidos iónicos de fosfonio en la extracción selectiva de cobalto a partir de soluciones acuosas multimetálicas. Se establece el mecanismo de extracción, se evalúan diferentes parámetros del proceso y se propone un diagrama de flujo de proceso.

Se encontró que es posible extraer cobalto a partir de soluciones acuosas en medio sulfato, con la adición de cloruro de sodio. La extracción de cobalto es fuertemente dependiente de la concentración de cloruro en la solución y se da mediante un mecanismo de intercambio aniónico a través de un proceso endotérmico. En los procesos implementados se obtuvieron extracciones de cobalto superiores al 98 %. El proceso de extracción desarrollado es selectivo para el cobalto respecto del níquel, magnesio, calcio y cinc. Adicionalmente en este trabajo se probó que es posible descargar el cobalto de la fase líquido iónico usando agua.

Por tanto, se propone un proceso de extracción alternativo a los solventes orgánicos tradicionales. Esta alternativa tiene ventajas adicionales como fácil manejo, menores costos en reactivos y equipos y reducción de riesgos.

Palabras clave: Extracción de Cobalto, extracción por solventes, ion fosfonio, líquidos iónicos, mecanismos de extracción metalúrgica.

Abstract

Cobalt is a metal used in numerous commercial, industrial and military applications, many of which are critical and strategic. Usually cobalt is obtained as a byproduct of nickel metallurgy and its separation represents a challenging hydrometallurgical problem. In this work the synthesis and application of phosphonium-based ionic liquids on the selective extraction of cobalt is presented. The extraction mechanism is established, the different parameters of the process are evaluated and a flowsheet of the process is proposed.

It has been found that it is possible to extract cobalt from aqueous solutions in sulfate media, with the addition of sodium chloride, using of phosphonium ionic liquids. The cobalt extraction is strongly dependent on the concentration of chloride in the aqueous solution, and is given by an anion exchange mechanism through an endothermic process. Cobalt extractions greater than 98 % were obtained using the proposed methods. The extraction process developed is selective for cobalt over nickel, magnesium, calcium and zinc. Cobalt stripping from the loaded ionic liquid phase using water was proved.

Therefore, an alternative extraction process to traditional organic solvents is proposed. This alternative has additional advantages such as easy handling, lower costs in reagents and equipment and risk reduction.

Keywords: Cobalt extraction, solvent extraction, phosphonium cation, ionic liquids, metallurgical extraction mechanism.

Contenido

	Pág.
Resumen.....	VII
Abstract.....	VIII
Lista de figuras.....	XI
Lista de tablas.....	XIV
Lista de símbolos y abreviaturas	XV
Introducción	1
1. Estado del arte	7
2. Desarrollo experimental.....	17
2.1 Materiales.....	18
2.2 Métodos y mediciones.....	19
2.2.1 Síntesis de líquidos iónicos con catión alquil (trioctil) fosfonio	19
2.2.2 Experimentos de extracción.....	20
2.2.3 Espectroscopía UV-Vis	21
2.2.4 Espectroscopía de absorción atómica.....	22
2.2.5 Análisis volumétrico.....	22
2.2.6 Viscosidad	23
2.2.7 Densidad.....	23
3. Caracterización espectroscópica de las soluciones acuosas	25
3.1 Preparación de soluciones acuosas.....	25
3.2 Caracterización de soluciones acuosas de cobalto	25
3.3 Conclusiones	29
4. Extracción de cobalto con el líquido iónico A336	31
4.1 Diseño de experimentos	31
4.2 Extracción multielemento	36
4.3 Tasa de extracción - Efecto del tiempo de contacto.....	37
4.4 Efecto del ion cloruro.....	38
4.5 Efecto del ácido sulfúrico.....	39
4.6 Mecanismo de extracción.....	40
4.7 Efecto de la concentración de A336.....	43

4.8	Efecto de la temperatura.....	44
4.9	Descarga de cobalto de la fase líquido iónico cargada.....	46
4.10	Conclusiones	47
5.	Extracción de cobalto con líquidos iónicos de fosfonio	49
5.1	Extracción de cobalto y níquel	49
5.2	Selectividad en la extracción de cobalto	49
5.3	Tasa de extracción - Efecto del tiempo de contacto)	51
5.4	Efecto de la concentración de cloruro	53
5.5	Efecto de la concentración de ácido sulfúrico.....	54
5.6	Efecto de la longitud de cadena del cloroalcano	56
5.7	Mecanismo de extracción.....	57
5.8	Conclusiones	66
6.	Aspectos termodinámicos y modelo de proceso	67
6.1	Efecto de la temperatura del sistema.....	67
6.2	Modelo fenomenológico del proceso de extracción.....	71
6.3	Conclusiones	73
7.	Extracción multielemento y diseño de proceso	75
8.	Conclusiones y recomendaciones	81
8.1	Conclusiones	81
8.2	Recomendaciones.....	83
A.	Análisis estadístico de la extracción con el líquido iónico Aliquat 336	85
	Bibliografía	87

Lista de figuras

	Pág.
Figura 2-1. Proceso de extracción metálica con solventes orgánicos.....	21
Figura 2-2. Reactor para los experimentos de extracción.....	21
Figura 2-3. Embudo de decantación para separación de fases.	21
Figura 3-1. Espectro de absorción UV/vis para soluciones de 1 g/L de Co(II) a diferentes concentraciones de NaCl.....	26
Figura 3-2. Espectro de absorción UV/vis para soluciones de 1 g/L de Co(II) a diferentes concentraciones de HCl.....	27
Figura 3-3. Soluciones acuosas de 1 g/L de Co(II) a diferentes concentraciones de Cl^- . 27	27
Figura 3-4. Espectros de absorción UV/vis para soluciones de 1 g/L de Co(II) en medio acuoso de NaCl y HCl.....	28
Figura 3-5. Espectros de absorción UV/vis para soluciones 1 g/L de Co(II), 3 M de HCl y diferentes concentraciones de H_2SO_4	29
Figura 3-6. Espectros de absorción UV/vis para soluciones 0.5 g/L de Co(II), 4 M de Cl^- en presencia o ausencia de H_2SO_4	30
Figura 4-1: Estructura del cloruro de tri(octil, decil)metilamonio. R = octil/decil.	31
Figura 4-2. Gráfico normal de efectos estandarizados.	34
Figura 4-3. Gráfico de efectos principales.....	35
Figura 4-4. Porcentajes de extracción a diferentes temperaturas y tiempos para cobalto, manganeso y cinc.	37
Figura 4-5. Extracción de Co(II) como una función del tiempo de contacto de las fases. 38	38
Figura 4-6. Extracción de Co(II) con el líquido iónico A336 como una función de la concentración de HCl.....	39
Figura 4-7. Extracción de Co(II) con el líquido iónico A336 como una función de la concentración de ácido sulfúrico a partir de una solución 3 M de HCl.	40
Figura 4-8. Espectro de absorción UV/vis para el líquido iónico A336 cargado.	41

Figura 4-9. Análisis de pendiente para la extracción de Co(II) con el líquido iónico A336.	42
Figura 4-10. Efecto de la concentración de A336 en la extracción de Co(II).	44
Figura 4-11. Viscosidad del líquido iónico A336 como una función de la temperatura. ..	45
Figura 4-12. Efecto de la temperatura en la extracción de Co(II) con el líquido iónico A336.	46
Figura 5-1. Porcentaje de extracción de Co(II) con el líquido iónico P ₈₈₈₁₄ Cl como una función del tiempo.....	52
Figura 5-2. Ajuste lineal de la etapa inicial de extracción de Co(II) con los líquidos iónicos A336 y P ₈₈₈₁₄ Cl.	53
Figura 5-3. Porcentaje de extracción de Co(II) como una función de la concentración de HCl en la solución acuosa 0.5 M de H ₂ SO ₄ y 1 g/L de Co(II).....	54
Figura 5-4. Efecto de la concentración de ácido sulfúrico sobre la extracción de Co(II) con el líquido iónico P ₈₈₈₁₄ Cl.....	55
Figura 5-5. Espectro UV/vis del líquido iónico P ₈₈₈₁₄ Cl cargado (extracción de Co(II) de una solución 0.6 M de Cl ⁻) y de la fase acuosa después de la extracción para 0.6 M, 3 M y 6 M de Cl ⁻	59
Figura 5-6. Líquido iónico cargado en contacto con la fase acuosa después de la extracción de Co(II).	60
Figura 5-7. Gráfico de log D vs log [P ₈₈₈₈ Cl] para análisis de pendientes en la extracción de Co(II) en medio NaCl.....	62
Figura 5-8. Gráfico de log D vs log [P ₈₈₈₈ Cl] para análisis de pendientes en la extracción de Co(II) en medio HCl.	64
Figura 5-9. Efecto de la concentración de P ₈₈₈₈ Cl sobre la extracción de Co(II).	65
Figura 6-1. Extracción de Co(II) como una función de la temperatura.	68
Figura 6-2. Gráfico de logD vs 1000/T de la extracción de Co(II) con los líquidos iónicos P _{888n} Cl (n = 8, 14 y 16), P ₆₆₆₁₄ Cl y A336.	70
Figura 6-3. Espectro UV/vis para el líquido iónico P ₈₈₈₁₄ Cl cargado a partir de diferentes medios acuosos.....	72
Figura 6-4. Modelo fenomenológico del proceso de extracción de Co(II) con los líquidos iónicos de fosfonio P _{888n} Cl.....	73

Figura 7-1. Porcentaje de extracción de Co(II) y Mn(II) a diferentes razones A/O.	77
Figura 7-2. Diagrama de McCabe Thiele para la extracción de Co(II).	78
Figura 7-3. Diagrama de McCabe Thiele para la extracción de Mn(II).	79
Figura 7-4. Diagrama de flujo para el proceso de separación Cobalto-Níquel.....	80
Figura 8-1. Gráfica de probabilidad de residuos (Normal).....	85
Figura 8-2. Gráfico de residuos vs orden de observación para la variable de respuesta Extracción de Co(II) (%).	86
Figura 8-3. Gráfica de residuos vs concentración de ácido sulfúrico.....	86
Figura 8-4. Gráfica de residuos vs concentración de sulfato.....	86
Figura 8-5. Gráfica de residuos vs concentración de cloruro.	86
Figura 8-6. Gráfica de residuos vs la extracción predicha (ajustada).	86

Lista de tablas

	Pág.
Tabla 1-1. Valores del coeficiente de extracción y selectividad del Co(II) frente al Ni(II) para algunos líquidos iónicos.	14
Tabla 4-1. Factores y niveles del diseño experimental.	32
Tabla 4-2. Matriz del diseño experimental para la extracción con A336.	32
Tabla 4-3. Matriz de resultados experimentales de la extracción con A336.	33
Tabla 4-4. Concentración metálica de la solución de estudio.	36
Tabla 4-5. Viscosidad del líquido iónico A336.	45
Tabla 5-1. Extracción de Co(II) y Ni(II) para diferentes líquidos iónicos.	50
Tabla 5-2. Densidad de los líquidos iónicos sintetizados.	56
Tabla 5-3. Extractantes para Co(II) y Ni(II) en el procesamiento de lateritas de níquel por SX.	57
Tabla 6-1. Parámetros termodinámicos para la extracción de Co(II).	71
Tabla 7-1. Composición metálica de la solución sintética.	75
Tabla 7-2. Extracción de Co(II), Mn(II) y Zn(II) a diferentes razones A/O.	76
Tabla 7-3. Extracción de Co(II) y Mn(II) a diferentes razones A/O.	76

Lista de símbolos y abreviaturas

En esta sección se incluyen símbolos generales, subíndices y abreviaturas usados a lo largo del documento.

Símbolo	Término	Definición
D	Coefficiente de distribución	Ec. (1.1)
E (%)	Porcentaje de extracción	Ec. (1.2)
S (%)	Coefficiente de descarga	Ec. (4.7)

Subíndices

Subíndice	Término
A	Acuoso
LI	Líquido iónico
t	Solución de descarga

Abreviaturas

Abreviatura	Término
3-ButPyr	3-butilpiridino
A336	Cloruro de tri-C ₈₋₁₀ -alquilmetilamonio
Alamina 308	Tri-octilamina
C ₆ mim	1-hexil-3-metilimidazolio
C ₆ mpyr	1-hexil-1-metilpirrolidinio
CA-100	Ácido acético <i>sec</i> -nonilfenoxi
CA-12	Ácido acético <i>sec</i> -octilfenoxi
Cyanex 272	Ácido bis(2,4,4-trimetilpentil)fosfínico
Cyanex 301	Ácido dialquil ditiófosfínico
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
D2EHPA	Ácido Bis(2-etilhexil)fosfórico
DEHP	bis(2-etilhexil)fosfato
EDTA	Sal disódica del ácido etilendiaminotetraacético

Abreviatura	Término
ESCAID 110	Mezcla de hidrocarburos alifáticos
Ionquest 290	Ácido bis(2,4,4- trimetilpentil)fosfónico
LIX 63	5,8-dietil-7-hidroxidodecano-6-oxima
LIX 84-I	2-hidroxi-5-nonilacetofenona oxima
MA	<i>N,N,N',N'</i> -tetra(2-etilhexil)malonato
MHP	Producto de hidróxido mixto
MSP	Producto de sulfuro mixto
N ₄₄₄₄	Tetrabutilamonio
NTf ₂	bis(trifluorometilsulfonil)imida
P ₆₆₆₁₄ Cl	Cloruro de trihexil(tetradecil)fosfonio
P ₈₈₈₈ Br	Bromuro de tetraoctilfosfonio
P ₈₈₈₅ Cl	Cloruro de trioctil(pentil)fosfonio
P ₈₈₈₈ Cl	Cloruro de tetraoctilfosfonio
P ₈₈₈₁₄ Cl	Cloruro de trioctil(tetradecil)fosfonio
P ₈₈₈₁₆ Cl	Cloruro de trihexil(hexadecil)fosfonio
SX	Extracción por solventes
TOAH	Trioctilamonio
TSIL	Líquido iónico de tarea específica
Versatic 10	Ácido 7,7-dimetiloctanoico

Introducción

Actualmente la industria del procesamiento de metales hace frente a un número de temas ambientales y económicos complejos, tales como menas metálicas de baja concentración 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. (Rybka and Regel-Rosocka, 2012). Además, dado el interés de reducir y/o eliminar la contaminación ambiental en aumento en las últimas décadas, existe la expectativa social de que desde la investigación se diseñen procesos sostenibles y se generen materiales menos peligrosos para el medio ambiente y la salud humana (Ghandi, 2014).

Es evidente también, como la sociedad actual se vuelve cada vez más dependiente del níquel y el cobalto. Desde que Harry Brearley descubrió que aleando acero con níquel y cromo producía acero inoxidable, la demanda de níquel ha superado la tasa global de crecimiento económico. Por otro lado, el cobalto es un elemento clave en baterías recargables, un campo que crece rápidamente como resultado del desarrollo de los teléfonos móviles y otros productos electrónicos de consumo y está destinado a crecer más con el aumento del uso de vehículos eléctricos (Crundwell et al., 2011).

El níquel y el cobalto se extraen principalmente de dos tipos de menas, lateritas y sulfuros. Ambas menas se deben procesar para extraer níquel y cobalto cuando las concentraciones exceden el 0.1 % de cobalto y 1.3 % níquel (Crundwell et al., 2011).

Las menas de lateritas son una mezcla heterogénea de óxidos de hierro hidratados y silicatos de magnesio. Estos depósitos se formaron 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. Donde la capa limonita consiste, fundamentalmente, de una mezcla de minerales con un alto contenido de hierro y bajo contenido de MgO. La capa de saprolita tiene bajo contenido de hierro y alto contenido de MgO. Los minerales que se encuentran en esta capa

son principalmente minerales del grupo de la serpentina, talco, clinocloro, nimita, sepiolita, y falcondita.

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 en diferentes 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 electroobtención a partir de la solución para producir níquel y cobalto con 99.9 % de pureza.

Las menas de sulfuro que se procesan para la obtención de cobalto y níquel, típicamente contienen 0.05 % - 0.1 % de cobalto y 1.5 % - 3 % de níquel. Las menas de sulfuros 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, $(\text{Fe, Ni, Co})_9\text{S}_8$. También están presentes el cobalto y los elementos del grupo del platino, ya sean disueltos en la pentlandita o como minerales distintos.

Las menas de sulfuros se concentran, funden y se convierten en mata rica en metal. El níquel y el cobalto se recuperan principalmente en varias etapas, lixiviación de la mata usando gas cloro 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 electroobtención.

Cerca del 20 % del cobalto y 40 % del níquel consumidos en el mundo se obtienen a partir del reciclaje de chatarra (Crundwell et al., 2011). La producción de estos metales a partir de residuos tiene como ventaja que reduce el agotamiento de los recursos de la tierra, se utiliza menos energía que la producción de metales a partir de menas minerales, se evita la

producción de productos de desecho de mina y se evita el uso de tierras valiosas para rellenos.

Como se planteó, las principales menas de níquel y cobalto son polimetálicas por lo que en las soluciones de lixiviación van a estar presentes diferentes especies metálicas. Esto hace que su separación se acepta como un problema hidrometalúrgico desafiante, debido además a sus propiedades fisicoquímicas similares (Eyupoglu et al., 2015). La extracción líquido-líquido es uno de los métodos hidrometalúrgicos de mayor importancia en el procesamiento de metales. Combina muchos años de experiencia de trabajo y todavía presenta un gran potencial para futuras aplicaciones y nuevos retos. Debido a sus características operacionales se considera como la mejor tecnología disponible respecto a la separación de disoluciones acuosas multimetálicas (Regel-Rosocka and Alguacil, 2013; Rybka and Regel-Rosocka, 2012). Existen propuestas de separación líquido-líquido para Co^{2+} y Ni^{2+} por medio de extracción por solventes usando distintos reactivos orgánicos tales como Cyanex® (Ayanda et al., 2013), D2EHPA y LIX63 (Liu and Lee, 2015; Nadimi et al., 2014), Cyanex 272 con Cyphos IL 101 (Cholico-Gonzalez et al., 2015).

Dado que la volatilidad de los solventes orgánicos representa un problema, especialmente para el medio ambiente y la salud humana, se propone el uso de los líquidos iónicos como agente para la separación líquido-líquido. Los líquidos iónicos se consideran como sustitutos ambientalmente amigables para los compuestos orgánicos volátiles industriales, ya que prácticamente no tienen presión de vapor. Además, se puede evitar por completo problemas comunes que presentan los solventes orgánicos volátiles, tales como la formación de azeótropos con la reacción del solvente, trazas de solvente en el producto final o la pérdida de solvente por evaporación incontrolada (Eyupoglu et al., 2015; Onghena et al., 2015; Siriwardana, 2015; Valdés Vergara et al., 2015). Por otro lado la remoción de iones de metales pesados de una fase acuosa por extracción con líquidos iónicos es un campo de investigación intensiva y de algunas perspectivas prometedoras (Stojanovic and Keppler, 2012).

Los líquidos iónicos son sales orgánicas o mezclas eutécticas de sales orgánicas e inorgánicas, que consisten casi exclusivamente de iones y con punto de fusión inferior a 100 °C. La mayoría tiene una estructura compuesta por un catión orgánico y un anión orgánico o inorgánico poliatómico. Sus características específicas, como la volatilidad no medible (muy baja presión de vapor), no inflamabilidad, estabilidad térmica y amplia ventana electroquímica, propician un aumento en el interés para diferentes 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. Lo anterior los convierte en una buena alternativa a los solventes orgánicos tradicionales (Parmentier et al., 2015; Regel-Rosocka and Alguacil, 2013; Regel-Rosocka and Wisniewski, 2011; Valdés Vergara et al., 2015).

Esta investigación está centrada en el estudio de la extracción selectiva de cobalto a partir de una solución acuosa en medio sulfato mediante el uso de diferentes líquidos iónicos, uno de ellos derivado de amonio y disponible comercialmente y otros derivados de fosfonio, los cuales no están disponibles comercialmente y que, por lo tanto, tuvieron que ser sintetizados en este trabajo.

Esta investigación se desarrolla bajo la hipótesis de que es posible establecer los mecanismos termodinámicos en el proceso de separación líquido-líquido para la extracción de níquel y cobalto a partir de soluciones ácidas de lixiviación mediante el uso de líquidos iónicos que haga predecibles las propiedades de transferencia de los iones metálicos entre la fase acuosa y la fase extractante.

Tiene como objetivo principal desarrollar un modelo termodinámico que permita establecer los mecanismos involucrados en el proceso de separación líquido-líquido para la extracción selectiva de cobalto y níquel a partir de soluciones de lixiviación, mediante la técnica extracción por solventes basada en líquidos iónicos. Para lo cual se determina el sistema extractante que presenta selectividad para la extracción de cobalto y níquel, se establece la formación de complejos y se determina el efecto de la estructura del líquido iónico y demás parámetros involucrados en el proceso de separación líquido-líquido.

Para lograr lo anteriormente propuesto se estudiaron líquidos iónicos con diferente estructura y se realizaron pruebas de extracción metálica a partir de soluciones acuosas sintéticas. Se evaluó la formación de complejos mediante técnicas espectroscópicas y se verificó el mecanismo de extracción mediante el análisis de pendiente.

Este trabajo de investigación aporta conocimiento fundamental respecto a los mecanismos termodinámicos del proceso de extracción de cobalto a partir de soluciones acuosas en medio ácido usando diferentes líquidos iónicos basados en amonio y fosfonio. Con lo cual se contribuye al problema de separación de cobalto y níquel en procesos metalúrgicos. La propuesta desarrollada abre nuevas posibilidades y genera perspectivas para la industria metalúrgica mundial en cuanto a la separación metálica en soluciones acuosas con contenido multimetálico.

También se presenta un proceso de síntesis que permite la obtención a nivel de laboratorio de diferentes líquidos iónicos que no están disponibles comercialmente y que pueden ser de interés para el diseño de diferentes procesos metalúrgicos (además de otros campos de la ciencia y la tecnología).

Este trabajo genera nuevo conocimiento desde la Facultad de Minas. También aporta a la generación de comunidad académica al tener una interacción constante con la Universidad de Concepción en Chile donde se desarrolló gran parte del trabajo experimental.

1. Estado del arte

Crundwell et al. (2011) en su libro “*Extractive metallurgy of nickel, cobalt and platinum group metals*” describen los procesos industriales tradicionales de obtención de cobalto y níquel, donde se evidencia la existencia de una etapa final de purificación y concentración de soluciones ácidas. Estas soluciones se obtienen por lixiviación de minerales lateríticos de níquel o por disolución de matas de níquel obtenidas en procesamiento de sulfuros de níquel a alta temperatura.

Los métodos actuales para el tratamiento de las soluciones de lixiviación resultan en ya sea un producto de precipitación intermedio o un producto de metal u óxido de alto valor agregado derivado de la extracción por solventes (SX). Los productos de precipitación intermedia, conocidos como producto de hidróxido mixto (MHP) y producto de sulfuro mixto (MSP), contienen cobalto, níquel y otras impurezas metálicas. No hay selectividad para cobalto y níquel en la obtención de MHP. Para el caso de MSP hay buena selectividad, pero el proceso requiere el uso de reactivos peligrosos a altas presiones. El principal inconveniente de las rutas de precipitación es que el cobalto y el níquel no pueden ser separados, lo cual resulta en un producto de menor valor. También son de interés 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 un equipo relativamente simple 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). Esta técnica 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 SX tienen unos efectos peligrosos y tóxicos en el ciclo de vida. Por lo tanto, se ha comenzado a encontrar 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 se utilizan con el propósito tanto de diluyente orgánico como agente de extracción en lugar de los tradicionales o comerciales. 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 tienen propiedades fisicoquímicas únicas, como muy alto punto de inflamación, presión de vapor insignificante, alta estabilidad térmica, 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 constante aumento en el rango de aplicaciones. Estas propiedades hacen que sean también una alternativa potencial a los tradicionales solventes orgánicos volátiles, tóxicos, inflamables, tales 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). En contraste a muchos solventes convencionales, los líquidos iónicos frecuentemente juegan un rol activo en el proceso de partición de iones metálicos, con intercambio de un complejo metálico por un constituyente aniónico o catiónico del líquido iónico lo cual representan un importante modo de transferencia iónica (Dietz et al., 2005).

La remoción de iones de metales pesados de una fase acuosa por extracción con líquidos iónicos es un campo de investigación intensiva y de algunas perspectivas prometedoras (Stojanovic and Keppler, 2012). Existen estudios de extracción de varias especies metálicas desde un medio acuoso con diferentes líquidos iónicos. Por ejemplo Visser et al. (2002) diseñaron una serie de líquidos iónicos de tarea específica (TSL) para extraer Hg^{2+} y Cd^{2+} de agua. Estos líquidos iónicos se prepararon mediante la adición de grupos alquilo sustituidos con urea, tiourea y tioéter a imidazoles y combinando las especies catiónicas

resultantes con PF_6^- . Con el aumento de la razón TSIL/[C₄mim][PF₆] se obtuvo una mayor razón de distribución para Hg^{2+} y Cd^{2+} .

También se estudió la extracción de Nd^{3+} de un medio acuoso de ácido nítrico con los líquidos iónicos [C₆mim][DEHP], [C₆mpyr][DEHP] y [N₄₄₄₄][DEHP] (Rout et al., 2013). Los estudios de extracción se extendieron a iones trivalentes de tierras raras. Los iones ligeros de tierras raras se extraen poco, mientras que los iones más pesados de tierras raras se extraen mucho mejor. El catión del líquido iónico tiene una influencia distinta en las propiedades de extracción de los extractantes líquidos iónicos con aniones coordinantes. Por lo tanto, es posible ajustar la capacidad de extracción de iones metálicos y la selectividad por una elección adecuada del catión líquido iónico.

Los líquidos iónicos mayormente estudiados para la extracción de iones metálicos son los de derivados de imidazolio [C_nmim][PF₆] (n = 4 – 10), [C_nmim][Tf₂N] (n = 2, 3, 4, 6, 8), con diferentes extractantes, ligandos y quelantes metálicos tales como, DC18C6, 18C6, Dtb18C6, BOBCalixC6, éteres N-alkilmasa-18-corona-6, ditizona, PAN, TAN, CMPO, TBP, (Anastas and Kirchhoff, 2002; Ayanda et al., 2013; Belova et al., 2011; Boukraa et al., 2006; Cheng, 2006; Darvishi et al., 2005a; Devp et al., 1994; Fischmann et al., 2013; Krupa et al., 2015; Liu and Lee, 2015; H. Luo et al., 2006; L. Luo et al., 2006; Pospiech and Walkoniak, 2007; Reza J et al., 2007; Van de Voorde et al., 2006; Wassink et al., 2000; Wieszczycka et al., 2015). Para la extracción de Zn^{2+} , Cd^{2+} y Fe^{3+} , la concentración inicial de HCl juega un papel importante, ya que un aumento en la concentración de HCl implica un aumento significativo en los porcentajes de extracción para estas especies metálicas, alcanzando valores del 100 % a 5 M. Este hecho sugiere que el mecanismo predominante en la remoción de iones metálicos utilizando líquidos iónicos a base de imidazolio podría ser la formación de pares de iones con el líquido iónico mediado por HCl (de los Ríos et al., 2012).

Los líquidos iónicos de la familia [C_nmim][PF₆] y [C_nmim][Tf₂N] presentan dos grandes desventajas que no pueden ser superadas en la extracción metálica. Primero, éstos se

descomponen en medio ácido, por ejemplo el $[\text{PF}_6]^-$ hidroliza en compuestos tóxicos y corrosivos como PO_4^{3-} , HF, POF_3 , $\text{H}_2\text{PO}_3\text{F}$, HPO_2F_2 y lixiviación de $[\text{C}_n\text{mim}]^+$ a la fase acuosa (Visser et al., 2000; Visser and Rogers, 2003). En segundo lugar, muchos mecanismos de extracción son de 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 $[\text{C}_n\text{mim}]^+$ y $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ a la fase acuosa (Sun et al., 2011). Estos compuestos pueden convertirse en contaminantes persistentes en aguas residuales debido a la alta estabilidad de los líquidos iónicos en agua (Romero et al., 2008).

Se reporta también la extracción de diferentes especies metálicas (Li^+ , K^+ , Ca^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} y Au^{3+}) con nueve líquidos iónicos con catión piridinio, pirrolidinio y piperidinio y anión bis(trifluorometilsulfonil)imida (Lee, 2012). Extracción de Cu^{2+} con el líquido iónico [3-ButPyr][NTf₂] desde soluciones acuosas. La extracción no requiere de la adición de un agente complejante o control de pH de la fase acuosa. En el proceso de extracción, el agua ayuda a la liberación del átomo de hidrógeno unido al átomo de N del anillo de piridina, lo que conduce a un aumento de la acidez en la fase acuosa. Este átomo de N puede ser protonado por otras moléculas de agua y/o interactuar con el Cu^{2+} durante la extracción para formar un complejo débil (Reyna-González et al., 2012). Los líquidos iónicos a base de 4,4-bipiridinio sintetizados recientemente exhiben buenas capacidades de coordinación de metales y son capaces de disolver sales metálicas en altas concentraciones. La capacidad de capturar sales metálicas en el medio líquido iónico facilita la aplicación de líquidos iónicos en muchas áreas, como la extracción de metales o la electroquímica (Abebe et al., 2013).

Extracción de elementos del grupo del platino con los líquidos iónicos próticos [TOAH][NTf₂] y [TOAH][NO₃] a partir de un medio cloruro (Katsuta et al., 2011). El método extrae selectivamente Pd^{2+} y Pt^{4+} de Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ru^{2+} , Rh^{2+} y Cd^{2+} . Estos líquidos iónicos son fáciles de preparar y tienen bajo costo. Extracción de lantano y separación de tierras raras en el medio de cloruro con los líquidos iónicos bifuncionales [A336][CA-12] y [A336][CA-100] (Wang et al., 2011).

Extracción de diferentes iones actínidos tales como Am^{3+} , Pu^{4+} , Np^{4+} , UO_2^{2+} , NpO_2^{2+} y PuO_2^{2+} en un medio acuoso de ácido nítrico con el líquido iónico de tarea específica funcionalizado diglicolamida (Sengupta et al., 2013). Los iones actínidos trivalentes se extraen más favorablemente seguidos por los iones actínidos tetravalentes, mientras que los actínidos hexavalentes se extraen en un grado mucho menor.

Los líquidos iónicos que empiezan a ganar adeptos son aquellos basados en fosfonio debido a que son altamente hidrofóbicos. Se reporta la extracción de diferentes especies metálicas con estos líquidos iónicos. Extracción de Pd^{2+} con Cyphos IL 101 y Cyphos® IL 104 a partir de soluciones ácidas de cloruro (Cieszynska and Wisniewski, 2011, 2010; Cieszynska and Wiśniewski, 2012). Extracción de U^{6+} a partir de solución acuosa en medio cloruro con el líquido iónico Cyphos IL 101 (Quinn et al., 2013). Extracción de Eu^{3+} y otros elementos de tierras raras en medio ácido con el líquido iónico $[\text{P}_{66614}][\text{MA}]$ diluido en el líquido iónico $[\text{P}_{66614}][\text{NO}_3]$ (Rout and Binnemans, 2014). La extracción en medio nitrato es muy superior a la extracción en medio cloruro. El sistema de extracción líquido iónico podría regenerarse y reutilizarse para el siguiente sistema de extracción sin pérdida de eficiencia. Extracción de Pt^{4+} , Pd^{2+} y Rh^{3+} con el líquido iónico $\text{P}_{88812}\text{Cl}$ el cual se puede regenerar y reutilizar sin disminuir el rendimiento de la extracción y sin emisiones del catión a la fase acuosa (Firmansyah et al., 2018).

En condiciones ácidas, Co^{2+} y Ni^{2+} se encuentran generalmente en forma catiónica y la afinidad química entre uno y otro hace complicada su separación. Ambos iones divalentes se encuentran hidratados por seis moléculas de agua en soluciones acuosas diluidas. La relación de intercambio de agua para Co^{2+} es mucho mayor que para Ni^{2+} ; por lo tanto, el ion complejante se forma más fácilmente con Co^{2+} que Ni^{2+} . Por otra parte, Co^{2+} en el estado divalente en altas concentraciones de cloruro tiende a exhibir una configuración tetraédrica en lugar de una configuración octaédrica, típica para Ni^{2+} . La presencia de los diferentes clorocomplejos se puede utilizar para separar estos dos iones metálicos. Por ejemplo, en presencia de un agente complejante aniónico o nucleofílico tal como SCN^- , Cl^- , CN^- , NH_3 , etc., Co^{2+} se puede llevar a especies aniónicas tales como $\text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}$, $\text{Co}(\text{SCN})_3^-$,

CoCl_4^{2-} , $\text{Co}(\text{CN})_4^{2-}$; pero Ni^{2+} no se puede transformar a formas aniónicas. La formación de Ni^{2+} con ligandos aniónicos o nucleofílicos es generalmente imposible. Con Ni^{2+} se generan comúnmente complejos catiónicos o neutros, dependiendo del tipo de agente complejante, concentración, pH, etc. (Eyupoglu et al., 2015).

Tradicionalmente Co^{2+} y Ni^{2+} se separan usando diferentes solventes orgánicos, dependiendo del medio acuoso. Por ejemplo, Cheng et al. (2010) reportan la separación de Co^{2+} y Ni^{2+} de impurezas tales como manganeso, magnesio y calcio usando extracción por solventes con Versatic 10. Se mejoró grandemente el proceso con la adición de reactivos sinérgicos como LIX 63 (una alfa-hidroxioxima) y 4PC (un éster carboxilato de piridina) diluidos en Shellsol D70, siendo mucho mejor el primero. Darvishi et al. (2005b) investigaron el efecto sinérgico del Cyanex 272 y el Cyanex 302 mezclados con D2EHPA para la separación de Co^{2+} y Ni^{2+} a partir de un medio sulfato diluido. La extracción selectiva de cobalto sobre el níquel mejora con respecto al D2EHPA, pero empeora con respecto al Cyanex 272. Separación selectiva del Co^{2+} sobre el Ni^{2+} a partir de un medio cloruro usando un proceso sinérgico por una mezcla de Cyanex 301 y LIX 63 (Wang and Lee, 2017). Un problema importante asociado con el desarrollo de un proceso continuo para la extracción y separación de Co^{2+} y Ni^{2+} es la disminución en el pH de la fase acuosa después de su equilibrio con solventes orgánicos que contienen extractantes catiónicos como Cyanex 272, LIX. 860, etc. (Coll et al., 2012).

Respecto al uso de líquidos iónicos para la extracción de Co^{2+} existen varias propuestas. Por ejemplo extracción de Co^{2+} a partir de soluciones de ácido clorhídrico con Cyphos IL 101 (Onghena et al., 2017; Rybka and Regel-Rosocka, 2012; Wellens et al., 2012; Zhu et al., 2017), Cyphos IL 102 (Wellens et al., 2012), Cyphos IL 104 (Rybka and Regel-Rosocka, 2012), Cyphos IL 167, Aliquat 336 y bromuro de tetra(octil)fosfonio (Wellens et al., 2012), nitrato de tricaprilmetilamonio y tiocianato de tricaprilmetilamonio (Larsson and Binnemans, 2015), oleato de tetra(octil)fosfonio en solución acuosa de Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} y Zn^{2+} (Parmentier et al., 2015); extracción de Co^{2+} a partir de una solución de tiocianato con sales de bromuro de imidazolio (Eyupoglu et al., 2015); extracción de Co^{2+} con mezclas con solventes orgánicos usando Cyanex 272 + Cyphos IL 101 (Cholico-

Gonzalez et al., 2015), nitrato de tricaprilmetilamonio [A336][NO₃] + Cyanex 923 (Larsson and Binnemans, 2015). Estos trabajos muestran básicamente la efectividad de los líquidos iónicos para extraer principalmente Co²⁺ y estudian la dependencia de variables como concentración del LI, pH y concentración de ácido en la solución acuosa.

Además de ser una alternativa más amigable con el ambiente que los solventes orgánicos moleculares en procesos de extracción, los líquidos iónicos pueden impartir una reactividad particular, mejorando así su capacidad de interacción con los iones metálicos. 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 también presentan selectividad y para su evaluación se hace uso del coeficiente de extracción o de distribución, representado por la letra D en la ecuación (1.1). El coeficiente de distribución da la relación entre la concentración del ion metálico en la fase extractante y en la fase acuosa. Entre más alto sea el valor, mejor será la extracción. El porcentaje de extracción se mide según la ecuación (1.2).

$$D = \frac{[M]_{LI}}{[M]_A} \quad (1.1)$$

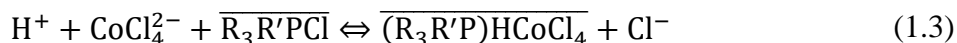
$$E (\%) = \frac{D}{\frac{V_A}{V_{LI}} + D} \times 100 \quad (1.2)$$

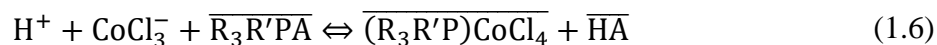
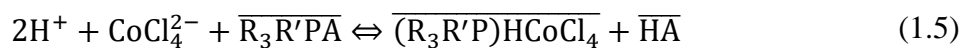
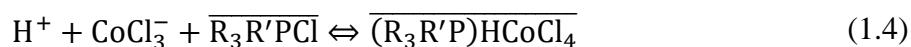
Donde [M]_{LI} y [M]_A se refieren a la concentración del ion metálico en la fase líquido iónico y en la fase acuosa, respectivamente; V_{LI} y V_A al volumen de la fase líquido iónico y fase acuosa, respectivamente. En la Tabla 1-1 se presentan valores de D para diferentes sistemas de extracción, se reportan también factores de separación, S, del Co²⁺ frente al Ni²⁺. Como se puede ver, los líquidos iónicos presentan selectividad en la extracción de Co²⁺ a partir de diferentes soluciones de lixiviación.

Tabla 1-1. Valores del coeficiente de extracción y selectividad del Co(II) frente al Ni(II) para algunos líquidos iónicos.

Reactivo	D _{Co(II)}	S _{Co(II)/Ni(II)}	Referencia
Cyphos IL 101	0.15	3.00	(Rybka and Regel-Rosocka, 2012)
Cyphos IL 104	20.40	70.40	(Rybka and Regel-Rosocka, 2012)
Cyphos IL 101	460	52000	(Wellens et al., 2012)
Aliquat 336	80	2500	(Wellens et al., 2012)
Cyphos IL 102	450	58000	(Wellens et al., 2012)
Cyphos IL 167	27	420	(Wellens et al., 2012)
P ₈₈₈ Br	450	98000	(Wellens et al., 2012)
Cyanex 272 + Cyphos IL 101	0.387	32.52	(Cholico-Gonzalez et al., 2015)
Sales de bromuro de imidazolio	98.8	6700	(Eyupoglu et al., 2015)
Nitrato de tricaprilmetilamonio	17	1700	(Larsson and Binnemans, 2015)
Nitrato de tricaprilmetilamonio + Cyanex 923	36	3600	(Larsson and Binnemans, 2015)

Rybka and Regel-Rosocka (2012) usaron los LIs Cyphos IL 101 y Cyphos IL 104, diluidos en tolueno, como extractantes para Co²⁺ y Ni²⁺ a partir de soluciones de cloruro. Como el Cyanex 272 se utiliza en la extracción de Co²⁺, se espera que el Cyphos IL 104 derivado de éste, sea selectivo para la extracción del ion cobalto. De igual forma, se espera que el anión cloruro hidrófilo del Cyphos IL 101 sea intercambiado fácilmente con cloro complejos aniónicos de cobalto. Se propusieron las reacciones (1.3) y (1.4) para la extracción de Co²⁺ con el líquido iónico Cyphos IL 101, y las reacciones (1.5) y (1.6) para la extracción con Cyphos IL 104 para la extracción de Co²⁺. Sin embargo, estos mecanismos no fueron confirmados.





La barra encima del compuesto significa que está en la fase líquido iónico y A es el anión bis(2,4,4-trimetilpentil)fosfinato.

Los mecanismos para la extracción de iones de metales en líquidos iónicos son, en muchos casos, diferentes de lo que se observa para la extracción en solventes moleculares. El principal problema es que la extracción de iones metálicos de una fase acuosa a una fase de líquido iónico, a menudo, se lleva a cabo a través de un mecanismo de intercambio iónico (Wellens et al., 2012). Esto significa que los componentes de los líquidos iónicos podrían solubilizarse en la fase acuosa. Esta complicación en los mecanismos de extracción se debe a que la especiación durante la extracción depende de muchos factores como pH de equilibrio, concentración de extractante, concentración del ion metálico, concentración de la sal y temperatura, incluyendo las propiedades del solvente (LI), el cual desempeña el papel más importante en la formación de complejos en la fase acuosa y transferencia de las especies a la fase orgánica.

De la revisión de la literatura quedan diferentes preguntas de investigación, entre las cuales se tiene:

- ¿Qué líquidos iónicos presentan hidrofobicidad y afinidad para formar complejos con los iones metálicos de Co^{2+} y Ni^{2+} según el tipo de solución de lixiviación, ya sea en medio acuoso de ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido clorhídrico o sales de cloruro; y además sean efectivos en la extracción de Co^{2+} y Ni^{2+} a partir de dichas soluciones?

- ¿Cuál es la dependencia de la estructura y las propiedades fisicoquímicas de los líquidos iónicos para la formación de complejos con los iones metálicos de Co^{2+} y Ni^{2+} presentes en la fase acuosa?
- ¿Cuáles son los mecanismos de transferencia de los iones metálicos de la fase acuosa a la fase líquido iónico?
- ¿Cuáles son las condiciones adecuadas de separación líquido-líquido para la extracción de Co^{2+} y Ni^{2+} a partir de soluciones de lixiviación usando líquidos iónicos?

Con estas preguntas fundamentales se enfrentó el desarrollo del presente trabajo de investigación y se hacen propuestas experimentales que permiten su resolución.

2. Desarrollo experimental

Para alcanzar el objetivo general planteado y verificar la hipótesis de trabajo “es posible establecer los mecanismos termodinámicos en el proceso de separación líquido-líquido para la extracción de níquel y cobalto a partir de soluciones ácidas de lixiviación mediante el uso de líquidos iónicos que haga predecibles las propiedades de transferencia de los iones metálicos entre la fase acuosa y la fase extractante”, se realizó el siguiente plan de trabajo:

- Revisión bibliográfica durante el desarrollo de toda la investigación para dar soporte a la misma.
- Preparación de soluciones acuosas en medio ácido con diferentes contenidos metálicos.
- Preparación de diferentes sistemas extractantes basados en líquidos iónicos. Para ello se usaron líquidos iónicos comerciales y se sintetizaron otros no disponibles comercialmente.
- Realización de pruebas de caracterización de soluciones acuosas y de los líquidos iónicos mediante técnicas espectroscópicas.
- Realización de experimentos de extracción metálica con líquidos iónicos y medición de coeficientes de distribución. Evaluación de diferentes parámetros de proceso y análisis de pendiente para establecer la estequiometría de la reacción de extracción.
- Análisis de parámetros termodinámicos y formulación de modelo fenomenológico del proceso de extracción de cobalto.

A continuación, se describen los diferentes reactivos utilizados en las pruebas experimentales, los métodos empleados y las técnicas de caracterización usadas.

2.1 Materiales

Para la preparación de soluciones se usaron las siguientes sales (compradas a Merck):

- $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, (cloruro de cobalto hexahidratado)
- $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, (cloruro de níquel hexahidratado)
- $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, (cloruro de magnesio hexahidratado)
- $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, (cloruro de manganeso tetrahidratado)
- $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (cloruro de calcio hexahidratado)
- ZnCl_2 , (cloruro de cinc)
- $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, (sulfato de cobalto heptahidratado)
- $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, (sulfato de níquel hexahidratado)
- $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, (sulfato de manganeso monohidratado)
- NaCl , (cloruro de sodio)
- $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, (sulfato de amonio)
- KSCN , (tiocianato de potasio)

El líquido iónico A336 fue comprado a Merck. El líquido iónico cloruro de $\text{P}_{66614}\text{Cl}$ fue comprado a Sigma-Aldrich.

Para la síntesis de líquidos iónicos de fosfonio se utilizaron los siguientes reactivos:

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

Para el lavado de los líquidos iónicos sintetizados se usó n-hexano (Merck). Para los análisis RMN se usó como diluyente acetona-D6 grado de deuteración min. 99.9 % para espectroscopía RMN MagniSolv™ (Merck).

Para la dilución de los líquidos iónicos se utilizó Tolueno comprado a Merck, ESCAID 110 comprado a Oxiquim S.A., y tridecanol comprado a BASF.

2.2 Métodos y mediciones

2.2.1 Síntesis de líquidos iónicos con catión alquil (trioctil) 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 los mismos se obtiene mediante una adición nucleofílica de orden 2 de una fosfina terciaria, PR_3 , a un halogenuro de alquilo, $R'X$, según la ecuación (2.1).



En esta investigación se trabajó con la fosfina terciaria trioctilfosfina y como halogenuro de alquilo se eligieron algunos cloroalcanos primarios, con el propósito de tener al ion cloruro como el anión del líquido iónico. Se sintetizaron líquidos iónicos a partir de cloroalcanos con longitud de cadena $n = 5, 8, 14$ y 16 ; donde la longitud de cadena se define como el número de átomos de carbono del alcano sustituyente. Los líquidos iónicos así obtenidos, se denominan como cloruro de alquil(trioctil)fosfonio y se denotan como $P_{88n}Cl$.

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. Inicialmente se realizó vacío al sistema y se creó una atmósfera de nitrógeno, luego se agregó el cloroalcano y se llevó a una temperatura de $70\text{ }^\circ\text{C}$. Inmediatamente después se agregó la fosfina por goteo usando un embudo de adición isobárico mientras la temperatura del sistema alcanzaba $145\text{ }^\circ\text{C}$. Se dejó la reacción durante 18 h manteniendo constante un

pequeño flujo de nitrógeno y conectado a un sistema de refrigeración para evitar pérdidas por evaporación. Se realizaron procesos de síntesis 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. Ésta consistió en la disolución del producto de síntesis en n-hexano, seguida por un lavado con agua. Posteriormente se eliminó el hexano en un rotaevaporador y se secó el producto al vacío durante 48 h.

2.2.2 Experimentos de extracción

Con el procesamiento hidrometalúrgico de menas metálicas, reciclaje de residuos, además de efluentes industriales se obtienen soluciones acuosas en medio ácido con contenido de diferentes especies metálicas. Para la separación de iones metálicos se propone, entre otras tecnologías, la extracción por solventes orgánicos. En este proceso se da la transferencia de las especies metálicas de la fase acuosa a la fase orgánica extractante poniendo en contacto ambas fases como se ilustra en la Figura 2-1. Como resultado del proceso se obtiene una fase orgánica cargada con el ion(es) metálico(s) de interés y una fase acuosa, llama refino, que se recicla a los procesos previos. En esta investigación se utilizaron como fase extractante diferentes líquidos iónicos para la separación de cobalto y níquel, principalmente.

Los experimentos de extracción se realizaron en un frasco de 50 mL de doble pared (Figura 2-2) con flujo de agua caliente proveniente de un baño termostático PolyScience. El flujo de agua permitió mantener una temperatura constante durante el contacto de ambas fases. El frasco se ubicó sobre una plancha con agitación magnética; siempre se trabajó a 1200 rpm. La separación de fases se realizó en embudos de decantación, Figura 2-3.

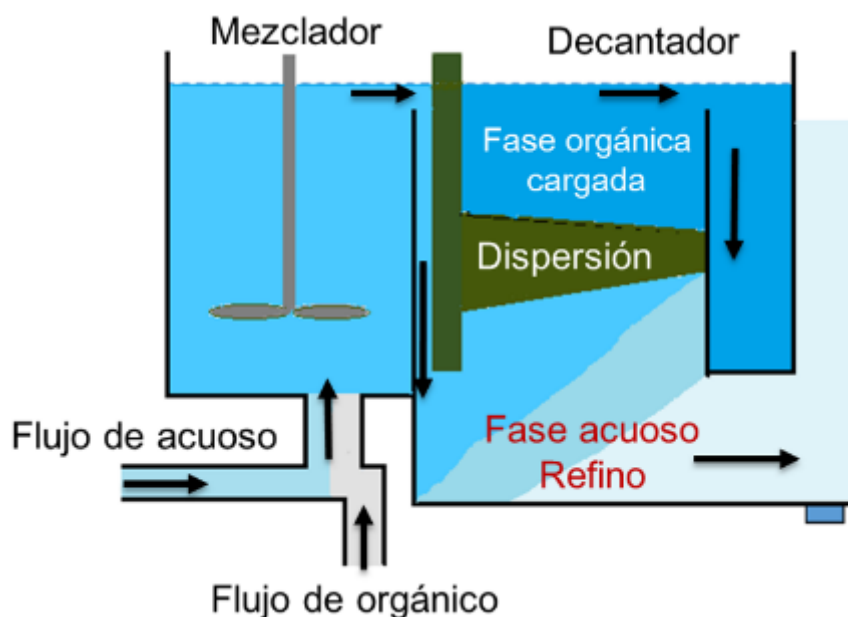


Figura 2-1. Proceso de extracción metálica con solventes orgánicos.



Figura 2-2. Reactor para los experimentos de extracción.



Figura 2-3. Embudo de decantación para separación de fases.

2.2.3 Espectroscopía UV-Vis

Se utilizó el espectrofotómetro UV/vis OPTIZEN POP, usando cubetas (Deltalab™) de poliestireno óptico con una trayectoria óptica (métrica) de 10 mm, que tienen 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 agua ultra pura en la que se prepararon las soluciones; en el caso de los líquidos iónicos cargados se usaron los líquidos iónicos puros.

2.2.4 Espectroscopía de absorción atómica

Se utilizó el espectrómetro Agilent 200 series AA para análisis químico de las soluciones acuosas. Para esto se tomaron alícuotas de 1.6 mL a 2 mL y se diluyeron en 25 mL de agua desionizada. Se midió la concentración metálica en la solución acuosa antes y después del contacto con los líquidos iónicos

2.2.5 Análisis volumétrico

Se hizo el análisis de Co^{2+} y Ni^{2+} en solución mediante titulación volumétrica utilizando EDTA. Para esto se tomó una alícuota de 1.6 mL de solución acuosa y se diluyó a 10 mL usando agua desionizada. De estos 10 mL se tomó dos alícuotas de 4 mL y se titularon con el EDTA.

La alícuota de 4 mL se llevó a un vaso de precipitados 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 1 M de amoníaco 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 1 M 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 utilizando una microbureta digital Titrette® (BRAND). El punto final se obtuvo cuando la solución cambió a un color violeta intenso.

1 mL de solución de EDTA 0.01 mol/L = 0.5893 mg de cobalto

1 mL de solución de EDTA 0.1 mol/L = 5.871 mg de níquel

2.2.6 Viscosidad

La viscosidad se midió con un viscosímetro ViscoSystem® AVS 370, usando capilares Cannon-Fenske Routine N° 200, 350, 400 y 450. 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 %.

2.2.7 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. Inicialmente se calibró el equipo midiendo la densidad del aire y de agua ultra pura. Posteriormente se introdujo la muestra en el tubo y se fijó la temperatura de medición. Una vez alcanzada la temperatura en la muestra se procedió a realizar la medida de densidad.

3. Caracterización espectroscópica de las soluciones acuosas

3.1 Preparación de soluciones acuosas

Para los diferentes experimentos de separación líquido-líquido mediante la extracción de iones metálicos se prepararon soluciones acuosas a partir de sulfatos y cloruros metálicos. Estas soluciones se prepararon en agua Milli-Q (Milli-Q[®] Direct) y a diferentes concentraciones de cloruro y ácido sulfúrico. La concentración de cloruro en la solución se logró adicionando NaCl o HCl.

De acuerdo a la revisión de la literatura y mediante experimentos previos, se espera que la extracción con los líquidos iónicos a estudiar sea selectiva para el cobalto respecto del níquel. Con lo cual se lograría la separación de ambas especies y se aportaría de esta manera a la solución del problema metalúrgico planteado.

Con esto en mente se prepararon diferentes soluciones acuosas de cobalto en diferentes medios y se realizó una caracterización mediante espectroscopia UV/vis para determinar la forma en la cual se encuentra el Co^{2+} en cada medio acuoso.

3.2 Caracterización de soluciones acuosas de cobalto

Las soluciones acuosas de Co^{2+} se caracterizaron mediante espectroscopia UV-Vis según se describió en el capítulo de desarrollo experimental. En la Figura 3-1 se muestran los espectros de absorción obtenidos para soluciones de 1 g/L de Co^{2+} en medio acuoso de NaCl.

El máximo alrededor de 520 nm se debe al Co^{2+} hidratado, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, el cual presenta una estructura octaédrica y las soluciones presentan un color rosa. Para concentraciones de NaCl superiores a 5 M empieza a aparecer una banda de absorción entre 640 nm y 700 nm la cual se debe a la presencia del complejo tetracloruro de cobalto, CoCl_4^{2-} (Sadyrbaeva,

2015). Este complejo presenta una estructura tetraédrica y la solución toma una coloración azul. Esta banda de absorción es más ancha y de mayor intensidad, entre 600 nm y 730 nm, cuando hay mayor concentración de dicho complejo, como se puede ver en la Figura 3-2 para los espectros de absorción obtenidos en medio HCl.

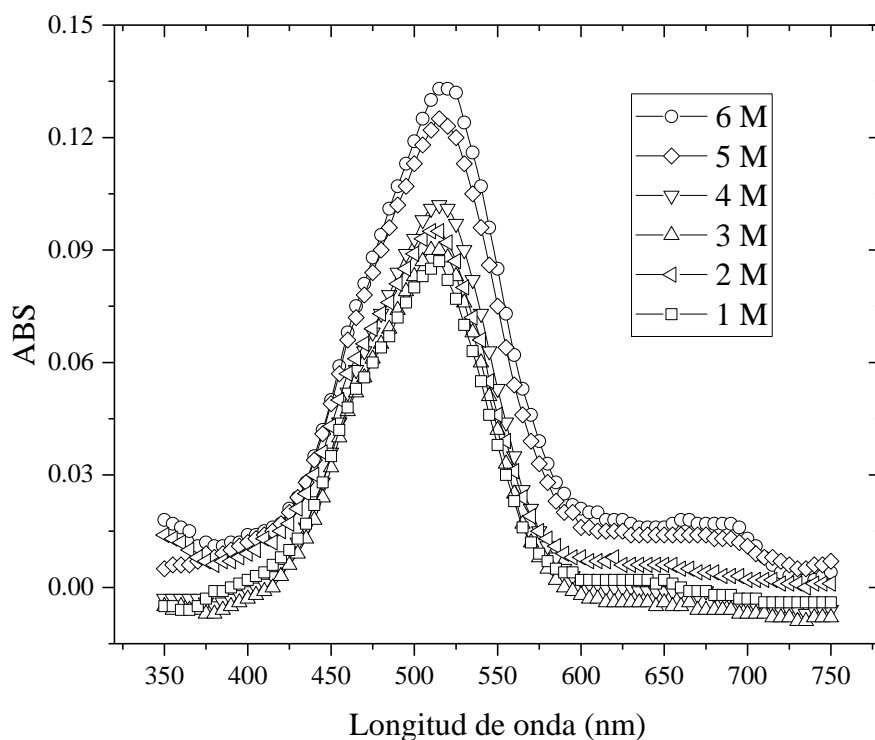
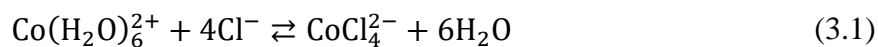


Figura 3-1. Espectro de absorción UV/vis para soluciones de 1 g/L de Co(II) a diferentes concentraciones de NaCl.

Con el aumento de la concentración de cloruro se favorece la formación y predominancia del complejo tetracloruro de cobalto, reacción (3.1) (Skibsted et al., 1978). Esto se evidencia también en un cambio de color de la solución de rosa a azul, Figura 3-3.



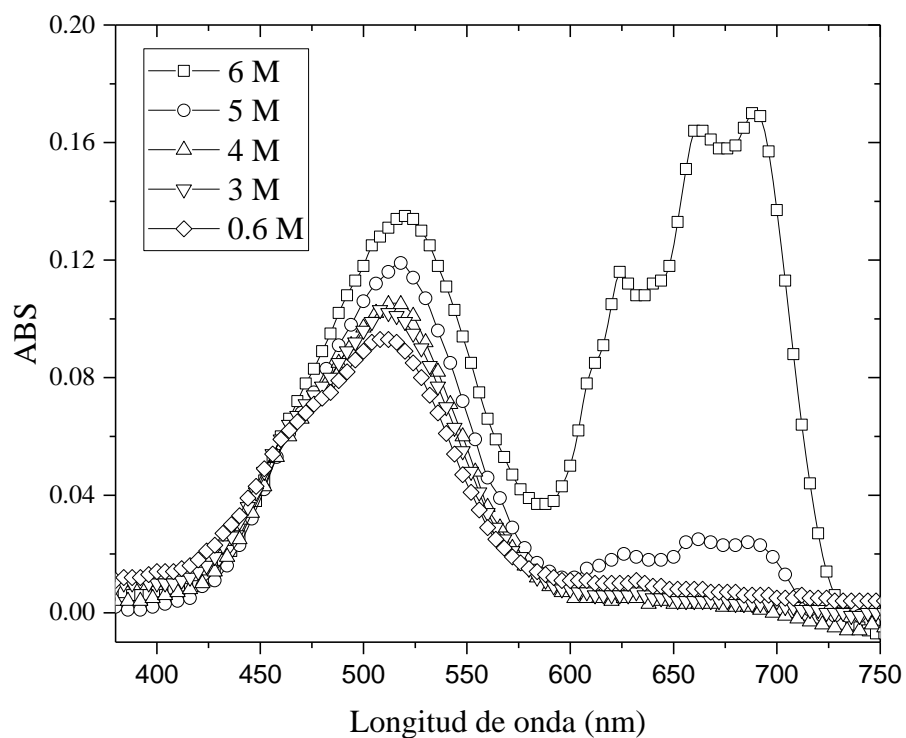


Figura 3-2. Espectro de absorción UV/vis para soluciones de 1 g/L de Co(II) a diferentes concentraciones de HCl.



Figura 3-3. Soluciones acuosas de 1 g/L de Co(II) a diferentes concentraciones de Cl⁻.

En la Figura 3-4 se comparan los espectros de absorción para concentraciones de cloruro 5M y 6 M en medio NaCl y HCl. Se concluye que la solución con aporte de cloruro a partir de HCl presenta mayor concentración del complejo tetracloruro de cobalto que las

correspondientes soluciones a partir de NaCl. Esto se debe a que la presencia de H^+ , aportado por el HCl, favorece la deshidratación del cobalto (Swaddle and Fabes, 1980).

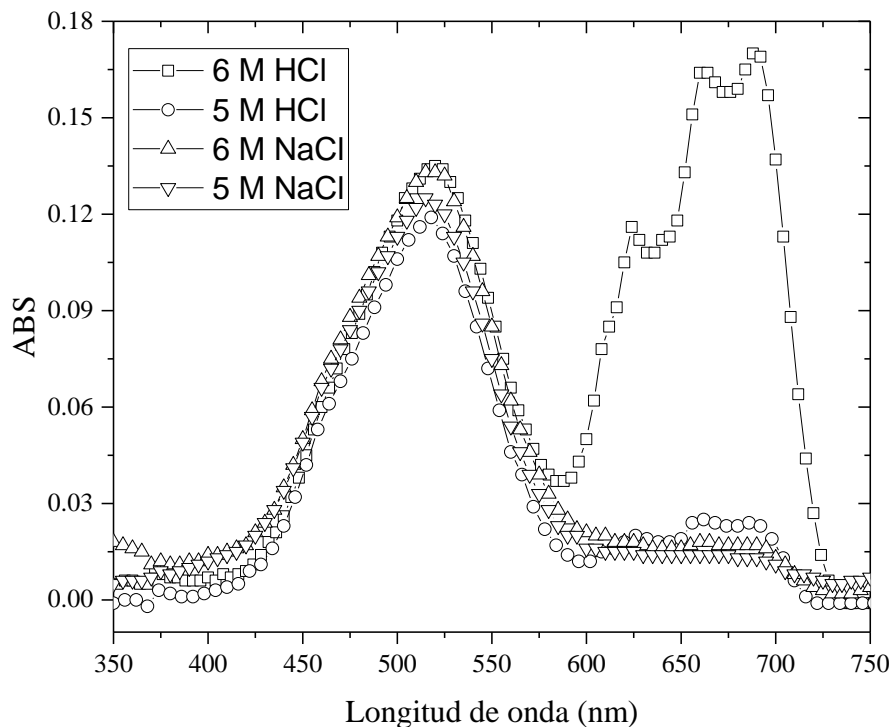


Figura 3-4. Espectros de absorción UV/vis para soluciones de 1 g/L de Co(II) en medio acuoso de NaCl y HCl.

Lo anterior se aprecia también cuando se agrega ácido sulfúrico a la solución, como se puede ver en los espectros de absorción obtenidos y presentados en la Figura 3-5 para soluciones de 1 g/L de Co^{2+} a 3 M de HCl y diferentes concentraciones de H_2SO_4 . En este caso se agrega un exceso de H^+ para convertir el SO_4^{2-} a HSO_4^- y suprimir la hidrólisis de Co^{2+} (Swaddle and Fabes, 1980). Se ve como aparece el tetracloruro de cobalto en la solución 3 M de HCl a partir de 2 M de H_2SO_4 . Sin adición de ácido sulfúrico, este complejo aparecía después de una concentración 5 M de HCl (ver Figura 3-2).

En la Figura 3-6 se muestran los espectros de absorción UV/vis obtenidos para soluciones 0.5 g/L de Co^{2+} y 4 M de Cl^- en medio NaCl y HCl en presencia o ausencia de H_2SO_4 . Se

aprecia nuevamente que la aparición del complejo tetracloruro de cobalto solo es posible cuando en la solución hay presencia de iones H^+ .

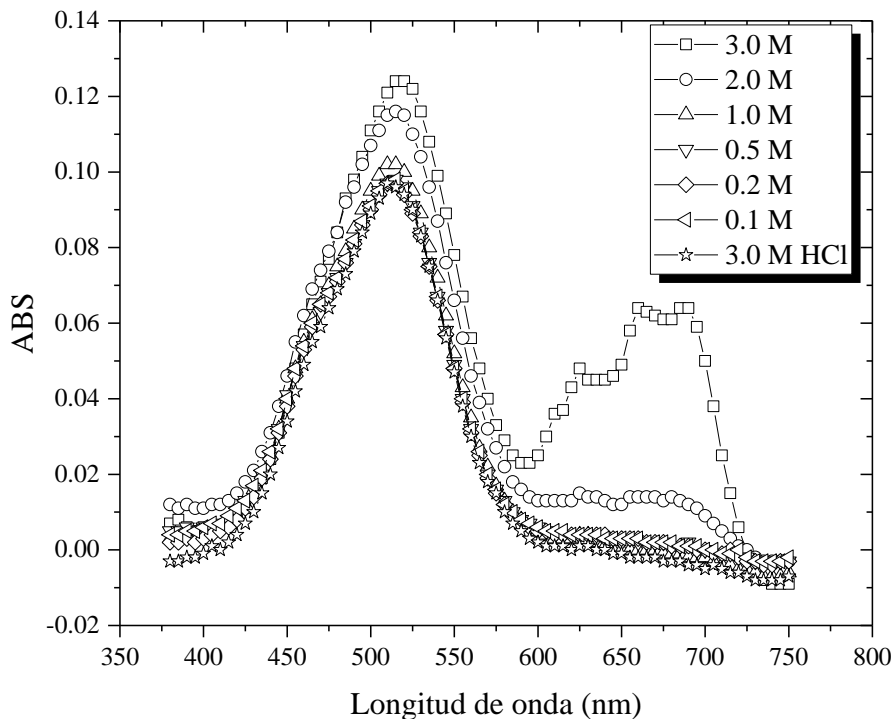


Figura 3-5. Espectros de absorción UV/vis para soluciones 1 g/L de Co(II), 3 M de HCl y diferentes concentraciones de H_2SO_4 .

3.3 Conclusiones

Es claro que el principal complejo aniónico formado por el cobalto y el cloruro es el tetracloruro de cobalto, $CoCl_4^{2-}$, el cual presenta una estructura tetraédrica la cual no es común para el Ni^{2+} . Por tanto el Ni^{2+} no forma complejos aniónicos con el ion cloruro. Esta es la principal propiedad diferencial entre cobalto y níquel que se aprovecha en esta investigación para separar el Co^{2+} del Ni^{2+} mediante un proceso de extracción con diferentes líquidos iónicos.

Se encontró que la formación del complejo tetracloruro de cobalto es poco favorecida en medio acuoso de NaCl, mientras que en medio ácido empieza a predominar a

concentraciones 5 M de HCl. La formación de dicho complejo se ve favorecida por la presencia de iones H^+ y H_2SO_4 los cuales permiten la deshidratación del ion Co^{2+} en agua.

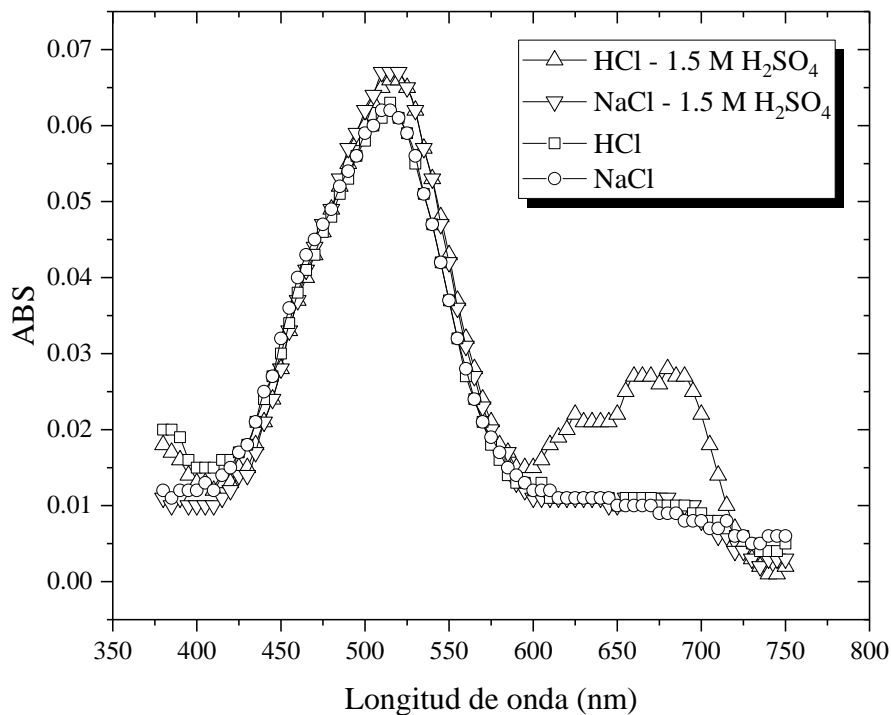


Figura 3-6. Espectros de absorción UV/vis para soluciones 0.5 g/L de Co(II), 4 M de Cl^- en presencia o ausencia de H_2SO_4 .

Estos resultados predicen las condiciones bajo las cuales se puede obtener el complejo aniónico tetracloruro de cobalto el cual se puede extraer con los líquidos iónicos elegidos y de esta manera separar el cobalto del níquel en soluciones acuosas en medio ácido.

4. Extracción de cobalto con el líquido iónico A336

Inicialmente se realizó el estudio de extracción de Co^{2+} y Ni^{2+} con el líquido iónico comercial A336 a partir de soluciones acuosas en medio sulfato. La estructura del líquido iónico A336 se ilustra en la Figura 4-1. Está compuesto por el catión tri(octil, decil)metilamonio y el anión cloruro. Se plantea la aplicación del líquido iónico A336 para la extracción de Co^{2+} porque al ser parte de su composición el anión Cl^- , éste se puede intercambiar con complejos aniónicos formados por el Co^{2+} y el Cl^- .

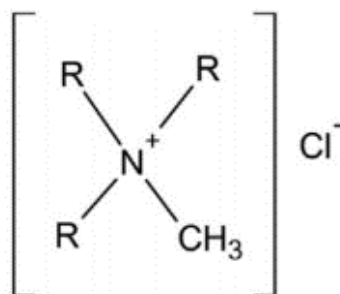


Figura 4-1: Estructura del cloruro de tri(octil, decil)metilamonio. R = octil/decil.

4.1 Diseño de experimentos

En primer lugar se estudió el efecto de la concentración de ácido sulfúrico, sulfato y cloruro en la extracción de Co^{2+} y Ni^{2+} . Para esto se realizó un diseño de experimento factorial 2^3 con 4 réplicas en el punto central. Los factores y sus niveles se muestran en la Tabla 4-1. El ion sulfato se obtuvo a partir de sulfato de amonio y el ion cloruro a partir de cloruro de sodio. Las pruebas experimentales se realizaron a $50\text{ }^\circ\text{C}$ durante 10 min. Finalmente se realizó un proceso de separación de fases y se midió la concentración de iones metálicos en la solución acuosa mediante absorción atómica. La concentración metálica en la fase líquido iónico se calculó por el balance de masa. La matriz del diseño experimental para la extracción con el líquido iónico A336 se presenta en la Tabla 4-2. Las pruebas experimentales se realizaron completamente aleatorizadas.

Tabla 4-1. Factores y niveles del diseño experimental.

Factores	Niveles		
	Bajo	Base	Alto
A: Concentración de ácido sulfúrico (M)	0.5	1.0	1.5
B: Concentración de sulfato (M)	0.0	0.5	1.0
C: Concentración de cloruro (M)	0.0	1.0	2.0

Tabla 4-2. Matriz del diseño experimental para la extracción con A336.

# Prueba	Variables codificadas			Variables naturales		
	A	B	C	[H ₂ SO ₄]	[SO ₄ ²⁻]	[Cl ⁻]
1	-1	1	1	0.5	1.0	2
2	-1	-1	-1	0.5	0.0	0
3	0	0	0	1.0	0.5	1
4	1	1	1	1.5	1.0	2
5	0	0	0	1.0	0.5	1
6	1	-1	1	1.5	0.0	2
7	-1	-1	1	0.5	0.0	2
8	0	0	0	1.0	0.5	1
9	-1	1	-1	0.5	1.0	0
10	1	-1	-1	1.5	0.0	0
11	1	1	-1	1.5	1.0	0
12	0	0	0	1.0	0.5	1

Las variables de respuesta a analizar en el experimento fueron el porcentaje de extracción de cobalto y níquel. El porcentaje de extracción se calculó según la ecuación (4.1).

$$E (\%) = \frac{[M^{z+}]_{A,o} - [M^{z+}]_A}{[M^{z+}]_{A,o}} \times 100 \quad (4.1)$$

Donde $[M^{z+}]_{A,o}$ y $[M^{z+}]_A$ son la concentración del ion metálico M^{z+} en la solución acuosa antes y después de la extracción, respectivamente.

En la Tabla 4-3 se resumen los resultados de extracción de Co^{2+} para cada prueba de extracción del diseño de experimentos. La extracción de Ni^{2+} fue cercana a cero para todas las combinaciones de factores estudiados.

Tabla 4-3. Matriz de resultados experimentales de la extracción con A336.

# Prueba	Variables naturales			E (%)
	[H ₂ SO ₄]	[SO ₄ ²⁻]	[Cl ⁻]	
1	0.5	1.0	2	63.01
2	0.5	0.0	0	0.00
3	1.0	0.5	1	10.41
4	1.5	1.0	2	68.40
5	1.0	0.5	1	11.39
6	1.5	0.0	2	68.47
7	0.5	0.0	2	54.60
8	1.0	0.5	1	10.92
9	0.5	1.0	0	9.82
10	1.5	0.0	0	0.00
11	1.5	1.0	0	0.55
12	1.0	0.5	1	12.04

Los resultados fueron analizados con la ayuda del software Minitab® 16. Según el gráfico normal de efectos de la Figura 4-2 los factores A, B y C tienen un efecto significativo sobre la variable respuesta E (%) de Co²⁺; también las interacciones A*B y A*C. En el Cuadro 4-1 se presenta el análisis de varianza (ANOVA) para los factores simples e interacciones con efecto significativo en el proceso de extracción de Co²⁺.

El coeficiente de determinación ajustado (R² adj) presenta un valor de 99.94 %, de lo cual se concluye que los factores considerados contribuyen de manera satisfactoria al estudio de extracción de Co²⁺. El ANOVA confirma que efectivamente los factores A: Concentración de ácido sulfúrico, B: Concentración de sulfato, C: Concentración de cloruro, y las interacciones A*B y A*C tiene un efecto significativo sobre el porcentaje de extracción de Co²⁺ (P-Value < 0.05).

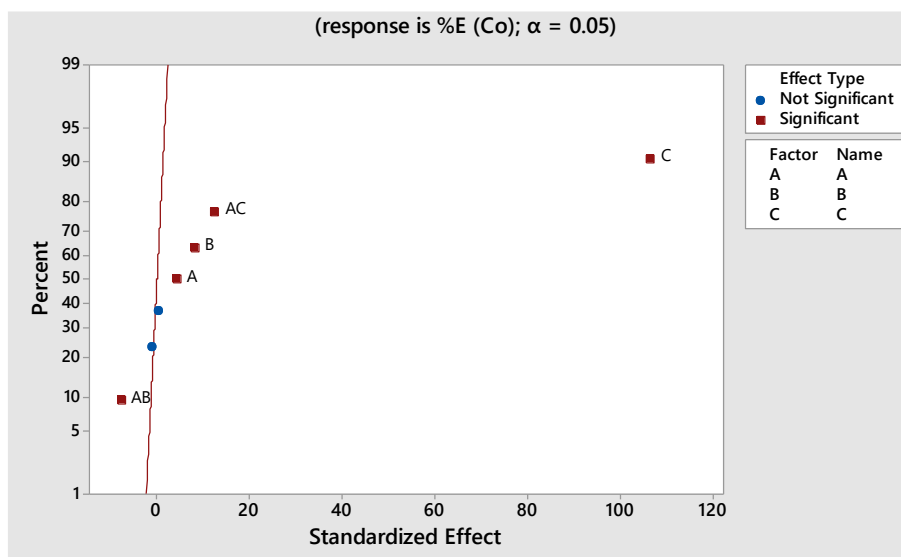


Figura 4-2. Gráfico normal de efectos estandarizados.

Cuadro 4-1. Análisis de varianza (ANOVA) para el diseño de experimentos.

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Model	6	8956.32	1492.72	2912.14	0.000
Linear	3	7504.94	2501.65	4880.46	0.000
A	1	12.48	12.48	24.34	0.004
B	1	43.76	43.76	85.37	0.000
C	1	7448.71	7448.71	14531.66	0.000
2-Way Interactions	2	141.13	70.56	137.66	0.000
A*B	1	39.38	39.38	76.83	0.000
A*C	1	101.75	101.75	198.49	0.000
Curvature	1	1310.25	1310.25	2556.16	0.000
Error	5	2.56	0.51		
Lack-of-Fit	2	0.59	0.30	0.45	0.674
Pure Error	3	1.97	0.66		
Total	11	8958.88			

En la Figura 4-3 se ve claramente que el efecto de la concentración de ácido sulfúrico y sulfato es bajo sobre la extracción de Co^{2+} . Mientras que el efecto de la concentración de cloruro es muy alto en la extracción de Co^{2+} , pasando de una extracción de 0 % a 68.4 % cuando se varía de 0 M de Cl^- a 2 M de Cl^- . Esto se debe a que a altas concentraciones del ion Cl^- se favorece la formación del complejo tetracloruro de cobalto el cual se extrae según un mecanismo de intercambio aniónico, como se mostrará más adelante.

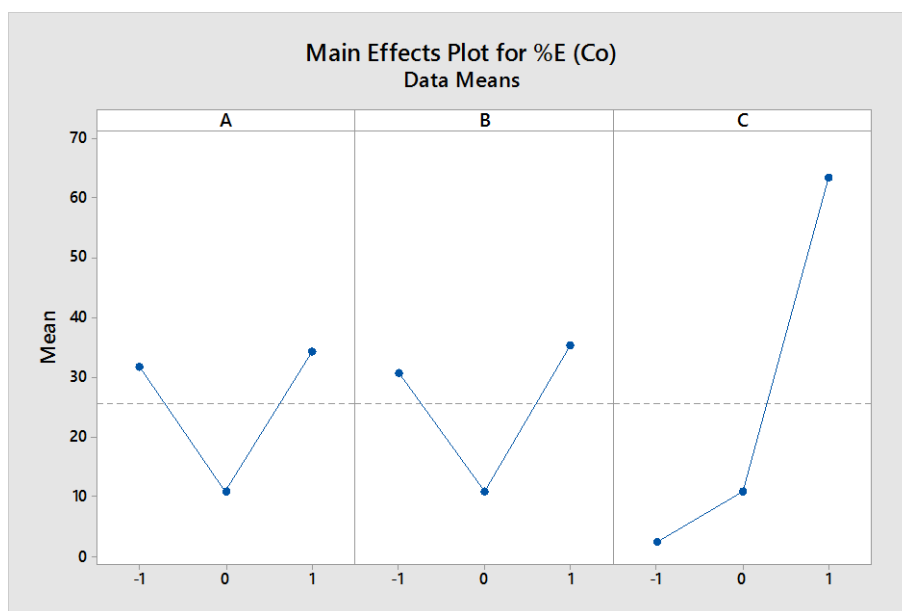


Figura 4-3. Gráfico de efectos principales.

En el análisis ANOVA y en el Cuadro 4-2 se muestra que los efectos de las interacciones dobles A*B y A*C son bajos. Por ejemplo la extracción de Co^{2+} es alrededor del 60 % sin importar la concentración de ácido sulfúrico (factor A) siempre y cuando la concentración de cloruro (factor C) esté en el nivel alto, esto es en 2 M. En el caso de la interacción A*B no hay cambios muy significativos en la extracción de Co^{2+} al variar un factor u otro. Se tiene entonces que la mejor extracción de Co^{2+} se da a una concentración 2 M de cloruro sin importar mayormente la presencia de ácido sulfúrico y sulfato, en las condiciones experimentales estudiadas. Más adelante se desarrollarán pruebas adicionales en las que se aumenta la concentración de cloruro para mejorar la extracción de Co^{2+} .

En la región experimental estudiada se puede establecer el modelo de regresión dado por la ecuación (4.2), el cual da el porcentaje de extracción de Co^{2+} como una función de los factores e interacciones con efecto significativos sobre la misma. La verificación de supuestos del ANOVA se presenta en el anexo A.

$$E (\%) = 33.106 + 1.249A + 2.339B + 30.514C - 2.219A * B + 3.566A * C - 22.166Ct Pt \quad (4.2)$$

Cuadro 4-2. Coeficientes codificados.

Term	Effect	Coef	SE Coef	T-Value	P-Value	VIF
Constant		33.106	0.253	130.79	0.000	
A	2.498	1.249	0.253	4.93	0.004	1.00
B	4.677	2.339	0.253	9.24	0.000	1.00
C	61.028	30.514	0.253	120.55	0.000	1.00
A*B	-4.438	-2.219	0.253	-8.77	0.000	1.00
A*C	7.133	3.566	0.253	14.09	0.000	1.00
Ct Pt		-22.166	0.438	-50.56	0.000	1.00

4.2 Extracción multielemento

Por último se realizó una prueba de extracción de Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} y Ca^{2+} . Para ello se preparó una solución acuosa con la composición metálica descrita en la Tabla 4-4. Se hicieron extracciones a 25 °C, 35 °C y 50 °C durante 2 min, 5 min y 10 min. La solución acuosa se preparó con una concentración 0.8 M de ácido sulfúrico, 0.8 M de sulfato de amonio y 2 M de cloruro de sodio.

Tabla 4-4. Concentración metálica de la solución de estudio.

	Ion metálico					
	Co^{2+}	Ni^{2+}	Mn^{2+}	Zn^{2+}	Mg^{2+}	Ca^{2+}
Concentration (g/L)	2.0	2.0	1.0	1.0	2.0	0.2

En todos los tiempos estudiados la extracción de Ni^{2+} , Mg^{2+} y Ca^{2+} fue despreciable. Para las demás especies metálicas, los resultados se muestran en la Figura 4-4.

Se observa de la Figura 4-4 que la extracción de Zn^{2+} siempre es cercana al 100 % independiente del tiempo de extracción y la temperatura. El Mn^{2+} presenta mejor extracción a 50 °C sin importar el tiempo de extracción. Un comportamiento similar se observa en la extracción del Co^{2+} . Se concluye entonces que el líquido iónico A336 presenta selectividad en la extracción de Co^{2+} respecto del Ni^{2+} , Mg^{2+} y Ca^{2+} , pero no del Zn^{2+} y el Mn^{2+} .

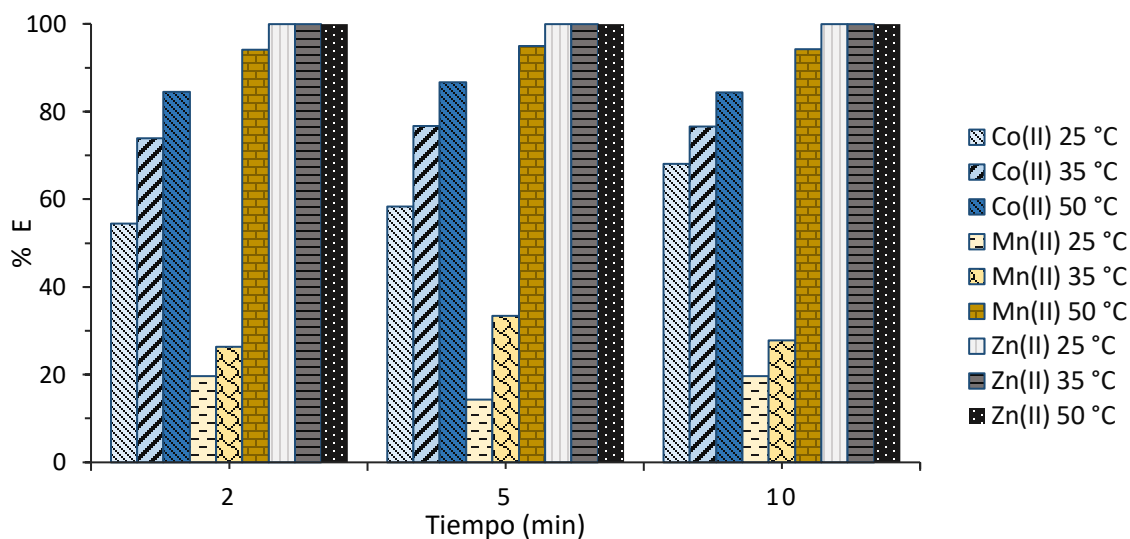


Figura 4-4. Porcentajes de extracción a diferentes temperaturas y tiempos para cobalto, manganeso y cinc.

4.3 Tasa de extracción - Efecto del tiempo de contacto

De los resultados previos se encontró que la extracción con A336 es selectiva para el Co^{2+} respecto del Ni^{2+} . Se decidió hacer un estudio más exhaustivo para la extracción de Co^{2+} para determinar el mecanismo de extracción y unas condiciones óptimas de extracción. Inicialmente se estudió el tiempo de contacto de las fases. Los experimentos de extracción se realizaron a 25 °C, poniendo en contacto 1 mL de A336 con 2 mL de una solución acuosa con 1 g/L de Co^{2+} , 3 M de NaCl y 0.5 M de H_2SO_4 . Los resultados se muestran en la Figura 4-5. Se observa que la extracción de Co^{2+} es rápida, alcanzado el equilibrio después de 20 min de contacto. Esto permite concluir que el proceso puede estar controlado por difusión del A336 durante la mezcla de las dos fases, más que por la transferencia de Co^{2+} en la interfase.

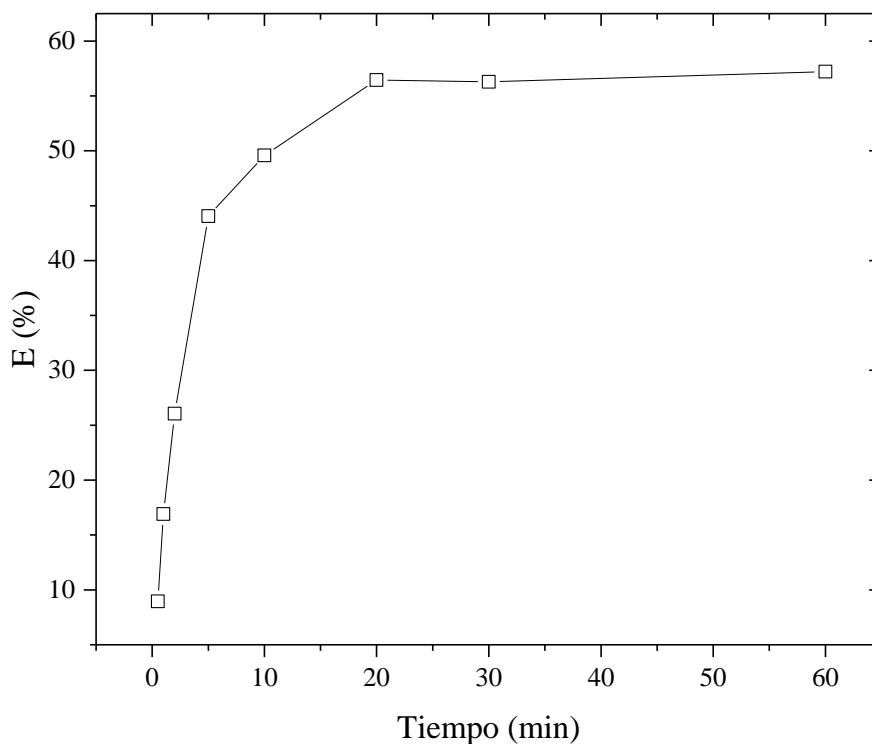


Figura 4-5. Extracción de Co(II) como una función del tiempo de contacto de las fases.

4.4 Efecto del ion cloruro

Como se encontró que la extracción de Co^{2+} dependía fuertemente de la concentración de Cl^- y poco de la concentración de ácido sulfúrico y sulfato agregado, se realizaron experimentos de extracción variando la concentración de cloruro manteniendo constante la concentración de ácido sulfúrico. Se evaluó la extracción de Co^{2+} a partir de una solución 0.5 M de H_2SO_4 y 1 g/L de Co^{2+} a 25 °C. Se puso en contacto 1 mL de líquido iónico con 2 mL de solución acuosa y se agitaron durante 20 min. En la Figura 4-6 se puede apreciar que la extracción de Co^{2+} depende fuertemente de la concentración de HCl. Esto se debe a que a mayor concentración del ion cloruro, mayor es la formación del complejo tetracloruro de cobalto, como se mostró en la caracterización de las soluciones. Como se verá más adelante, Co^{2+} se extrae a la fase líquido iónico en la forma del complejo aniónico tetracloruro de cobalto, CoCl_4^{2-} .

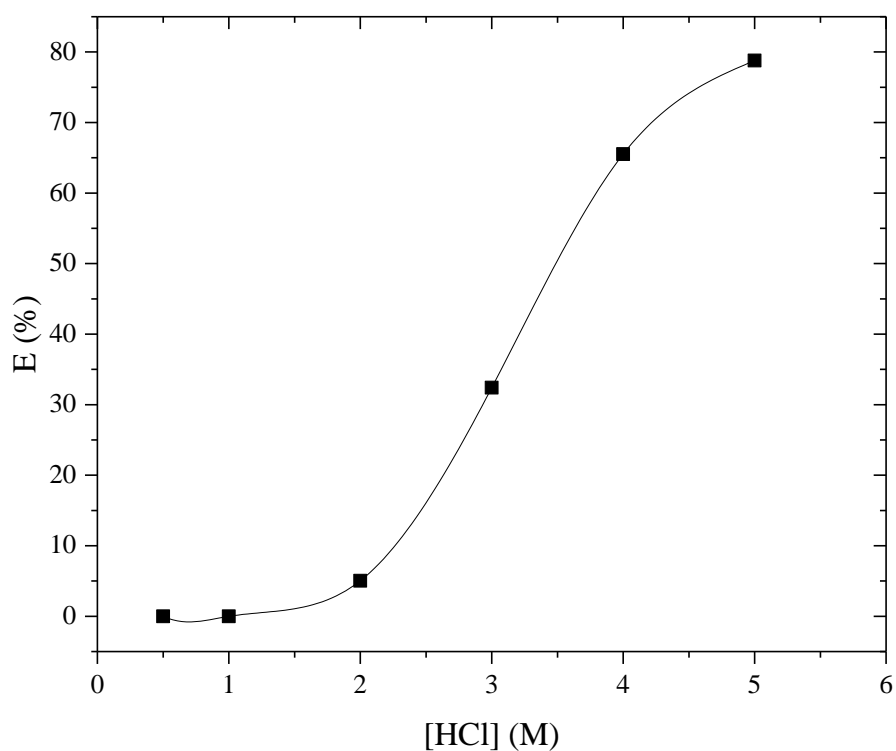


Figura 4-6. Extracción de Co(II) con el líquido iónico A336 como una función de la concentración de HCl.

4.5 Efecto del ácido sulfúrico

En la caracterización de las soluciones se encontró que el ácido sulfúrico favorece la formación del tetracloruro de cobalto. Por tanto se espera que la extracción de Co^{2+} aumente con un incremento en la concentración de ácido sulfúrico. Para confirmar esto se realizaron experimentos de extracción variando la concentración de H_2SO_4 en la solución acuosa. Se pusieron en contacto 2 mL de solución acuosa 3 M de HCl y 1 g/L de Co^{2+} con 1 mL de líquido iónico. Los experimentos de extracción se realizaron a 25 °C durante 20 min.

Puede concluirse de la Figura 4-7, que el porcentaje de extracción de Co^{2+} aumenta con el incremento en la concentración de ácido sulfúrico en la solución acuosa, como se había predicho. Además, este aumento presenta una relación lineal. Sin embargo, se requiere una elevada concentración de H_2SO_4 para alcanzar un porcentaje de extracción de Co^{2+} alto, lo

cual hace poco práctico el uso del líquido iónico A336 a nivel industrial. Por ejemplo a una concentración 3 M de H_2SO_4 se tiene una extracción de Co^{2+} apenas cercana al 80 %.

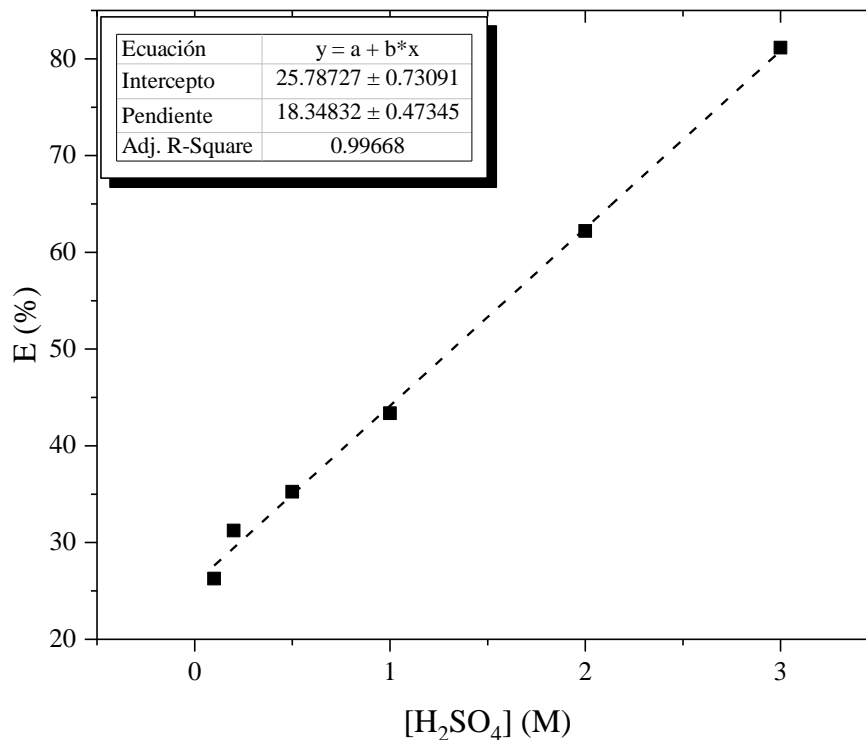
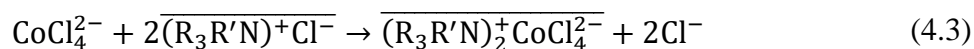


Figura 4-7. Extracción de Co(II) con el líquido iónico A336 como una función de la concentración de ácido sulfúrico a partir de una solución 3 M de HCl.

4.6 Mecanismo de extracción

Para la extracción de Co^{2+} con el líquido iónico A336 se propone un mecanismo de intercambio aniónico dado por la ecuación de reacción (4.3). Según este mecanismo Co^{2+} se extrae mediante la solubilización del complejo CoCl_4^{2-} en la fase líquido iónico.



La línea recta sobre el compuesto representa la fase líquido iónico.

El espectro de absorción UV/vis de la Figura 4-8, correspondiente al líquido iónico A336 después de la extracción, presenta una banda de absorción entre 600 nm y 730 nm característica del complejo tetracloruro de cobalto, como se demostró en la caracterización de soluciones. Esto demuestra que el líquido iónico solubiliza Co^{2+} en la forma del complejo aniónico CoCl_4^{2-} .

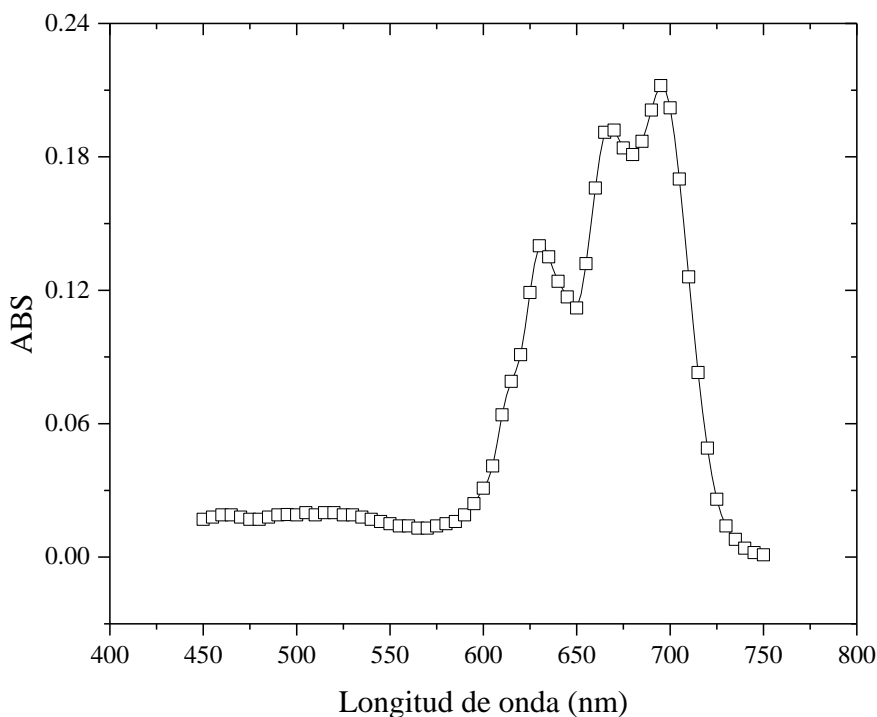


Figura 4-8. Espectro de absorción UV/vis para el líquido iónico A336 cargado.

Considerando la reacción (4.3) en el equilibrio, la constante de equilibrio estaría 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.

$$K \approx \frac{[(\text{R}_3\text{R}'\text{N})_2^+\text{CoCl}_4^{2-}][\text{Cl}^-]^2}{[\text{CoCl}_4^{2-}][(\text{R}_3\text{R}'\text{N})^+\text{Cl}^-]^2} \quad (4.4)$$

Teniendo en cuenta que el coeficiente de distribución está dado por $D = \frac{[\text{Co}^{2+}]_{\text{LI}}}{[\text{Co}^{2+}]_{\text{A}}} \approx \frac{[(\text{R}_3\text{R}'\text{N})_2^+\text{CoCl}_4^{2-}]}{[\text{CoCl}_4^{2-}]}$, reemplazando en la ecuación (4.3) y tomando logaritmo en ambos lados, se obtiene la ecuación (4.5).

$$\log D = \log K + 2 \log[(\text{R}_3\text{R}'\text{N})^+\text{Cl}^-] - 2 \log[\text{Cl}^-] \quad (4.5)$$

Mediante el análisis de pendientes se comprueba la ecuación (4.5). En la Figura 4-9 se muestra el gráfico de $\log D$ vs $\log[\text{A336}]$ para la extracción de Co^{2+} a partir de dos soluciones acuosas con 0.5 g/L de Co^{2+} . Una solución 4 M de NaCl y otra 4 M de HCl. El líquido iónico A336 se diluyó en tolueno para obtener diferentes concentraciones del mismo, y se puso en contacto 1 mL de esta fase con 2 mL de solución acuosa. La extracción se hizo durante 20 min a 25 °C.

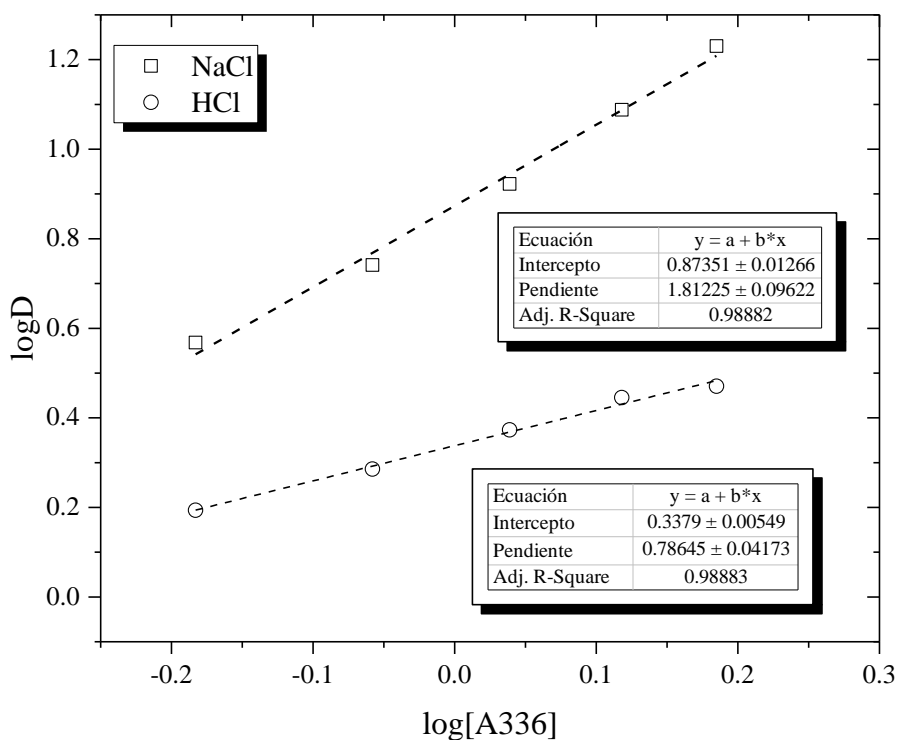
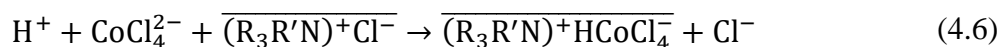


Figura 4-9. Análisis de pendiente para la extracción de Co(II) con el líquido iónico A336.

En la Figura 4-9 se observa una pendiente de 1.81 para el caso de extracción de Co^{2+} a partir de la solución 4 M de NaCl. Este valor de la pendiente se aproxima a 2 lo cual confirma la estequiometría propuesta en la ecuación **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia..**

Para el caso de la extracción de Co^{2+} a partir de la solución 4 M de HCl se obtuvo un valor de pendiente de 0.79, el cual se aproxima a 1; por tanto no se cumple la estequiometría propuesta en la ecuación (4.3). Más adelante, en este documento, se mostrará que hay una extracción de iones H^+ por los líquidos iónicos de fosfonio, los cuales tienen una estructura similar al líquido iónico A336. Así, en medio HCl, se propone el mecanismo de extracción dado por la ecuación (4.6). Según este mecanismo el líquido iónico A336 extrae iones H^+ que están en exceso aportados por el HCl.



4.7 Efecto de la concentración de A336

La Figura 4-10 muestra el efecto de la concentración de A336 sobre la extracción de Co^{2+} . El porcentaje de extracción aumenta conforme se incrementa la concentración de A336, lo que se debe a mayor disponibilidad de extractante. Se nota un gran efecto en la extracción de Co^{2+} desde un medio NaCl comparado con un medio HCl. Esto está de acuerdo con la estequiometría propuesta en la ecuación (4.3), donde la extracción de H^+ disminuye la disponibilidad de extractante para extraer CoCl_4^{2-} . Así, la extracción de Co^{2+} en medio NaCl es una excelente alternativa comparada con la extracción en medio HCl en términos de manejo de soluciones y costos de operación.

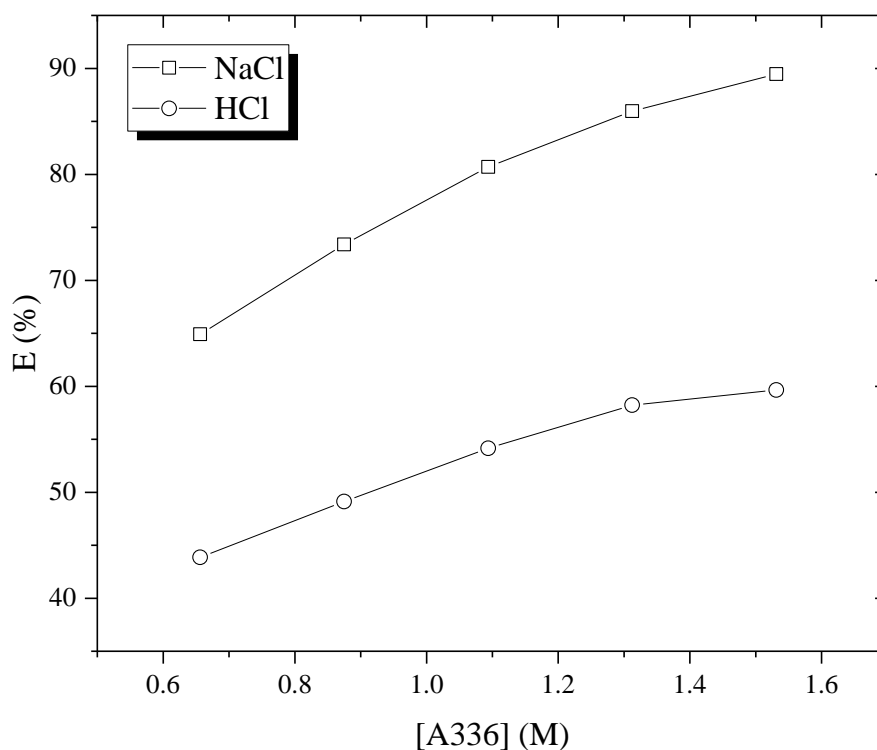


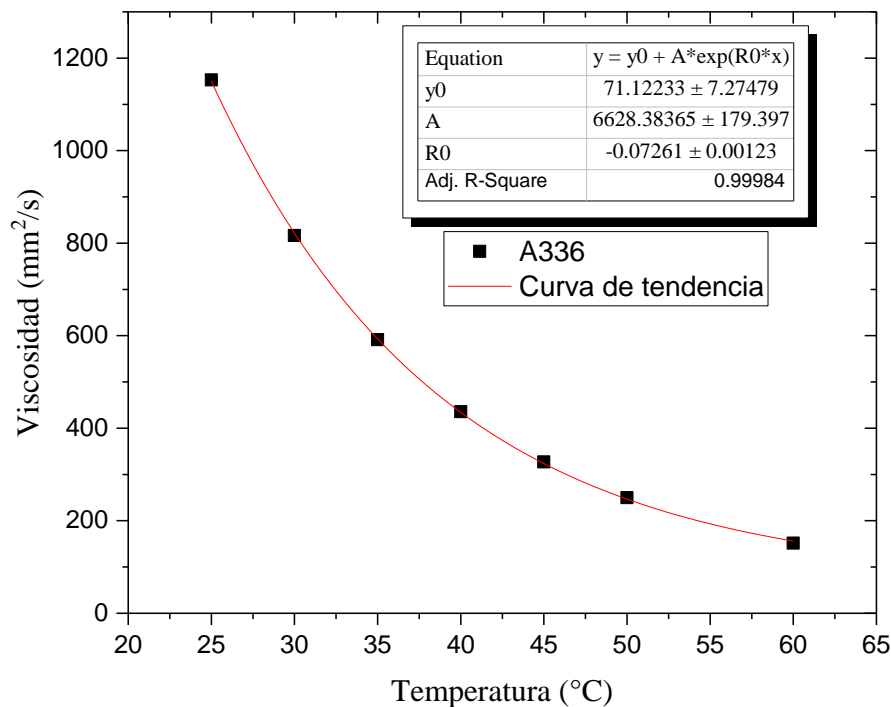
Figura 4-10. Efecto de la concentración de A336 en la extracción de Co(II).

4.8 Efecto de la temperatura

La viscosidad del líquido iónico A336 a diferentes temperaturas se resume en la Tabla 4-5. Los valores altos de viscosidad pueden desfavorecer el proceso de extracción, haciendo lenta la difusión del líquido iónico A336 a través de la solución acuosa. Esto podría mejorarse con un aumento de la temperatura. En la Figura 4-11 se observa como la viscosidad decrece exponencialmente con un aumento de la temperatura, pasando de un valor de $1152.9 \text{ mm}^2/\text{s}$ en $25 \text{ }^\circ\text{C}$ a $591.5 \text{ mm}^2/\text{s}$ en $35 \text{ }^\circ\text{C}$, una reducción del 48.6 %. Se realizaron experimentos de extracción a diferentes temperaturas. Se puso en contacto 1 mL de A336 con 2 mL de solución acuosa de CoSO_4 con una concentración 0.5 M de H_2SO_4 y 3 M de HCl.

Tabla 4-5. Viscosidad del líquido iónico A336.

Temperatura (°C)	Viscosidad (mm ² /s)
25	1152.86
30	816.56
35	591.48
40	435.81
45	327.27
50	249.74
60	151.78

**Figura 4-11.** Viscosidad del líquido iónico A336 como una función de la temperatura.

En la Figura 4-12 se muestra que la temperatura tiene un efecto lineal y positivo sobre la extracción de Co^{2+} . Pasando de una extracción del 49 % a una temperatura de 25 °C a una extracción del 66 % a una temperatura de 35 °C. Esta dependencia en la temperatura sugiere que el proceso de extracción es endotérmico (lo cual se muestra más adelante en este documento), presentando un consumo de energía en forma de calor.

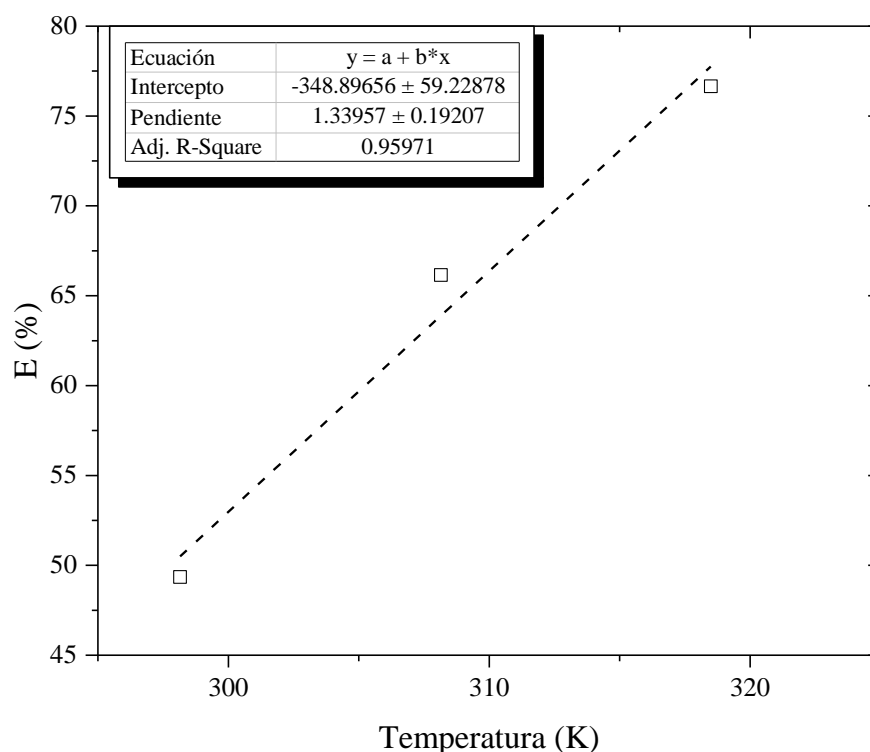


Figura 4-12. Efecto de la temperatura en la extracción de Co(II) con el líquido iónico A336.

4.9 Descarga de cobalto de la fase líquido iónico cargada

Se evaluó la descarga del Co^{2+} a partir del líquido iónico cargado. Para esto se cargaron 10 mL de líquido iónico A336 poniéndolos en contacto durante 60 min con una solución acuosa 4 M de NaCl, 1.5 M de H_2SO_4 y una concentración 0.5 g/L de Co^{2+} . La extracción se realizó a 25 °C durante 20 min. Como resultado se obtuvo una extracción del 89.9 % de Co^{2+} .

El líquido iónico cargado se puso en contacto con agua desionizada a una razón A/LI de 4/1 y 2/1. El proceso de descarga se realizó en el mismo reactor durante 20 min a 25 °C y a una agitación de 1200 rpm. En ambos casos se obtuvo un porcentaje de descarga del 100 %, medido según la ecuación (4.7).

$$S (\%) = \frac{[M]_A \times V_A}{[M]_A \times V_A + [M]_{LI} \times V_{LI}} \quad (4.7)$$

Lo anterior demuestra la ventaja del líquido iónico A336 para la extracción de Co^{2+} pues no son necesarias soluciones ácidas para la descarga del Co^{2+} . Esto representa ventajas económicas y técnicas en cuanto al manejo del proceso.

4.10 Conclusiones

La extracción de cobalto con el líquido iónico A336 mostró ser selectiva respecto del níquel. Presenta las ventajas de poder usar solo NaCl para facilitar la solubilidad del CoCl_4^{2-} en la fase líquido iónico. Además la descarga de Co^{2+} se puede realizar en agua. Por tanto, representa una buena alternativa puesto que no es necesario utilizar HCl en la extracción y tampoco soluciones ácidas para la descarga de Co^{2+} , lo cual se traduce en menores costos de procesamiento y fácil manejo del mismo. Sin embargo tiene la desventaja de que para lograr una alta extracción de Co^{2+} es necesario una concentración alta de ácido sulfúrico y cloruro.

5. Extracción de cobalto con líquidos iónicos de fosfonio

Como se evidenció en la revisión de la literatura, existen diferentes estudios de extracción de Co^{2+} a partir de soluciones acuosas de cloruro, usando como agente de extracción el líquido iónico Cyphos® IL 101 ($\text{P}_{66614}\text{Cl}$) el cual está basado en fosfonio. Los estudios reportan altas extracciones y selectividad para el Co^{2+} respecto del Ni^{2+} . En esta investigación se decidió estudiar la extracción de Co^{2+} a partir de soluciones acuosas de sulfatos usando líquidos iónicos cloruro de trioctil(alquil)fosfonio. La principal diferencia con el líquido iónico reportado anteriormente es que éste se obtiene a partir de una trihexilfosfina y los acá estudiados se obtienen a partir de una trioctilfosfina, lo cual cambia un poco la estructura del catión al presentar una longitud de cadena más larga de los grupos alquilo del catión. Los líquidos iónicos cloruro trioctil(alquil)fosfonio no están disponibles comercialmente. Por tanto se obtuvieron por medio de síntesis para estudiarlos en la extracción de cobalto y otras especies metálicas.

5.1 Extracción de cobalto y níquel

En la mayoría de procesos industriales de obtención de níquel y cobalto se utilizan soluciones acuosas de ácido sulfúrico como agente lixivante. Esto se ve principalmente en la obtención primaria de níquel y cobalto a partir de menas de sulfuros de níquel y lateritas de níquel. Teniendo esto en cuenta se realizaron experimentos de extracción utilizando soluciones acuosas de Co^{2+} y Ni^{2+} en medio sulfato. Se estudió la selectividad para la extracción de Co^{2+} respecto del Ni^{2+} , tiempo, concentración de reactivos, entre otros parámetros de proceso.

5.2 Selectividad en la extracción de cobalto

De acuerdo a la literatura la extracción de Co^{2+} se puede realizar selectivamente respecto del Ni^{2+} a partir de un medio acuoso de cloruros usando líquidos iónicos de fosfonio. Teniendo esto en cuenta y considerando la similitud en la estructura de los líquidos iónicos

sintetizados comparados con los reportados, se espera una extracción de Co^{2+} en la forma del complejo tetracloruro de cobalto. Como se vio en la caracterización de las soluciones, este complejo está presente en la solución acuosa cuando hay una concentración alta de cloruro.

Se realizaron experimentos de extracción poniendo en contacto 1 mL de líquido iónico con 2 mL de solución acuosa durante 20 min en el reactor descrito anteriormente. Para esto se utilizó una solución acuosa con 1 g/L de Co^{2+} y Ni^{2+} a partir de sus sales de sulfato; 2 M y 5 M de HCl, y 1 M de H_2SO_4 . Los experimentos se realizaron a 25 °C, a presión atmosférica y una agitación de 1200 rpm. Los resultados se resumen en la Tabla 5-1.

En la Tabla 5-1 se muestra que no hay extracción de Ni^{2+} con ninguno de los líquidos iónicos en las condiciones experimentales estudiadas. La no extracción de Ni^{2+} se debe a que éste no forma complejos aniónicos con el cloruro y a que el líquido iónico de fosfonio solubiliza estos complejos mediante un mecanismo de intercambio aniónico.

Tabla 5-1. Extracción de Co(II) y Ni(II) para diferentes líquidos iónicos.

	Extracción (%)			
	Co^{2+}		Ni^{2+}	
	2 M Cl^-	5 M Cl^-	2 M Cl^-	5 M Cl^-
P ₈₈₈₅ Cl	26.7	89.8		
P ₈₈₈₈ Cl	71.2	98.3		
P ₈₈₈₁₄ Cl	57.6	96.6	~ 0	
P ₈₈₈₁₆ Cl	50.0	95.8		

Como observaciones preliminares, en la Tabla 5-1 se ve también que parece ser más efectivo el líquido iónico P₈₈₈₈Cl para la extracción de Co^{2+} . Éste presenta una extracción del 71.2 % en 2 M de Cl^- , mientras que el P₈₈₈₁₄Cl presenta una extracción del 57.6 %, siendo el segundo en mejor extracción. El líquido iónico P₈₈₈₅Cl apenas tiene una extracción de Co^{2+} del 26.7 % a partir de la solución 2 M de HCl.

5.3 Tasa de extracción - Efecto del tiempo de contacto

Se realizaron experimentos con el líquido iónico P₈₈₈₁₄Cl a diferentes tiempos para determinar la cinética de extracción de Co²⁺. Se puso en contacto 1 mL de P₈₈₈₁₄Cl con 2 mL de una solución acuosa 0.5 M de H₂SO₄, 3 M de HCl y 1 g/L de Co²⁺. Los experimentos se hicieron a 25 °C con una agitación magnética de 1200 rpm.

En la Figura 5-1 se muestra cómo cambia la extracción de Co²⁺ según el tiempo de contacto de las dos fases. La extracción aumenta rápidamente, teniendo un 50 % de extracción después de 1 min de contacto y un 70 % después de 2 min. Se alcanza el equilibrio a los 10 min de contacto de ambas fases. Estos resultados sugieren que el proceso presenta un control por difusión y por tanto la tasa de extracción va a depender principalmente de la agitación de las fases en contacto. Dado los bajos tiempos para alcanzar el equilibrio no fue de interés evaluar el efecto de la velocidad de agitación sobre el porcentaje de extracción de Co²⁺.

Se determinó la constante tasa de reacción para los líquidos iónicos A336 y P₈₈₈₁₄Cl a través del ajuste lineal de la etapa inicial de extracción de acuerdo a la ecuación (5.1).

$$\ln \frac{[\text{Co}^{2+}]_{A,f}}{[\text{Co}^{2+}]_{A,i}} = -kt \quad (5.1)$$

Donde $[\text{Co}^{2+}]_{A,i}$ y $[\text{Co}^{2+}]_{A,f}$ son las concentraciones de Co²⁺ en la fase acuosa antes y después de la extracción, respectivamente; k (min⁻¹) es la constante tasa de reacción y t (min) es el tiempo de contacto de las fases.

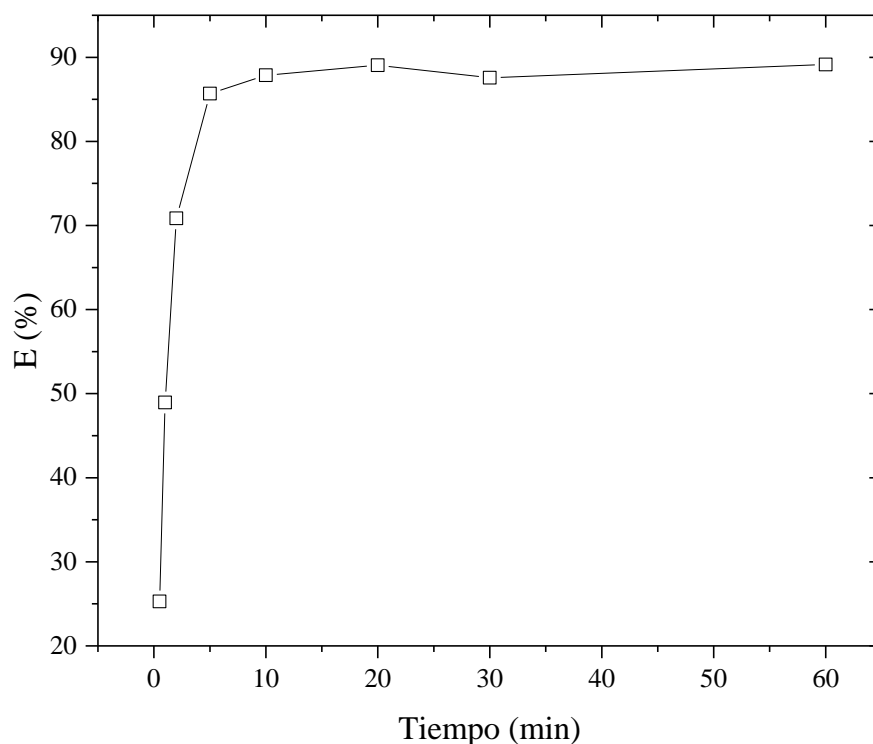


Figura 5-1. Porcentaje de extracción de Co(II) con el líquido iónico P₈₈₈₁₄Cl como una función del tiempo.

En la Figura 5-2 se calculó una constante tasa de reacción de 0.1043 min^{-1} para el líquido iónico A336, mientras que para el líquido iónico P₈₈₈₁₄Cl fue de 0.618 min^{-1} . El líquido iónico P₈₈₈₁₄Cl muestra una tasa de extracción de Co^{2+} considerablemente mayor que el A336. Además, el líquido iónico P₈₈₈₁₄Cl presentó una viscosidad a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ de $49.79 \text{ mm}^2/\text{s}$, mucho menor comparada con el valor de $1152.86 \text{ mm}^2/\text{s}$ para el A336. De lo anterior se concluye que la diferencia en viscosidad entre los dos líquidos iónicos, la cual puede afectar la tasa de difusión, se refleja en la tasa de extracción.

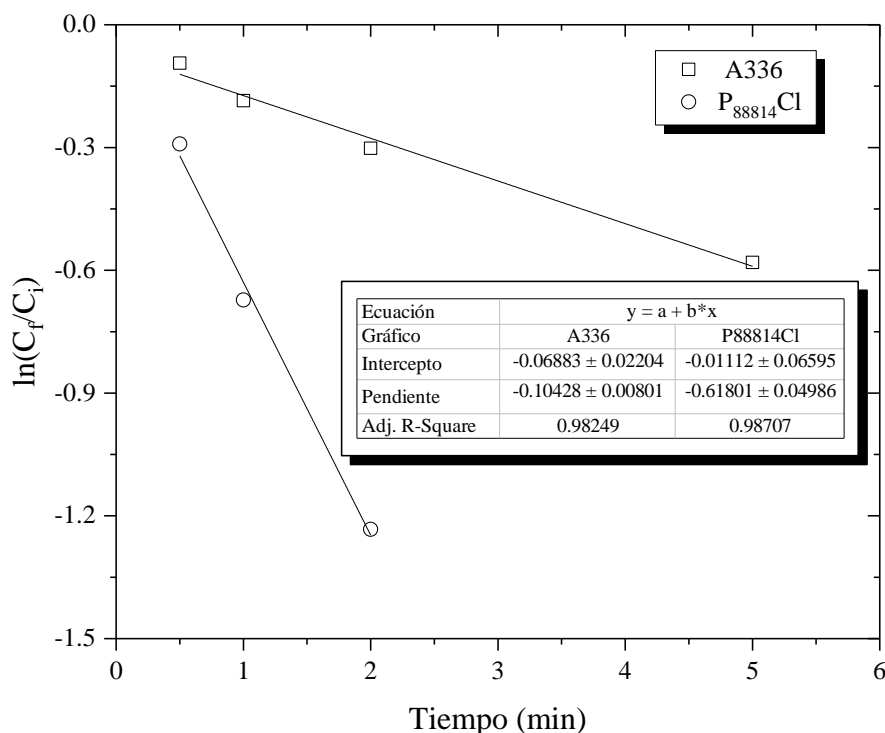


Figura 5-2. Ajuste lineal de la etapa inicial de extracción de Co(II) con los líquidos iónicos A336 y P₈₈₈₁₄Cl.

5.4 Efecto de la concentración de cloruro

Se realizaron pruebas de extracción para diferentes concentraciones de cloruro manteniendo fija la concentración de H₂SO₄ en 0.5 M. En la Figura 5-3 se observa como la extracción de Co²⁺ con los líquidos iónicos de fosfonio depende fuertemente de la concentración de cloruro en la solución acuosa. Similar a lo encontrado para el líquido iónico A336, pero con mayores porcentajes de extracción. La extracción con el líquido iónico P₈₈₈₈Cl resultó ser la más alta para todos las concentraciones de HCl, mientras que con el líquido iónico P₈₈₈₅Cl los porcentajes de extracción son los más bajos. El comportamiento de los líquidos iónicos P₈₈₈₁₄Cl y P₈₈₈₁₆Cl es bastante similar, siendo ligeramente mayor para el primero. A concentraciones altas de cloruro la extracción de Co²⁺ no varía mucho de un líquido iónico a otro, siendo alrededor de 97 %; a excepción del líquido iónico P₈₈₈₅Cl, el cual presenta una extracción del 89.8 %. Sin embargo, a concentraciones bajas de cloruro hay una diferencia notable en la capacidad de extracción del líquido iónico P₈₈₈₈Cl comparado con los otros

tres estudiados. Así, el líquido iónico P₈₈₈Cl se convierte en la opción de mayor interés para desarrollar un proceso de extracción de Co²⁺.

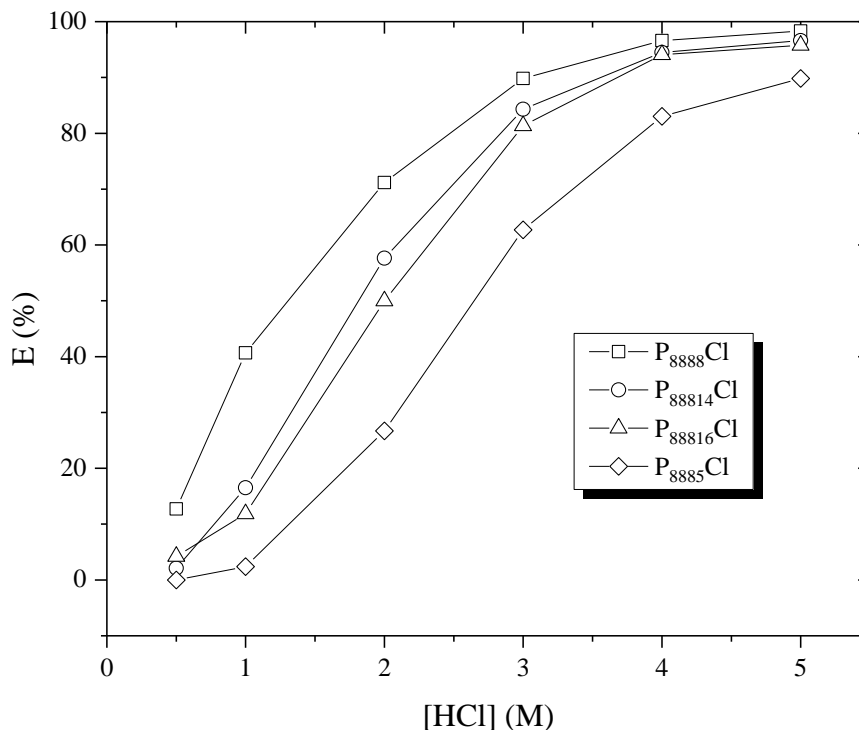


Figura 5-3. Porcentaje de extracción de Co(II) como una función de la concentración de HCl en la solución acuosa 0.5 M de H₂SO₄ y 1 g/L de Co(II).

5.5 Efecto de la concentración de ácido sulfúrico

Cómo se mostró en la caracterización de soluciones, la presencia de H₂SO₄ favorece la formación del complejo CoCl₄²⁻ el cual se extrae a la fase líquido iónico. Por tanto es de esperar que la extracción de Co²⁺ mejore con el aumento de la concentración de H₂SO₄ en la fase acuosa. Se estudió la extracción de Co²⁺ a partir de soluciones 1 M y 3 M de HCl, y una solución 3 M de NaCl, a diferentes concentraciones de H₂SO₄. Todas las soluciones se prepararon con una concentración 1 g/L de Co²⁺. La extracción de Co²⁺ se hizo con el líquido iónico P₈₈₁₄Cl.

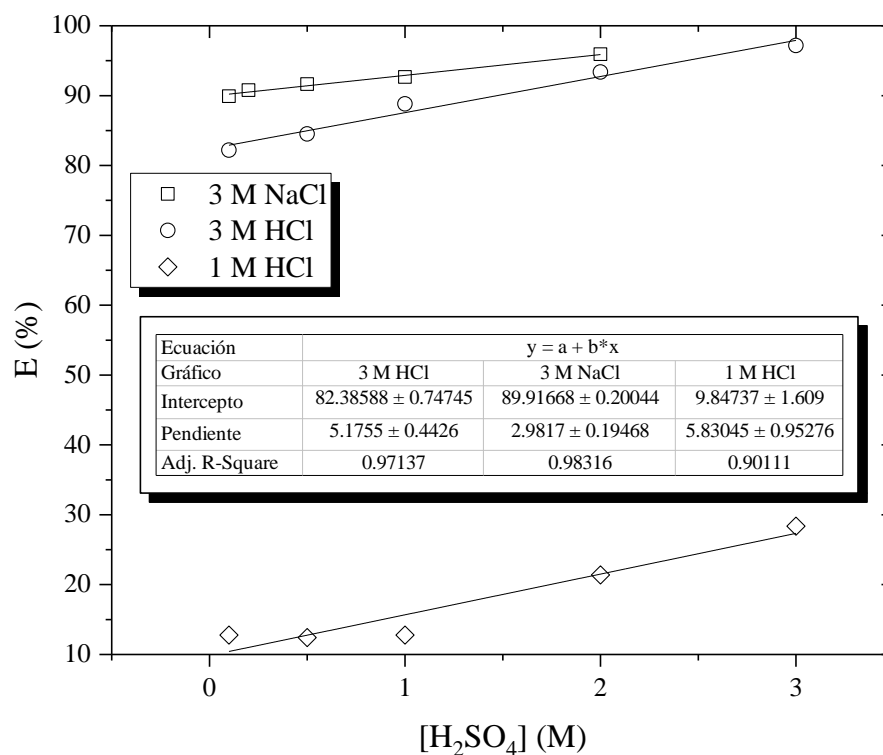


Figura 5-4. Efecto de la concentración de ácido sulfúrico sobre la extracción de Co(II) con el líquido iónico P₈₈₈₁₄Cl.

En la Figura 5-4 se observa que existe una dependencia lineal de la extracción de Co²⁺ con la concentración de H₂SO₄. La tendencia en el aumento de la extracción de Co²⁺ con el incremento en la concentración de H₂SO₄ es similar en medio acuoso de HCl a 1 M y 3 M, con un valor de 5.83 para la pendiente de la línea de tendencia en el primer caso y una pendiente de 5.18 en el segundo. Hay una leve disminución en la tendencia. Sin embargo, para el caso de la solución 3 M de NaCl, el valor de la pendiente es de 2.98, lo cual significa que la dependencia en la extracción de Co²⁺ del H₂SO₄ es menos marcada. En la Figura 4-7 se encontró también una dependencia lineal de la extracción de Co²⁺ con la concentración de H₂SO₄ usando el líquido iónico A336 a partir de un medio 3 M de HCl. Para ese caso, la pendiente de la línea de tendencia fue de 18.35. Comparando con el líquido iónico P₈₈₈₁₄Cl, la dependencia es mucho más marcada para la extracción de Co²⁺ con el líquido iónico A336. Por tanto se requiere una concentración menor de H₂SO₄ para los líquidos iónicos de fosfonio.

En la Figura 5-4 se observa también, que para el medio acuoso de NaCl, la extracción de Co^{2+} es mayor comparada con el medio acuoso de HCl. Esto se debe a la coextracción de H^+ (como se mostrará más adelante), lo cual limita la capacidad de carga del líquido iónico para Co^{2+} .

5.6 Efecto de la longitud de cadena del cloroalcano

A partir de los resultados anteriores no se puede apreciar una tendencia clara al aumentar la longitud de la cadena del cloroalcano utilizado para la síntesis de los líquidos iónicos cloruro de tetraoctil(alquil)fosfonio. Para la extracción de Co^{2+} como una función de la concentración de HCl no hay diferencias marcadas para las longitudes de cadena $n = 14$ y 16 . Mientras que para $n = 8$ el porcentaje de extracción es marcadamente mayor a bajas concentraciones de HCl y es muy parecido a los otros casos a concentraciones altas de cloruro. Sin embargo para la longitud de cadena $n = 5$, la extracción de Co^{2+} es mucho menor comparada con los otros casos. Como se mencionó antes, parece ser el líquido iónico P_{888}Cl el más conveniente para el proceso de extracción, al menos desde el punto de vista de mayor porcentaje de extracción de Co^{2+} .

En la Tabla 5-2 se muestran las densidades medidas de los líquidos iónicos como una función de la temperatura. Se aprecia una ligera disminución con el aumento en la temperatura. Sin embargo, no existe una diferencia significativa en el valor de la densidad entre los diferentes líquidos iónicos.

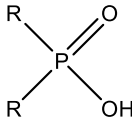
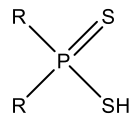
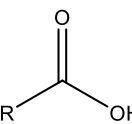
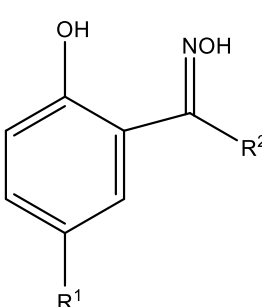
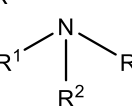
Tabla 5-2. Densidad de los líquidos iónicos sintetizados.

Temperatura (°C)	Densidad (g/mL)		
	P_{888}Cl	P_{8814}Cl	P_{8816}Cl
15	0.905	0.866	0.879
20	0.897	0.848	0.872
25	0.890	0.839	0.864
30	0.883	0.829	0.857
35	0.876	0.819	0.850
40	0.869	0.807	0.843

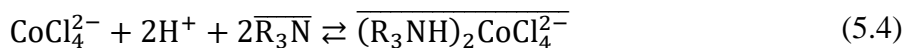
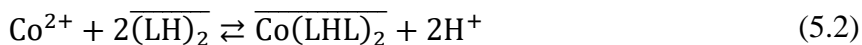
5.7 Mecanismo de extracción

La extracción de Ni^{2+} y Co^{2+} en medio sulfato se realiza tradicionalmente con extractantes ácidos los cuales intercambian iones H^+ por iones metálicos. Este mecanismo es fuertemente dependiente del pH de la solución acuosa, lo cual dificulta el proceso. Una alternativa para la extracción de Co^{2+} en medio cloruro es el uso de aminas terciarias. Después de una extracción simultánea de Ni^{2+} y Co^{2+} con el Cyanex 301 desde un medio sulfato, se realiza una descarga en una solución 6 mol/L de HCl a 60 °C. Desde esta solución se realiza la extracción de Co^{2+} , para lo cual está disponible comercialmente la Alamina 308. En la Tabla 5-3 se resumen los extractantes comerciales y el complejo extraído para Ni^{2+} y Co^{2+} en el procesamiento de lateritas de níquel (Fischmann et al., 2013).

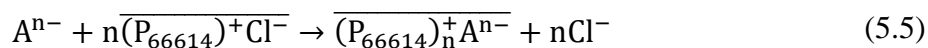
Tabla 5-3. Extractantes para Co(II) y Ni(II) en el procesamiento de lateritas de níquel por SX.

Clase	Extractante		Ejemplos comerciales	Medio acuoso	Complejo extraído
	Tipo	Estructura			
Ácido	Ácido fosfínico		LH Cyanex 272 Ionquest 290	Sulfato	$\text{Co}(\text{LHL})_2$
Ácido	Ácido ditioposfínico		LH Cyanex 301	Sulfato	$\text{NiL}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ CoL_2
Ácido	Ácido carboxílico		LH Versatic 10	Sulfato	$\text{CoL}_2 \cdot 4\text{LH}$ $(\text{CoL}_2 \cdot 2\text{LH})_2$ $\text{NiL}_2 \cdot 4\text{LH}$ $(\text{NiL}_2 \cdot 2\text{LH})_2$
Ácido	Oxima fenólica		LH Acorga K200 LIX 84-I	Amonio	NiL_2
Básico	Amina terciaria		L Alamina 308	Cloruro	$(\text{LH})_2\text{CoCl}_4^{2-}$

Para la extracción de Co^{2+} las reacciones de transferencia de la fase acuosa a la fase orgánica están dadas por las ecuaciones (5.2), (5.3) y (5.4).



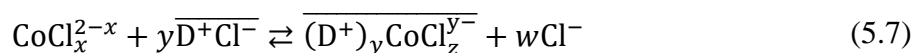
Para el caso del líquido iónico de fosfonio $\text{P}_{66614}\text{Cl}$, el cual es el mayormente reportado en la literatura para la extracción de especies metálicas, la extracción procede a través de un mecanismo de intercambio aniónico, como se ilustra en la ecuación (5.5).



Donde A^{n-} se refiere a las especies metálicas aniónicas que se extraen. Como los líquidos iónicos de fosfonio estudiados en esta investigación tienen una estructura similar al líquido iónico $\text{P}_{66614}\text{Cl}$, se espera que el mecanismo de extracción de Co^{2+} sea parecido al de la ecuación (5.5). Para soluciones acuosas en medio cloruro, el ion Co^{2+} puede formar diferentes complejos con el ion cloruro, $(\text{CoCl}_x^{2-x}, x = 1, 2, 3 \text{ y } 4)$, de acuerdo a la ecuación (5.6). El complejo aniónico CoCl_4^{2-} parece ser el de mayor predominancia a altas concentraciones de cloruro, como se mostró en la caracterización de las soluciones mediante espectroscopía UV/vis.



El proceso de extracción de Co^{2+} se puede describir por la reacción general dada en la ecuación (5.7).



Donde CoCl_x^{2-x} es la especie predominante en la solución acuosa, $\overline{\text{D}^+\text{Cl}^-}$ es el líquido iónico (D^+ : trioctil(alquil)fosfonio, $(\text{P}_{888\text{n}})^+$) y $\overline{(\text{D}^+)_y\text{CoCl}_z^{y-z}}$ es la especie de Co^{2+} que se solubiliza en el líquido iónico. Se pueden extraer dos tipos de complejos: $\overline{\text{D}^+\text{CoCl}_3^-}$ y $(\text{D}^+)_2\text{CoCl}_4^{2-}$. Esto significa que el número de iones cloruro intercambiados, W , puede variar con las especies que se extraen y las especies de Co^{2+} predominantes. La razón estequiométrica se determina usando el método de análisis de pendiente. Para un gráfico de $\log D$ vs $\log[\text{LI}]$, si el valor de la pendiente es 2, se sugiere que la fase líquido iónico cargada contiene cerca de 2 moles de líquido iónico por mol de ion metálico extraído. Esto significa también que la especie solubilizada más probable es $(\text{D}^+)_2\text{CoCl}_4^{2-}$. Pevio al análisis de pendientes se realizó una caracterización del líquido iónico cargado por espectrofotometría UV/vis.

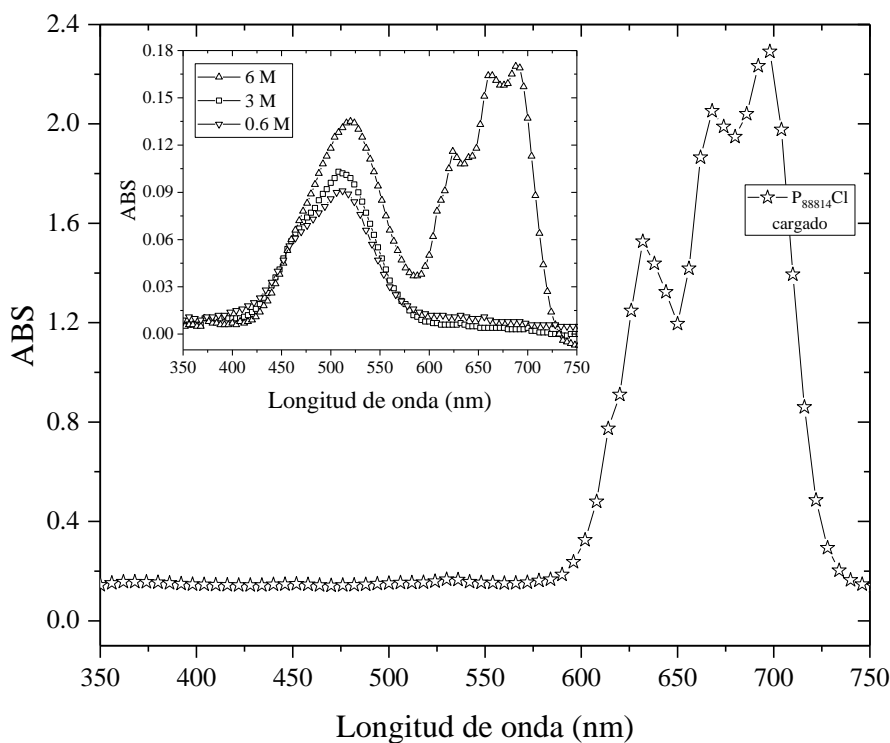


Figura 5-5. Espectro UV/vis del líquido iónico P_{8814}Cl cargado (extracción de $\text{Co}(\text{II})$ de una solución 0.6 M de Cl^-) y de la fase acuosa después de la extracción para 0.6 M, 3 M y 6 M de Cl^- .

El espectro UV/vis presentado en la Figura 5-5 para el líquido iónico P₈₈₈₁₄Cl cargado muestra una banda de absorción entre 600 nm y 730 nm la cual es característica del complejo CoCl_4^{2-} . Y en la Figura 5-6 se muestra la fase líquido iónico cargado, la cual presenta el color azul característico del complejo CoCl_4^{2-} según se mostró en la caracterización de soluciones. Cabe recordar que el líquido iónico puro es incoloro. Esto sugiere que el líquido iónico solubiliza principalmente al complejo CoCl_4^{2-} .

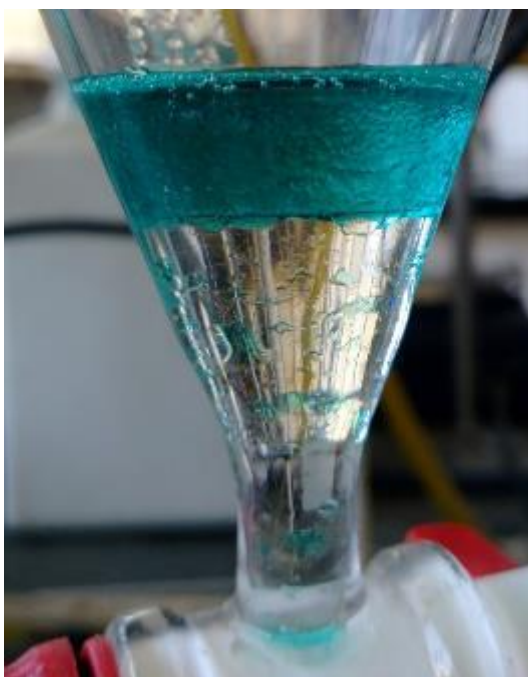
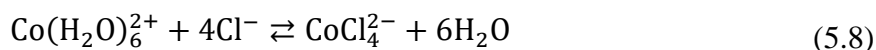


Figura 5-6. Líquido iónico cargado en contacto con la fase acuosa después de la extracción de Co(II) .

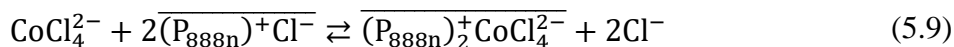
Se muestran también en la Figura 5-5 los espectros UV/vis para la fase acuosa después de la extracción de Co^{2+} . El zoom del recuadro muestra que el comportamiento del Co^{2+} en la fase acuosa después de la extracción es similar al que se tiene antes de la extracción. Por ejemplo, para el caso de la solución 3 M de Cl^- , en la que se obtuvo una extracción de Co^{2+} del 92 %, la relación $\text{Cl}^-/\text{Co}^{2+}$ en la solución final aumenta significativamente. Sin embargo el espectro de absorción UV/vis muestra que el Co^{2+} sigue estando hidratado con 6 moléculas de agua y no en la forma CoCl_4^{2-} . Mientras que para la solución 6 M de Cl^- después de la extracción sigue apareciendo Co^{2+} en la forma CoCl_4^{2-} . Esto último es debido

a que se supera la capacidad de carga del líquido iónico en el equilibrio y por tanto hay complejos CoCl_4^{2-} en exceso. Por tanto un incremento sustancial en la concentración de Cl^- no garantiza una completa extracción de Co^{2+} en las condiciones de A/LI y concentración de iones Co^{2+} estudiadas.

Según lo visto hasta ahora se puede decir que la extracción de Co^{2+} , a partir de soluciones acuosas en medio cloruro, empieza en la fase acuosa con la reacción de complejación entre Co^{2+} y Cl^- , según la ecuación (5.8). Este complejo empieza a predominar a medida que aumenta la concentración de Cl^- en la solución acuosa.



Al contacto con la fase líquido iónico el complejo aniónico CoCl_4^{2-} se solubiliza en esa fase y coordina con 2 cationes del líquido iónico según la reacción de la ecuación (5.9).



De igual manera que se demostró para la extracción de Co^{2+} con A336, se deduce en el equilibrio la ecuación (5.10).

$$\log D = \log K_{\text{ex}} + 2 \log [\overline{(\text{P}_{888\text{n}})^+\text{Cl}^-}] - 2 \log [\text{Cl}^-] \quad (5.10)$$

Para el caso $n = 8$ se hicieron extracciones de Co^{2+} a partir de soluciones de 0.5 g/L de Co^{2+} y concentración de Cl^- de 1 M, 3 M y 4 M en medio NaCl. El líquido iónico se diluyó en tolueno para obtener diferentes concentraciones del mismo. Se puso en contacto 1 mL de la fase orgánica con 2 mL de fase acuosa a 25 °C durante 20 min. En la Figura 5-7 se muestran los gráficos de $\log D$ vs $\log [\overline{\text{P}_{888}\text{Cl}}]$, los cuales tienden a líneas rectas según lo predicho por la ecuación (5.10). Cuando la concentración de Cl^- en la solución acuosa es 3 M y 4 M el valor de la pendiente es de 1.75 y 1.79, respectivamente. Estos valores se aproximan a 2 confirmando la estequiometría propuesta.

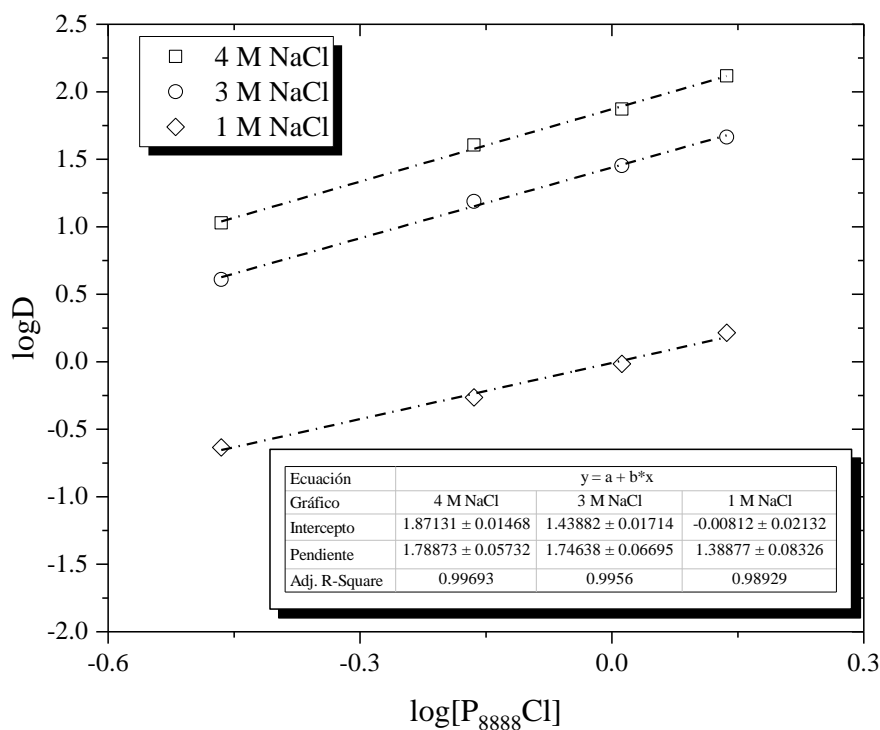
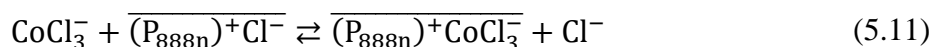


Figura 5-7. Gráfico de log D vs log $[P_{888}Cl]$ para análisis de pendientes en la extracción de Co(II) en medio NaCl.

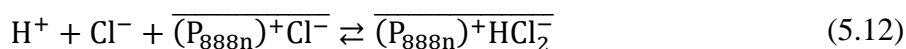
De la caracterización de soluciones se concluyó que el complejo aniónico $CoCl_4^{2-}$ empieza a predominar en la solución acuosa a partir de concentraciones superiores a 5 M de Cl^- . Sin embargo, hay extracción de Co^{2+} para soluciones con concentraciones bajas de Cl^- . Esto se debe a que al poner en contacto la fase acuosa con el líquido iónico se presenta un incremento en la concentración de Cl^- en la interfase debido al aporte de Cl^- por parte del líquido iónico. Este aumento en la concentración de Cl^- facilita la formación del complejo $CoCl_4^{2-}$ y su posterior solubilización en el líquido iónico.

Cuando la concentración de Cl^- en la fase acuosa es de 1 M el valor de la pendiente del gráfico log D vs log $[P_{888}Cl]$ es de 1.34 el cual se acerca a 1. Este valor no se aproxima a 2, por tanto la estequiometría propuesta en la ecuación (5.9) no se cumple. Para estas concentraciones bajas de Cl^- existe el complejo $CoCl_3^-$, el cual se puede extraer con el líquido iónico según la reacción dada por la ecuación (5.11).



Sin embargo, para concentraciones bajas de Cl^- , el espectro UV/vis de la fase líquido iónico cargado sigue siendo de la misma forma que el de la Figura 5-5 el cual corresponde al complejo CoCl_4^{2-} . Se sugiere que hay una extracción parcial del complejo CoCl_3^- y una posterior formación del complejo CoCl_4^{2-} en la fase líquido iónico cargado. Así estaría de acuerdo el espectro UV/vis con el análisis de pendientes para bajas concentraciones de cloruro en la fase acuosa.

En la Figura 5-8 se muestra el gráfico de $\log D$ vs $\log [\text{P}_{888\text{n}}\text{Cl}]$ para la extracción de Co^{2+} a partir de una solución de 0.5 g/L de Co^{2+} y 4 M de HCl. Se puso en contacto 1 mL del líquido iónico diluido con 2 mL de la fase acuosa a 25 °C durante 20 min. El valor de la pendiente es de 0.98 el cual se aproxima a 1. Para esta situación la presencia de los iones H^+ aportados por el HCl modifican el mecanismo de extracción. Se propone la extracción de HCl en la forma HCl_2^- según la ecuación (5.12).



Este mecanismo plantea la coextracción de HCl como lo sugirieron Quinn et al. (2013) para el caso del líquido iónico $\text{P}_{66614}\text{Cl}$.

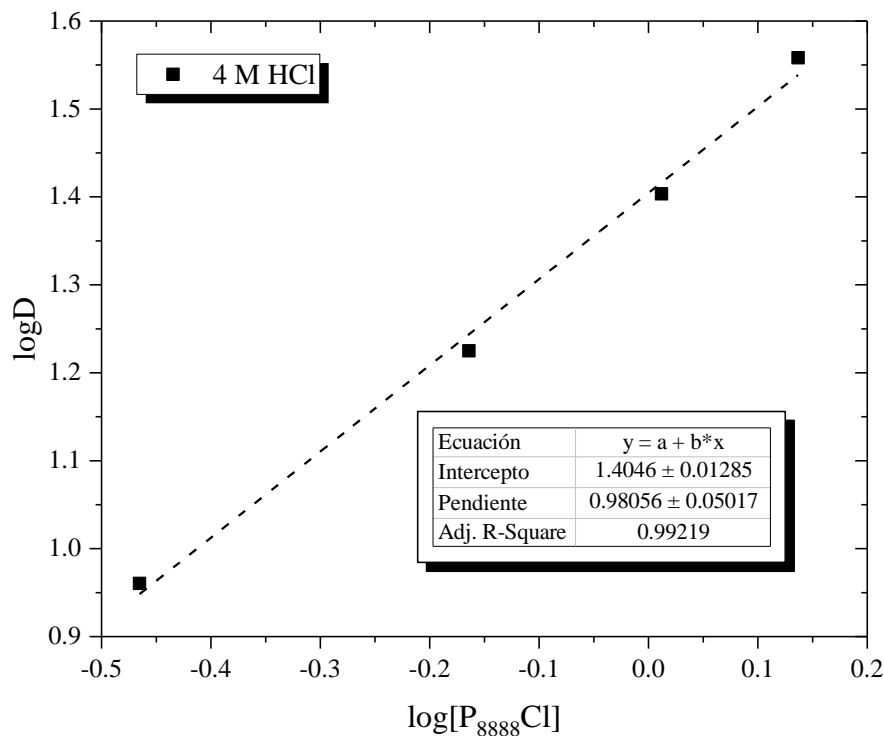


Figura 5-8. Gráfico de log D vs log [P₈₈₈Cl] para análisis de pendientes en la extracción de Co(II) en medio HCl.

Con el líquido iónico P₈₈₈₁₄Cl se realizó una extracción de Co²⁺ a partir de una solución 5 M de NaCl y de una solución 5 M de HCl, ambas con una concentración 1 g/L de Co²⁺. La razón A/LI fue de 1/1. Para la solución de NaCl se obtuvo una extracción del 99.5 % mientras que para la solución de HCl la extracción fue de 98.1 %. Luego se puso en contacto con agua desionizada (pH ~ 6) el P₈₈₈₁₄Cl cargado a una razón 1/1.

Para el P₈₈₈₁₄Cl cargado a partir de la solución en medio NaCl el porcentaje de descarga fue del 98.3 %, con un pH final de la solución de descarga de 3.3. La disminución en el pH del agua después de la descarga se debe a la presencia de Cl⁻, el cual altera la actividad del agua. Para el P₈₈₈₁₄Cl cargado a partir de un medio HCl, el porcentaje de descarga fue del 61.9 %, con un pH final de la solución de descarga de 1.4. La disminución del pH a un valor de 1.4 es debida a la descarga de iones H⁺, lo cual confirma la coextracción de HCl. La descarga de H⁺ afecta la descarga de Co²⁺, siendo apenas de un 61.9 %, comparada con un 98.3 % para el caso que no está presente el H⁺.

De lo anterior se concluye que la coextracción de H^+ disminuye la capacidad de carga del líquido iónico para el complejo $CoCl_4^{2-}$. Por tal motivo se tiene una mayor extracción cuando el ion Cl^- se agrega a la solución acuosa de Co^{2+} a partir de NaCl en lugar de HCl, como se puede apreciar en la Figura 5-9. Además la descarga de Co^{2+} en agua es más favorable en la ausencia de H^+ .

Como era de esperarse, la extracción de Co^{2+} aumenta con el incremento en la concentración del $P_{8888}Cl$ en la fase orgánica, como se muestra en la Figura 5-9, lo cual se debe a un aumento en la disponibilidad de extractante. Para concentraciones 3 M y 4 M de Cl^- la máxima extracción se logra a una concentración de $P_{8888}Cl$ aproximada de 0.8 M. Para concentraciones bajas de Cl^- en la solución acuosa (1 M), se requiere líquido iónico puro para lograr la máxima extracción.

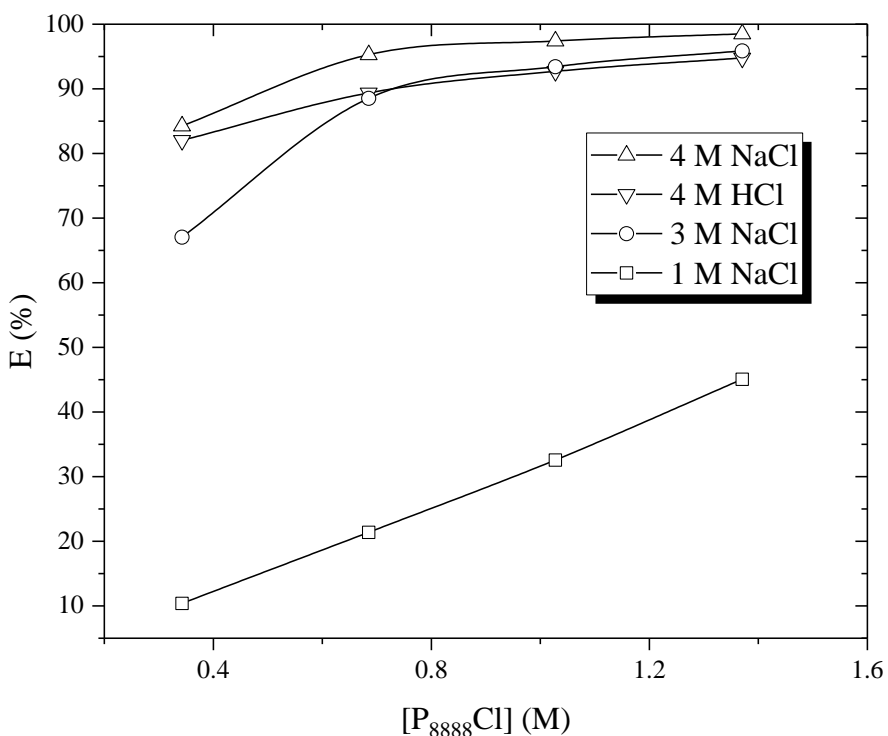


Figura 5-9. Efecto de la concentración de $P_{8888}Cl$ sobre la extracción de $Co(II)$.

5.8 Conclusiones

Se encontró que los líquidos iónicos con catión trioctil(alquil)fosfonio sintetizados son efectivos para la extracción de cobalto a partir de soluciones acuosas en medio ácido y son selectivos respecto del níquel. El proceso de extracción es rápido, alcanzando el equilibrio en 10 min de proceso bajo las condiciones experimentales estudiadas. La extracción de cobalto depende fuertemente de la concentración de cloruro en la solución acuosa. Se tiene también una ligera dependencia de la concentración de ácido sulfúrico, la cual presenta una relación lineal. No hay un claro efecto de la longitud de cadena de los cloroalcanos usados para la síntesis de los diferentes líquidos iónicos. El líquido iónico cloruro de tetraoctilfosfonio mostró ser la mejor alternativa en términos de porcentaje de extracción para el diseño de un proceso de extracción de cobalto.

Se demostró que el mecanismo de transferencia de iones de cobalto de la fase acuosa a la fase líquido iónico consiste de un intercambio aniónico. En la interfase acuoso/líquido iónico se da una formación del complejo aniónico tetracloruro de cobalto, favorecido por los iones cloruros aportados por el líquido iónico. Posteriormente el complejo aniónico se solubiliza en la fase líquido iónico. La presencia de iones hidrógeno aportados por ácido clorhídrico y el ácido sulfúrico favorecen la deshidratación de los iones de cobalto y su posterior extracción. Sin embargo, se tiene una coextracción de iones de hidrógeno lo que disminuye la capacidad de carga del líquido iónico y afectan la descarga de cobalto.

6. Aspectos termodinámicos y modelo de proceso

En este capítulo se evalúa el efecto de la temperatura en la extracción de Co^{2+} y se determinan diferentes variables termodinámicas del proceso. Finalmente se propone un modelo fenomenológico para el proceso de extracción de Co^{2+} .

6.1 Efecto de la temperatura del sistema

Para determinar el efecto de la temperatura inicial del sistema de extracción se realizaron experimentos de extracción a temperaturas de 25 °C, 35 °C y 45 °C, manteniendo constante los demás parámetros. Las condiciones de extracción fueron: solución 3 M de NaCl, 0.5 M de H_2SO_4 , 1 g/L de Co^{2+} , razón A/LI de 2/1 y 20 min de contacto.

En la Figura 6-1 se observa que la extracción de Co^{2+} tiene una dependencia lineal con la temperatura de proceso. El aumento es parecido para los líquidos iónicos P_{888}Cl y P_{8814}Cl donde la pendiente de la recta de tendencia es similar. Sin embargo la dependencia de la extracción de Co^{2+} con la temperatura es poco significativa, pues la pendiente de la recta de tendencia es 0.16 y 0.17 (cercana a 0) para ambos líquidos iónicos, respectivamente. Se tiene apenas un aumento de un 93.4 % a un 96.6 % (una diferencia de 3.23 puntos porcentuales) en la extracción de Co^{2+} al pasar de una temperatura de 25 °C a 45 °C para el líquido iónico P_{888}Cl . Para el líquido iónico P_{8816}Cl hay una dependencia de la temperatura más marcada. En este caso la pendiente de la recta de tendencia tiene un valor de 0.42, lo cual es poco más del doble comparado con los otros dos líquidos iónicos, pasando de una extracción de Co^{2+} del 83.7 % a un 92.3 % (una diferencia de 8.53 puntos porcentuales) con el aumento de temperatura del sistema de 25 °C a 45 °C. Se comparó también la extracción con el líquido iónico P_{6614}Cl , disponible comercialmente; el comportamiento es muy parecido al del líquido iónico P_{888}Cl , según se concluye de la Figura 6-1.

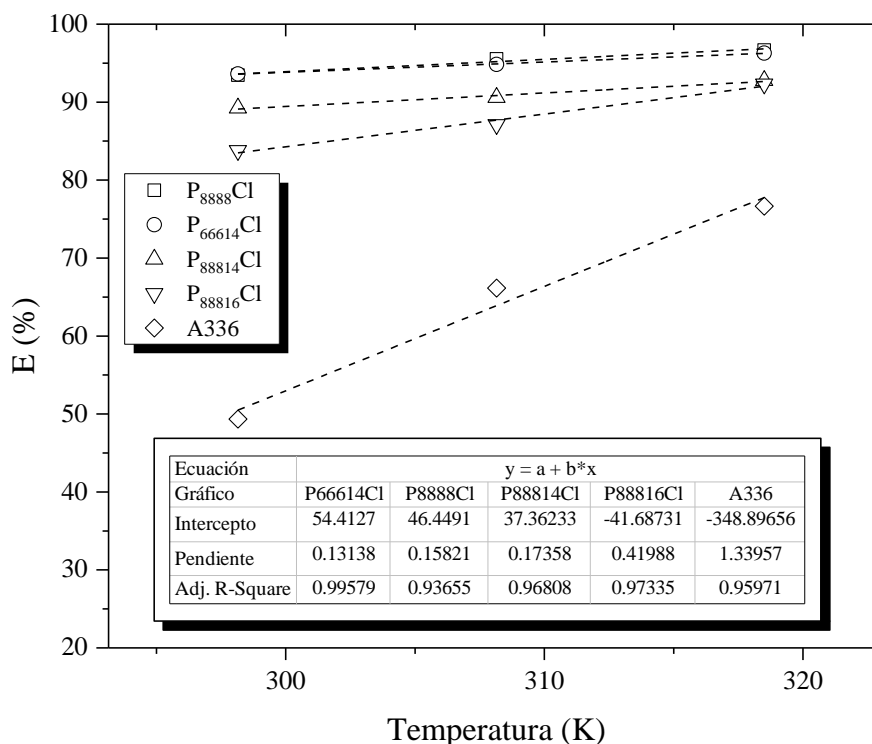
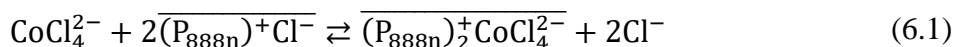


Figura 6-1. Extracción de Co(II) como una función de la temperatura.

En la Figura 6-1 se muestra también la dependencia de la temperatura en la extracción de Co^{2+} con el líquido iónico A336, siendo esta mucho más marcada al compararla con los líquidos iónicos de fosfonio. Pasando de una extracción de Co^{2+} del 49.3 % a 76.6 % (una diferencia de 27.3 %) al aumentar la temperatura de 25 °C a 45 °C. El líquido iónico A336 muestra ser menos favorable, en términos de recuperación, para un proceso de extracción de Co^{2+} , pues requiere altas temperaturas para lograr buenas extracciones.

Este aumento en la extracción de Co^{2+} con el incremento de la temperatura se debe principalmente a que se favorece la formación del tetracloruro de cobalto (Swaddle and Fabes, 1980). Esto se puede evidenciar visualmente al notar un cambio de color de la solución pasando de un rosa a un color azul cuando se calienta la solución.

Según se mostró en el capítulo anterior el mecanismo de extracción de Co^{2+} con los líquidos iónicos P_{888n}Cl está dado por la ecuación (6.1).



Siendo n el número de átomos de carbono en la cadena del cloroalcano a partir del cual se realizó la síntesis de los líquidos iónicos estudiados. Para esta reacción se obtiene el coeficiente de distribución como una función de la constante de equilibrio según la ecuación (6.2), despreciando los efectos de no idealidad.

$$\log D = \log K_{\text{ex}} + 2 \log[(\overline{\text{P}_{888n}})^+\text{Cl}^-] - 2 \log[\text{Cl}^-] \quad (6.2)$$

En la fase acuosa la concentración de Co^{2+} fue de 1 g/L (0.017 M). Se puede decir que los iones Cl^- existen en gran exceso comparados a los iones de Co^{2+} , por lo que se considera que la concentración total de iones Cl^- es aproximadamente constante. En el equilibrio, el cambio en la energía libre de Gibbs asociado a la reacción de extracción a una temperatura dada se puede determinar según la ecuación (6.3).

$$\Delta G_{\text{ex}} = -2.303RT \log K_{\text{ex}} \quad (6.3)$$

Donde R es la constante de los gases y T es la temperatura a la cual se realiza el proceso de extracción. El cambio de energía libre está relacionado a los cambios de entalpía y entropía por la ecuación (6.4).

$$\Delta G_{\text{ex}} = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (6.4)$$

De las ecuaciones (6.3) y (6.4) se deriva la ecuación (6.5). Aquí se supone que la estequiometría dada por la ecuación (6.1) se mantiene en las diferentes temperaturas.

$$\log K_{\text{ex}} = \left(\frac{-\Delta H^\circ}{2.303R} \right) \left(\frac{1}{T} \right) + \left(\frac{\Delta S^\circ}{2.303R} \right) \quad (6.5)$$

Para fines de comparación, a partir de las pendientes e interceptos de las rectas del gráfico de Van't Hoff presentado en la Figura 6-2, se calcularon los valores de ΔH° , ΔS° y ΔG_{ex} para

los líquidos iónicos $P_{888n}Cl$ ($n = 8, 14$ y 16), $P_{66614}Cl$ y $A336$, resumidos en la Tabla 6-1. El supuesto principal aquí es que ΔH° y ΔS° son muy débiles con el cambio de temperatura.

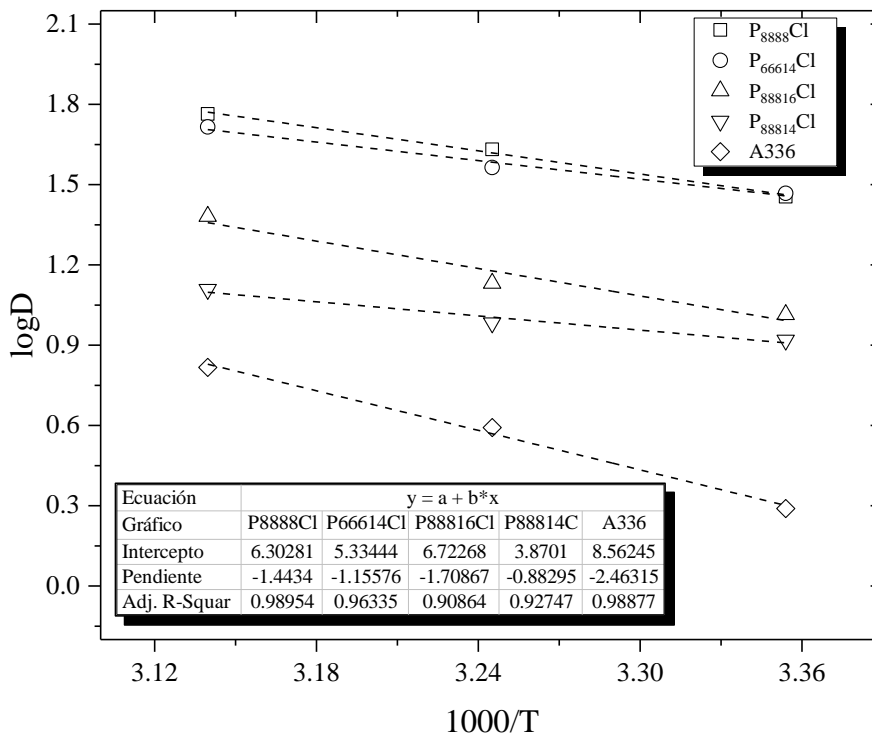


Figura 6-2. Gráfico de $\log D$ vs $1000/T$ de la extracción de $Co(II)$ con los líquidos iónicos $P_{888n}Cl$ ($n = 8, 14$ y 16), $P_{66614}Cl$ y $A336$.

Para todos los líquidos iónicos estudiados se tiene un aumento en la extracción de Co^{2+} con el incremento en la temperatura del proceso de extracción. Los valores positivos de ΔH° indican un proceso endotérmico. El proceso endotérmico se debe además a la necesidad de romper el enlace $Co^{2+} - H_2O$ de la hidratación del cobalto en la solución acuosa. Esto implica que no es termodinámicamente favorable la complejación de Co^{2+} por Cl^- en la fase acuosa, como se pudo ver en la caracterización de soluciones con los espectros de absorción UV/vis. Esto significa que la formación de $CoCl_4^{2-}$ debe ocurrir en la interfase, acompañada por la deshidratación del centro metálico.

Tabla 6-1. Parámetros termodinámicos para la extracción de Co(II).

	A336	P ₈₈₈₈ Cl	P ₈₈₈₁₄ Cl	P ₈₈₈₁₆ Cl	P ₆₆₆₁₄ Cl
ΔH° (kJ · mol ⁻¹ · K ⁻¹)	47.17	27.64	16.91	32.72	23.90
ΔS° (J · mol ⁻¹ · K ⁻¹)	163.96	120.69	74.11	128.73	107.38
ΔG_{ex} (kJ · mol ⁻¹ · K ⁻¹)	-1.72	-8.34	-5.19	-5.66	-8.12

Es el aumento de la entropía tras la deshidratación del centro metálico lo que impulsa la extracción. El gran valor de la entropía de extracción podría atribuirse a la pérdida de una estructura de agregación organizada dentro de la fase líquido iónico tras la transferencia de fase del complejo CoCl_4^{2-} (Quinn et al., 2013). La capacidad de extracción depende de la contribución general de entalpía y entropía al cambio de la energía libre de Gibbs de la extracción y el valor negativo indica que todos los líquidos iónicos estudiados son favorables para el proceso de extracción de Co^{2+} .

6.2 Modelo fenomenológico del proceso de extracción

La extracción de Co^{2+} por los líquidos iónicos cloruro de trioctil(alquil)fosfonio se da mediante la solubilización del complejo CoCl_4^{2-} en la fase líquido iónico mediante un mecanismo de intercambio aniónico. Este mecanismo se cumple siempre, sin importar la presencia de H^+ en la fase acuosa aportado por el HCl o el H_2SO_4 . En la Figura 6-3 se muestra el espectro de absorción para líquido iónico P₈₈₈₁₄Cl cargado a partir de diferentes soluciones acuosas: 0.25 M de NaCl, 0.25 M de HCl y 0.25 M de H_2SO_4 . Todas con una concentración de 0.5 g/L de Co^{2+} .

Como se puede observar en la Figura 6-3, el espectro de absorción es el mismo para cada solución y corresponde al del complejo CoCl_4^{2-} . Es decir, que sin importar la matriz de la solución acuosa, la extracción de Co^{2+} por los líquidos iónicos estudiados se da mediante la solubilización del complejo CoCl_4^{2-} en la fase líquido iónico. El espectro de absorción UV/vis para el líquido iónico cargado después del contacto con la solución 0.5 M de H_2SO_4 respalda el hecho de que el complejo CoCl_4^{2-} se forma también en la interfase acuoso/líquido iónico con el aporte del ion cloruro por parte del líquido iónico.

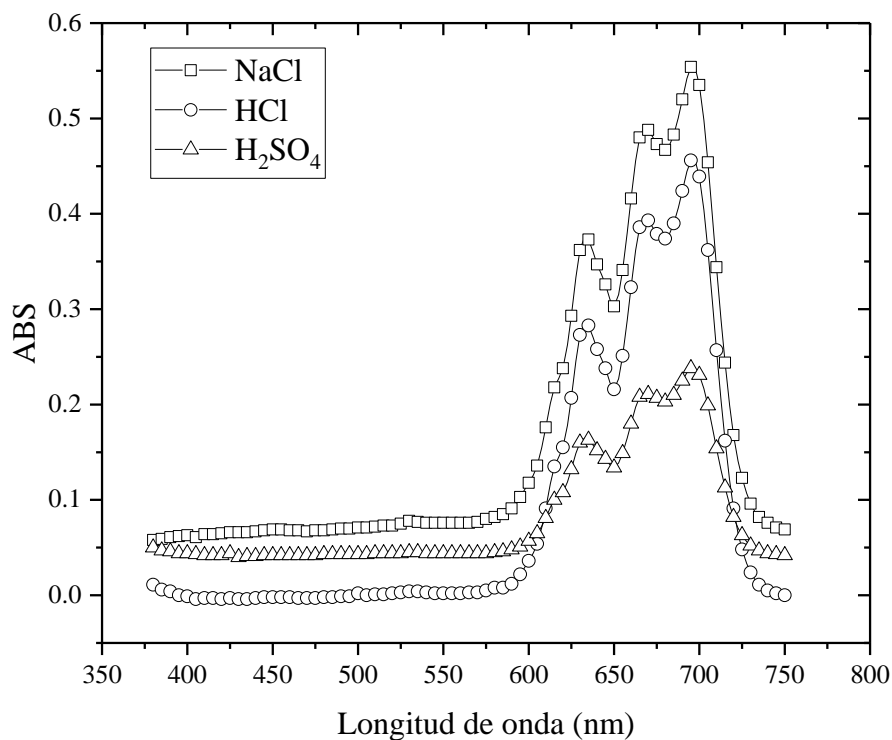
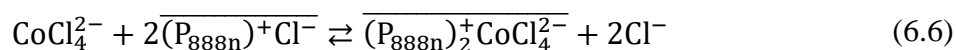


Figura 6-3. Espectro UV/vis para el líquido iónico P₈₈₁₄Cl cargado a partir de diferentes medios acuosos.

De acuerdo a los resultados y análisis realizados hasta ahora para la extracción de Co^{2+} con los líquidos iónicos de fosfonio se propone el modelo fenomenológico ilustrado en la Figura 6-4. En la fase acuosa el exceso de H^+ favorece la formación del HSO_4^- el cual contribuye a la deshidratación del Co^{2+} . En la interfase ocurre la reacción de complejación del Co^{2+} con el cloruro aportado por el líquido iónico. También ocurre la formación del complejo $(\text{P}_{888\text{n}})^+ \text{CoCl}_4^{2-}$ a partir del CoCl_4^{2-} presente en la fase acuosa y del formado en la interfase. Por último se solubiliza el complejo $(\text{P}_{888\text{n}})^+ \text{CoCl}_4^{2-}$ en la fase líquido iónico. El mecanismo global por el cual se da la extracción de Co^{2+} con los líquidos iónicos de fosfonio está dado por la ecuación (6.6).



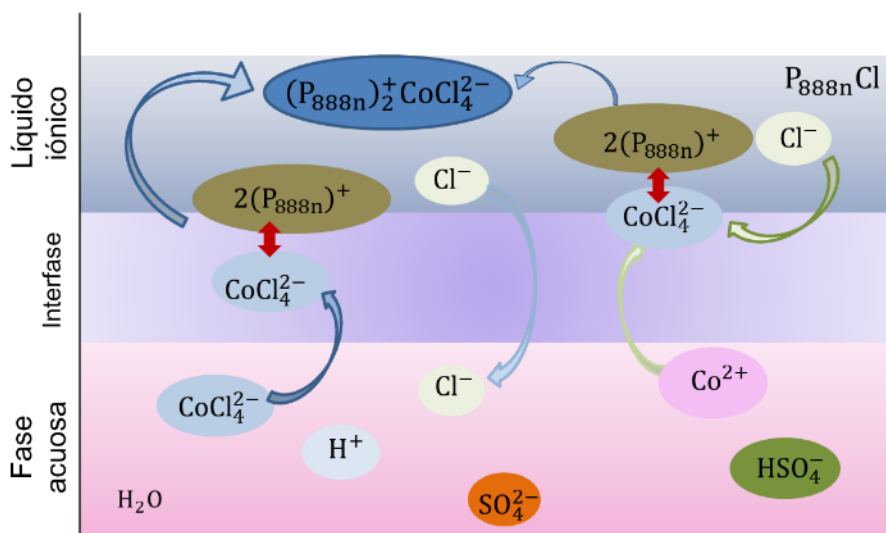


Figura 6-4. Modelo fenomenológico del proceso de extracción de Co(II) con los líquidos iónicos de fosonio $\text{P}_{888\text{n}}\text{Cl}$.

6.3 Conclusiones

Se establecieron diferentes parámetros termodinámicos para el proceso de extracción de cobalto con los diferentes líquidos iónicos. Los valores positivos de ΔH° indican un proceso endotérmico, por lo cual el porcentaje de extracción se ve favorecido con el aumento de la temperatura de las fases acuosa y líquido iónico. El proceso endotérmico se debe además a la necesidad de romper el enlace de hidrólisis del cobalto en la solución acuosa. Esto implica que no es termodinámicamente factible la complejación del cobalto con el cloruro en la fase acuosa. Los valores negativos de la energía libre de Gibbs para la extracción de cobalto con los diferentes líquidos iónicos demuestran que el proceso es termodinámicamente factible.

El modelo fenomenológico propuesto sugiere que la formación del complejo aniónico tetracloruro de cobalto ocurre principalmente en la interfase formada entre la solución acuosa y el líquido iónico y se solubiliza posteriormente a la fase líquido iónico. Sin importar la matriz de la solución acuosa de cobalto la extracción del mismo se da siempre en la forma del complejo tetracloruro de cobalto.

7. Extracción multielemento y diseño de proceso

En este capítulo se desarrolla un proceso de extracción selectiva de Co^{2+} y Mn^{2+} a partir de una solución acuosa con concentración metálica parecida a la obtenida en un proceso de lixiviación de lateritas de níquel según lo reportado por Cheng et al. (2010). La composición de la solución sintética está dada en la Tabla 7-1. Esta solución tiene una concentración 0.5 M de H_2SO_4 y 2.8 M de HCl.

Tabla 7-1. Composición metálica de la solución sintética.

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

En primer lugar se estudió la extracción de las diferentes especies metálicas con el líquido iónico P_{888}Cl . Se escogió este líquido iónico porque presentó mayor porcentaje de extracción de cobalto. Se pusieron en contacto 3 mL de la solución acuosa con 6 mL del líquido iónico durante 20 min a una temperatura de 25 °C y una agitación de 1200 rpm.

La extracción de Ni^{2+} , Mg^{2+} y Ca^{2+} fue despreciable. Lo cual se debe a que estos cationes metálicos no forman complejos aniónicos con el ion cloruro y por tanto no se pueden extraer por el líquido iónico. El porcentaje de extracción para las otras tres especies metálicas fue del 99.9 % para el Zn^{2+} , 96.4 % para el Co^{2+} y 75.0 % para el Mn^{2+} . Así, el líquido iónico P_{888}Cl es selectivo para la extracción de Co^{2+} respecto de Ni^{2+} , Mg^{2+} y Ca^{2+} ; pero no para Zn^{2+} y Mn^{2+} .

Como la concentración de Zn^{2+} en la solución es baja y su extracción es alta con el líquido iónico P_{888}Cl puro, se evaluó su extracción con una fase orgánica de líquido iónico diluido. Para esto, el líquido iónico P_{888}Cl se diluyó en el solvente orgánico ESCAID 110 (mezcla de hidrocarburos alifáticos) añadiendo unas pequeñas gotas de tridecanol para lograr la solubilidad completa. Se preparó una solución 0.1 M de P_{888}Cl y se realizaron experimentos

de extracción a diferentes razones A/O según la Tabla 7-2. El contacto de las soluciones se realizó a 25 °C durante 20 min.

Tabla 7-2. Extracción de Co(II), Mn(II) y Zn(II) a diferentes razones A/O.

	Extracción (%) a diferentes razones A/O				
	2/1	5/1	10/1	15/1	20/1
Zn(II)	99.6	99.4	96.8	87.1	73.5
Co(II)	1.6	~ 0.0	~ 0.0	~ 0.0	~ 0.0
Mn(II)	~ 0.0	~ 0.0	~ 0.0	~ 0.0	~ 0.0

De la Tabla 7-2 se concluye que a una razón A/O de 5/1 se extrae casi todo el Zn^{2+} y no hay extracción de Co^{2+} y Mn^{2+} . De esta manera se logra la selectividad respecto al Zn^{2+} .

Como se logra extraer selectivamente el Zn^{2+} con una dilución de baja concentración de $P_{888}Cl$, se preparó una solución de Co^{2+} y Mn^{2+} (sin Zn^{2+}) y una concentración 0.5 M de H_2SO_4 y 2.8 M de HCl. Con esta solución se estudió la extracción a diferentes razones A/O según se presenta en la Tabla 7-3. Para ello se preparó una solución 0.5 M de $P_{888}Cl$ diluyendo en ESCAID 110 con adición de algunas gotas de tridecanol.

Tabla 7-3. Extracción de Co(II) y Mn(II) a diferentes razones A/O.

	Extracción (%) a diferentes razones A/O					
	1/4	1/2	1/1	2/1	4/1	10/1
Co(II)	86.8	81.0	68.4	60.6	52.8	37.7
Mn(II)	53.9	38.1	30.2	17.3	7.2	4.3

En la Tabla 7-3 se observa que la máxima extracción de Co^{2+} es de 86.8 % y a una razón A/O de 1/4. Esto hace que el proceso de extracción demande gran cantidad de líquido iónico y no sea posible una extracción completa de Co^{2+} , quedando una solución de refino con altas concentraciones de Co^{2+} comparada con la solución original. Para mejorar el proceso de extracción, de acuerdo a lo visto en el capítulo anterior, es necesario aumentar la concentración del líquido iónico o la concentración de cloruro en la solución. O bien aumentar la temperatura de extracción.

Se repitió la extracción de Co^{2+} y Mn^{2+} con una fase orgánica 0.8 M de P_{888}Cl . Y a la solución acuosa se le adicionó NaCl , porque en este medio se obtuvo mejor extracción de Co^{2+} . La concentración de la solución fue de 0.5 M de H_2SO_4 , 3.5 M de NaCl , 271 mg/L de Co^{2+} y 1256 mg/L de Mn^{2+} .

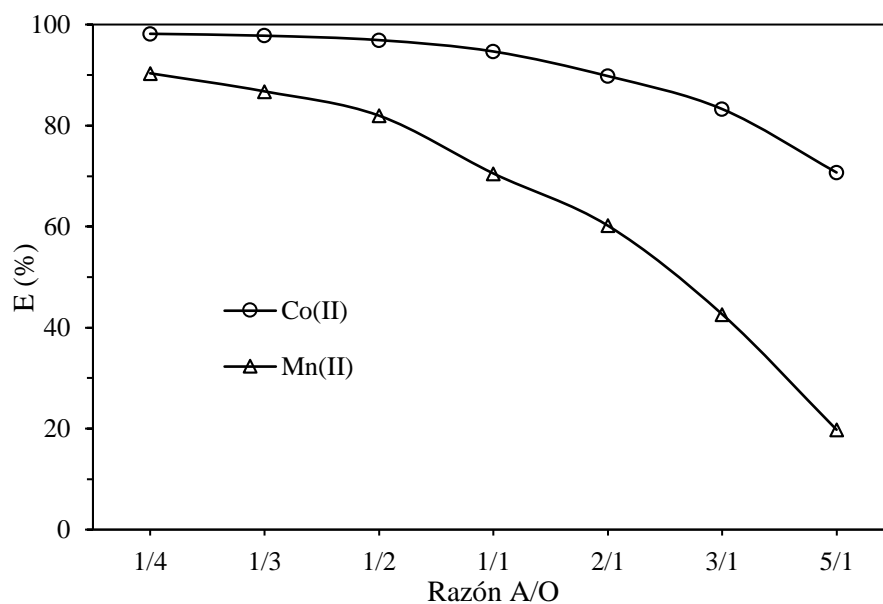


Figura 7-1. Porcentaje de extracción de Co(II) y Mn(II) a diferentes razones A/O.

De la Figura 7-1 se concluye que el porcentaje de extracción de Co^{2+} y Mn^{2+} disminuye a medida que aumenta la razón A/O lo cual se debe a una menor disponibilidad de líquido iónico. Con el incremento en la razón A/O el porcentaje de extracción de Mn^{2+} disminuye drásticamente y mucho más que el porcentaje de extracción de Co^{2+} . Esto indica que la extracción de Co^{2+} suprime la extracción de Mn^{2+} debido a la disponibilidad limitada del líquido iónico P_{888}Cl en la fase extractante. Lo anterior hará que sean necesarias muchas etapas de extracción para poder lograr una buena recuperación de Mn^{2+} como se verá más adelante en este capítulo.

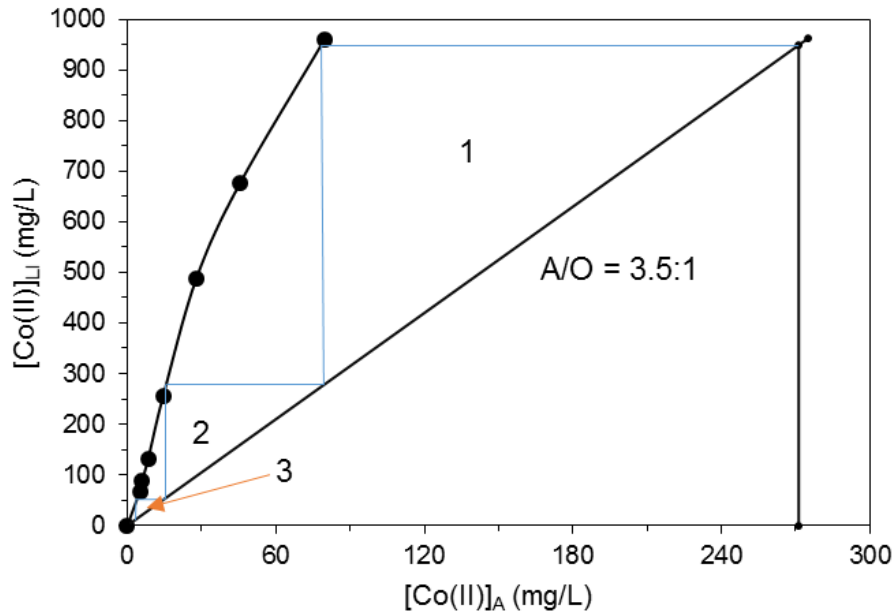


Figura 7-2. Diagrama de McCabe Thiele para la extracción de Co(II).

Se construyó el diagrama de McCabe Thiele de la Figura 7-2 para determinar las etapas teóricas requeridas para la recuperación de Co^{2+} a partir de la solución con contenido de Co^{2+} de 271 mg/L. Se sugieren 3 etapas para recuperar el Co^{2+} en una razón A/O de 3.5:1 dejando un refino < 4 mg/L, lo cual da una recuperación del 98.5 %.

En la Figura 7-3 se presenta el diagrama de McCabe Thiele para la extracción de Mn^{2+} . De acuerdo a este diagrama se requieren 5 etapas para la recuperación de Mn^{2+} a partir de la solución acuosa 0.5 M de H_2SO_4 , 3.5 M de NaCl, 271 mg/L de Co^{2+} y 1256 mg/L de Mn^{2+} . Después de las 5 etapas de extracción queda un refino con una concentración aproximada de 30 mg/L de Mn^{2+} , lo cual da una recuperación del 97.6 %.

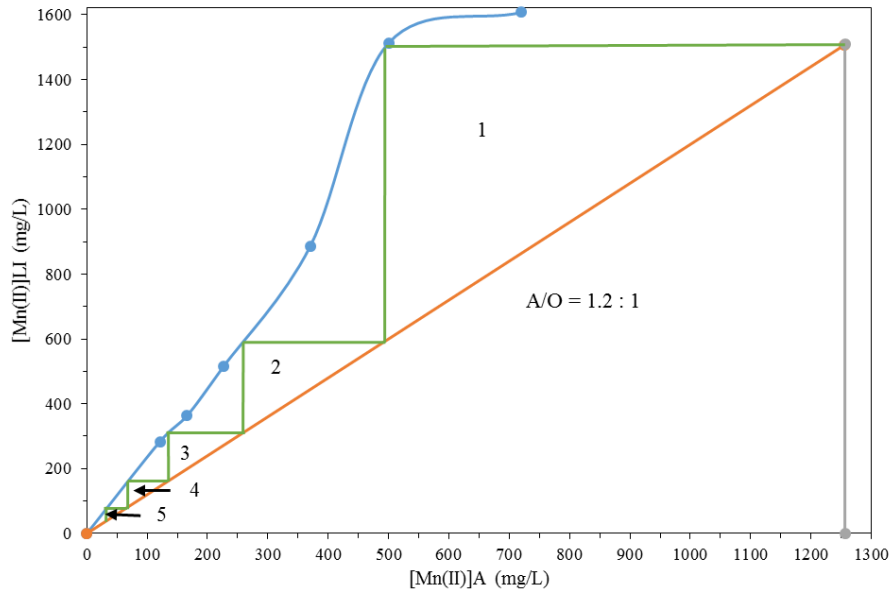


Figura 7-3. Diagrama de McCabe Thiele para la extracción de Mn(II).

De acuerdo a los resultados anteriores se propuso el diagrama de flujo de la Figura 7-4 para la separación y recuperación de Co^{2+} , Ni^{2+} y Mn^{2+} a partir de una solución sintética con contenido metálico parecido al de una solución proveniente de un proceso de lixiviación de lateritas de níquel. Se proponen dos etapas de extracción con el líquido iónico P_{888}Cl . En la primera etapa se usa una fase orgánica de baja concentración de líquido iónico (0.1 M) y se extrae el Zn^{2+} presente en la solución acuosa. En la segunda etapa se extraen Co^{2+} y Mn^{2+} usando una fase orgánica con concentración alta (0.8 M) de líquido iónico. Esto de acuerdo a los diagramas de McCabe Thiele determinados experimentalmente.

Co^{2+} y Mn^{2+} se pueden separar posteriormente mediante el uso de un extractante orgánico convencional como el Cyanex 301 a bajo pH. Para esto se descarga Co^{2+} y Mn^{2+} de la fase líquido iónico en agua y se agregan las concentraciones requeridas de ácido para el proceso de extracción.

Después de las etapas de extracción de Zn^{2+} , Co^{2+} y Mn^{2+} queda una solución rica en Ni^{2+} a partir de la cual se obtiene un producto del mismo y la solución de refinación se recicla al proceso.

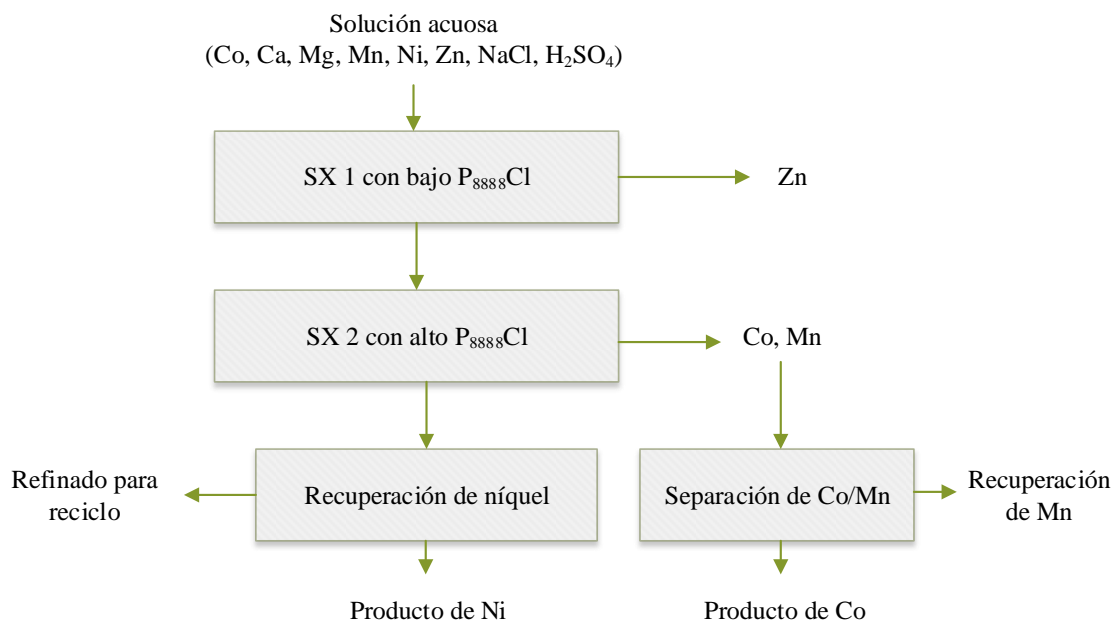


Figura 7-4. Diagrama de flujo para el proceso de separación Cobalto-Níquel.

CONCLUSIONES

En este capítulo se estudió la extracción de diferentes especies metálicas a partir de una solución sintética con una concentración metálica parecida a la de una solución proveniente de un proceso de lixiviación de lateritas de níquel. Para esto se propuso el líquido iónico P₈₈₈Cl debido a que fue el que mejor porcentaje de extracción mostro en los estudios previos. Se propuso un diagrama de flujo de proceso para la recuperación de cinc, cobalto, manganeso y níquel. Esto demuestra que es posible desarrollar un proceso para la separación de distintas especies metálicas a partir de una solución proveniente de diferentes procesos metalúrgicos.

8. Conclusiones y recomendaciones

8.1 Conclusiones

La separación de cobalto y níquel se presenta como un problema hidrometalúrgico importante. En los procesos extractivos tradicionales, este problema se resuelve con el uso de solventes orgánicos. Sin embargo, el uso de éstos representa diferentes problemas técnicos y riesgos para el medio ambiente y salud humana. Se presentó en esta investigación el uso de diferentes líquidos iónicos de fosfonio y uno derivado de amonio, como una alternativa a los solventes orgánicos tradicionales. Esta alternativa contribuye a la solución del problema de separación de cobalto y níquel en un ambiente hidrometalúrgico.

Para el desarrollo del proceso de extracción de cobalto a partir de soluciones acuosas de lixiviación en medio sulfato y cloruro se emplearon diferentes líquidos iónicos. El líquido iónico A336 disponible comercialmente y diferentes líquidos iónicos con catión trioctil(alquil)fosfonio. Estos últimos, al no estar disponibles comercialmente, se sintetizaron en esta investigación y se aplicaron en el proceso de separación líquido-líquido de cobalto y níquel. A modo de comparación se usó el líquido iónico comercial Cyphos® IL 101 reportado mayormente por la literatura. El mejor resultado en cuanto a porcentaje de extracción de cobalto se obtuvo con el líquido iónico sintetizado cloruro de tetraoctilfosfonio. El porcentaje de extracción de cobalto fue prácticamente igual al obtenido con el líquido iónico comercial Cyphos® IL 101, pero mucho mayor comparado con el líquido iónico A336, también disponible comercialmente.

Se verificó como positiva la hipótesis de trabajo, según la cual es posible establecer los mecanismos termodinámicos en el proceso de separación líquido-líquido para la extracción de cobalto y níquel a partir de soluciones de lixiviación mediante el uso de líquidos iónicos. La extracción de cobalto se da mediante un mecanismo de intercambio aniónico favorecida por la presencia de iones hidrógeno y ácido sulfúrico los cuales permiten la deshidratación del cobalto. Además, se presenta una coextracción de iones de hidrógeno. Este proceso

resultó ser selectivo para la extracción de cobalto sobre el níquel mediante el uso de los diferentes líquidos iónicos estudiados. Además, es más favorable el uso de los líquidos iónicos de fosfonio sintetizados, en comparación con el líquido iónico A336.

El líquido iónico cloruro de tetraoctilfosfonio mostró ser la mejor alternativa para el desarrollo de un proceso de extracción selectiva de cobalto. Desde una solución acuosa en medio sulfato, se puede extraer selectivamente el cobalto, adicionando cloruro de sodio a la solución. El cobalto forma el complejo aniónico tetracloruro de cobalto el cual se solubiliza a la fase líquido iónico por un intercambio aniónico. La presencia de iones hidrógeno contribuye a la ruptura del enlace de hidratación entre los iones de cobalto y las moléculas de agua; esto favorece la extracción de cobalto.

La extracción de cobalto con los líquidos iónicos de fosfonio tiene las ventajas adicionales que se puede realizar el proceso con cloruro de sodio en lugar de ácido clorhídrico, lo cual se traduce en fácil manejo, menores costos en reactivos y equipos y reducción de riesgos. También se reducen costos y se facilita el proceso, al poder realizar la descarga en agua sin necesidad de la adición de ácidos.

Se desarrolló un proceso de extracción selectiva de cobalto y manganeso a partir de una solución sintética que simula un PLS proveniente de una planta de procesamiento de lateritas de níquel. Se propuso un diagrama de flujo del proceso.

Esta tesis doctoral hace aportes al conocimiento fundamental del proceso de transferencia de iones metálicos desde una fase acuosa a una fase líquido iónico. También aporta al conocimiento de los procesos de síntesis de líquidos iónicos de fosfonio lo cual abre una posibilidad a su estudio e implementación en diferentes procesos tecnológicos. Adicionalmente, aporta a la aplicación de líquidos iónicos en los procesos hidrometalúrgicos de extracción metálica, planteando una propuesta alternativa a los ya existentes y con mejoras desde el punto de vista del cuidado del medio ambiente y reducción de riesgos, tema novedoso en la metalurgia extractiva en la actualidad y absolutamente innovador en el país.

Este estudio deja abierta la posibilidad de la aplicación de los líquidos iónicos de fosfonio para la extracción de diferentes especies metálicas que puedan formar complejos aniónicos con el cloruro. Por tanto, se abre una línea de investigación en la Universidad Nacional de Colombia 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. Experimentos preliminares mostraron también la posibilidad de implementar los líquidos iónicos de fosfonio para la extracción de iones de oro provenientes del proceso de cianuración lo cual plantea una posibilidad de mejorar la recuperación con mejores resultados ambientales.

8.2 Recomendaciones

Se requiere realizar 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 evaluar el método eficiente para la recuperación completa del líquido iónico cloruro de tetraoctilfosfonio y el aislamiento completo del metal extraído. La literatura reporta que es posible reutilizar el líquido iónico cloruro de trihexil(tetradecil)fosfonio sin perder su capacidad de carga.

Se hace necesario buscar cómo mejorar la selectividad en la extracción y descarga de cobalto respecto del manganeso. Esto se podría lograr estudiando diferentes soluciones de descarga, o intercambiando el anión cloruro del líquido iónico por uno que muestre preferencia por el cobalto sobre el manganeso como el tiocianato. También se sugiere el estudio de la descarga de cinc para lograr su recuperación.

Se sugiere realizar un estudio cinético del proceso de extracción para el escalamiento del proceso.

A. Análisis estadístico de la extracción con el líquido iónico Aliquat 336

Para que las observaciones dadas a partir del análisis de varianza sean estadísticamente válidas se debe probar que los errores siguen una distribución normal e independiente con media cero y varianza constante, lo cual se puede hacer mediante el examen de los residuales (Montgomery, 2007).

En la se muestra los resultados de la Figura 8-1 prueba de Normalidad de Ryan-Joiner (similar a Shapiro-Wilk). Se determina que los datos se ajustan a una distribución normal (Valor-P > 0.1) con media cero.

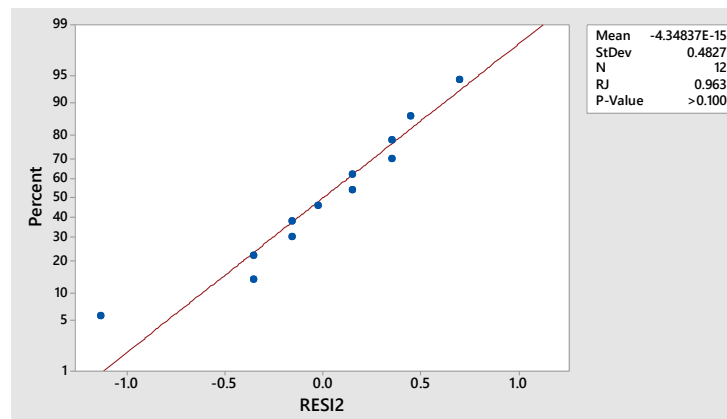


Figura 8-1. Gráfica de probabilidad de residuos (Normal).

En la Figura 8-2 se presenta el gráfico de residuos contra el orden de observación. Como no hay un patrón definido en los datos, se interpreta que los errores observados son independientes, cumpliéndose así el supuesto de independencia.

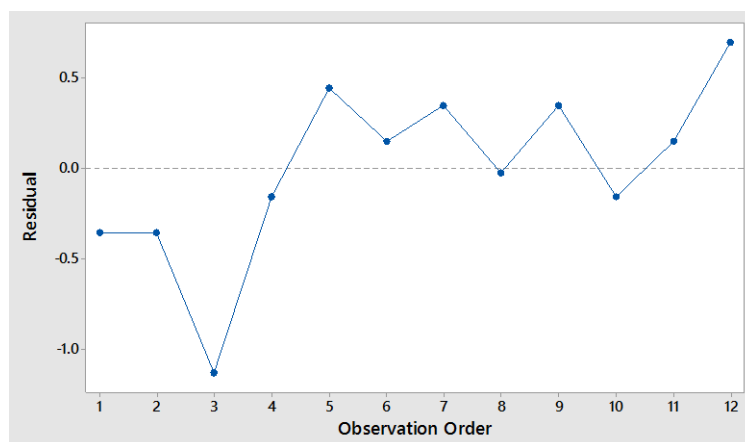


Figura 8-2. Gráfico de residuos vs orden de observación para la variable de respuesta Extracción de Co(II) (%).

De las gráficas de residuos vs factores estudiados y valor ajustado de la variable respuesta, Figura 8-3, Figura 8-4, Figura 8-5 y Figura 8-6, se determina que la varianza es constante, pues no se observa que los datos sigan algún patrón definido en las gráficas.

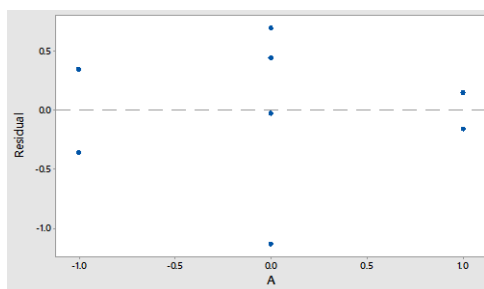


Figura 8-3. Gráfica de residuos vs concentración de ácido sulfúrico.

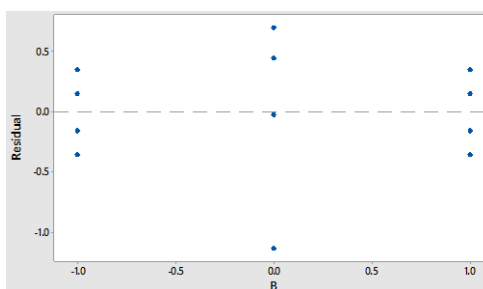


Figura 8-4. Gráfica de residuos vs concentración de sulfato.

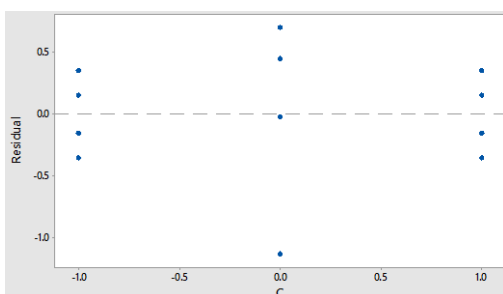


Figura 8-5. Gráfica de residuos vs concentración de cloruro.

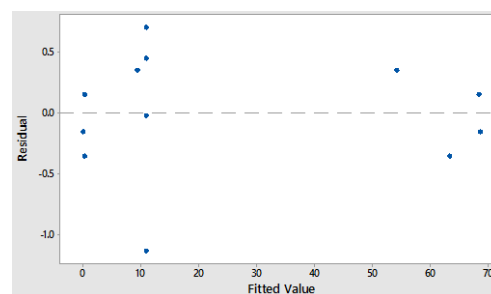


Figura 8-6. Gráfica de residuos vs la extracción predicha (ajustada).

Bibliografía

- Abebe, A., Admassie, S., Villar-Garcia, I.J., Chebude, Y., 2013. 4,4-Bipyridinium ionic liquids exhibiting excellent solubility for metal salts: Potential solvents for electrodeposition. *Inorg. Chem. Commun.* 29, 210–212. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2012.11.034>
- Anastas, P.T., Kirchhoff, M.M., 2002. Origins, Current Status, and Future Challenges of Green Chemistry †. *Acc. Chem. Res.* 35, 686–694. <https://doi.org/10.1021/ar010065m>
- 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>
- 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>
- 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 Portions of this work were presented at the following meetings: (a) 224th American Chemical Society Conference, Boston, USA, 2002; (b) Green Solvents for Catalysis Meeting, held in Bruchsal, Germany, 13–1. *Green Chem.* 5, 143–152. <https://doi.org/10.1039/b209734f>
- 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. Dalt. Trans.* 1201–1202. <https://doi.org/10.1039/a809672d>
- Darvishi, D., Haghshenas, D.F., Alamdari, E.K., Sadrnezhaad, S.K., Halali, M., 2005a. 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>
- Darvishi, D., Haghshenas, D.F., Alamdari, E.K., Sadrnezhaad, S.K., Halali, M., 2005b. 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>
- de los Ríos, A.P., Hernández-Fernández, F.J., Alguacil, F.J., Lozano, L.J., Ginestá, A., García-Díaz, I., Sánchez-Segado, S., López, F.A., Godínez, C., 2012. On the use of imidazolium and ammonium-based ionic liquids as green solvents for the selective recovery of Zn(II), Cd(II), Cu(II) and Fe(III) from hydrochloride aqueous solutions. *Sep. Purif. Technol.* 97, 150–157. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2012.02.040>
- Devp, N.B., Nathsarma, K.C., Chakravorty, V., 1994. Sodium salts of D2EHPA, PC-88A and Cyanex-272 and their mixtures as extractants for cobalt (II). *Hydrometallurgy* 34, 331–342.
- Dietz, M.L., Dzielawa, J.A., Jensen, M.P., Beitz, J. V, Borkowski, M., 2005. The Road to Partition, in: *Ionic Liquids IIIB: Fundamentals, Progress, Challenges and Opportunities*. Rogers, RD and Seddon, KR (Eds.); American Chemical Society: Washington, DC. pp. 2–18. <https://doi.org/10.1021/bk-2005-0902.ch001>

- 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.
- Ghandi, K., 2014. A Review of Ionic Liquids, Their Limits and Applications. *Green Sustain. Chem.* 04, 44–53. <https://doi.org/10.4236/gsc.2014.41008>
- 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>
- 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>
- Katsuta, S., Yoshimoto, Y., Okai, M., Takeda, Y., Bessho, K., 2011. Selective Extraction of Palladium and Platinum from Hydrochloric Acid Solutions by Trioctylammonium-Based Mixed Ionic Liquids. *Ind. Eng. Chem. Res.* 50, 12735–12740. <https://doi.org/10.1021/ie201310v>
- 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 tricaprylmethylammonium nitrate from chloride aqueous media. *J. Sustain. Metall.* 1, 161–167. <https://doi.org/10.1007/s40831-015-0017-5>
- Lee, J.-M., 2012. Extraction of noble metal ions from aqueous solution by ionic liquids. *Fluid Phase Equilib.* 319, 30–36. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2012.01.033>
- 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 Sr²⁺ and Cs⁺ by dicyclohexano-18-Crown-6. *Solvent Extr. Ion Exch.* 24, 19–31. <https://doi.org/10.1080/07366290500388624>
- Luo, L., Wei, J., Wu, G., Toyohisa, F., Atsushi, S., 2006. Extraction studies of cobalt (II) and nickel (II) from chloride solution using PC88A. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 16, 687–692. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(06\)60122-2](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(06)60122-2)
- Montgomery, D.C., 2007. *Diseño y análisis de experimentos*, 2nd ed. Limusa Wiley, México.
- 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>
- 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>
- Pospiech, B., Walkoniak, 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>
- 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.
- Reyna-González, J.M., Galicia-Pérez, R., Reyes-López, J.C., Aguilar-Martínez, M., 2012. Extraction of copper(II) from aqueous solutions with the ionic liquid 3-butylpyridinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide. *Sep. Purif. Technol.* 89, 320–328. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2012.02.003>
- 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>
- 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>
- Sengupta, A., Mohapatra, P.K., Iqbal, M., Huskens, J., Verboom, W., 2013. A diglycolamide-functionalized task specific ionic liquid (TSIL) for actinide extraction: Solvent extraction, thermodynamics and radiolytic stability studies. *Sep. Purif. Technol.* 118, 264–270. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2013.07.005>
- 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>
- Stojanovic, A., Keppler, B.K., 2012. Ionic liquids as extracting agents for heavy metals. *Sep. Sci. Technol.* 47, 189–203. <https://doi.org/10.1080/01496395.2011.620587>
- 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>
- 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>
- Van de Voorde, I., Pinoy, L., Courtijn, E., Verpoort, F., 2006. Equilibrium studies of nickel(II), copper(II), and cobalt(II) extraction with Aloxime 800, D2EHPA, and Cyanex reagents. *Solvent Extr. Ion Exch.* 24, 893–914. <https://doi.org/10.1080/07366290600952717>
- 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 2+ and Cd 2+ : Synthesis, Characterization, and Extraction Studies. *Environ. Sci. Technol.* 36, 2523–2529. <https://doi.org/10.1021/es0158004>
- Wang, L.Y., Lee, M.S., 2017. Synergistic extraction of Co(II) over Ni(II) from chloride solutions by a mixture of Cyanex 301 and LIX 63. *Geosystem Eng.* 20, 311–317. <https://doi.org/10.1080/12269328.2017.1323680>
- Wang, W., Yang, H., Cui, H., Zhang, D., Liu, Y., Chen, J., 2011. Application of Bifunctional Ionic Liquid Extractants [A336][CA-12] and [A336][CA-100] to the Lanthanum Extraction and Separation from Rare Earths in the Chloride Medium. *Ind. Eng. Chem. Res.* 50, 7534–7541. <https://doi.org/10.1021/ie2001633>
- Wassink, B., Dreisinger, D., Howard, J., 2000. Solvent extraction separation of zinc and

- cadmium from nickel and cobalt using Aliquat 336, a strong base anion exchanger, in the chloride and thiocyanate forms. *Hydrometallurgy* 57, 235–252. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(00\)00116-X](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(00)00116-X)
- 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(II), Ni(II), and Co(II) from water. *Aust. J. Chem.* 68, 825–829. <https://doi.org/10.1071/CH14351>
- 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>